



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Lívia de Oliveira Botelho

**Otimização da Impressão 3D de *Scaffolds* de Biovidro 58S por *Robocasting*
Empregando Hidrogéis de Alginato de Sódio Funcionalizados com
Nanopartículas de Prata**

Florianópolis

2026

Lívia de Oliveira Botelho

**Otimização da Impressão 3D de *Scaffolds* de Biovidro 58S por *Robocasting*
Empregando Hidrogéis de Alginato de Sódio Funcionalizados com
Nanopartículas de Prata**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira

Coorientador(a): Dra. Elisângela Guzi de Moraes

Florianópolis

2026

Botelho, Livia de Oliveira

Otimização da Impressão 3D de Scaffolds de Biovidro 58S por Robocasting Empregando Hidrogéis de Alginato de Sódio Funcionalizados com Nanopartículas de Prata / Livia de Oliveira Botelho ; orientadora, Antônio Pedro Novaes de Oliveira, coorientadora, Elisângela Guzi de Moraes, 2026. 95 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Biovidro. 3. Scaffold. 4. Impressão 3D. 5. Nanopartículas de Prata. I. Oliveira, Antônio Pedro Novaes de . II. Moraes, Elisângela Guzi de . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Lívia de Oliveira Botelho

**Otimização da Impressão 3D de *Scaffolds* de Biovidro 58S por *Robocasting*
Empregando Hidrogéis de Alginato de Sódio Funcionalizados com
Nanopartículas de Prata**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Engenharia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais.

Local Ambiente Virtual, 20 de março de 2026.

Insira neste espaço
a assinatura

Coordenação do Curso

Banca examinadora

Insira neste espaço
a assinatura

Dra. Elisângela Guzi de Moraes

Orientadora

Insira neste espaço
a assinatura

Dra. Karina Luzia Andrade

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina -
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Insira neste espaço
a assinatura

Prof. Dr. Luiz Fernando Belchior Ribeiro

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina Programa de Pós-Graduação em
Energia e Sustentabilidade

Florianópolis, 2026.

Dedico este trabalho à minha Vó Neyde,
como também a amigos e profissionais que
contribuíram para a minha formação.

AGRADECIMENTOS

A minha formação como Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Santa Catarina é um marco de dedicação em minha vida. Dado isso, gostaria de agradecer a todos que colaboraram, sempre com excelência, tanto na minha formação, quanto na elaboração deste trabalho.

Primeiramente, gostaria de agradecer aos colaboradores do laboratório Vitrocer UFSC, por proporcionar um ambiente colaborativo de muito aprendizado e dedicação, principalmente aos meus orientadores Prof. Dr. Pedro Antônio Novaes de Oliveira e Dra. Elisângela Guzi de Moraes, pessoas que carrego grande admiração. Também é essencial agradecer aos meus colegas de iniciação científica e aos outros participantes do laboratório que sempre me receberam de forma gentil e prestativa.

Agradecimentos aos meus colegas de curso, meus amigos Natasha, Otávio, Gabrielle, Carol, João Pedro, Felipe, Júlia e Thiago, que sempre me apoiaram em todos os momentos da graduação. Esse suporte foi essencial para que a experiência dentro da Universidade fosse sempre de aprendizado e cooperação.

RESUMO

O desenvolvimento de substitutos sintéticos para enxertos ósseos constitui um desafio relevante na engenharia tecidual, especialmente devido às limitações associadas aos enxertos autólogos e alógenos. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar *scaffolds* cerâmicos à base de biovidro 58S, produzidos por impressão tridimensional via *robocasting*. Para a formulação das pastas, utilizou-se alginato de sódio como matriz polimérica temporária, enquanto nanopartículas de prata foram incorporadas como agente funcionalizante com potencial atividade antimicrobiana. O biovidro 58S foi sintetizado pela rota sol-gel e caracterizado por picnometria e granulometria, difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), evidenciando estrutura predominantemente amorfa e composição compatível com o sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$. Pastas cerâmicas contendo 30% em volume de fração sólida foram formuladas com diferentes concentrações de alginato e avaliadas quanto ao comportamento reológico, apresentando caráter pseudoplástico adequado ao processo de extrusão. Os *scaffolds* foram fabricados por deposição camada a camada, resultando em uma arquitetura macroporosa interconectada com elevada fidelidade geométrica. Após secagem, remoção térmica da matriz orgânica e sinterização a 1250 °C, as estruturas mantiveram integridade dimensional, com porosidade total entre aproximadamente 58% e 61%. Ensaios de compressão uniaxial indicaram resistência média de 22,28 MPa para *scaffolds* não funcionalizados e 18,63 MPa para aqueles impregnados com nanopartículas de prata, valores compatíveis com a faixa reportada para o osso trabecular humano. A incorporação de nanopartículas de prata na superfície foi confirmada por análise microestrutural, demonstrando a viabilidade da funcionalização sem comprometimento estrutural significativo. De modo geral, os resultados demonstram a integração eficaz entre a síntese sol-gel, o ajuste reológico das pastas e a manufatura aditiva por *robocasting* na produção de *scaffolds* bioativos com arquitetura controlada, potencial aplicação em regeneração óssea e possibilidade de customização geométrica conforme as demandas clínicas do paciente.

Palavras-chave: biovidro 58S; *scaffold* cerâmico; *robocasting*; engenharia tecidual óssea; nanopartículas de prata.

ABSTRACT

The development of synthetic substitutes for bone grafts represents a significant challenge in tissue engineering, particularly due to the limitations associated with autologous and allogeneic grafts. In this context, this study aimed to develop and characterize ceramic *scaffolds* based on 58S bioglass, fabricated by three-dimensional printing via robocasting, using sodium alginate as a temporary polymeric matrix and silver nanoparticles as a functionalizing agent with potential antimicrobial activity. The 58S bioglass was synthesized through the sol–gel route and characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, pycnometry, and particle size analysis, confirming its predominantly amorphous structure and chemical composition consistent with the $\text{SiO}_2\text{–CaO–P}_2\text{O}_5$ system. Ceramic pastes containing 30 vol% solid loading were formulated with different alginate concentrations and evaluated regarding their rheological behavior, exhibiting pseudoplastic characteristics suitable for extrusion-based processing. The *scaffolds* were fabricated layer by layer, presenting interconnected macroporous architecture and good geometric fidelity. After drying, organic binder removal, and sintering at 1250 °C, the structures maintained dimensional integrity, with total porosity ranging from approximately 58% to 61%. Uniaxial compression tests indicated an average strength of 22.28 MPa for non-functionalized *scaffolds* and 18.63 MPa for silver-functionalized *scaffolds*, values compatible with the range reported for human trabecular bone. Surface incorporation of silver nanoparticles was confirmed by microstructural analysis, demonstrating the feasibility of functionalization without significant structural compromise. The results demonstrate the viability of integrating sol–gel synthesis, rheological control, and additive manufacturing for the development of bioactive *scaffolds* with controlled architecture, potential application in bone regeneration, and the possibility of geometric customization according to patient-specific needs.

Keywords: 58S bioglass; ceramic *scaffold*; robocasting; bone tissue engineering; silver nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da organização estrutural do tecido ósseo, evidenciando a região cortical externa e a estrutura trabecular interna.	20
Figura 2 - Ilustração da interconectividade na engenharia de tecidos.....	21
Figura 3 - Gráfico representativo do comportamento pseudoplásticos de uma suspensão cerâmica, com eixo de viscosidade e taxa de cisalhamento.	29
Figura 4 - Esquema de visualização de estágios velocidade e taxa de cisalhamento durante a extrusão da pasta cerâmica.	32
Figura 5 - Mecanismos de sinterização. Primeiro estágio (1), estágio intermediário (2), estágio final (3).	34
Figura 6 - Soluções preparadas homogeneizadas em misturador magnético.	45
Figura 7 - Processo de moagem do pó de biovidro 58S Mesoporoso em um almofariz de Ágata anterior à calcinação.	46
Figura 8 - Pó de biovidro 58S Mesoporoso após calcinação.	47
Figura 9 - Ilustração da primeira etapa de fabricação: síntese do Biovidro 58S mesoporoso.....	49
Figura 10 - Ilustração da segunda de fabricação: preparação do hidrogel de alginato de sódio.....	51
Figura 11 – Representação esquemática da terceira etapa do processo experimental, correspondente à preparação da pasta cerâmica.	53
Figura 12 - Projetos geométricos dos <i>scaffolds</i> desenvolvidos em Autodesk Fusion e no software de fatiamento.	55
Figura 13 - Esquema do sistema de incorporação das nanopartículas de prata.	60
Figura 14 - Distribuição do tamanho de partícula em tempos de moagem a úmido de 30, 60 e 90 min.....	67
Figura 15 - Difratoograma de raios X do pó de biovidro 58S após calcinação a 600 °C.	69
Figura 16 - Teor de alumina (em massa) em função do tempo de moagem a úmido.	71
Figura 17 - Micrografia MEV do pó de biovidro 58S (Magnificação: 2,5k x).	72
Figura 18 - Curva de retração linear em função da temperatura obtida por dilatométrica óptica.....	73

Figura 19 - Curvas de fluxo de pastas cerâmicas: viscosidade (curva azul) e tensão de cisalhamento (curva preta) em função da taxa de deformação. (a) 1,5% de alginato e (b) 3% de alginato.	74
Figura 20 – Fotografia dos <i>scaffolds</i> de 1,5% (esquerda e direita) e de 3% (central) logo após impressão.	75
Figura 21 – Fotografia dos <i>scaffolds</i> com geometrias alternativas (pentagonais, retangulares e triangulares) após sinterização.	76
Figura 22 – Fotografia dos <i>scaffolds</i> de 1,5% (esquerda) e 3% (direita) de concentração de alginato de sódio após sinterização.	78
Figura 23 - Difratoograma de raios X do <i>scaffold</i> de biovidro 58S após sinterização a 1250 °C, evidenciando a formação das fases cristalinas cristobalita (●), fosfato de cálcio – whitlockite (○) e hidroxiapatita (◇).	79
Figura 24 - Micrografias MET (a e b) das nanopartículas de prata, evidenciando seu caráter morfológico. Magnificação 120 k V.	82
Figura 25 – Fotografia dos <i>scaffolds</i> impregnados após calcinação com manchas amareladas na superfície.	83
Figura 26 - Micrografia MEV dos <i>scaffolds</i> sinterizados apresentando textura rugosa, poros macroscópicos aparentes e continuidade dos filamentos. Magnificação: 30X.	83
Figura 27 - Micrografias MEV dos <i>scaffolds</i> funcionalizados com nanopartículas de prata. (a) Visão geral da estrutura de poros do <i>scaffold</i> . Magnificação 30X. (b) Detalhe dos aglomerados de nanopartículas de prata (regiões claras). Magnificação: 500x.	85
Figura 28 - Espectro EDS correspondente, destacando o pico característico da prata (Ag L α \approx 2,98 keV), confirmando a incorporação do elemento na matriz cerâmica.	85
Figura 29 - Curvas de tensão–deformação dos <i>scaffolds</i> com e sem funcionalização com nanopartículas de prata, obtidas em ensaio de compressão uniaxial.	86
Figura 30 – Fotografia dos <i>scaffolds</i> após o ensaio de compressão: (a) amostra controle, não impregnada e (b) amostra impregnada com nanopartículas de prata.	87

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Matérias-Primas utilizadas na síntese do BioVidro 58S mesoporoso.	42
Quadro 2 - Composição e função dos aditivos utilizados na formulação das pastas cerâmicas biovidro/alginato.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de impressão utilizados para os <i>scaffolds</i>	55
Tabela 2 - Valor médio da densidade real do biovidro 58S.	66
Tabela 3 – Composição química do pó de biovidro 58S após calcinação e da nanoargila HNT.	70
Tabela 4 - Parâmetros reológicos obtidos a partir do ajuste pelo modelo de Herschel–Bulkley.	74
Tabela 5 - Dados para o cálculo de porosidade.	80
Tabela 6 - Retração linear (%) dos <i>scaffolds</i> após tratamento térmico.	81

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo geral	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 TECIDO ÓSSEO	19
2.2 SCAFFOLDS SINTÉTICOS PARA ENGENHARIA TECIDUAL ÓSSEA	20
2.2.1 Biovidro 58S como biomaterial para regeneração óssea	22
2.2.2 Síntese do biovidro 58S por rota sol-gel	23
2.3 ALGINATO DE SÓDIO	26
2.4 MANUFATURA ADITIVA: IMPRESSÃO 3D	27
2.4.1 Princípios e parâmetros do processo de <i>robocasting</i>	32
2.5 PROCESSOS DE SECAGEM E SINTERIZAÇÃO DE SCAFFOLDS CERÂMICOS	34
2.6 NANOPARTÍCULAS DE PRATA APLICADAS A BIOMATERIAIS	36
2.6.1 Propriedades antimicrobianas das nanopartículas de prata	36
2.6.2 Métodos de síntese e incorporação de nanopartículas de prata em <i>scaffolds</i> cerâmicos	37
2.7 PROPRIEDADES DOS SCAFFOLDS CERÂMICOS	39
2.7.1 Propriedades mecânicas	39
2.7.2 Bioatividade, biocompatibilidade e adesão celular	40
3 METODOLOGIA	42
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	42
3.2 SÍNTESE E PREPARO DO BIOVIDRO 58S MESOPOROSO	43
3.2.1 Síntese e tratamento térmico do biovidro 58S mesoporoso	43
3.2.2 Ensaios de caracterização do pó de biovidro 58S mesoporoso	47

3.3 PREPARAÇÃO DAS PASTAS CERÂMICAS.....	49
3.3.1 Preparação da solução de alginato de sódio.....	50
3.3.2 Formulação das pastas biovidro + alginato.....	51
3.3.3 Avaliação do comportamento reológico das pastas.....	53
3.4 FABRICAÇÃO DOS SCAFFOLDS POR ROBOCASTING.....	54
3.5 TRATAMENTO TÉRMICO DOS SCAFFOLDS CERÂMICOS	57
3.5.1 Remoção da matriz polimérica (<i>debinding</i>)	57
3.5.2 Sinterização dos <i>scaffolds</i> cerâmicos.....	58
3.6 FUNCIONALIZAÇÃO DOS SCAFFOLDS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA	59
3.6.1 Método de incorporação das nanopartículas	60
3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SCAFFOLDS	61
3.7.1 Caracterização estrutural e morfológica	62
3.7.2 Caracterização mecânica dos <i>scaffolds</i>	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE BIOVIDRO 58S MESOPOROSO	66
4.1.1 Determinação da densidade real do biovidro 58S.....	66
4.1.2 Avaliação granulométrica e ajuste da estratégia de moagem.....	66
4.1.3 Análise estrutural por difração de raios X (DRX)	68
4.1.4 Composição química por fluorescência de raios X (FRX)	69
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de biovidro 58S Mesoporoso	71
4.3 COMPORTAMENTO TÉRMICO PARA SINTERIZAÇÃO DOS SCAFFOLDS	72
4.4 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA PASTA CERÂMICA	73
4.5 IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL E FIDELIDADE GEOMÉTRICA DOS SCAFFOLDS.....	75
4.5.1 Geometrias alternativas de <i>scaffolds</i>	75

4.6 TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS <i>SCAFFOLDS</i> : SECAGEM, REMOÇÃO DE LIGANTES ORGÂNICOS E SINTERIZAÇÃO	77
4.7 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS <i>SCAFFOLDS</i> APÓS SINTERIZAÇÃO	78
4.8 ANÁLISE DA POROSIDADE E RETRAÇÃO LINEAR DOS <i>SCAFFOLDS</i>	80
4.9 ANÁLISE DA IMPREGNAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	81
4.9.1 Resultados das análises MEV/EDS dos <i>scaffolds</i>	83
4.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS <i>SCAFFOLDS</i>	86
5 CONCLUSÃO	88
5.1 TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico na área da saúde tem sido determinante para o aumento da expectativa e da qualidade de vida da população, resultado da ação integrada entre profissionais da área médica, pesquisadores, engenheiros e o setor industrial. Nesse contexto, a aplicação de conceitos oriundos da engenharia e da ciência dos materiais tem possibilitado o desenvolvimento de soluções inovadoras voltadas à regeneração tecidual e à substituição de estruturas biológicas comprometidas, com destaque para as aplicações em ortopedia (HENCH, 2006; JONES, 2013).

Um dos principais desafios da ortopedia contemporânea consiste na reparação de defeitos ósseos resultantes de fraturas complexas, traumas, neoplasias, infecções e doenças degenerativas. Tradicionalmente, esses defeitos têm sido tratados por meio de enxertos ósseos autólogos ou de origem biológica. Embora o enxerto autólogo apresente elevada biocompatibilidade e seja considerado o padrão-ouro, sua utilização é limitada por fatores como morbidade no sítio doador, dor pós-operatória, aumento do tempo cirúrgico e disponibilidade restrita de tecido (WU, 2013; WITTENBERG., 1990). Por sua vez, enxertos de origem animal ou halógena apresentam riscos associados à resposta imunológica, à transmissão de patógenos e a dificuldade de rastreabilidade, o que restringe sua aplicabilidade clínica em diversos contextos (MORGAN; KEAVENY, 2018).

Diante dessas limitações, o desenvolvimento de enxertos ósseos sintéticos surge como uma alternativa estratégica e promissora. Nesse contexto, os *scaffolds* destacam-se como estruturas tridimensionais projetadas para atuar como arcabouço temporário, fornecendo suporte mecânico inicial e promovendo a adesão, migração, proliferação e diferenciação celular, além de viabilizar a vascularização e o transporte de nutrientes e metabólitos (JONES, 2013; WU, 2021). Para aplicações em engenharia tecidual óssea, é fundamental que essas estruturas apresentem elevada biocompatibilidade, bioatividade, uma arquitetura porosa interconectada e propriedades mecânicas compatíveis com o tecido ósseo hospedeiro (ZHAO *et al.*, 2013).

Nesse cenário, os vidros bioativos destacam-se como uma classe de biomateriais de grande relevância científica e tecnológica. Desde a introdução do *Bioglass*®, esses materiais têm sido amplamente investigados devido à sua capacidade singular de formar ligações químicas estáveis com o tecido ósseo, mediadas pela formação de uma camada de hidroxiapatita carbonatada quando em contato com fluidos corporais (HENCH, 2006; CHEN, 2007). Dentre as diversas composições disponíveis, o biovidro 58S, composto por 60% SiO₂, 36% CaO e 4% P₂O₅ (em porcentagem molar), destaca-se por apresentar elevada área superficial e bioatividade e excelente potencial osteocondutor, especialmente quando sintetizado pela rota sol-gel (JONES, 2013; SEBASTIAN., 2024).

Apesar de suas propriedades biológicas favoráveis, como elevada bioatividade e notável capacidade de integração ao tecido ósseo, o biovidro 58S apresenta fragilidade mecânica intrínseca, típica de materiais cerâmicos, associada à baixa tenacidade à fratura, o que inviabiliza seu uso direto em implantes sujeitos a carga, como os ossos longos, nos quais haveria risco significativo de fratura sob solicitações mecânicas. Assim, estratégias que envolvem sua incorporação em matrizes poliméricas têm sido amplamente exploradas, com o objetivo de aprimorar a processabilidade e possibilitar a fabricação de estruturas tridimensionais estáveis e funcionais, isto é, capazes de atender simultaneamente aos requisitos mecânicos de resistência, biológicos de adesão celular e químicos de interação com o meio fisiológico (YE A, 2020; DASKALAKIS, 2022). Entre os polímeros utilizados, o alginato de sódio destaca-se por sua biocompatibilidade, capacidade de formação de hidrogéis e propriedades reológicas favoráveis à manufatura aditiva, além de permitir ajustes finos no comportamento pseudoplástico das pastas cerâmicas (LEE; MOONEY, 2012; TOMIC, 2023).

A manufatura aditiva, em especial a técnica de *robocasting*, tem se consolidado como uma ferramenta eficaz para a produção de *scaffolds* personalizados, possibilitando controle preciso da geometria, da porosidade e da arquitetura interna das estruturas produzidas. Essa tecnologia permite a adaptação dos implantes às necessidades anatômicas específicas, além de favorecer a reprodutibilidade e a padronização dos processos de fabricação (NOMMEOTS-NOMM, 2018; ZHAO *et al.*, 2016).

Além dos requisitos estruturais e biológicos, a prevenção de infecções pós-operatórias representa um desafio crítico na aplicação de implantes ósseos, sendo uma das principais causas de insucesso clínico. Nesse contexto, a funcionalização de *scaffolds* com nanopartículas de prata tem sido amplamente investigada em aplicações com atividade antimicrobiana, uma vez que a prata apresenta atividade bactericida de amplo espectro e eficácia comprovada contra microorganismos patogênicos (RODRIGUÉZ, 2008; DAMLE, 2022; QIAN, 2021). Contudo, a incorporação dessas nanopartículas deve ser cuidadosamente controlada, de modo a não comprometer a biocompatibilidade nem as propriedades mecânicas do material.

O problema central desta pesquisa consiste em desenvolver *scaffolds* à base de biovidro 58S capazes de integrar elevada bioatividade, arquitetura porosa e interconectada, resistência mecânica adequada e propriedades antimicrobianas, superando as limitações dos enxertos ósseos convencionais e a fragilidade intrínseca dos materiais cerâmicos, ao mesmo tempo em que sejam compatíveis com técnicas de manufatura aditiva.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste Trabalho de Conclusão de Curso é desenvolver e caracterizar *scaffolds* cerâmicos à base de biovidro 58S obtidos por *robocasting*, utilizando alginato de sódio como matriz polimérica e nanopartículas de prata como agente funcionalizante, visando contribuir para o desenvolvimento de alternativas sintéticas aos enxertos ósseos convencionais.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o biovidro 58S pela rota sol-gel e avaliar a influência do processamento e da granulometria do pó na adequação à formulação de pastas cerâmicas extrudáveis;
- Desenvolver e ajustar a formulação de pastas biovidro/alginato, investigando a influência da concentração do alginato e da fração sólida no comportamento reológico e na capacidade de impressão (*printability*);
- Produzir *scaffolds* por *robocasting*, analisando a estabilidade geométrica, retração térmica e porosidade das estruturas sinterizadas;

- Avaliar o desempenho mecânico à compressão dos *scaffolds* e investigar a influência da funcionalização com nanopartículas de prata nas propriedades estruturais e mecânicas obtidas.

O presente Trabalho de Conclusão de Curso está organizado em 5 capítulos que visam apresentar de forma lógica e sistemática o desenvolvimento da pesquisa. O Capítulo 1 contempla a contextualização do tema, define o problema de pesquisa, os objetivos e a metodologia geral. O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica, abordando os conceitos relacionados ao tecido ósseo, os *scaffolds* para regeneração óssea, os vidros bioativos com ênfase no biovidro 58S, hidrogéis de alginato de sódio, às técnicas de manufatura aditiva e ao uso de nanopartículas de prata. O Capítulo 3 descreve detalhadamente a metodologia experimental adotada, enquanto no Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões do estudo e propõe perspectivas para trabalhos futuros. Todas as etapas experimentais foram realizadas no Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER), vinculado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica deste trabalho baseia-se nas propriedades mecânicas e biológicas dos materiais empregados, incluindo os vidros bioativos, o alginato de sódio e as nanopartículas de prata, bem como na consolidação do uso de técnicas de síntese e caracterização de vidros bioativos. Abrange ainda a preparação de hidrogéis de alginato de sódio, a formulação de pastas cerâmicas, além dos processos de secagem e sinterização. Adicionalmente, são discutidos os métodos de funcionalização por impregnação de nanopartículas, devidamente fundamentados na literatura científica, e analisados à luz de ensaios de caracterização química e física dos *scaffolds* produzidos.

2.1 TECIDO ÓSSEO

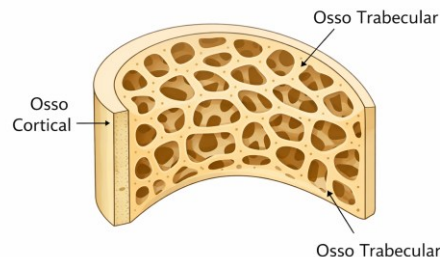
O tecido ósseo é uma estrutura altamente organizada, composta por uma matriz extracelular que envolve células, vasos sanguíneos, e tecido adiposo, sendo classificado como osso cortical de caráter denso e resistente, e osso trabecular, altamente poroso e metabolicamente ativo (Figura 1, WANG; YEUNG, 2017). O tecido trabecular apresenta estrutura macroscópica porosa, em torno de 73 a 87% de porosidade, sendo constituído de fibras de colágeno com menor grau de orientação, atuando como reservatório de medula óssea vermelha e tecido adiposo (GONG *et al.* 2015; RENDERS *et al.* 2007; OTT, 2018). Enquanto o tecido compacto é responsável por conferir elevada resistência mecânica à compressão, flexão e torção, o tecido trabecular suporta maiores deformações elásticas e exerce importante função metabólica, favorecendo o transporte de nutrientes e fatores de crescimento ao longo do tecido (YAACOBI *et al.* 2017, MENG *et al.* 2013). Sua composição inclui uma fase mineral predominante, formada principalmente por fosfatos de cálcio semelhantes à hidroxiapatita estequiométrica ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), e uma fase orgânica rica em colágeno, responsável pela flexibilidade e suporte estrutural (ROOHANI *et al.*, 2021; VON EUW *et al.*, 2019; REY *et al.*, 2009; TERMINE e POSNER, 1967.)

A integridade do tecido é mantida por um processo contínuo de remodelamento mediado por osteoclastos, osteoblastos e osteócitos.

Contudo, em casos de defeitos ósseos críticos, nos quais a perda tecidual excede a capacidade natural de regeneração, torna-se necessária intervenção

cirúrgica, tradicionalmente realizada por enxertos autólogos, embora limitados por disponibilidade e riscos clínicos (WANG e YEUNG, 2017; SELA e BAB, 2012; SEN e MICLAU, 2007). Situações como a osteomielite agravam este cenário, uma vez que a infecção compromete a matriz óssea e a vascularização, podendo levar à necrose. Nesses casos, procedimentos como a técnica *Masquelet* são empregados para estabilização e posterior regeneração do tecido, evidenciando a necessidade de alternativas biomateriais eficazes para reconstrução óssea (CHAPMAN, CHOUDHARY e SINGHAL, 2021; CARERI *et al.*, 2019).

Figura 1 – Representação esquemática da organização estrutural do tecido ósseo, evidenciando a região cortical externa e a estrutura trabecular interna.



Fonte: Elaborado pela autora, com auxílio de ferramentas de geração de imagens (ChatGPT) (2026).

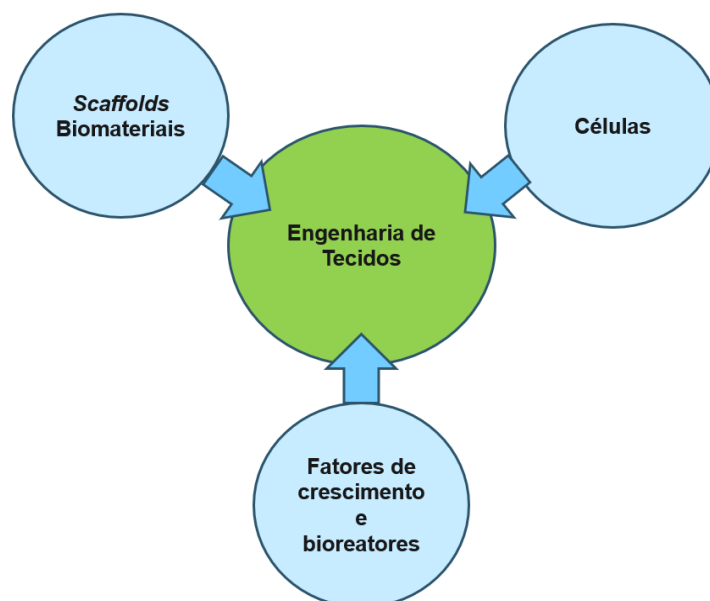
2.2 SCAFFOLDS SINTÉTICOS PARA ENGENHARIA TECIDUAL ÓSSEA

Na engenharia tecidual óssea, os *scaffolds* são projetados como estruturas tridimensionais capazes de fornecer suporte físico e orientação espacial ao processo de regeneração tecidual, atuando como interface entre o implante e o tecido hospedeiro (LIU, 2007). A presença de uma arquitetura porosa interconectada é essencial para favorecer a migração celular, bem como a difusão de nutrientes, metabólitos e oxigênio, garantindo a viabilidade celular e o desenvolvimento do novo tecido (O'BRIEN, 2011). Além disso, durante as etapas iniciais do processo regenerativo, o *scaffold* deve apresentar estabilidade mecânica inicial suficiente para sustentar o tecido em formação, sem impedir sua progressiva substituição pelo tecido biológico, característica que depende diretamente do equilíbrio entre arquitetura, material e método de fabricação (LIU, 2007).

O desempenho de um *scaffold* está diretamente associado à sua capacidade de atuar como interface entre o material implantado e o tecido biológico, fornecendo suporte físico e orientação espacial para uma nova formação tecidual. Para aplicações ósseas, essas estruturas devem permitir não apenas a adesão e proliferação celular, mas também a difusão eficiente de nutrientes e metabólitos, além da formação de uma rede vascular funcional, fundamental para a manutenção metabólica do tecido regenerado. Dessa forma, o projeto de *scaffolds* requer a integração equilibrada de aspectos geométricos, mecânicos e biológicos, ajustados conforme as exigências da aplicação clínica (O'BRIEN, 2011).

Os *scaffolds* podem ser produzidos a partir de materiais naturais, sintéticos ou compósitos, sendo que os sistemas sintéticos se destacam pelo maior controle de composição, propriedades mecânicas, taxa de degradação e reprodutibilidade do processo. Essas vantagens favorecem a padronização e a previsibilidade do desempenho, aspectos fundamentais para aplicações biomédicas e para o desenvolvimento tecnológico (O'BRIEN, 2011). O controle da geometria tridimensional do *scaffold* é um dos fatores mais críticos para o sucesso da regeneração tecidual, uma vez que pequenas variações estruturais podem resultar em diferenças significativas na resposta celular e na integração do implante (LIU, 2007)

Figura 2 - Ilustração da interconectividade na engenharia de tecidos.



Dessa forma, o desenvolvimento de *scaffolds* sintéticos representa uma abordagem inovadora e controlável para aplicações em engenharia tecidual óssea, permitindo o ajuste preciso de propriedades estruturais e funcionais.

2.2.1 Biovidro 58S como biomaterial para regeneração óssea

Os vidros bioativos desempenham papel central na regeneração óssea devido à sua capacidade de interagir quimicamente com os fluidos fisiológicos e induzir a formação de uma camada de hidroxiapatita biologicamente ativa em sua superfície, promovendo osteointegração (HENCH, 2006; JONES, 2013). A bioatividade desses materiais está diretamente relacionada à sua composição química, à sua estrutura amorfa e à capacidade de liberação controlada de íons em meio biológico.

Entre as diversas composições de vidros bioativos descritas na literatura, o biovidro 58S, constituído por 60% de SiO_2 , 36% de CaO e 4% de P_2O_5 em porcentagem molar, destaca-se por apresentar elevada área de superfície, porosidade em escala nanométrica e elevada reatividade (XIA; CHANG, 2007; JONES, 2013). Nessa composição, o SiO_2 atua como principal formador da rede vítrea, conferindo estabilidade estrutural ao material, enquanto o CaO desempenha papel fundamental como modificador de rede, promovendo a quebra de ligações Si–O–Si e facilitando a dissolução iônica controlada em meio fisiológico. O P_2O_5 , por sua vez, contribui de forma significativa para a nucleação e o crescimento da camada de apatita, intensificando a bioatividade e a capacidade de integração óssea do biovidro (SOUZA, 2016; ALMEIDA, 2018; JONES, 2013).

A composição química do biovidro 58S distingue-se de biovidros clássicos amplamente utilizados, como o 45S5, produzido por fusão, principalmente porque o 58S, produzido por sol-gel, apresenta uma microestrutura mais aberta e ausência de Na_2O , resultando em uma liberação iônica gradual, menor variação de pH e cinética mais rápida de formação de apatita. Essas características promovem maior estabilidade no microambiente fisiológico e o estímulo contínuo à regeneração óssea, sendo especialmente vantajosas para aplicações que exigem manutenção estrutural prolongada (HENCH, 2006; JONES, 2013; SOUZA, 2016; ALMEIDA, 2018; ZHAO *et al.*, 2016).

Em comparação, o biovidro 45S5, apesar de apresentar elevada bioatividade em estágios iniciais, pode apresentar degradação rápida em determinadas condições fisiológicas, o que restringe seu uso em aplicações que exigem maior estabilidade estrutural ao longo do tempo (JONES, 2013; SANTOS, 2019).

Entretanto, a microestrutura mesoporosa característica de biovidros obtidos pela rota sol-gel, aliada à sua natureza predominantemente amorfa, confere elevada reatividade, altas taxas de dissolução iônica, fatores responsáveis pela sua intensa bioatividade. Contudo, essas mesmas características também estão associadas à maior fragilidade mecânica e à sensibilidade à cristalização, que pode reduzir significativamente o desempenho biológico do material. Assim, o controle da estrutura amorfa durante a síntese e os tratamentos térmicos, bem como o uso de arquiteturas porosas projetadas, como *scaffolds*, ou em sistemas compósitos, torna-se essencial para equilibrar bioatividade e estabilidade estrutural (SILVA, 2020; ZHAO *et al.*, 2016; SANTOS, 2019; DASKALAKIS *et al.*, 2022). Nesse contexto, o biovidro 58S destaca-se como um material especialmente promissor para o desenvolvimento de *scaffolds* bioativos, pois combina elevada bioatividade, potencial osteocondutor e ampla versatilidade de processamento, permitindo a obtenção de estruturas tridimensionais porosas capazes de maximizar o desempenho biológico enquanto minimizam limitações mecânicas.

2.2.2 Síntese do biovidro 58S por rota sol-gel

A rota sol-gel tem sido amplamente empregada na síntese de vidros bioativos, como o biovidro 58S, por possibilitar elevado controle composicional e microestrutural, além de promover homogeneidade química em escala molecular. Diferentemente das rotas convencionais de fusão, nas quais os constituintes são homogeneizados no estado fundido a altas temperaturas e frequentemente requerem etapas posteriores de moagem, associadas a riscos de contaminações e heterogeneidade composicional, o processo sol-gel baseia-se em reações químicas que ocorrem em meio líquido, nas quais os precursores se convertem progressivamente em uma rede inorgânica, o que reduz significativamente a incorporação de impurezas e favorece a obtenção de materiais com elevada pureza (HENCH; WEST, 1990; JONES, 2013).

O processo inicia-se com a hidrólise de precursores alcóxidos ou sais metálicos em solução. Nessa etapa, grupos alcóxidos são progressivamente substituídos por grupos hidroxila, possibilitando reações subseqüentes de policondensação. As reações de condensação promovem a formação de ligações metal–oxigênio–metal, resultando na formação gradual de uma rede inorgânica tridimensional interconectada (BRINKER; SCHERER, 1990; HENCH; WEST, 1990).

À medida que a policondensação avança, o sistema evolui de um estado coloidal para um gel tridimensional, no qual a fase líquida permanece aprisionada na matriz sólida em formação. O envelhecimento do gel favorece a reorganização estrutural da rede, enquanto a secagem remove o solvente, originando um sólido com elevada porosidade e com grande área superficial específica, típica dos biovidros obtidos por esta rota (XIA; CHANG, 2007; JONES, 2013).

A mistura dos precursores em escala molecular na rota sol-gel garante elevada homogeneidade química, reduzindo a segregação observada em vidros obtidos por fusão e favorecendo uma liberação iônica mais uniforme e uma resposta biológica mais previsível, aspecto relevante para aplicações biomédicas e de engenharia tecidual óssea (JONES, 2013; ZHAO *et al.*, 2016).

Após a síntese, a calcinação é empregada para remover resíduos orgânicos e estabilizar a rede vítrea, devendo ser cuidadosamente controlada para preservar a elevada área superficial e estrutura amorfa, diretamente relacionada à responsáveis bioatividade do material (CHEN *et al.*, 2007; XIA; CHANG, 2007). Diferentemente da sinterização, que visa a consolidação mecânica por meio da formação de ligações interpartículas, a calcinação atua principalmente na purificação e organização estrutural dos pós, sem comprometer suas características reativas (HENCH, 2006; JONES, 2013).

No caso específico do biovidro 58S, temperaturas excessivas durante o tratamento térmico podem induzir a cristalização parcial, reduzindo a solubilidade iônica e a formação da camada bioativa de hidroxiapatita. Além disso, esses tratamentos afetam propriedades físicas como área superficial, densidade aparente e grau de aglomeração das partículas, influenciando etapas posteriores de processamento e a fabricação de *scaffolds*, o que torna essencial o ajuste preciso

dessas condições para aplicações em engenharia tecidual óssea (SANTOS, 2019; SILVA, 2020).

Adicionalmente, os processos de cominuição são essenciais para adequar os pós de biovidro 58S à fabricação de *scaffolds* por manufatura aditiva, uma vez que o tamanho e a distribuição granulométrica das partículas influenciam diretamente o empacotamento, o escoamento das pastas cerâmicas e a homogeneidade das estruturas impressas. No caso de biovidros obtidos por rota sol-gel, a cominuição torna-se ainda mais crítica devido à formação de aglomerados após a secagem e a calcinação, os quais precisam ser fragmentados para garantir maior uniformidade do material (JONES, 2013; XIA; CHANG, 2007).

Além do tamanho médio, a distribuição granulométrica exerce influência direta sobre o comportamento reológico das pastas e na estabilidade dimensional dos *scaffolds*. Distribuições mais amplas favorecem o preenchimento de vazios entre partículas maiores por partículas menores, resultando em empacotamento mais eficiente e melhor escoamento, uma vez que reduz o atrito efetivo entre partículas e permite maiores frações sólidas com menor resistência ao fluxo quando comparado à sistemas com distribuição granulométrica estreita, aspecto fundamental para processos de extrusão como o *robocasting*, de acordo com Barnes and co-autores (1989). Por outro lado, partículas muito finas apresentam elevada área superficial específica, o que intensifica as interações interpartículas e pode dificultar o escoamento do sistema, especialmente em suspensões concentradas (NOMMEOTS-NOMM *et al.*, 2018; BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

No contexto da fabricação de *scaffolds* por impressão tridimensional, o controle da granulometria torna-se ainda mais crítico, uma vez que o diâmetro do bico de extrusão impõe limites físicos ao tamanho máximo das partículas presentes na pasta. A cominuição adequada possibilita ajustar tanto o tamanho quanto a distribuição granulométrica para faixas compatíveis com o processo de *robocasting*, assegurando fluxo contínuo do material, deposição uniforme dos filamentos e estabilidade dimensional das camadas impressas. Dessa forma, esse processo deve ser entendido não apenas como uma etapa de redução de tamanho, mas como uma estratégia para otimizar o empacotamento e o comportamento reológico, impactando diretamente a

qualidade final dos *scaffolds* produzidos (ZHAO *et al.*, 2016; DASKALAKIS *et al.*, 2022).

Assim, o controle criterioso dos processos de cominuição e da distribuição granulométrica do biovidro 58S estabelece uma relação direta entre as características do pó e o desempenho estrutural do *scaffold* impresso, influenciando desde o processamento do material particulado até as propriedades estruturais finais da arquitetura tridimensional.

2.3 ALGINATO DE SÓDIO

O uso de matrizes poliméricas em sistemas compósitos para engenharia tecidual óssea tem como principal objetivo viabilizar o processamento de materiais cerâmicos e auxiliar na conformação de estruturas tridimensionais complexas. Em particular, polímeros hidrofílicos capazes de formar hidrogéis vêm sendo amplamente empregados como fase contínua temporária, permitindo a obtenção de pastas moldáveis, estáveis e adequadas à fabricação de *scaffolds*. Nesse contexto, o alginato de sódio destaca-se pela elevada biocompatibilidade, baixa toxicidade, capacidade de mimetização da matriz extracelular (ECM) e facilidade de processamento, sendo amplamente explorado em aplicações biomédicas (LEE; MOONEY, 2012; TOMIC *et al.*, 2023).

O alginato de sódio é um polissacarídeo aniônico de origem natural, derivado do ácido algínico, que atua como componente estrutural em algas marrons por meio da complexação de íons divalentes, especialmente cálcio (MANO *et al.*, 2007; LEE e MOONEY, 2012),

A formação de hidrogéis de alginato ocorre principalmente por gelificação ionotrópica na presença de cátions divalentes, como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , sendo o cálcio o mais empregado, promovendo a rápida reticulação por ligações iônicas entre os blocos gulurônicos (ou blocos-G, um homopolímero de ácido α -L-gulurônico) e a consolidação de uma rede tridimensional estável. Alternativamente, a gelificação pode ser controlada por variação de pH, no qual a liberação gradual de íons cálcio ocorre a partir de precursores insolúveis, como carbonato de cálcio ($CaCO_3$) ativado por hidrólise, ou ainda associada ao aumento de temperatura, que favorece as interações físicas entre as cadeias poliméricas e contribui para o espessamento e estabilização

do sistema (SANTACRUZ *et al.*, 2001; MANO *et al.*, 2007; GURIKOV e SMIRNOVA, 2018; SAFAKAS *et al.*, 2023).

Assim, a capacidade do alginato formar hidrogéis estáveis em meio aquoso, aliada à sua elevada biocompatibilidade e propriedades reológicas, torna esse polímero adequado para atuar como matriz polimérica temporária em compósitos cerâmicos, permitindo a dispersão homogênea das partículas e a manutenção da geometria das estruturas moldadas antes das etapas de secagem e tratamento térmico (LEE; MOONEY, 2012; TOMIC *et al.*, 2023).

Em resumo, a concentração do alginato de sódio controla diretamente a estabilidade do sistema, o comportamento reológico e a capacidade de retenção de forma das estruturas moldadas, sendo decisiva para a qualidade da impressão tridimensional. Teores inadequados comprometem tanto a coesão da pasta quanto o escoamento do material, enquanto um ajuste otimizado favorece a dispersão homogênea das partículas cerâmicas e sustentação da geometria do *scaffold* recém-impresso, definindo uma janela de processamento que equilibra processabilidade e estabilidade dimensional (LEE; MOONEY, 2012; TOMIC *et al.*, 2023).

2.4 MANUFATURA ADITIVA: IMPRESSÃO 3D

A manufatura aditiva é definida pelas normas ASTM F2792-12a e ISO/ASTM 52900 como um conjunto de técnicas de fabricação baseadas na deposição sucessiva de camadas de material a partir de um modelo tridimensional digital, permitindo a fabricação de componentes com geometrias complexas, personalizadas e de elevada precisão dimensional (ASTM, 2012; ISO; ISSO/ASTM, 2015). Diferentemente dos métodos convencionais de fabricação subtrativa, como por exemplo a usinagem, esse processo constrói as estruturas de forma incremental, o que amplia significativamente a liberdade de projeto e o controle preciso da arquitetura interna (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015).

No contexto da engenharia tecidual óssea, a impressão 3D, também conhecida como impressão direta de tintas ou pastas (do inglês *direct ink writing - DIW*), ou *robocasting*, destaca-se por possibilitar a deposição contínua de pastas concentradas (*bioinks*) contendo materiais cerâmicos ou compósitos bioativos. (MARQUES *et al.*, 2021 ; SHAO *et al.*, 2017 ; NOMMEOTS-NOMM ; LEE ; JONES, 2018 ; PENG ; ZHANG ; DING, 2018 ; FEILDEN *et al.*, 2016). Essa abordagem

permite o controle preciso do espaçamento entre filamentos, da porosidade interconectada e da orientação das camadas, parâmetros fundamentais para a obtenção de *scaffolds* que favoreçam a adesão e migração celular, a difusão de nutrientes e a formação de novo tecido ósseo (HOLLISTER, 2005; LEWIS, 2006).

Além da flexibilidade geométrica, a manufatura aditiva viabiliza a integração de materiais como biovidros e matrizes poliméricas temporárias em *scaffolds* com propriedades ajustáveis, combinando suporte estrutural inicial e estímulo bioativo à regeneração óssea. A possibilidade de projetar simultaneamente a microarquitetura do *scaffold* e a composição do material torna a impressão 3D uma ferramenta altamente versátil para o desenvolvimento de sistemas avançados em engenharia tecidual, alinhando desempenho mecânico, bioatividade e reprodutibilidade de fabricação (BOSE et al., 2013; ZHAO et al., 2016; DASKALAKIS et al., 2022).

Adicionalmente, a caracterização e modelagem reológica das pastas cerâmicas constituem etapas fundamentais para otimização dos processos de impressão 3D baseados em extrusão de filamentos, uma vez que a viscosidade regula a resposta do material às forças de cisalhamento durante o escoamento, determinando de forma direta sua extrudabilidade através do bico de impressão. Sistemas com viscosidade excessivamente elevada em repouso tendem a exigir pressões elevadas para iniciar o fluxo, favorecendo entupimentos e instabilidades operacionais, enquanto pastas com baixa tensão de escoamento podem apresentar fluxo descontrolado, resultando em comprometimento da fidelidade dimensional (M'BARKI et al., 2017).

Nesse contexto, pastas com comportamento pseudoplástico mostram-se particularmente adequadas à impressão 3D por extrusão, uma vez que apresentam redução da viscosidade sob cisalhamento, favorecendo o escoamento contínuo por meio do bico de impressão, seguida de rápida recuperação estrutural após a deposição, o que permite a retenção de forma e o suporte das camadas subsequentes sem deformação. Essa resposta reológica é determinante para a manutenção da resolução geométrica e para prevenção do colapso entre camadas impressas (LEWIS et al., 2006; SINGH et al., 2017; M'BARKI et al., 2017).

O comportamento reológico de pastas cerâmicas utilizadas na impressão 3D por extrusão pode ser descrito por modelos matemáticos que correlacionam a tensão

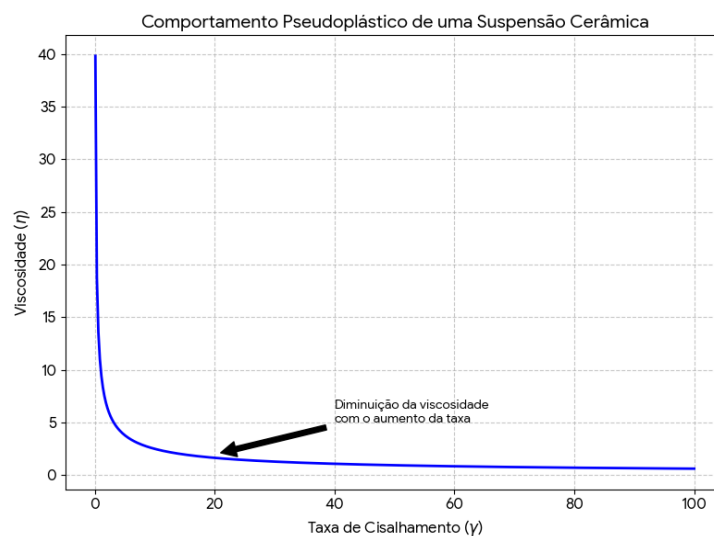
de cisalhamento à taxa de cisalhamento, possibilitando descrever quantitativamente o comportamento das pastas em distintos regimes de escoamento, sendo ferramentas fundamentais para a interpretação de ensaios experimentais realizados em viscosímetros rotacionais (BARNES, HUTTON e WALTERS, 1989).

De forma geral, a viscosidade aparente (η) é definida pela razão entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), e pode ser expressa a partir da equação (Eq. 1):

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$$

Enquanto fluidos newtonianos apresentam viscosidade constante, pastas cerâmicas empregadas à manufatura aditiva exibem, em sua maioria, comportamento Não-Newtoniano, especialmente pseudoplástico, caracterizado pela redução da viscosidade aparente com o aumento do cisalhamento (Figura 3). Esse comportamento é particularmente favorável à extrusão, pois facilita o escoamento do material pelo bico de impressão e, simultaneamente, favorece a retenção de forma após a deposição (LEWIS, 2006; NOMMEOTS-NOMM *et al.*, 2018).

Figura 3 - Gráfico representativo do comportamento pseudoplásticos de uma suspensão cerâmica, com eixo de viscosidade e taxa de cisalhamento.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

Entre os modelos matemáticos mais utilizados para descrever o comportamento pseudoplástico destaca-se o modelo da Lei da Potência, também

conhecido drxcomo modelo de Ostwald–de Waele. Esse modelo (Eq. 2) estabelece a seguinte relação entre tensão e taxa de cisalhamento:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

ou, de forma equivalente, em termos de viscosidade aparente (Eq. 3):

$$\eta = K \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (3)$$

em que K representa o índice de consistência do material e n é o índice de comportamento do fluxo. Valores de $n < 1$, indicam comportamento pseudoplástico, enquanto $n = 1$, corresponde a um fluido Newtoniano. O modelo da Lei da Potência é amplamente empregado devido à sua simplicidade e à boa capacidade de ajuste para uma ampla faixa de suspensões particuladas, sendo particularmente útil para descrever o escoamento em intervalos intermediários de taxa de cisalhamento (BARNES, HUTTON e WALTERS, 1989).

Apesar de sua ampla utilização, o modelo da Lei da Potência não considera a existência de uma tensão mínima necessária para iniciar o escoamento do material. Em pastas cerâmicas utilizadas em *robocasting*, a presença de uma tensão limite de escoamento pode ser relevante, uma vez que contribui para a estabilidade dimensional da estrutura após a impressão. Para representar esse comportamento, o modelo de Herschel–Bulkley (Eq. 4) constitui uma abordagem mais completa, sendo descrito pela equação:

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

na qual τ_0 corresponde à tensão limite de escoamento. A presença desse termo permite representar materiais que se comportam como sólidos elásticos em repouso e passam a escoar apenas quando a tensão aplicada supera um valor crítico, característica desejável em sistemas que precisam manter a geometria após a deposição do filamento (BARNES, HUTTON e WALTERS, 1989).

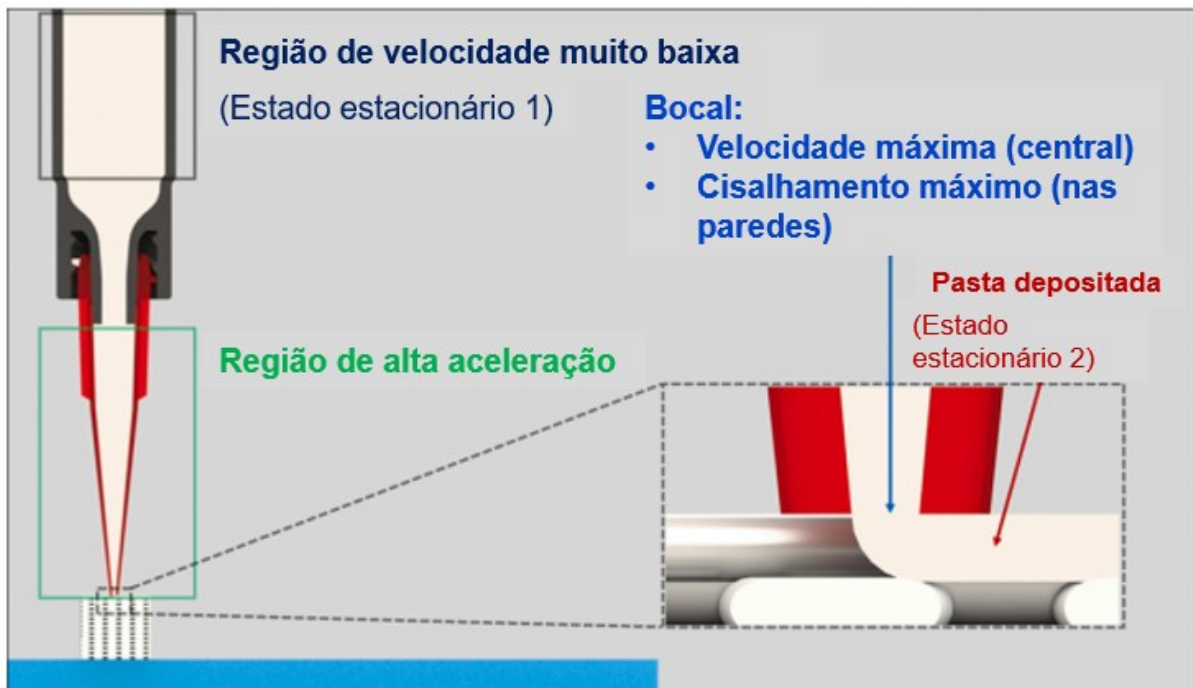
A escolha do modelo matemático mais adequado depende das características do sistema estudado, do intervalo de taxas de cisalhamento considerado e da

finalidade do estudo. No contexto da fabricação de *scaffolds* por impressão tridimensional, esses modelos são empregados para interpretar resultados de ensaios reológicos e estabelecer relações entre o comportamento de escoamento das pastas e parâmetros de formulação, como teor de sólidos, tamanho de partícula e concentração da matriz polimérica. Dessa forma, os modelos reológicos oferecem um suporte teórico consistente para compreender o desempenho das pastas cerâmicas durante o processo de impressão, sem substituir a necessidade de validação experimental (LEWIS, 2006; NOMMEOTS-NOMM *et al.*, 2018).

O caráter pseudoplástico típico das pastas cerâmicas decorre da natureza particulada desses sistemas e das interações estabelecidas entre as partículas sólidas dispersas na fase líquida. Em suspensões cerâmicas concentradas, a elevada fração sólida favorece a formação de estruturas internas temporárias, originadas por contatos mecânicos entre partículas, forças de atração de curto alcance e efeitos hidrodinâmicos. Essas estruturas aumentam a resistência ao escoamento em baixas taxas de cisalhamento, conferindo ao sistema um comportamento pseudoplástico, comumente observado em suspensões concentradas (REED, 1995; BARNES, HUTTON e WALTERS, 1989).

Com o aumento da taxa de cisalhamento, as estruturas internas das suspensões cerâmicas se reorganizam e se rompem parcialmente, reduzindo a viscosidade aparente por meio da desaglomeração e da orientação das partículas no sentido do escoamento, esquema que pode ser observado na Figura 4. Esse comportamento pseudoplástico é particularmente desejável em processos de extrusão, pois facilita o fluxo do material durante a impressão e favorece a manutenção da forma após a deposição do filamento (LEWIS, 2006; TRUBY e LEWIS, 2016).

Figura 4 - Esquema de visualização de estágios velocidade e taxa de cisalhamento durante a extrusão da pasta cerâmica.



Fonte: Traduzido de DEL-MAZO-BÁRBARA; GINEBRA (2021).

A resposta reológica também é fortemente influenciada por parâmetros como fração sólida e características granulométricas. Distribuições de tamanho de partículas granulométricas mais amplas promovem melhor empacotamento das partículas e menor resistência ao escoamento, enquanto sistemas de distribuição estreita tendem a intensificar as interações interpartículas, elevando a viscosidade sob baixo cisalhamento (BUSWELL *et al.*, 2020; LEWIS, 2019).

Assim, o controle do comportamento pseudoplástico das pastas cerâmicas é essencial para garantir extrusão contínua, deposição de filamentos reprodutível e fidelidade geométrica das estruturas impressas, constituindo um aspecto central no desenvolvimento de pastas cerâmicas adequadas à manufatura aditiva por extrusão (NOMMEOTS-NOMM *et al.*, 2018; LEWIS, 2019).

2.4.1 Princípios e parâmetros do processo de *robocasting*

O *robocasting*, ou *DIW*, é uma técnica de manufatura aditiva baseada na extrusão controlada de pastas cerâmicas, na qual filamentos contínuos são depositados camada a camada segundo trajetórias previamente programadas. Esse método permite elevado controle da geometria externa e da arquitetura interna dos

scaffolds, sendo especialmente relevante para aplicações em engenharia tecidual óssea (GARCÍA-TUÑÓN *et al.*, 2016; MARTÍNEZ-VÁZQUEZ *et al.*, 2015).

Nesse processo, a pasta cerâmica é extrudada através de um bico de extrusão sob pressão controlada, e a qualidade da estrutura impressa depende da interação entre as propriedades reológicas da pasta e dos parâmetros operacionais do processo, tais como diâmetro do bico, velocidade de deposição, pressão aplicada e altura de camada. O ajuste adequado desses parâmetros é essencial para garantir continuidade dos filamentos, boa adesão intercamadas e manutenção da geometria projetada (ALMEIDA, 2020; SOUZA, 2019).

Um dos principais diferenciais do *robocasting* em relação a outras técnicas de conformação é o controle preciso do padrão de preenchimento (*infill*) interno, que define a organização espacial dos filamentos no interior do *scaffold* e influencia diretamente a porosidade, a interconectividade dos poros, bem como sobre a orientação estrutural do *scaffold*. A variação do espaçamento entre filamentos e a orientação relativa entre camadas sucessivas permite a obtenção de arquiteturas regulares e interconectadas, favorecendo a difusão de nutrientes, a migração celular e a vascularização do tecido neoformado (MARTÍNEZ-VÁZQUEZ *et al.*, 2015; GARCÍA-TUÑÓN *et al.*, 2016).

Além disso, o processo possibilita a produção de estruturas personalizadas e com porosidade em múltiplas escalas. A macroporosidade é predominantemente definida pela arquitetura de impressão, enquanto a microporosidade depende das características do material e das etapas de tratamento térmico subsequentes. A coexistência dessas duas escalas de porosidade é particularmente desejável nesta aplicação, pois combina canais adequados para crescimento celular e vascularização com áreas de elevada área superficial favoráveis à interação material–tecido (SOUZA, 2019).

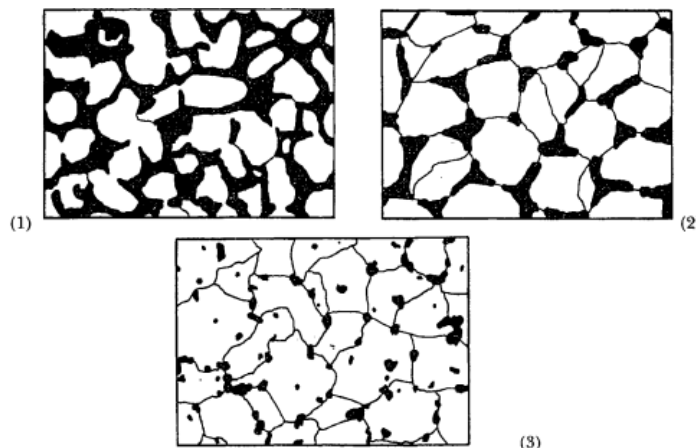
A deposição camada a camada também pode induzir anisotropia mecânica, aspecto que deve ser considerado no projeto estrutural do *scaffold*. Assim, o *robocasting* destaca-se como uma técnica versátil para a fabricação de *scaffolds* cerâmicos bioativos, permitindo equilibrar resolução geométrica, integridade estrutural

e desempenho biológico (SOUZA, 2019; ALMEIDA, 2020; GARCÍA-TUÑÓN *et al.*, 2016; MARTÍNEZ-VÁZQUEZ *et al.*, 2015)

2.5 PROCESSOS DE SECAGEM E SINTERIZAÇÃO DE SCAFFOLDS CERÂMICOS

A sinterização é um processo termicamente ativado responsável pela consolidação estrutural de materiais particulados por meio de mecanismos de difusão em estado sólido. Durante esse processo, partículas adjacentes passam a se ligar por meio da formação de regiões de contato conhecidas como *necks* ou “pescoços”, que surgem devido à redução da energia superficial do sistema, demonstrado na Figura 5. A tendência à diminuição da área superficial total constitui a principal força motriz da sinterização, promovendo o transporte de matéria das regiões de maior curvatura para as regiões de contato entre partículas (REED, 1995; GERMAN, 1996).

Figura 5 - Mecanismos de sinterização. Primeiro estágio (1), estágio intermediário (2), estágio final (3).



Fonte: THÜMMLER; OBERACKER (1994).

Fisicamente, a formação dos *necks* ocorre como resultado de diferentes mecanismos de difusão, incluindo difusão superficial, difusão ao longo de contornos de grão e difusão volumétrica. Em estágios iniciais da sinterização, predomina a difusão superficial, responsável pelo crescimento dos *necks* sem densificação significativa do material. À medida que a temperatura aumenta e o processo evolui, mecanismos de difusão volumétrica tornam-se mais relevantes, contribuindo para o aumento da resistência mecânica da estrutura e para a consolidação parcial do *scaffold*, mantendo, entretanto, a porosidade necessária para aplicações em engenharia tecidual óssea (REED, 1995; GERMAN, 1996).

Antes do início efetivo da sinterização, é fundamental a remoção completa dos ligantes orgânicos e da matriz polimérica utilizada durante a impressão tridimensional. Essa etapa, frequentemente denominada *debinding* térmico, deve ser conduzida de forma controlada para evitar a geração de defeitos estruturais, como fissuras ou colapsos locais. A degradação térmica dos ligantes resulta na liberação de gases, e taxas de aquecimento elevadas podem gerar pressões internas capazes de comprometer a integridade do *scaffold*. Assim, a remoção gradual dos ligantes é essencial para preservar a arquitetura impressa e garantir a continuidade dos filamentos antes da consolidação cerâmica (LEWIS, 2006; NOMMEOTS-NOMM *et al.*, 2018).

No caso específico de *scaffolds* baseados em biovidros, a sinterização apresenta particularidades importantes quando comparada à sinterização de cerâmicas cristalinas tradicionais. Biovidros são materiais amorfs que podem sofrer cristalização quando submetidos a temperaturas elevadas, o que pode comprometer sua bioatividade. Dessa forma, a janela de sinterização desses materiais é limitada pela temperatura de transição vítrea e pela temperatura de início de cristalização. O controle rigoroso da temperatura máxima e do tempo de patamar é fundamental para promover a formação de *necks* e o aumento da resistência mecânica sem induzir cristalização indesejada (JONES, 2013; ZHAO *et al.*, 2022).

Para biovidros do sistema $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$, como o biovidro 58S, temperaturas de sinterização tipicamente situam-se abaixo daquelas utilizadas para cerâmicas cristalinas densas, de modo a favorecer a consolidação parcial da estrutura preservando o caráter amorfo do material. A sinterização nessa faixa de temperatura permite a formação de ligações interpartículas suficientes para conferir estabilidade mecânica ao *scaffold*, ao mesmo tempo em que mantém a porosidade e a bioatividade necessárias para a interação com o tecido ósseo (JONES, 2013; DASKALAKIS *et al.*, 2022).

Assim, a sinterização de *scaffolds* cerâmicos bioativos constitui uma etapa crítica que integra fenômenos físico-químicos complexos, envolvendo transporte de massa, remoção de fases orgânicas e controle microestrutural. O sucesso dessa etapa depende do equilíbrio entre consolidação mecânica, preservação da porosidade

e manutenção das propriedades biológicas do material, sendo determinante para o desempenho final do *scaffold* em aplicações de engenharia tecidual óssea.

2.6 NANOPARTÍCULAS DE PRATA APLICADAS A BIOMATERIAIS

A incorporação de agentes antimicrobianos em biomateriais destinados à engenharia tecidual óssea tem sido amplamente investigada como estratégia para reduzir o risco de infecções associadas a implantes e enxertos sintéticos, especialmente nos estágios iniciais após a implantação, quando o material ainda não está completamente integrado ao tecido hospedeiro (RAI, YADAV e GADE, 2009). Entre esses agentes, a prata destaca-se por sua eficácia antimicrobiana e por seu uso histórico em aplicações biomédicas, o que motivou sua investigação em sistemas de biomateriais avançados (DURÁN *et al.*, 2016).

Quando utilizada na forma de nanopartículas, a prata apresenta atividade antimicrobiana potencializada devido à maior área superficial específica, favorecendo a liberação controlada de íons Ag^+ e a interação do material com microrganismos presentes na superfície do implante (RAI, YADAV e GADE, 2009). Em *scaffolds* cerâmicos, a incorporação de nanopartículas de prata pode inibir a adesão bacteriana e a formação de biofilmes sem comprometer significativamente sua arquitetura tridimensional ou a sua função estrutural (ZHAO *et al.*, 2013; DURÁN *et al.*, 2016). Por esse motivo, a utilização de prata em biomateriais tem sido proposta como uma estratégia complementar às práticas clínicas convencionais de prevenção de infecções (RAI, YADAV e GADE, 2009).

2.6.1 Propriedades antimicrobianas das nanopartículas de prata

O mecanismo de ação antimicrobiana das nanopartículas de prata envolve múltiplos processos físico-químicos que atuam de forma combinada sobre as células microbianas (DURÁN *et al.*, 2016). A liberação de íons Ag^+ é considerada um dos principais mecanismos envolvidos, uma vez que esses íons apresentam elevada afinidade por grupos funcionais presentes em proteínas e outras moléculas essenciais ao metabolismo celular (RAI, YADAV e GADE, 2009).

A interação dos íons prata com componentes da membrana celular pode comprometer sua integridade e alterar sua permeabilidade, afetando funções vitais da

célula bacteriana (DURÁN *et al.*, 2016). Além disso, a ligação dos íons Ag^+ a proteínas intracelulares pode interferir em processos metabólicos essenciais, contribuindo para a inativação do microrganismo (RAI, YADAV e GADE, 2009). Estudos também indicam que a presença de nanopartículas de prata pode favorecer a geração localizada de espécies reativas, intensificando o estresse celular, contribuindo para a atividade antimicrobiana (DURÁN *et al.*, 2016).

A eficácia desses efeitos depende de fatores como tamanho das nanopartículas, grau de dispersão e interação com o material suporte. Em *scaffolds* cerâmicos porosos, o controle da concentração de prata incorporada e da taxa de liberação dos íons Ag^+ é fundamental para garantir atividade antimicrobiana eficaz sem induzir efeitos citotóxicos indesejáveis (ZHAO *et al.*, 2019).

2.6.2 Métodos de síntese e incorporação de nanopartículas de prata em *scaffolds* cerâmicos

A síntese de nanopartículas de prata pode ser realizada por métodos químicos, biológicos ou físicos, sendo geralmente classificados em duas abordagens principais: *top-down* e *bottom-up*. Na abordagem *top-down*, as nanopartículas são obtidas a partir de materiais metálicos maciços, por meio da redução progressiva do tamanho das partículas. Técnicas como moagem de alta energia, *sputtering* e ablação a laser são frequentemente empregadas para fragmentar o material até a escala nanométrica, caracterizando um método físico que dispensa o uso de reagentes químicos e que permite a obtenção de partículas tipicamente na faixa de 10 a 100 nm (MEHER *et al.*, 2024).

Entre os métodos físicos, a ablação por feixe de laser destaca-se por possibilitar a produção de colóides metálicos sem o uso de compostos químicos. Nesse processo, pulsos de laser de alta energia são direcionados sobre um alvo metálico de prata imerso em um líquido, promovendo a formação de nanopartículas de prata dispersas em solução. As características das partículas obtidas dependem de parâmetros como comprimento de onda, duração e energia do pulso laser, tempo de ablação e meio líquido utilizado. Estudos indicam que esse método permite obter nanopartículas metálicas com dimensões controladas e com diferentes morfologias, como partículas esféricas ou semiesféricas (MEHER *et al.*, 2024).

Após a síntese, a incorporação de nanopartículas de prata em *scaffolds* cerâmicos pode ser realizada por diferentes abordagens, incluindo impregnação superficial, deposição química e tratamentos pós-processamento, sendo o método adotado determinante para a distribuição das nanopartículas e para a cinética de liberação dos íons prata (Ag^+). Entre essas técnicas, a impregnação superficial é amplamente utilizada devido à sua simplicidade e à possibilidade de controlar a quantidade de prata incorporada sem alterações significativas na microestrutura ou na porosidade do *scaffold*, permitindo a adsorção das nanopartículas tanto na superfície quanto no interior dos poros do mesmo (DURÁN *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2019).

Tratamentos térmicos ou químicos subsequentes podem ser empregados para promover a estabilização das nanopartículas na matriz cerâmica, garantindo sua fixação ao *scaffold* e a liberação gradual dos íons Ag^+ durante a aplicação biomédica (DURÁN *et al.*, 2016). Além disso, o tratamento térmico é uma etapa frequentemente empregada após a impregnação de *scaffolds* vítreos para remover completamente solventes residuais, decomposição de precursores metálicos favorecendo a formação de prata metálica (Ag^0) ou óxidos. Assim, o aquecimento controlado pode favorecer a ancoragem física das nanopartículas à superfície do biovidro, reduzindo a probabilidade de desprendimento e aumentando a estabilidade do material funcionalizado. Em sistemas à base de biovidro, o tratamento térmico também pode promover interações superficiais entre as nanopartículas metálicas e grupos funcionais presentes na matriz vítrea, contribuindo para maior estabilidade estrutural da fase incorporada (ZHENG *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2019).

A definição da estratégia de incorporação das nanopartículas de prata deve considerar simultaneamente a eficácia antimicrobiana desejada, a estabilidade estrutural do *scaffold* e os possíveis efeitos sobre a biocompatibilidade e a adesão celular. Esse equilíbrio é essencial para a aplicação segura e eficiente de nanopartículas de prata em *scaffolds* cerâmicos destinados à engenharia tecidual óssea (RAI, YADAV e GADE, 2009; ZHAO *et al.*, 2019).

2.7 PROPRIEDADES DOS SCAFFOLDS CERÂMICOS

2.7.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos *scaffolds* destinados à engenharia tecidual óssea desempenham papel central na funcionalidade do material, uma vez que essas estruturas devem apresentar resistência suficiente para manter a integridade estrutural durante o manuseio, a implantação e o período inicial de regeneração tecidual (HOLLISTER, 2005). Em aplicações clínicas, esses *scaffolds* atuam como suportes temporários, desempenhando função mecânica semelhante à do osso trabecular, sem a necessidade de reproduzir a resistência do osso cortical (JONES, 2013).

Estudos experimentais reportam que o osso trabecular humano apresenta resistência à compressão tipicamente entre 2 a 12 MPa e módulo elástico entre 50 e 500 MPa, dependendo da densidade óssea, da localização anatômica e das condições fisiológicas do indivíduo (MORGAN, UNNIKRISSAN e HUSSEIN, 2018). Esses valores são frequentemente utilizados como referência para o projeto de *scaffolds* sintéticos, uma vez que representam o ambiente mecânico real ao qual o material estará submetido após a implantação.

Scaffolds vitrocerâmicos porosos têm sido projetados para atingir essa faixa de propriedades mecânicas, apresentando resistência à compressão na faixa de 1 a 15 MPa, valores comparáveis aos do osso trabecular humano e de enxertos autólogos, com módulos elásticos ajustáveis por meio do controle da porosidade e da arquitetura interna (ZHAO *et al.*, 2016; DASKALAKIS *et al.*, 2022). A porosidade total e a interconectividade dos poros exercem forte influência sobre o comportamento mecânico dos *scaffolds*, uma vez que maiores níveis de porosidade reduzem a resistência mecânica e o módulo elástico, enquanto a porosidade insuficiente pode comprometer a infiltração celular e a vascularização, evidenciando a necessidade de um compromisso entre desempenho mecânico e funcionalidade biológica (GIBSON e ASHBY, 1997; ZADPOOR, 2020).

A arquitetura obtida por impressão tridimensional também pode induzir anisotropia mecânica, uma vez que a orientação dos filamentos estabelece direções preferenciais de resistência, comportamento semelhante ao observado no osso trabecular natural (MARTÍNEZ-VÁZQUEZ *et al.*, 2015; MORGAN, UNNIKRISSAN e HUSSEIN, 2018).

Além disso, as propriedades mecânicas finais dependem das etapas térmicas de processamento, especialmente da sinterização, que promove a consolidação interpartículas e o aumento da resistência mecânica dos *scaffolds* cerâmicos sem comprometer a porosidade e a bioatividade (JONES, 2013; DASKALAKIS *et al.*, 2022).

Dessa forma, ao apresentarem propriedades mecânicas comparáveis às do osso trabecular humano e de enxertos autólogos, *scaffolds* vitrocerâmicos porosos configuram-se como alternativas promissoras para aplicações em engenharia tecidual óssea, particularmente quando o uso de enxertos autólogos é limitado por disponibilidade ou morbidade da área doadora (ZADPOOR, 2020).

2.7.2 Bioatividade, biocompatibilidade e adesão celular

A biocompatibilidade é um requisito fundamental para biomateriais destinados à engenharia tecidual óssea, uma vez que esses materiais devem interagir com o organismo sem provocar respostas adversas significativas, como inflamação crônica ou citotoxicidade (WILLIAMS, 2008). No contexto de *scaffolds* cerâmicos bioativos, essa propriedade depende não apenas da composição química, mas também da arquitetura tridimensional, da topografia superficial e das propriedades físico-químicas resultantes do processamento (JONES, 2013).

Scaffolds à base de biovidros apresentam elevada biocompatibilidade devido à sua capacidade de interagir quimicamente com o meio fisiológico, promovendo a formação de uma camada superficial rica em fosfato de cálcio que favorece a adesão celular e a integração com o tecido ósseo (HENCH, 1991; JONES, 2013). Esse comportamento diferencia os biovidros de cerâmicas bioinertes, nas quais a interação com o tecido ocorre predominantemente de forma passiva.

A adesão celular constitui uma etapa inicial essencial no processo de regeneração óssea, pois influencia diretamente eventos subsequentes, como proliferação, migração e diferenciação celular. Esse comportamento é fortemente dependente das características da superfície do material, incluindo rugosidade, energia superficial e composição química, além do micro e nano topografia adequada, que favorece a ancoragem de proteínas de adesão, como fibronectina e vitronectina, e a interação entre as células e o substrato (ANSELME, 2000; ZHAO *et al.*, 2016).

A arquitetura tridimensional do *scaffold* também exerce papel fundamental, pois a presença de poros interconectados permite a infiltração celular, a difusão de nutrientes e a remoção de metabólitos, criando um microambiente favorável à colonização celular em todo volume do material (HOLLISTER, 2005). Assim, nos *scaffolds* produzidos por *robocasting*, o controle preciso da porosidade e da interconectividade possibilita a obtenção de arquiteturas que mimetizam a estrutura do osso trabecular (MARTÍNEZ-VÁZQUEZ *et al.*, 2015).

No caso de biovidros, a resposta biológica é ainda influenciada pela liberação controlada de íons provenientes da dissolução parcial da matriz vítrea. Íons silício, cálcio e fósforo podem atuar como moduladores do comportamento celular, estimulando a proliferação e a diferenciação osteogênica (JONES, 2013; HOPPE, GÜLDAL e BOCCACCINI, 2011).

Quando nanopartículas de prata são incorporadas ao *scaffold* cerâmico, torna-se necessário equilibrar a atividade antimicrobiana com a biocompatibilidade, uma vez que concentrações excessivas de prata podem prejudicar a viabilidade celular, exigindo controle adequado da quantidade incorporada e da taxa de liberação iônica (ZHAO *et al.*, 2019).

A preparação das pastas cerâmicas representa uma etapa crítica na fabricação de *scaffolds* por impressão tridimensional, uma vez que as características do material em estado fresco influenciam diretamente a qualidade da deposição, a estabilidade dimensional das camadas impressas e a integridade estrutural da peça final. Em sistemas baseados em biovidros, a pasta deve permitir a dispersão homogênea das partículas cerâmicas em uma fase polimérica contínua, formando um sistema coeso e estável durante a extrusão (LEWIS, 2006). A formulação adequada, envolve ajuste da fração sólida, do tamanho e distribuição granulométrica das partículas e do tipo de matriz polimérica, uma vez que deve garantir o escoamento contínuo da pasta durante a extrusão, além da manutenção da geometria após a deposição, estabelecendo um equilíbrio entre processabilidade e estabilidade estrutural necessário para o sucesso do processo de manufatura aditiva (NOMMEOTS-NOMM *et al.*, 2018; LEWIS, 2006; ZHAO *et al.*, 2016).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais utilizados neste trabalho foram selecionados de modo a possibilitar a síntese do biovidro 58S pela rota sol-gel, a formulação de pastas cerâmicas adequadas ao processo de impressão por *robocasting* e a impregnação dos *scaffolds* com nanopartículas de prata. Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem etapas adicionais de purificação.

O Quadro 1 apresenta os reagentes e materiais empregados ao longo do desenvolvimento experimental, juntamente com suas respectivas especificações, fabricantes e funções no processo.

Quadro 1 - Matérias-Primas utilizadas na síntese do Biovidro 58S mesoporoso.

Nome do produto comercial	Fabricante	Massa molar (g/mol)	Ref./Lote	Densidade (g/ml) a 25°C
Álcool etílico absoluto 99,8% P.A.	NÉON	46,07	3467	0,789
Pluronic® P-123 (poloxâmeros)	Sigma- Aldrich	5800	102504941	1.018
Nitrato de cálcio P.A- A.C.S.	Synth	236,15	N1006.01.AG	-
Tetraetil ostosilicato 98% (TEOS)	Sigma- Aldrich	208,3	#WXBC9052V	933
Fosfato de trietila (TEP)	Sigma- Aldrich	182,15	#MKBQ206V	1,072
Ácido nítrico 65%	Synth	63.01	175314	1,39

Nome do produto comercial	Fabricante	Massa molar (g/mol)	Ref./Lote	Densidade (g/ml) a 25°C
Halloysite nanoclay (HNT)	Sigma-Aldrich	294,19	1003313675	-

Fonte: Elaboração da autora (2026).

Além dos reagentes químicos, foram utilizados diversos equipamentos laboratoriais nas etapas de síntese, processamento, caracterização e fabricação dos materiais.

3.2 SÍNTESE E PREPARO DO BIOVIDRO 58S MESOPOROSO

3.2.1 Síntese e tratamento térmico do biovidro 58S mesoporoso

A síntese do biovidro 58S mesoporoso constituiu a etapa inicial do desenvolvimento experimental, sendo realizada pela rota sol-gel assistida por agente direcionador de estrutura. Esse método é amplamente empregado na produção de biovidros mesoporosos, pois permite o controle da estruturação geométrica da rede vítrea, em escala nanométrica, promovendo a formação de poros ordenados, elevada área superficial específica e, conseqüentemente, maior reatividade e potencial bioatividade do material (HENCH; WEST, 1990; XIA; CHANG, 2007; JONES, 2013).

O procedimento experimental foi organizado a partir da preparação de três soluções independentes S1, S2 e S3, em agitador magnético (IKA, modelo C-MAG HS 4), estratégia adotada para controlar a dissolução dos componentes, evitar reações prematuras entre os precursores alcóxidos e o meio aquoso e garantir maior reprodutibilidade do processo, conforme descrito na literatura para sínteses sol-gel assistidas por direcionadores de estrutura (BRINKER; SCHERER, 1990; XIA; CHANG, 2007).

Uma solução estruturante (S1), atuando como molde físico durante a formação da rede vítrea, foi preparada dissolvendo-se 4,2 g de Pluronic P123 em 52,5 mL de etanol, sob agitação magnética, à temperatura ambiente, até completa solubilização (XIA; CHANG, 2007).

Em paralelo, uma solução (S2) precursora dos óxidos de silício e fósforo do sistema $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ foi preparada dissolvendo-se 3,02 mL de TEP em 78,6 mL de etanol, seguida da incorporação de 30 mL de TEOS, os quais foram mantidos sob agitação magnética até a obtenção de uma solução homogênea. A separação dessa etapa permite o controle inicial das reações de hidrólise dos alcóxidos, evitando precipitação localizada e favorecendo a incorporação uniforme dos constituintes à rede vítrea (BRINKER; SCHERER, 1990).

Na sequência, foi preparada uma solução catalisadora das reações de hidrólise e policondensação (S3), misturando-se 52,5 mL de água destilada, 23,45 mL de HNO_3 concentrado (65%) e 19,48 g de $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, mantendo-se agitação magnética até completa dissolução do sal. Essa solução aquosa ácida atua simultaneamente como meio catalítico e como fonte de cálcio, elemento essencial para composição do biovidro 58S. O uso de catalisador ácido em sínteses de biovidros mesoporosos promove a formação de uma rede vítrea mais homogênea e organizada, além de minimizar a necessidade de ajustes rigorosos de pH durante o processo (BRINKER; SCHERER, 1990; XIA; CHANG, 2007).

Após a preparação das três soluções, a solução S1 (Pluronic P123 + etanol) foi adicionada à S2 (TEOS + TEP + etanol), mantendo-se a agitação magnética contínua, promovendo a interação inicial entre o agente estruturante e os precursores alcóxidos. Em seguida, a solução S3 (água destilada + HNO_3 + sal de cálcio) foi incorporada gradualmente, desencadeando as reações de hidrólise e policondensação e a formação progressiva do sol. Após a adição completa das soluções, a mistura final foi mantida sob agitação magnética por 1 h, à temperatura ambiente, para garantir a homogeneização e o avanço controlado das reações sol-gel, como mostra Figura 6 abaixo.

Figura 6 - Soluções preparadas homogeneizadas em misturador magnético.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

Concluída a etapa de agitação, o sol foi transferido para recipientes fechados e mantido em repouso, à temperatura ambiente, por 24 h, caracterizando a fase inicial de envelhecimento. Nesse período, ocorreu o aumento progressivo da viscosidade do sistema e a formação do gel, conforme esperado para sistemas sol-gel assistidos por Pluronic (XIA; CHANG, 2007; JONES, 2013).

As proporções entre solvente alcoólico, água, precursores alcóxidos e catalisador ácido foram definidas com base em formulações previamente consolidadas para biovidros mesoporosos do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$, desenvolvidos no laboratório Vitrocer UFSC, de acordo com a literatura (JONES, 2013). O uso de excesso de solvente e elevadas razões água/alcóxido favorecer a hidrólise controlada, a policondensação gradual da rede vítrea e a organização da mesoporosidade, minimizando precipitações localizadas e colapso estrutural durante as etapas subseqüentes de envelhecimento e secagem (BRINKER; SCHERER, 1990; XIA; CHANG, 2007).

Após o período de envelhecimento, o gel obtido foi submetido à secagem em estufa (SP-100/A, SP Labor) a 70 °C, permanecendo nessa condição até atingir massa constante (aproximadamente cinco dias), promovendo a remoção gradual do solvente e da água residual aprisionados na rede inorgânica, minimizando a geração de tensões internas e preservação da estrutura mesoporosa (BRINKER; SCHERER, 1990; XIA; CHANG, 2007). O sólido obtido, de natureza frágil, foi então desagregado em almofariz de ágata, com o objetivo de fragmentar o material seco e reduzir o

tamanho dos aglomerados formados (Figura 7), etapa preparatória destinada a garantir maior homogeneidade no tratamento térmico subsequente de calcinação.

Figura 7 - Processo de moagem do pó de biovidro 58S Mesoporoso em um almofariz de Ágata anterior à calcinação.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

Os pós obtidos foram submetidos à calcinação em forno de laboratório tipo Mufla (JUNG, modelo LF0613), com taxa de aquecimento de 1 °C/min até a 600 °C, por 120 min, visando a remoção do agente estruturante (Pluronic P123) e de resíduos orgânicos remanescentes, bem como à estabilização química da rede vítrea (Figura 8). Os pós foram pesados antes e após o tratamento térmico para determinação do rendimento do processo (massa Final/ massa Inicial). Os parâmetros térmicos adotados foram selecionados para garantir a eliminação eficiente da fase orgânica, preservando o caráter predominantemente amorfo do biovidro 58S mesoporoso, fundamental para a manutenção da sua bioatividade (HENCH; WEST, 1990; JONES, 2013).

Figura 8 - Pó de biovidro 58S Mesoporoso após calcinação.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

Após a calcinação, o pó de biovidro obtido foi submetido a uma etapa de moagem a seco em moinho planetário (Servitech, modelo CT-242) por aproximadamente 10 min, utilizando elementos de moagem de alumina, seguida peneiramento (malha #325 *mesh*, ~45 μm), visando a obtenção de um material adequado à formulação das pastas cerâmicas e testes iniciais de impressão tridimensional. Em função das dificuldades de extrusão observadas, especialmente o acúmulo de material no bico de impressão, foram realizados estudos complementares de cominuição, com variação do tempo e meio de moagem (a seco e a úmido), a fim de investigar a influência do tamanho de partícula no comportamento reológico e na processabilidade das pastas cerâmicas, conforme detalhado nos itens subsequentes deste capítulo.

3.2.2 Ensaio de caracterização do pó de biovidro 58S mesoporoso

Após a obtenção do pó de biovidro 58S mesoporoso por meio das etapas de síntese, secagem, calcinação e moagem, foram realizados ensaios de caracterização com o objetivo de validar as propriedades físicas, químicas, estruturais e morfológicas antes da formulação das pastas cerâmicas.

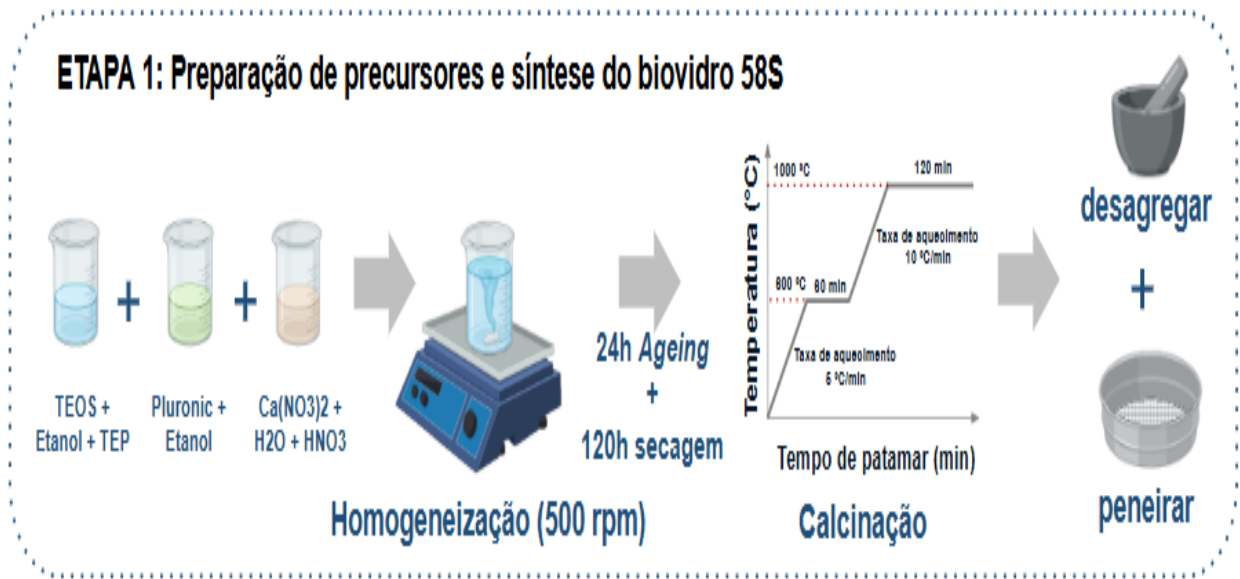
Com o objetivo de avaliar de forma sistemática a influência da cominuição sobre as propriedades do pó de biovidro 58S, foram realizadas moagens a úmido com

adição de 2,5% em massa de *Halloysite Nanotubes* (HNT), variando-se o tempo de processamento (30, 60 e 90 min). Essa etapa foi motivada pelas dificuldades iniciais observadas durante a extrusão das pastas cerâmicas, associadas ao tamanho e à distribuição das partículas (YUAN; TAN; ANNABI-BERGAYA, 2016).

As amostras obtidas foram posteriormente caracterizadas de acordo com suas características físicas, como densidade por picnometria à gás hélio (Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments), e tamanho e distribuição de partículas por difração a laser (Mastersizer 3000, Malvern Instruments); e químicas por fluorescência de raios X (FRX, Axios Max, PANalytical-Spectris PLC), com o objetivo de verificar a possível incorporação de alumina proveniente do desgaste do jarro e meio de moagem (Gomes; Dutra; Rezende, 2003; BRINKER; SCHERER, 1990; JONES, 2013). A caracterização estrutural do pó de biovidro foi realizada por difração de raios X (DRX, Miniflex600, Rigaku), com o objetivo de verificar o caráter predominantemente amorfo do material após o tratamento térmico de calcinação (HENCH; WEST, 1990; JONES, 2013). As características morfológicas dos pós de biovidro 58S foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, 51-ADD0007 Tescan Vega 3, Tescan Orsay), com o objetivo de avaliar a forma das partículas, a presença de aglomerados, sendo fundamental para a compreensão da estrutura particulada e da organização do material antes da formulação de pastas cerâmicas (SEPÚLVEDA; JONES; HENCH, 2001).

Os resultados obtidos a partir dessas caracterizações são apresentados e discutidos no Capítulo 4, sendo utilizados como base para correlacionar as diferentes condições de moagem com a redução do tamanho de partícula, a eventual incorporação de contaminantes e o impacto no comportamento reológico das pastas, fornecendo critérios técnicos para a definição das condições de processamento mais adequadas à impressão. Até então, foi descrita a primeira etapa do processo experimental, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Ilustração da primeira etapa de fabricação: síntese do Biovidro 58S mesoporoso.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

3.3 PREPARAÇÃO DAS PASTAS CERÂMICAS

A preparação das pastas cerâmicas constituiu uma etapa fundamental deste trabalho, uma vez que o desempenho do material durante a impressão por *robocasting* está diretamente relacionado à composição do sistema, à fração volumétrica de sólidos e ao comportamento reológico. Em particular, a escolha do ligante polimérico e do método de preparo da pasta influencia a coesão entre as partículas cerâmicas, a estabilidade dimensional após a deposição e a resposta do material às tensões de cisalhamento impostas durante a extrusão (LEWIS, 2006; TRAVERSA *et al.*, 2018).

Nesse contexto, as pastas foram formuladas a partir da combinação do pó de biovidro 58S mesoporoso disperso em solução aquosa de alginato de sódio, formando um hidrogel. Além da sua biocompatibilidade, o alginato possui elevada capacidade de formação de redes poliméricas e comportamento reológico adequado ao processo de extrusão, caracterizado por resposta pseudoplástica e recuperação estrutural após a deposição (LEWIS, 2006; GARCÍA-TUÑÓN *et al.*, 2017). As etapas de preparação da solução polimérica, formulação das pastas e avaliação do comportamento reológico são descritas a seguir.

3.3.1 Preparação da solução de alginato de sódio

A solução de alginato de sódio (AGS) foi preparada previamente à incorporação do pó de biovidro, de modo a garantir completa hidratação e dissolução do polímero, etapa fundamental para assegurar a dispersão homogênea das partículas cerâmicas e o controle das propriedades reológicas do sistema, especialmente em processos de impressão por extrusão (*robocasting*) (LEWIS, 2006; GARCÍA-TUÑÓN *et al.*, 2017).

Para a preparação da solução, o AGS (Marca Êxodo Científica, CAS: [9005-38-3]) foi adicionado gradualmente à água destilada sob agitação magnética a 60° C por 2h, procedimento que minimiza a formação de aglomerados e favorece dissolução uniforme, especialmente polímeros hidrofílicos de elevada massa molar (LEE; MOONEY, 2012).

Foram preparadas soluções nas concentrações de 1,5% e 3,0% (m/m), com o objetivo de avaliar a influência do teor de ligante polimérico no comportamento reológico das pastas cerâmicas e no desempenho durante a impressão. Após completa dissolução, as soluções permaneceram sob agitação magnética até o resfriamento à temperatura ambiente, assegurando a obtenção de sistemas homogêneos e visualmente isentos de partículas não dissolvidas. Em seguida, as soluções de alginato foram mantidas em repouso por 24 h, permitindo a completa hidratação das cadeias poliméricas e a estabilização das propriedades viscosas do sistema. A variação da concentração de AGS foi adotada como estratégia metodológica para ajustar coesão, viscosidade e resposta ao cisalhamento, parâmetros críticos para processos de extrusão e estabilidade do filamento depositado (LEWIS, 2006; GARCÍA-TUÑÓN *et al.*, 2017). O processo de preparação do hidrogel de AGS é ilustrado na figura 10.

A partir deste ponto do texto, os hidrogéis de alginato serão referidos simplesmente como hidrogéis, a fim de evitar repetições e tornar a redação mais fluida, sem prejuízo do rigor técnico.

Figura 10 - Ilustração da segunda de fabricação: preparação do hidrogel de alginato de sódio.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

3.3.2 Formulação das pastas biovidro + alginato

As pastas de hidrogéis foram formuladas com fração volumétrica de sólidos de 30%, considerando como fase sólida o pó de biovidro 58S mesoporoso. Esse valor foi adotado com base em formulações previamente consolidadas no grupo de pesquisa do laboratório Vitrocer UFSC onde o trabalho foi desenvolvido, representando um equilíbrio entre extrudabilidade adequada, comportamento pseudoplástico e estabilidade dimensional após deposição. Em sistemas para *robocasting*, a fração sólida deve ser suficientemente elevada para garantir retenção de forma, sem comprometer o escoamento pelo bico extrusor (LEWIS, 2006; ZOCCA *et al.*, 2015).

Inicialmente, o pó de biovidro 58S calcinado foi homogeneizado com 2,5% (em massa) de HNT, em um misturador em “V” a 60 rpm por 15 min, seguida de peneiramento (malha #32 mesh, ~500µm), para obtenção um pó granulado homogêneo. A HNT atua como plastificante modificando as propriedades reológicas para induzir comportamento pseudoplástico, adequado ao processo de impressão por *robocasting*. As pastas foram então preparadas por incorporação gradual da mistura de pós ao hidrogel previamente aditivado com D-3005 (1% em massa), como dispersante; MC (2,5% em massa), como espessante e agente de retenção de forma; PEG (3% em massa) como agente modificador de viscosidade e lubrificante, visando melhorar a extrudabilidade e reduzir tensões internas durante a impressão (LEWIS,

2006; GARCÍA-TUÑÓN *et al.*, 2017; TRAVERSA *et al.*, 2018). A homogeneização foi realizada em misturador de laboratório (RW 20 S32, IKA®) por 10 min a 300 rpm, utilizando disco dispersor tipo *Cowles* ($\varnothing = 30$ mm).

As proporções e as funções de cada componente empregado na formulação das pastas estão resumidas no Quadro 2.

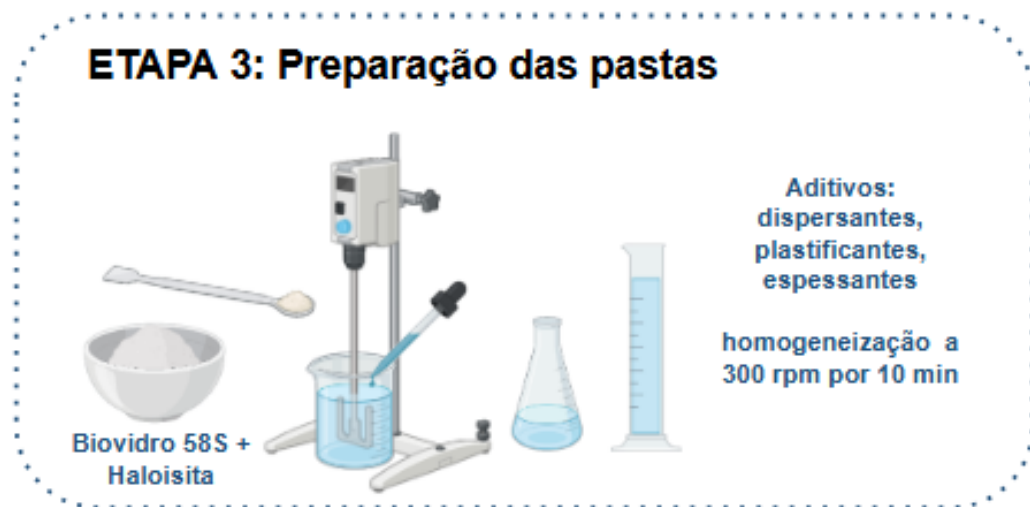
Quadro 2 - Composição e função dos aditivos utilizados na formulação das pastas cerâmicas biovidro/alginato.

Componente	Teor (% em massa)	Classificação	Função na formulação da pasta
Alginato de sódio (AGS)	1,5-3	Polímero natural	Ligante principal da pasta, responsável pela coesão, formação de rede polimérica e estabilidade da suspensão
Duramax D-3005	1	Ligante polimérico sintético	Ligante auxiliar, contribui para a resistência mecânica a verde e integridade estrutural após a deposição
Metilcelulose (MC)	2,5	Polímero orgânico	Aumenta a viscosidade, melhora a retenção de forma e a estabilidade dimensional após a impressão
Halloisita (HNT)	2,5	Argilomineral nanotubular	Atua como modificador reológico e reforço estrutural, auxiliando na recuperação estrutural pós-extrusão
Polietilenoglicol (PEG)	3	Plastificante polimérico	Melhora a extrudabilidade e reduz tensões internas durante o processo de impressão

Fonte : (LEWIS, 2006 ; GARCÍA-TUÑÓN *et al.*, 2017 ; TRAVERSA *et al.*, 2018).

O processo de preparação da pasta cerâmica está esquematicamente apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Representação esquemática da terceira etapa do processo experimental, correspondente à preparação da pasta cerâmica.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

Após a homogeneização, as pastas cerâmicas foram imediatamente transferidas para seringas de impressão, se período prévio de repouso antes da extrusão. Essa escolha metodológica teve como objetivo evitar a perda de umidade da pasta, uma vez que a secagem parcial do sistema resulta em aumento da viscosidade, perda de capacidade de impressão e obstrução ou aderência no bico extrusor. Dessa forma, a impressão foi realizada logo após a preparação da pasta, garantindo a manutenção das condições reológicas adequadas para o processo (ZHANG *et al.*, 2021).

As formulações obtidas foram utilizadas nas etapas subsequentes de avaliação do comportamento reológico e impressão tridimensional, descritas nos itens 3.3.3 e 3.4.

3.3.3 Avaliação do comportamento reológico das pastas

A avaliação do comportamento reológico das pastas cerâmicas foi realizada com o objetivo de caracterizar sua resposta às tensões de cisalhamento aplicadas durante o processo de extrusão na impressão tridimensional por *robocasting*. A caracterização foi empregada como ferramenta para verificar a adequação das formulações desenvolvidas às exigências do processo de manufatura aditiva por extrusão.

As propriedades reológicas da pasta recém-preparadas foram avaliadas utilizando um reômetro rotacional (Thermo Scientific, modelo HAAKE Viscotester iQ), utilizando geometria de placas paralelas P35/Ti, com espaçamento (gap) fixado em 1,0 mm. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, sob rampa de cisalhamento controlada, com incremento progressivo da taxa de cisalhamento até 150 s^{-1} , seguido de redução ao valor inicial ao longo de 180 s, possibilitando a avaliação do comportamento pseudoplástico (*shear thinning*) e da capacidade de recuperação estrutural do sistema.

Os resultados dos ensaios reológicos foram utilizados para orientar o ajuste dos parâmetros operacionais da impressão 3D por extrusão. Com base nas curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, foram definidos e otimizados parâmetros como pressão aplicada, velocidade de extrusão, taxa de deposição e diâmetro do bico, buscando compatibilizar o regime de escoamento das pastas com as condições de processamento.

Esse ajuste foi realizado de forma iterativa, integrando a análise das características reológicas ao desempenho observado nas etapas preliminares de impressão, com o objetivo de assegurar extrusão contínua, deposição uniforme e estabilidade dimensional do filamento. Os impactos dessas condições operacionais sobre as estruturas produzidas são apresentados e discutidos no Capítulo 4.

3.4 FABRICAÇÃO DOS SCAFFOLDS POR ROBOCASTING

A fabricação dos *scaffolds* cerâmicos foi realizada por meio de impressão tridimensional por *robocasting*, técnica baseada na deposição controlada de filamentos a partir de pastas cerâmicas com comportamento reológico adequado. Esse método possibilita a obtenção de estruturas com geometria previamente definida e porosidade interconectada, características essenciais para aplicações em engenharia tecidual. O processo foi conduzido de modo a assegurar deposição camada a camada, precisão geométrica e reprodutibilidade entre as amostras produzidas (ZOCCA *et al.*, 2015; EQTESADI *et al.*, 2020).

A impressão foi realizada em um sistema DuraPrinter-E01 (WD Equipamentos, Brasil), operado por meio do software Repetier Host, responsável pelo controle dos parâmetros de deposição e pela execução dos arquivos de impressão. As pastas

cerâmicas, formuladas conforme descrito no item 3.3, foram carregadas manualmente em seringas e submetidas à extrusão segundo os parâmetros apresentados na Tabela 1, definidos com base na resposta reológica do material e na geometria dos *scaffolds* projetados (LI *et al.*, 2021b).

Tabela 1 - Parâmetros de impressão utilizados para os *scaffolds*.

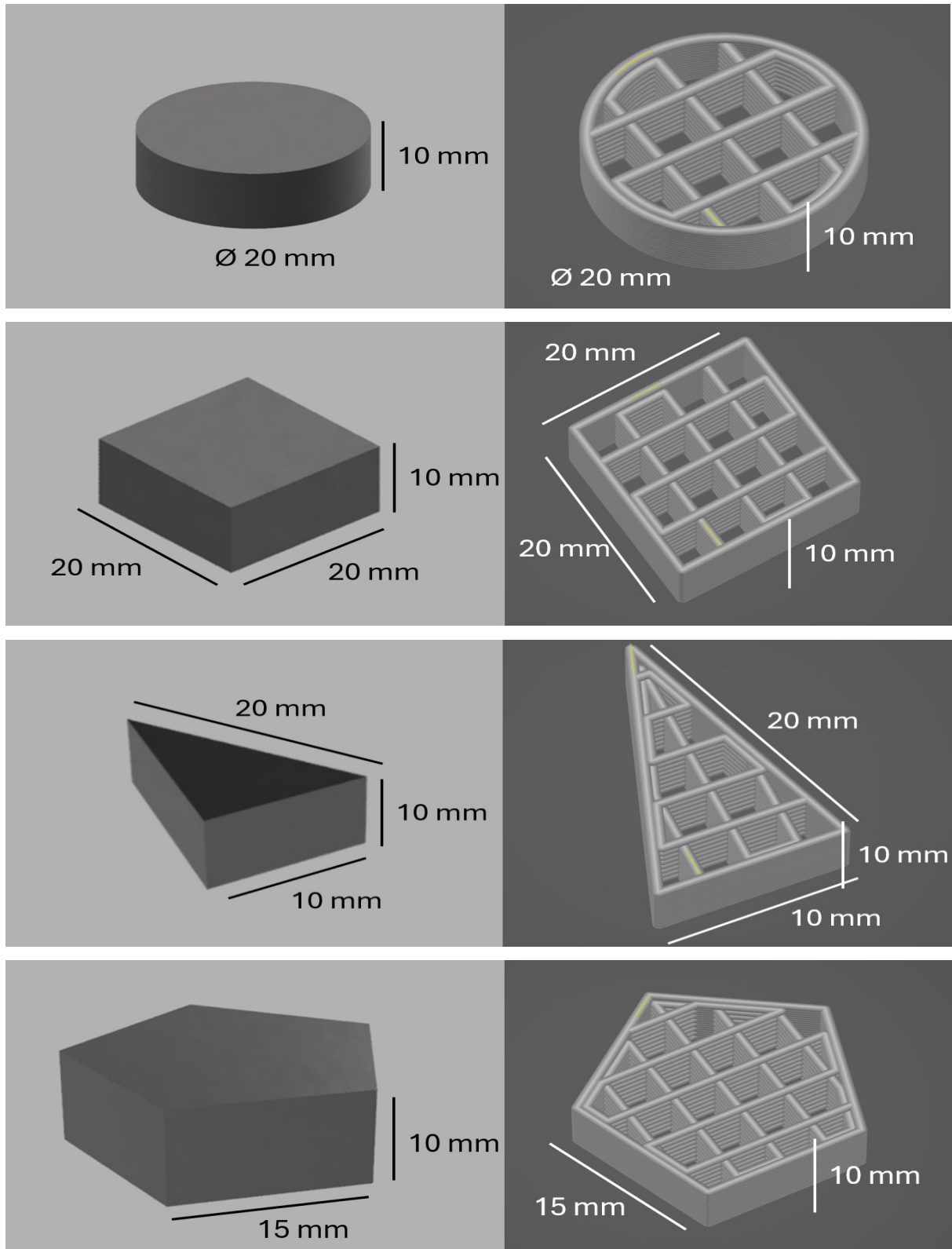
Parâmetros	Dados
Diâmetro do Bico (\varnothing)	1,19 mm
Altura da Camada	0,9552 mm
Velocidade de Deslocamento	10 mm/s
Pressão Aplicada	2 bar
Padrão de Preenchimento	Rectilinear

Fonte: Elaboração da autora (2026).

A geometria dos *scaffolds* foi definida previamente em ambiente de modelagem tridimensional, sendo desenvolvidos diferentes projetos com variações no padrão de preenchimento, na orientação dos filamentos, no espaçamento entre linhas e no número de camadas. Essas modificações foram propostas com o objetivo de avaliar a influência da arquitetura estrutural sobre a estabilidade durante a impressão e sobre a porosidade final das estruturas obtidas. O padrão de preenchimento, em particular, constitui um parâmetro crítico, pois controla a interconectividade dos poros, a distribuição do material ao longo da estrutura e o desempenho mecânico do conjunto impresso (ZOCCA *et al.*, 2015; EQTESADI *et al.*, 2020).

Os modelos tridimensionais foram elaborados em software de modelagem paramétrica (Autodesk Fusion) e posteriormente fatiados no software *Repetier Host*, etapa que permitiu o ajuste sistemático dos parâmetros geométricos e a geração controlada das diferentes arquiteturas avaliadas. A partir desses modelos, foram gerados os arquivos utilizados no processo de impressão por *robocasting*. As diferentes geometrias de *scaffold* desenvolvidas neste trabalho são apresentadas na Figura 12, que reúne os projetos elaborados no ambiente de modelagem e as respectivas estruturas porosas que foram produzidas ao longo do estudo.

Figura 12 - Projetos geométricos dos *scaffolds* desenvolvidos em Autodesk Fusion e no software de fatiamento.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

Após a impressão, todos os *scaffolds* produzidos com sucesso foram cuidadosamente removidos da plataforma de impressão e encaminhados para as etapas subsequentes de secagem e tratamento térmico, descritas nos itens seguintes.

3.5 TRATAMENTO TÉRMICO DOS SCAFFOLDS CERÂMICOS

Após a etapa de impressão 3D, os *scaffolds* passaram por um processo de secagem de aproximadamente 7 (sete) dias, a fim de promover a remoção gradual da umidade residual. Em seguida, os *scaffolds* cerâmicos foram submetidos a tratamento térmico controlado, com o objetivo de eliminar a matriz polimérica presente na pasta e promover a consolidação estrutural do biovidro. Em estruturas porosas obtidas por *robocasting*, o controle adequado do ciclo térmico é essencial para evitar defeitos como colapso estrutural, trincas e deformações, uma vez que a degradação de componentes orgânicos e a sinterização ocorrem por mecanismos físicos distintos e em diferentes faixas de temperatura (ZOCCA *et al.*, 2015; EQTESADI *et al.*, 2020).

O tratamento térmico foi, portanto, dividido em duas etapas principais: remoção da matriz polimérica (*debinding*) e sinterização dos *scaffolds*. A definição das condições de sinterização foi fundamentada por ensaios de dilatométrica (Expert System Solution Misura ODHT), utilizados para avaliar a variação dimensional do material em função da temperatura e identificar o início dos mecanismos de densificação, como o *necking* entre partículas.

3.5.1 Remoção da matriz polimérica (*debinding*)

A etapa de remoção da matriz polimérica (*debinding*) teve como objetivo promover a eliminação dos gradual dos componentes orgânicos presentes na pasta cerâmica, incluindo o alginato de sódio e os demais aditivos poliméricos utilizados na formulação, de modo a preservar a integridade geométrica dos *scaffolds*, especialmente em estruturas porosas, nas quais a liberação rápida de produtos gasosos pode resultar em trincas, delaminações ou colapso estrutural da arquitetura decorrentes da liberação abrupta de gases (RAHAMAN, 2017).

A definição das condições de tratamento térmico foi orientada por ensaios de dilatométrica, utilizando filamentos de pasta cerâmica previamente secos, conforme descrito no item 3.3. A escolha desse tipo de amostra teve como objetivo representar de forma mais fiel o comportamento térmico do corpo verde empregado na fabricação dos *scaffolds*, considerando simultaneamente a presença da fase cerâmica e da matriz polimérica. A dilatométrica de corpos verdes constitui uma ferramenta adequada para avaliar, em uma única análise, os efeitos da remoção de ligantes orgânicos e o

início dos mecanismos de retração associados à sinterização em materiais cerâmicos processados por extrusão, fornecendo subsídios técnicos para a definição de ciclos térmicos otimizados (EQTESADI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021a; ZHAO *et al.*, 2022). Com base na análise preliminar das curvas dilatométricas, foi selecionada a temperatura para a etapa de sinterização, conforme descrito no item 3.5.2, sendo a interpretação detalhada dos resultados apresentada no Capítulo 4.

A etapa de *debinding* foi conduzida em forno elétrico tipo mufla (JUNG, modelo LF0613), utilizando taxa de aquecimento de 5°C/min até 600°C, com patamar isotérmico de 60 min, de modo a permitir a decomposição progressiva dos componentes orgânicos antes da ativação significativa dos mecanismos de sinterização (KINGERY *et al.*, 1976; RAHAMAN, 2017).

3.5.2 Sinterização dos *scaffolds* cerâmicos

A etapa de sinterização teve como objetivo promover a consolidação estrutural do biovidro impresso, por meio da formação de *necks* entre as partículas cerâmicas e da retração controlada da estrutura, características típicas dos mecanismos de densificação em materiais cerâmicos (KINGERY *et al.*, 1976; RAHAMAN, 2017). A temperatura de processamento foi definida com base em ensaios de dilatométrica, a partir da identificação do ponto de inflexão da curva, correspondente ao início da retração dimensional.

Com base nesses resultados, a sinterização foi realizada em forno elétrico tipo mufla (JUNG, modelo LF0613), utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min até a 1250 °C, com patamar isotérmico de 120 min, condição selecionada para promover adequada estabilização e densificação dos *scaffolds*. O resfriamento ocorreu de forma natural no interior do forno, sem convecção forçada até a temperatura ambiente, minimizando gradientes térmicos e prevenindo danos estruturais à arquitetura porosa (FU *et al.*, 2011b).

Após essa etapa, os *scaffolds* sinterizados foram encaminhados para as etapas subsequentes de caracterização microestrutural, mecânica e funcional, descritas no capítulo seguinte.

3.6 FUNCIONALIZAÇÃO DOS SCAFFOLDS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

A funcionalização dos *scaffolds* cerâmicos com nanopartículas de prata foi realizada com o objetivo de conferir atividade antimicrobiana às estruturas impressas, explorando a liberação de íons Ag^+ , amplamente reconhecidos por sua eficácia na inibição do crescimento e na desativação de microorganismos. A incorporação de prata em baixas concentrações permite agregar essa funcionalidade sem comprometer a arquitetura porosa ou introduzir efeitos citotóxicos significativos, estratégia amplamente empregada em biomateriais cerâmicos (LEMIRE *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2019).

As nanopartículas de prata foram gentilmente fornecidas pelo CERMAT/UFSC - Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos, onde foram sintetizadas na forma de dispersões coloidais por ablação a laser pulsado em meio líquido (PLAL). O processo empregou água ultrapura como solvente e fio de prata com pureza de 99,9% como precursor metálico. Resumidamente, o processo de ablação foi realizado com um laser de fibra Super Mini (Translaser®, Brasil), operado pelo software EzCad 2.0 (lite) (Beijing JCZ Technology), com emissão no comprimento de onda fundamental de 1064 nm. O sistema foi ajustado para 20 W de potência, diâmetro de feixe de 12 μm , duração de pulso de 110 ns e frequência de 60 kHz. O fio de prata foi imerso em 20 mL de água ultrapura, mantendo-se uma coluna líquida de aproximadamente 7 mm acima da superfície do alvo, sob agitação magnética de 300 rpm, a fim de assegurar dispersão homogênea das nanopartículas e minimizar efeitos de cavitação. O processo foi conduzido por 30 min, à temperatura ambiente, em condições controladas para garantir a reprodutibilidade da síntese.

Com o objetivo de avaliar a morfologia, o tamanho médio e o grau de dispersão das nanopartículas de prata utilizadas na funcionalização dos *scaffolds*, realizou-se a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET, JEM-2100, JEOL), técnica amplamente empregada na análise de nanopartículas metálicas devido à sua elevada resolução espacial (RAI; YADAV; GADE, 2009; DURÁN *et al.*, 2016). As amostras foram preparadas por deposição de uma gota da suspensão coloidal sobre *grid* de cobre revestido com filme de carbono, seguida de evaporação do solvente em temperatura ambiente. A análise permitiu avaliar o diâmetro médio das partículas, a distribuição de tamanhos e identificar possíveis aglomerados, parâmetros diretamente relacionados à área superficial específica e à cinética de liberação de íons Ag^+ , fatores

determinantes para o desempenho antimicrobiano do sistema (DURÁN *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2019).

3.6.1 Método de incorporação das nanopartículas

A incorporação das nanopartículas de prata foi realizada após a sinterização dos *scaffolds*, por meio do método de impregnação por imersão, evitando instabilidades térmicas e possíveis alterações físico-químicas da prata em altas temperaturas (ZHENG *et al.*, 2019). Para isso, utilizou-se uma solução contendo nanopartículas de prata na concentração de 500 ppm por ablação laser. A solução foi previamente homogeneizada por agitação em *vortex* e, em seguida, 40 mL foram transferidos para um béquer mantido sob agitação magnética.

Os *scaffolds* foram suspensos individualmente na solução (Figura 13), permitindo exposição uniforme de toda a superfície ao meio contendo nanopartículas. O sistema foi mantido sob agitação até a evaporação completa da solução, promovendo a deposição progressiva das nanopartículas de prata sobre a superfície e nos poros acessíveis dos *scaffolds*. Esse método favorece a fixação superficial das nanopartículas sem obstrução significativa da porosidade, sendo adequado para aplicações em que a atividade antimicrobiana ocorre predominantemente na interface material/meio biológico (ZHENG *et al.*, 2019).

Figura 13 - Esquema do sistema de incorporação das nanopartículas de prata.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

Após a impregnação com nanopartículas de prata, os *scaffolds* foram submetidos a tratamento térmico de calcinação, com o objetivo de remover completamente o solvente residual e promover a ancoragem das partículas à matriz de biovidro (ZHENG *et al.*, 2019). O tratamento foi realizado em forno elétrico tipo

mufla (JUNG, modelo LF0613), com taxa de aquecimento controlada de 1 °C/min até 550 °C, e patamar isotérmico de 60 min.

A seleção da temperatura e do tempo de permanência baseou-se em estudos da literatura, que indicam que essa faixa térmica é suficiente para favorecer a fixação de nanopartículas metálicas em matrizes vítreas, sem provocar alterações estruturais significativas ou comprometimento da arquitetura porosa do *scaffold* (ZHENG *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2016). Após o patamar, o resfriamento foi realizado de forma natural no interior do forno até a temperatura ambiente.

A presença e a distribuição da prata nos *scaffolds* funcionalizados foram posteriormente avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, 51-ADD0007 Tescan Vega 3, Tescan Orsay), acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS), conforme apresentado no Capítulo 4, permitindo correlacionar os parâmetros de incorporação com a efetiva deposição do elemento na estrutura do *scaffold*.

3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SCAFFOLDS

Após as etapas de fabricação, tratamento térmico e funcionalização com nanopartículas de prata, os *scaffolds* cerâmicos foram submetidos a um conjunto integrado de técnicas de caracterização estrutural, mecânica, biológica e antimicrobiana, com o objetivo de correlacionar processamento, arquitetura e desempenho funcional de *scaffolds* cerâmicos produzidos por impressão tridimensional (ZOCCA *et al.*, 2015).

A caracterização estrutural e morfológica permitiu avaliar a fidelidade geométrica, a organização dos filamentos depositados e a interconectividade dos poros, bem como os efeitos da sinterização na consolidação do material, incluindo a formação de *necks* entre partículas e a manutenção da arquitetura porosa após a sinterização, aspectos fundamentais para *scaffolds* cerâmicos bioativos (EQTESADI *et al.*, 2020; FU *et al.*, 2011a). A caracterização mecânica, por sua vez, foi conduzida por ensaios de compressão, possibilitando relacionar a resistência mecânica e arquitetura geométrica (ZHANG *et al.*, 2019). Essa abordagem possibilita avaliar a viabilidade estrutural dos *scaffolds* para manuseio e aplicação, bem como comparar diferentes configurações geométricas adotadas durante o processamento (ZOCCA *et al.*, 2015).

Os procedimentos experimentais e condições de ensaio em cada técnica de caracterização são descritos detalhadamente nos itens a seguir.

3.7.1 Caracterização estrutural e morfológica

A caracterização estrutural dos *scaffolds* após a etapa de sinterização foi realizada por difração de raios X (DRX), com o objetivo de avaliar possíveis transformações estruturais induzidas pelo tratamento térmico a 1250 °C. Biovidros do sistema $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ podem apresentar cristalização parcial quando submetidos a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea e próximas à faixa de densificação, o que pode modificar suas propriedades mecânicas e biológicas (JONES, 2013; ZHAO *et al.*, 2022).

As análises foram conduzidas em difratômetro Miniflex 600 (Rigaku), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando sob tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. As varreduras foram realizadas no intervalo angular de 10° a 80° (2θ), com passo de 0,02° e velocidade de 2°/min.

Os difratogramas obtidos foram comparados com fichas do banco de dados JCPDS/ICDD para identificação de possíveis fases cristalinas formadas durante a sinterização. Essa análise permitiu correlacionar o comportamento térmico previamente identificado por dilatométrica com eventuais mudanças estruturais na matriz vítrea consolidada, contribuindo para a interpretação das propriedades mecânicas e estruturais dos *scaffolds* (KINGERY *et al.*, 1976; RAHAMAN, 2017).

A caracterização estrutural e morfológica dos *scaffolds* cerâmicos também foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, 51-ADD0007 Tescan Vega 3, Tescan Orsay), com o objetivo de analisar a morfologia dos filamentos depositados, a continuidade entre camadas sucessivas e a integridade da arquitetura porosa após *debinding* e sinterização (EQTESADI *et al.*, 2020).

As imagens obtidas permitiram verificar a fidelidade geométrica ao projeto, identificar possíveis defeitos (trincas, descontinuidades ou colapsos locais) e analisar a formação de *necks* entre partículas cerâmicas, fenômeno associado aos mecanismos de transporte de massa ativados durante o aquecimento (ZOCCA *et al.*, 2015; KINGERY *et al.*, 1976; RAHAMAN, 2017).

Para a realização das análises em MEV, os *scaffolds* foram preparados de modo a expor regiões representativas da estrutura impressa, possibilitando a

observação tanto da superfície externa quanto da organização interna dos poros. (ZOCCA *et al.*, 2015). Em estruturas produzidas por *robocasting*, a porosidade total e os graus de interconectividade são predominantemente determinados pelo padrão de preenchimento, pelo espaçamento entre filamentos e pelo número de camadas estabelecidos durante a impressão.

A porosidade e a interconectividade foram avaliados de forma qualitativa e semiquantitativa a partir das micrografias, correlacionando-se a arquitetura projetada com a estrutura final obtida. Essa análise é particularmente relevante para aplicações biomédicas, uma vez que tais características influenciam diretamente o transporte de fluidos, a difusão de nutrientes e a interação do *scaffold* com o meio biológico (EQTESADI *et al.*, 2020; FU *et al.*, 2011a; RAHAMAN, 2017).

A porosidade total dos *scaffolds* foi determinada por meio de um método geométrico–gravimétrico, baseado na razão entre a densidade aparente (ρ_a) das amostras e a densidade real (ρ_t) do material sólido obtido por picnometria, de acordo com a equação (Eq. 5):

$$P = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_t}\right) \times 100 \quad (5)$$

A densidade ρ_a foi determinada pela razão entre a massa e o volume das amostras. As dimensões geométricas utilizadas para o cálculo do volume foram medidas com paquímetro digital de alta precisão (Mitutoyo, modelo CD-6" CSX-B, precisão $\pm 0,01$ mm), enquanto as massas foram obtidas em balança analítica (Shimadzu AX200, precisão $\pm 0,0001$ g). A densidade ρ_t foi determinada por picnometria a gás hélio (Ultracyc 1200e, Quantachrome Instruments).

Esse procedimento fornece uma estimativa global da densidade do *scaffold* poroso, considerando tanto a macroporosidade associada à arquitetura impressa quanto vazios internos distribuídos na estrutura (FU *et al.*, 2011b; EQTESADI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019).

A retração linear dos *scaffolds* foi determinada a partir da variação dimensional entre as medidas realizadas antes e após o tratamento térmico completo (secagem,

debinding e sinterização), conforme a equação (Eq. 6), na qual L_i corresponde à dimensão inicial da amostra seca a 25 °C e L_f à dimensão final após a sinterização a 1250 °C.

$$\Delta L = \left(\frac{L_i - L_f}{L_i} \right) \times 100 \quad (6)$$

Os valores de retração linear e porosidade foram determinados a partir da média aritmética das medições realizadas em duas amostras para cada condição experimental. A retração foi calculada separadamente nas direções radial (diâmetro) e axial (altura), permitindo avaliar a uniformidade da contração dimensional após a consolidação térmica (ZHOU *et al*, 2011).

Dessa forma, a caracterização estrutural e morfológica forneceu subsídios essenciais para estabelecer a correlação entre os parâmetros de impressão, as condições de tratamento térmico e a arquitetura final dos *scaffolds*, constituindo base técnica para a análise e interpretação dos resultados mecânicos.

3.7.2 Caracterização mecânica dos *scaffolds*

A caracterização mecânica dos *scaffolds* cerâmicos foi realizada por meio de ensaios de compressão uniaxial, com o objetivo de avaliar a influência da funcionalização com nanopartículas de prata no comportamento mecânico das estruturas impressas. A resistência à compressão é um parâmetro crítico em *scaffolds* cerâmicos obtidos por impressão tridimensional, pois depende diretamente da arquitetura, da porosidade e da conectividade estrutural, sendo amplamente utilizada para análise do desempenho mecânico de biomateriais (ZHANG *et al.*, 2019).

Os ensaios foram conduzidos com base na norma ASTM C133-97 (2021), adaptada para corpos de prova porosos impressos, em máquina universal de ensaios mecânicos (Mbio1, Biopdi), utilizando célula de carga de 5kN. A carga foi aplicada perpendicularmente à base dos *scaffolds*, com velocidade de deslocamento de 1 mm/min, à temperatura ambiente. As amostras foram previamente lixadas para regularização superficial e posicionadas entre as placas de compressão de modo a garantir alinhamento adequado e contato uniforme, minimizando efeitos de flexão e carregamentos excêntricos, procedimento essencial para a obtenção de resultados

reprodutíveis em estruturas cerâmicas porosas (EQTESADI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019).

Foram avaliados *scaffolds* produzidos com formulação contendo 1,5% em massa de AGS, divididos em dois grupos experimentais: (i) *scaffolds* não funcionalizados (grupo controle) e (ii) *scaffolds* funcionalizados com nanopartículas de prata. Para cada condição, foram analisadas três amostras, permitindo a comparação direta das propriedades mecânicas entre os grupos. Essa formulação foi selecionada por apresentar maior integridade estrutural após sinterização, minimizando a influência de defeitos macroscópicos.

A resistência à compressão foi determinada a partir do valor de tensão máxima suportada antes da falha estrutural, calculada com base na carga aplicada e na área transversal inicial da amostra após a sinterização.

Esse delineamento experimental permitiu avaliar, de forma controlada, o efeito da incorporação das nanopartículas de prata sobre o desempenho mecânico dos *scaffolds*, cujos resultados são discutidos no Capítulo 4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE BIOVIDRO 58S MESOPOROSO

4.1.1 Determinação da densidade real do biovidro 58S

A densidade real do pó de biovidro 58S foi determinada por picnometria a gás, resultando em valor médio de 2,5506 g/cm³. Esse valor está em concordância com faixa reportada na literatura para biovidros do sistema SiO₂-CaO-P₂O₅ sintetizados pela rota sol-gel. Esse resultado indica coerência entre a composição química e a estrutura amorfa apresentados na sequência. (JONES, 2013).

O valor de densidade determinado foi utilizado como referência para o cálculo da fração volumétrica de sólidos das pastas cerâmicas e para a estimativa da porosidade total dos *scaffolds* sinterizados, assegurando coerência e confiabilidade nas análises estruturais subsequentes.

Tabela 2 - Valor médio da densidade real do biovidro 58S.

CORRIDA	VOLUME (c ³)	DENSIDADE (g/cm ³)
1	1,3318	2,5698
2	1,3355	2,5636
3	1,3406	2,5529
4	1,3424	2,5495
5	1,3424	2,5494

Fonte: Elaboração da autora (2026).

4.1.2 Avaliação granulométrica e ajuste da estratégia de moagem

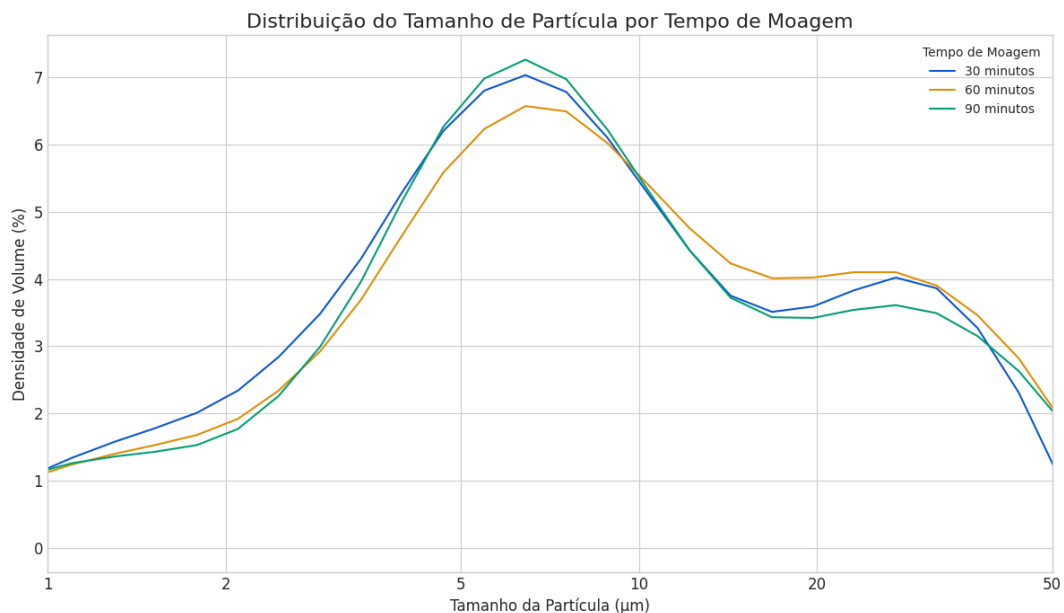
Inicialmente, o pó de biovidro 58S foi submetido à moagem a seco como procedimento padrão de cominuição. A análise granulométrica realizada nessa etapa indicou a presença de partículas com D₅₀ na faixa de 4 µm, com distribuição relativamente ampla. No entanto, durante as primeiras tentativas de impressão tridimensional, foram observadas instabilidades no fluxo da pasta e obstruções recorrentes no bico extrusor, indicando possível inadequação da distribuição granulométrica ao processo de extrusão.

Com o intuito de avaliar a influência da granulometria das partículas no desempenho reológico e na processabilidade, adotou-se a moagem a úmido utilizando

álcool etílico, com adição de HNT como plastificante. A partir dessa modificação, foram realizados ensaios sistemáticos variando o tempo de moagem (30, 60 e 90 min).

Os resultados de difração a laser indicaram valores de d_{50} de 7,88 μm , 8,95 μm e 8,28 μm para 30, 60 e 90 min, respectivamente. As distribuições apresentaram perfil bimodal e não evidenciaram redução significativa do tamanho médio de partícula com o aumento do tempo de moagem, conforme apresentado no Figura 14, sugerindo que a alteração na estratégia de moagem atuou predominantemente na dispersão e redistribuição das partículas, sem promover redução significativa do tamanho médio.

Figura 14 - Distribuição do tamanho de partícula em tempos de moagem a úmido de 30, 60 e 90 min.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

Assim, diante da ausência de ganho significativo na redução do tamanho médio e visando otimização do processamento, o tempo de 30 minutos foi adotado como padrão para as etapas subsequentes. A partir disso, a investigação foi direcionada para outros parâmetros críticos, especialmente aqueles relacionados à formulação, ao comportamento reológico e ao desempenho das pastas cerâmicas durante impressão.

4.1.3 Análise estrutural por difração de raios X (DRX)

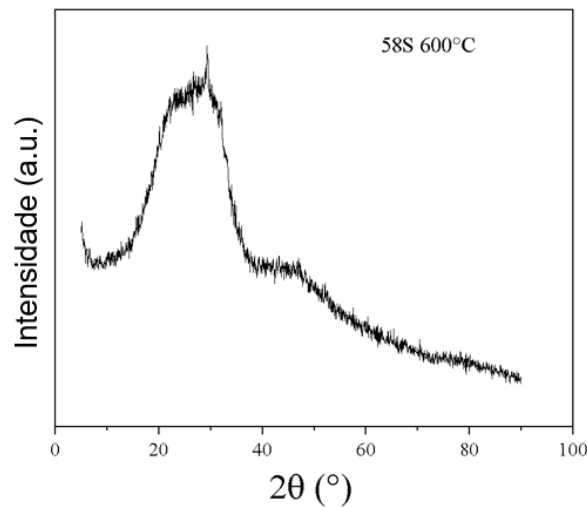
A Figura 15 apresenta o difratograma de raios X (DRX) do pó de biovidro 58S após a etapa de calcinação a 600 °C. O padrão obtido é caracterizado pela presença de um halo amorfo difuso, com máximos de intensidade centrados aproximadamente em $2\theta \approx 21,9^\circ$ e 36° , típicos de vidros à base de sílica (SEPÚLVEDA; JONES; HENCH, 2001).

Não foram identificados picos definidos ou reflexões atribuídas a fases cristalinas secundárias, indicando que o tratamento térmico empregado não induziu cristalização detectável. Esse resultado confirma a preservação do caráter amorfo da rede vítrea após a remoção do agente estruturante orgânico e a consolidação estrutural do biovidro (SEPÚLVEDA; JONES; HENCH, 2001).

A manutenção da estrutura amorfa está de acordo com a temperatura de calcinação adotada e está alinhada com o comportamento esperado para biovidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ obtidos pela rota sol-gel. A ausência de fases cristalinas é particularmente relevante, pois evita alterações indesejadas nas propriedades físico-químicas do material e assegura a continuidade das etapas subsequentes de processamento (SEPÚLVEDA; JONES; HENCH, 2001).

Dessa forma, os resultados de DRX confirmam que o pó obtido após a calcinação apresenta estrutura vítrea compatível com o biovidro 58S proposto neste trabalho.

Figura 15 - Difratoograma de raios X do pó de biovidro 58S após calcinação a 600 °C.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

4.1.4 Composição química por fluorescência de raios X (FRX)

A composição química do pó de biovidro 58S após a calcinação foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), conforme apresentado na Tabela 2, com o objetivo de verificar a conformidade entre a composição obtida experimentalmente e a formulação nominal do sistema $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$.

A análise evidenciou a presença predominante dos elementos silício (Si), cálcio (Ca) e fósforo (P), confirmando a formação do sistema vítreo esperado. As proporções relativas observadas mostraram-se compatíveis com a composição típica do biovidro 58S, indicando que a rota sol-gel empregada foi eficaz na incorporação homogênea dos precursores e na obtenção da estequiometria desejada.

Não foram identificados elementos estranhos ao sistema em concentrações significativas, o que sugere ausência de contaminação durante as etapas de síntese e tratamento térmico.

Dessa forma, os resultados de FRX corroboram, portanto, a adequação da composição química do biovidro sintetizado, conferindo confiabilidade para sua utilização nas etapas subsequentes de cominuição, formulação das pastas cerâmicas e impressão tridimensional.

Tabela 3 – Composição química do pó de biovidro 58S após calcinação e da nanoargila HNT.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	*L.O.I.
58S	57,40	<0,01	<0,03	<0,01	35,63	0,05
Haloisita	33,11	28,87	17,92	2,36	2,27	15,17

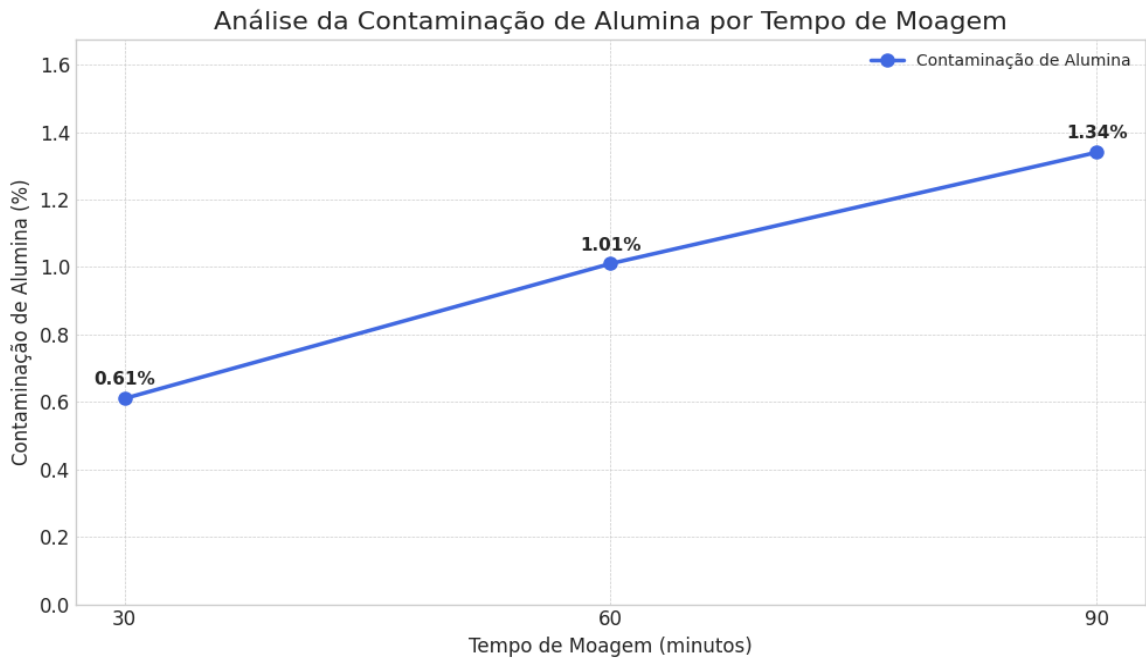
Fonte: Elaboração da autora (2026).

De modo semelhante à análise realizada no biovidro 58S após a calcinação, a análise FRX realizada após as etapas de moagem confirmou a presença predominante dos elementos característicos do sistema SiO₂-CaO-P₂O₅, em conformidade com a composição nominal do 58S obtido pela rota sol-gel (item 4.1.4). Entretanto, foi detectada a presença de alumina (Al₂O₃) nas amostras moídas, cuja concentração apresentou aumento progressivo com o tempo de moagem a úmido, em taxa aproximada de 0,35% a cada 30 min (Figura 16). Esse comportamento está associado ao desgaste do jarro de moagem e das esferas de alumina utilizadas como meio de cominuição, evidenciando contaminação gradual decorrente do próprio processamento.

A conversão dos valores obtidos por FRX para fração molar indicou teores de Al₂O₃ variando entre 0,37 e 1,24 mol%, com média aproximada de 0,81 mol%. Observa-se uma tendência de aumento progressivo da incorporação de alumínio ao longo do tempo de processamento, sugerindo contaminação cumulativa associada ao contato com o meio de moagem. Embora o Al³⁺ atue como intermediário de rede, podendo reduzir a taxa de dissolução do material quando presente em concentrações elevadas, a literatura reporta que teores superiores a aproximadamente 3 mol% de Al₂O₃ são necessários para comprometer de forma significativa a formação da camada superficial de apatita e, conseqüentemente, a bioatividade (HENCH, 1991; JONES, 2013).

Considerando que os valores obtidos neste estudo permanecem substancialmente abaixo desse limiar crítico, conclui-se que a incorporação observada de alumínio não é suficiente para alterar de maneira relevante o desempenho bioativo esperado do material.

Figura 16 - Teor de alumina (em massa) em função do tempo de moagem a úmido.

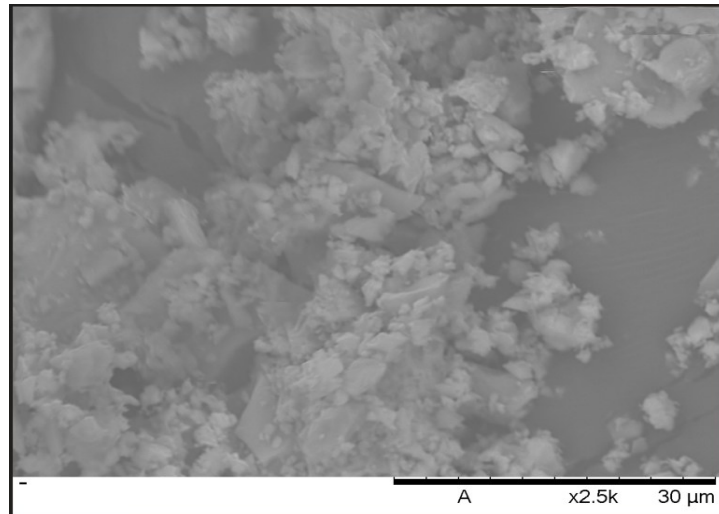


Fonte: Elaboração da autora (2026).

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de biovidro 58S Mesoporoso

A Figura 17 apresenta a micrografia MEV do pó de biovidro 58S após as etapas de síntese, calcinação e cominuição. Observam-se partículas com morfologia predominantemente irregular, contornos angulosos e superfícies rugosas, típicas de materiais vítreos obtidos por sol-gel e posteriormente submetidos à moagem. Observa-se também a presença de pequenos aglomerados, possivelmente formados durante as etapas de secagem e calcinação, em função de interações interpartículas e de possíveis eventos de início de sinterização (SEPÚLVEDA; JONES; HENCH, 2001).

Figura 17 - Micrografia MEV do pó de biovidro 58S (Magnificação: 2,5k x).



Fonte: Elaboração da autora (2026).

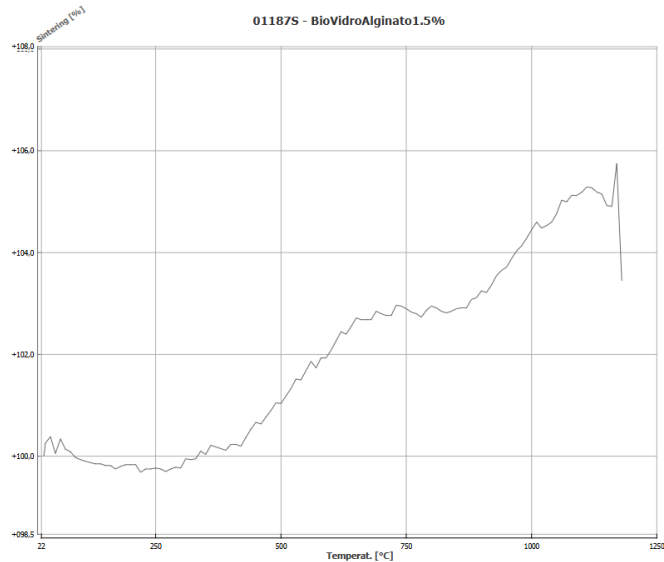
4.3 COMPORTAMENTO TÉRMICO PARA SINTERIZAÇÃO DOS SCAFFOLDS

A Figura 18 apresenta a curva de retração linear obtida por dilatometria óptica de um filamento de pasta cerâmica seco contendo biovidro 58S e 1,5% de alginato de sódio. Observa-se que a retração associada à densificação do material ocorre predominantemente em temperaturas superiores a ~ 1180 °C, indicando que o processo de sinterização efetiva do biovidro inicia-se a partir dessa faixa térmica. Em temperaturas inferiores, a variação dimensional observada está associada principalmente à eliminação de componentes orgânicos e ao rearranjo estrutural inicial da matriz, sem densificação significativa (RAHAMAN, 2017). A partir de 1180 °C, observa-se um aumento mais pronunciado da retração, caracterizando o início do processo de consolidação da estrutura vítrea.

Com base nesses resultados, foi definido um ciclo térmico composto por duas etapas principais: (i) eliminação de orgânicos e calcinação a 600 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar isotérmico de 60 min, e (ii) sinterização a 1250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar isotérmico de 120 min. A temperatura final foi definida acima do início da densificação identificado na análise dilatométrica, garantindo avanço adequado do processo de sinterização e redução da porosidade residual, em concordância com comportamento relatado para biovidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ (ZHAO *et al.*, 2022). Dessa forma, a dilatometria forneceu

embasamento experimental consistente para a definição do ciclo térmico aplicado aos *scaffolds*, assegurando condições apropriadas para sua consolidação estrutural.

Figura 18 - Curva de retração linear em função da temperatura obtida por dilatometria óptica.

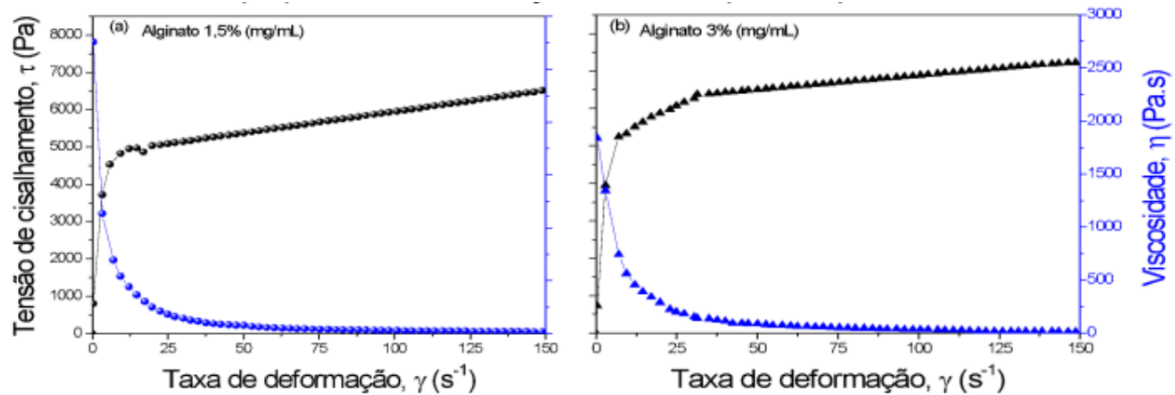


Fonte: Elaboração da autora (2026).

4.4 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA PASTA CERÂMICA

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das pastas contendo 1,5% e 3% de alginato de sódio evidenciaram comportamento não newtoniano do tipo pseudoplástico, caracterizado pela redução progressiva da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura 19). Esse comportamento é típico de suspensões cerâmicas concentradas e sistemas híbridos cerâmica/polímero, nos quais o cisalhamento promove alinhamento das cadeias poliméricas e reorganização das partículas, reduzindo a resistência ao escoamento (LEWIS, 2006; ZOCCA et al., 2015).

Figura 19 - Curvas de fluxo de pastas cerâmicas: viscosidade (curva azul) e tensão de cisalhamento (curva preta) em função da taxa de deformação. (a) 1,5% de alginato e (b) 3% de alginato.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

A formulação contendo 3% de alginato apresentou valores de viscosidade superiores ao longo de toda a faixa de cisalhamento analisada, quando comparada à formulação com 1,5%, indicando maior grau de estruturação do sistema e maior coesão da rede polimérica (BARNES, 1997).

As curvas experimentais foram ajustadas pelo modelo de Herschel–Bulkley (Eq 4.) apresentando excelente coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$). Ambas as formulações exibiram índice de comportamento de fluxo inferior à unidade ($n < 1$), confirmando o caráter pseudoplástico. Observou-se aumento do índice de consistência (k) para a formulação com maior teor de alginato, além de leve incremento na tensão de escoamento (τ_0), indicando maior resistência estrutural ao escoamento inicial.

Tabela 4 - Parâmetros reológicos obtidos a partir do ajuste pelo modelo de Herschel–Bulkley.

Formulação	τ_0 (Pa)	k (Pa·s ⁿ)	n	R^2
1,5% Alginato	18,6	9,42	0,64	0,997
3,0% Alginato	19,8	15,73	0,51	0,998

Fonte: Elaboração da autora (2026).

A similaridade nos valores de tensão de escoamento indica que a variação da concentração de alginato na faixa estudada não alterou significativamente a tensão mínima necessária para o início do escoamento, embora tenha influenciado de forma mais pronunciada a viscosidade ao longo do regime de deformação.

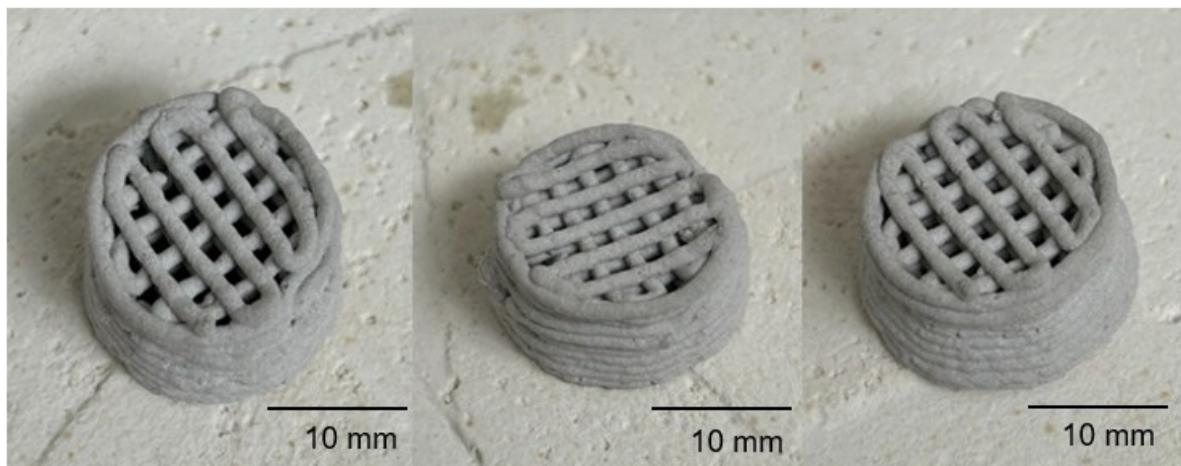
4.5 IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL E FIDELIDADE GEOMÉTRICA DOS SCAFFOLDS

Os *scaffolds* foram fabricados por *robocasting*, utilizando os parâmetros descritos no Capítulo 3. Ambas as composições avaliadas permitiram a deposição contínua do filamento, possibilitando a construção das geometrias projetadas.

A inspeção visual das peças a verde (Figura 20) indicou boa definição dos filamentos e manutenção do espaçamento entre camadas, sem ocorrência de colapso estrutural significativo imediatamente após a deposição. As geometrias projetadas no software *Fusion* e no software de impressão foram reproduzidas de forma compatível com o projeto.

Não foram observadas diferenças significativas na estabilidade geométrica entre as formulações contendo 1,5% e 3,0% de alginato sob as condições de impressão adotadas.

Figura 20 – Fotografia dos *scaffolds* de 1,5% (esquerda e direita) e de 3% (central) logo após impressão.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

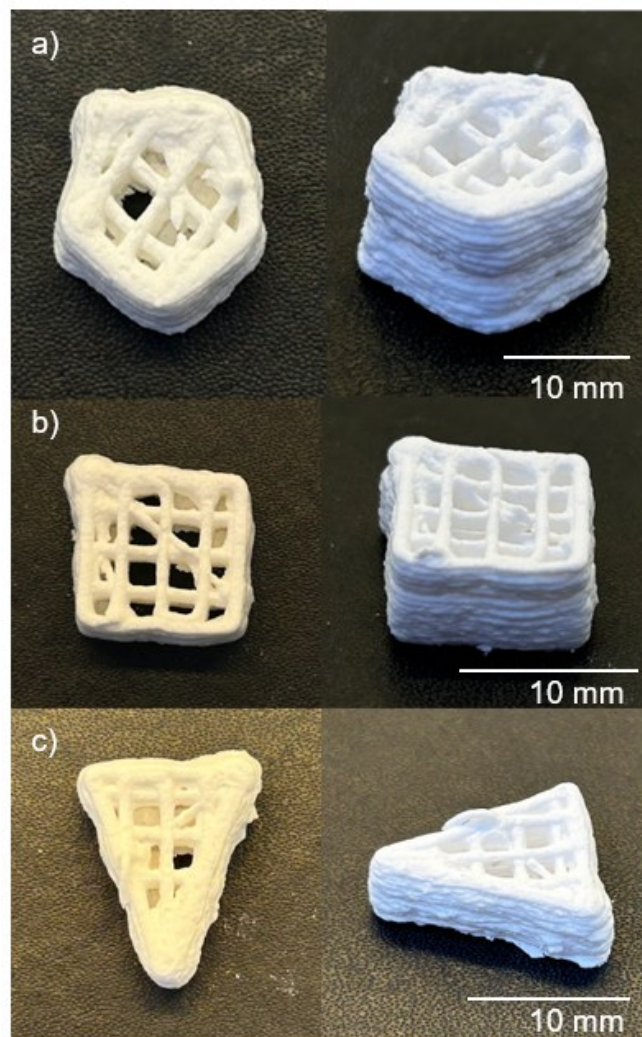
4.5.1 Geometrias alternativas de *scaffolds*

Além dos *scaffolds* cilíndricos utilizados para análises dimensionais e mecânicas, foram produzidas estruturas com geometrias alternativas, visando avaliar a reprodutibilidade do processo de impressão e consolidação em diferentes configurações arquitetônicas.

As estruturas impressas apresentaram filamentos bem definidos e mantiveram o padrão de preenchimento originalmente projetado. Após o tratamento térmico, as geometrias alternativas mantiveram sua integridade estrutural, sem ocorrência de colapso global ou trincas visíveis, demonstrando que o ciclo térmico adotado foi adequado para diferentes configurações geométricas (Figura 21).

A manutenção das características estruturais nessas geometrias reforça a estabilidade do processo de impressão e sinterização, indicando que o método pode ser aplicado com flexibilidade na fabricação de *scaffolds* para aplicações biomédicas além da configuração cilíndrica utilizada para caracterização.

Figura 21 – Fotografia dos *scaffolds* com geometrias alternativas (pentagonais, retangulares e triangulares) após sinterização.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

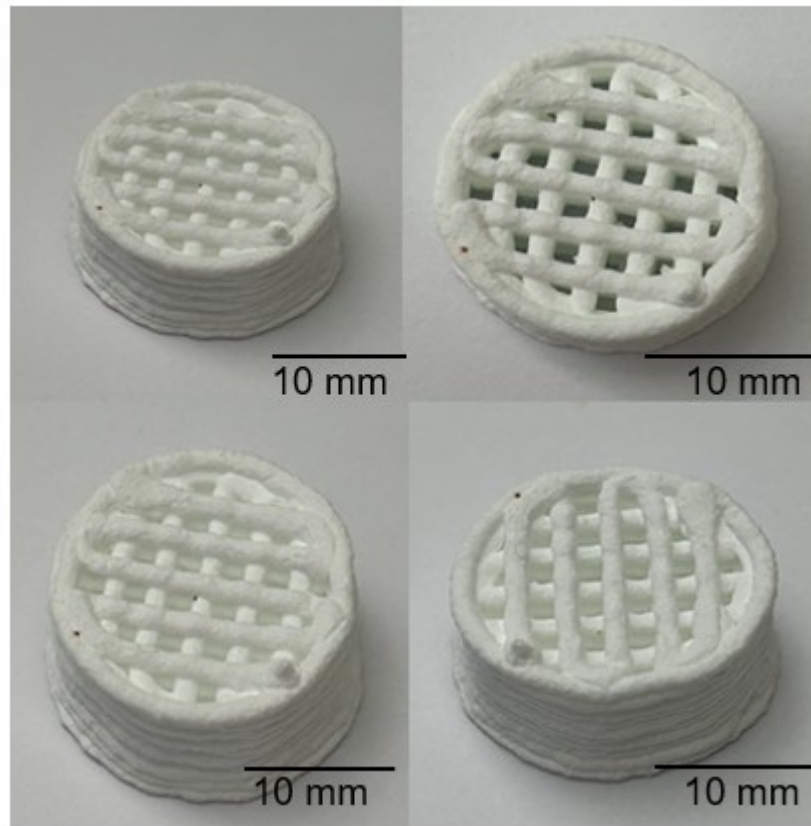
4.6 TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS SCAFFOLDS: SECAGEM, REMOÇÃO DE LIGANTES ORGÂNICOS E SINTERIZAÇÃO

Após a etapa de impressão, os *scaffolds* foram submetidos à secagem controlada para remoção do solvente e estabilização dimensional das estruturas verdes. Durante essa etapa, observou-se leve arredondamento das arestas e cantos das geometrias impressas, resultando em superfícies mais suavizadas, efeito associado à contração da matriz polimérica durante a evaporação do solvente. Apesar da modificação, não foram observados colapsos estruturais ou deformações críticas que comprometessem a integridade global do *scaffold*.

Na sequência, foi realizada a etapa de eliminação da matriz orgânica (*debinding*), mantendo uma taxa de aquecimento controlada até 600 °C. Esse procedimento permitiu a remoção gradual do alginato e demais aditivos orgânicos, evitando a formação de trincas ou defeitos estruturais decorrentes da liberação abrupta de gases, garantindo a preservação da arquitetura porosa das estruturas (LI, Y. *et al.*, 2021).

A etapa final consistiu na sinterização a 1250 °C por 2 h, temperatura acima do início da densificação do biovidro observada na análise dilatométrica. Após a sinterização, os *scaffolds* apresentaram estrutura coesa e integridade geométrica preservada, sem evidência de falhas macroscópicas, consolidando o biovidro 58S (Figura 22) e estabelecendo condições adequadas para as análises subsequentes de retração linear, porosidade e resistência mecânica. Além disso, as diferentes concentrações de alginato de sódio (1,5% e 3%) não afetaram significativamente o desempenho estrutural durante o ciclo térmico.

Figura 22 – Fotografia dos *scaffolds* de 1,5% (esquerda) e 3% (direita) de concentração de alginato de sódio após sinterização.

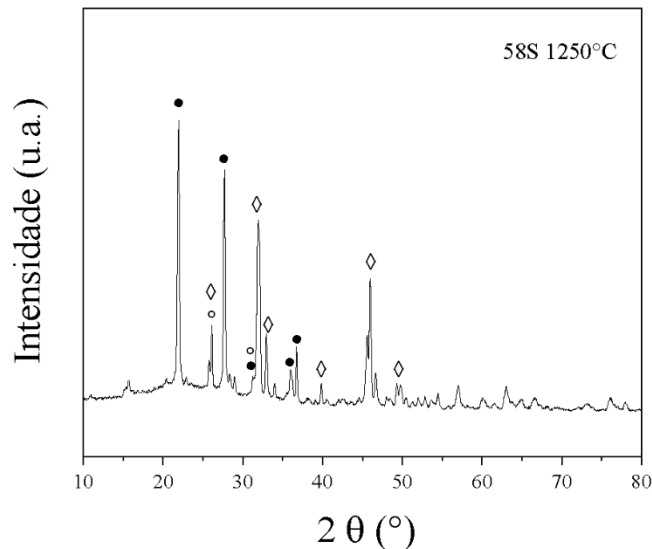


Fonte: Elaboração da autora (2026).

4.7 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS SCAFFOLDS APÓS SINTERIZAÇÃO

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X dos *scaffolds* de biovidro 58S após a etapa de sinterização a 1250 °C. Diferentemente do pó previamente calcinado a 600 °C (item 4.1.3), que apresentou padrão predominantemente amorfo caracterizado por halo difuso, o material sinterizado exibe picos de difração bem definidos, evidenciando a ocorrência de cristalização parcial da matriz vítrea.

Figura 23 - Difratoograma de raios X do *scaffold* de biovidro 58S após sinterização a 1250 °C, evidenciando a formação das fases cristalinas cristobalita (●), fosfato de cálcio atribuída à *whitlockite* (○) e hidroxiapatita (◇).



Fonte: Elaboração da autora (2026).

As fases identificadas foram atribuídas à cristobalita (SiO_2 , JCPDS #01-077-1317), fosfato de cálcio do tipo *whitlockite* ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, JCPDS #00-009-0169) e hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, JCPDS #01-086-1199). A formação dessas fases é compatível com o comportamento térmico esperado para biovidros do sistema SiO_2 - CaO - P_2O_5 submetidos a temperaturas superiores à faixa de início de cristalização (JONES, 2013; ZHAO *et al.*, 2022).

A cristalização parcial indica que o material passa a apresentar caráter vitrocerâmico após a sinterização, mantendo frações vítreas residuais. Essa modificação estrutural pode contribuir para o aumento da rigidez e resistência mecânica observadas, embora possa alterar a cinética de dissolução iônica quando comparado ao vidro totalmente amorfo (JONES, 2013; HOPPE *et al.*, 2011). A presença de fases fosfatadas, como hidroxiapatita e *whitlockite*, é particularmente relevante para aplicações em engenharia tecidual óssea, uma vez que tais fases apresentam reconhecida bioatividade e compatibilidade com o tecido ósseo (HENCH, 1991; ZHAO *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2021).

4.8 ANÁLISE DA POROSIDADE E RETRAÇÃO LINEAR DOS SCAFFOLDS

A porosidade total dos *scaffolds* foi estimada a partir da razão entre a densidade aparente e da densidade real do biovidro ($2,5506 \text{ g/cm}^3$), de acordo com a equação (Eq. 5). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Dados para o cálculo de porosidade.

Parâmetro	Alginato 3%	Alginato 1,5%
Volume (cm^3)	1,47	1,24
Densidade aparente (g/cm^3)	1,05	0,99
Densidade real (g/cm^3)	2,55	2,55
Porosidade (%)	58,84	61,18

Fonte: Elaboração da autora (2026).

A formulação contendo 3% de alginato apresentou porosidade de 58,84%, enquanto a formulação com 1,5% apresentou porosidade ligeiramente superior, de 61,18%.

A diferença observada indica que a redução da concentração de alginato resultou em aumento moderado da fração volumétrica de vazios na estrutura final. Esse efeito pode estar associado à menor quantidade de matriz polimérica disponível para promover reorganização e empacotamento das partículas durante as etapas de secagem e sinterização.

Os valores de porosidade obtidos situam-se na faixa típica de *scaffolds* cerâmicos porosos destinados a aplicações biomédicas, em que elevada porosidade é desejável para favorecer a interconectividade estrutural e garantir a infiltração de fluidos e a colonização celular (ZOCCA *et al.*, 2015).

Os valores de retração linear dos *scaffolds* após secagem, *debinding* e sinterização estão apresentados na Tabela 6. A retração foi calculada a partir da variação dimensional entre as medidas antes e após sinterização nas direções radial (diâmetro) e axial (altura), de acordo com equação (Eq. 6).

Tabela 6 - Retração linear (%) dos *scaffolds* após tratamento térmico.

Parâmetro	Alginato 1,5%	Alginato 3%
Diâmetro inicial \varnothing (mm)	16,0	19,0
Altura inicial (mm)	8,0	7,0
Diâmetro final \varnothing (mm)	14,5	17,0
Altura final (mm)	7,5	6,5

Fonte: Elaboração da autora (2026).

Para a formulação contendo 3% de alginato, a retração radial foi de 10,53%, enquanto a retração axial foi de 7,14%. Na formulação com 1,5% de alginato, os valores obtidos foram ligeiramente menores, 9,38% (radial) e 6,25% (axial).

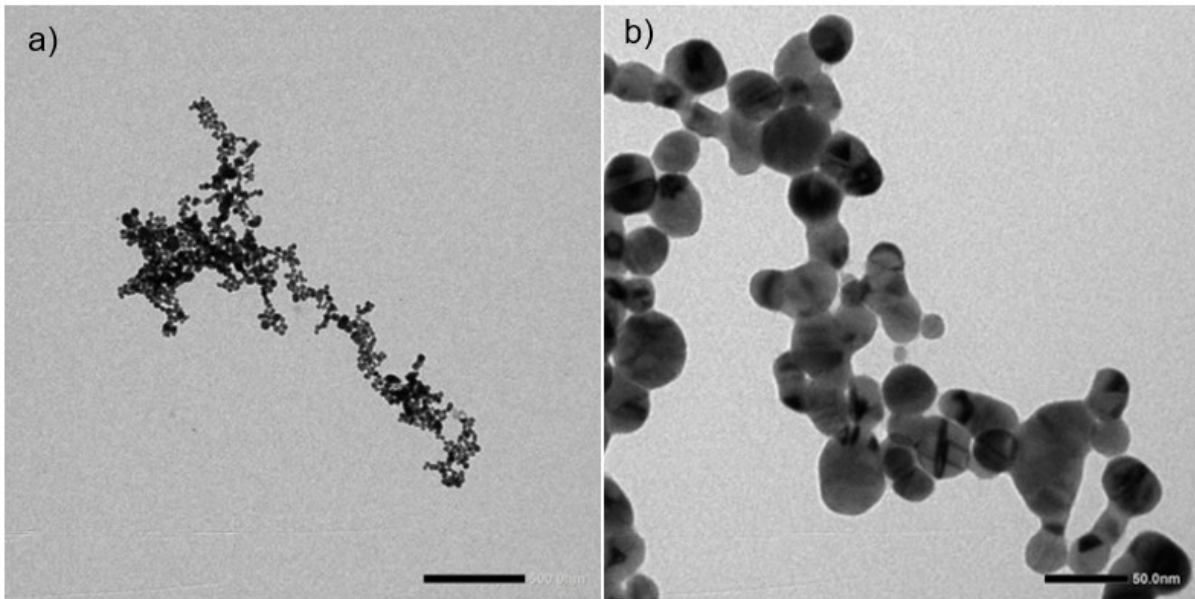
Esses resultados indicam um comportamento de retração relativamente uniforme para ambas as direções, sem evidências de anisotropia dimensional significativa. A pequena diferença observada entre as duas concentrações de alginato sugere que, nas condições avaliadas, a variação da concentração do teor de ligante polimérico não teve impacto relevante sobre a contração dimensional global durante a sinterização.

4.9 ANÁLISE DA IMPREGNAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

A Figura 24 mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de prata empregadas na funcionalização dos *scaffolds*. As partículas apresentam morfologia predominantemente esférica a quase esférica, característica típica de nanopartículas metálicas sintetizadas por métodos ablação laser (RAI; YADAV; GADE, 2009). O diâmetro médio estimado é de aproximadamente 25 nm, com distribuição relativamente homogênea e ocorrência pontual de aglomerados.

A formação de aglomerados é comum em sistemas nanoparticulados, devido à elevada energia superficial das partículas metálicas, que favorece interações atrativas entre superfícies próximas (DURÁN *et al.*, 2016). Contudo, não foram observadas aglomerações macroscópicas significativas capazes de comprometer a estabilidade da suspensão utilizada na impregnação dos *scaffolds*.

Figura 24 - Micrografias MET (a e b) das nanopartículas de prata, evidenciando seu caráter morfológico. Magnificação 120 k V.

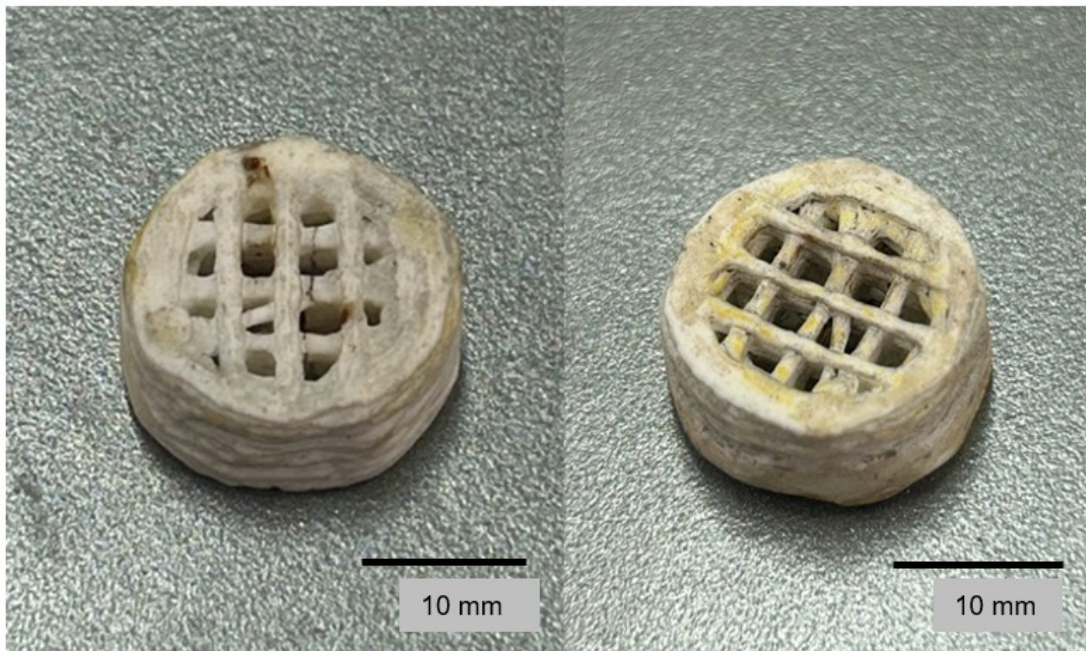


Fonte: Elaboração da autora (2026).

O tamanho nanométrico das partículas garante elevada área superficial específica, favorecendo a liberação eficiente de íons Ag^+ e potencializando a atividade antimicrobiana do sistema (RAI; YADAV; GADE, 2009; ZHAO *et al.*, 2019). Assim, os resultados de MET são consistentes com as observações obtidas por MEV/EDS apresentadas a seguir, permitindo correlacionar a morfologia original das nanopartículas à sua distribuição após a incorporação na matriz vítrea.

A Figura 25 mostra fotografias dos *scaffolds* após impregnação com Ag, secagem e a calcinação, evidenciando uma discreta mudança na coloração, os tons brancos exibindo algumas manchas amareladas e alguns pontos escuros.

Figura 25 – Fotografia dos *scaffolds* impregnados após calcinação com manchas amareladas na superfície.

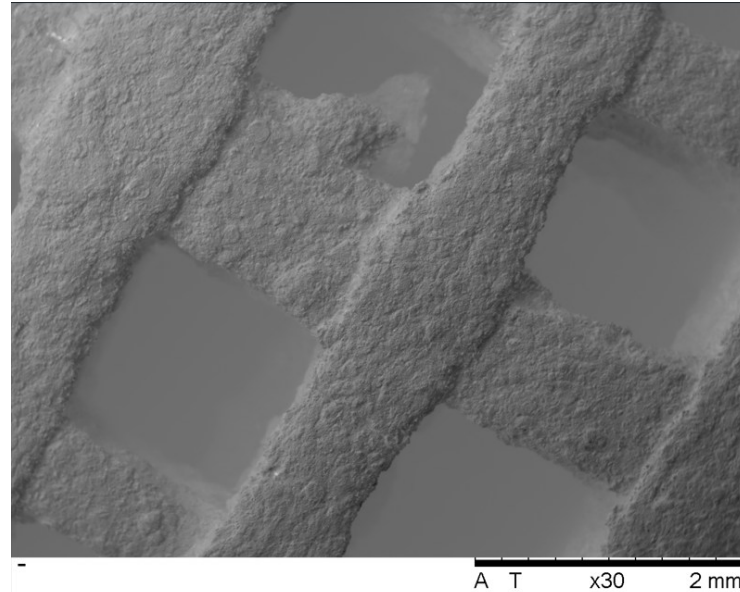


Fonte: Elaboração da autora (2026).

4.9.1 Resultados das análises MEV/EDS dos *scaffolds*

A Figura 26 apresenta a micrografia MEV dos *scaffolds*, evidenciando filamentos bem definidos, com geometria preservada e uniformidade dimensional ao longo de toda a estrutura. Observa-se que os filamentos depositados mantêm continuidade, sem colapsos estruturais, indicando estabilidade adequada da pasta durante a extrusão e eficiência nas etapas de secagem e tratamento térmico. A porosidade macroscópica projetada está claramente definida, com canais interconectados e distribuição homogênea de poros (cavidades), característica fundamental para aplicações em engenharia de tecidos. Em escala microscópica, a superfície dos filamentos apresenta textura compatível com o material processado, sem sinais de trincas ou defeitos críticos.

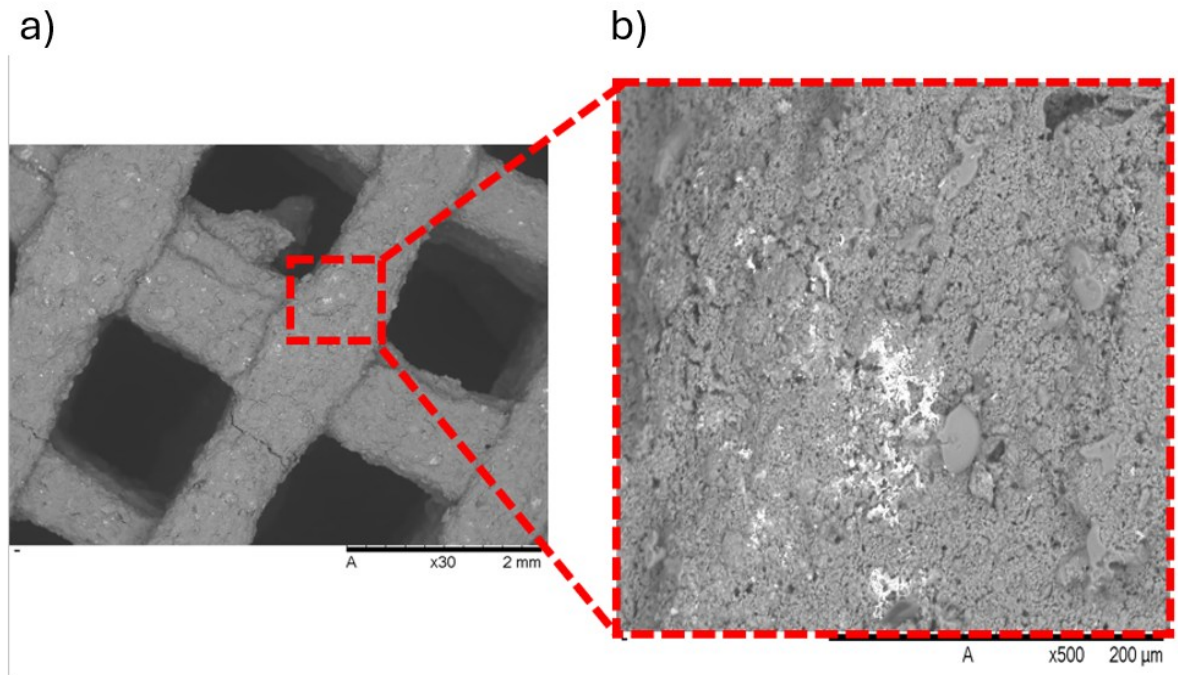
Figura 26 - Micrografia MEV dos *scaffolds* sinterizados apresentando textura rugosa, poros macroscópicos aparentes e continuidade dos filamentos. Magnificação: 30X.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

A Figura 27 mostra a micrografia MEV dos *scaffolds* após funcionalização com nanopartículas de prata, evidenciando a presença de aglomerados de partículas (região clara) distribuídos sobre a superfície da matriz cerâmica, compatíveis com a deposição de nanopartículas de prata. Para esta análise, foi utilizado o sinal de elétrons retroespalhados (BSE), que destaca diferenças composicionais com base no número atômico dos elementos. Assim, regiões contendo elementos de maior número atômico, como a prata ($Z=47$) aparecem mais claras na imagem, enquanto regiões formadas com elementos mais leves (Si: $Z=14$; Ca: $Z=20$; P: $Z=15$) aparecem mais escuras. A interpretação desses elétrons de alta energia, refletidos da superfície da amostra, permite obter informações detalhadas sobre a distribuição de elementos, orientações cristalinas e topografia superficial. Dessa forma, as imagens BSE possibilitam correlacionar de forma precisa a composição e a estrutura do material.

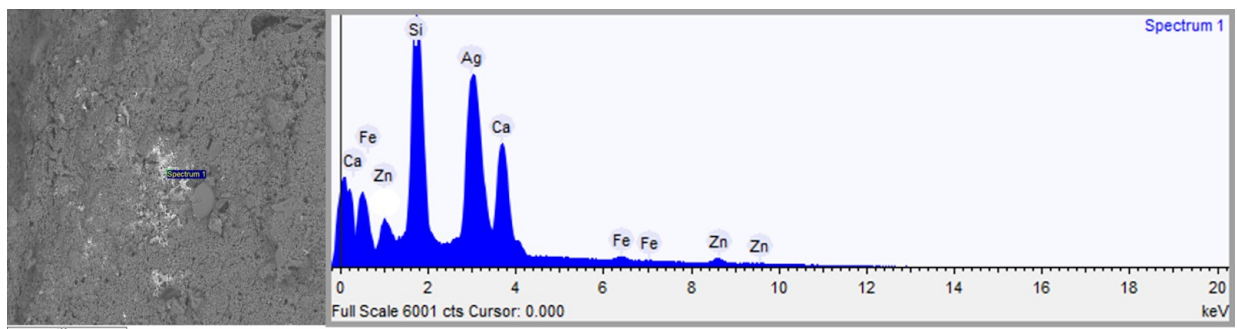
Figura 27 - Micrografias MEV dos *scaffolds* funcionalizados com nanopartículas de prata. (a) Visão geral da estrutura de poros do *scaffold*. Magnificação 30X. (b) Detalhe dos aglomerados de nanopartículas de prata (regiões claras). Magnificação: 500x.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

Além das análises de MEV, a presença da prata nos *scaffolds* foi confirmada pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que revelou o pico característico Ag L α em aproximadamente 2,98 keV, valor compatível com as energias de transição reportadas na literatura (GOLDSTEIN *et al.*, 2018; NIST, 2023), conforme ilustrado na Figura 28.

Figura 28 - Espectro EDS correspondente, destacando o pico característico da prata (Ag L α \approx 2,98 keV), confirmando a incorporação do elemento na matriz cerâmica.

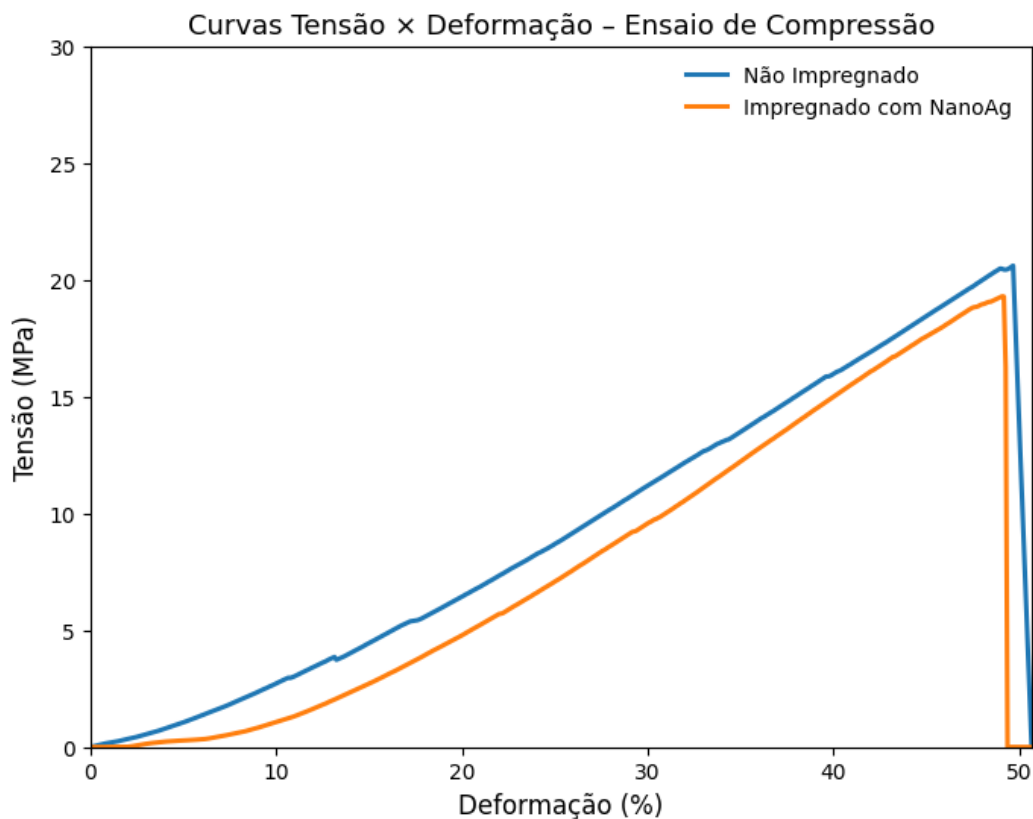


Fonte: Elaboração da autora (2026); NIST (2023).

4.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS SCAFFOLDS

A Figura 29 apresenta as curvas tensão–deformação obtidas nos ensaios de compressão uniaxial dos *scaffolds* produzidos com 1,5% de alginato, comparando as amostras não funcionalizadas (controle) com aquelas funcionalizadas com nanopartículas de prata. As curvas permitem avaliar o efeito da incorporação de Ag sobre o comportamento mecânico das estruturas impressas, evidenciando diferenças na resistência máxima e no módulo elástico entre os dois grupos.

Figura 29 - Curvas de tensão–deformação dos *scaffolds* com e sem funcionalização com nanopartículas de prata, obtidas em ensaio de compressão uniaxial.



Fonte: Elaboração da autora (2026).

O *scaffold* não funcionalizado apresentou resistência máxima à compressão média de $22,28 \pm 0,33$ MPa, enquanto o *scaffold* funcionalizado com nanopartículas de prata exibiu resistência média de $18,63 \pm 1,33$ MPa, correspondendo a uma redução aproximada de 16% na resistência mecânica após a incorporação da prata.

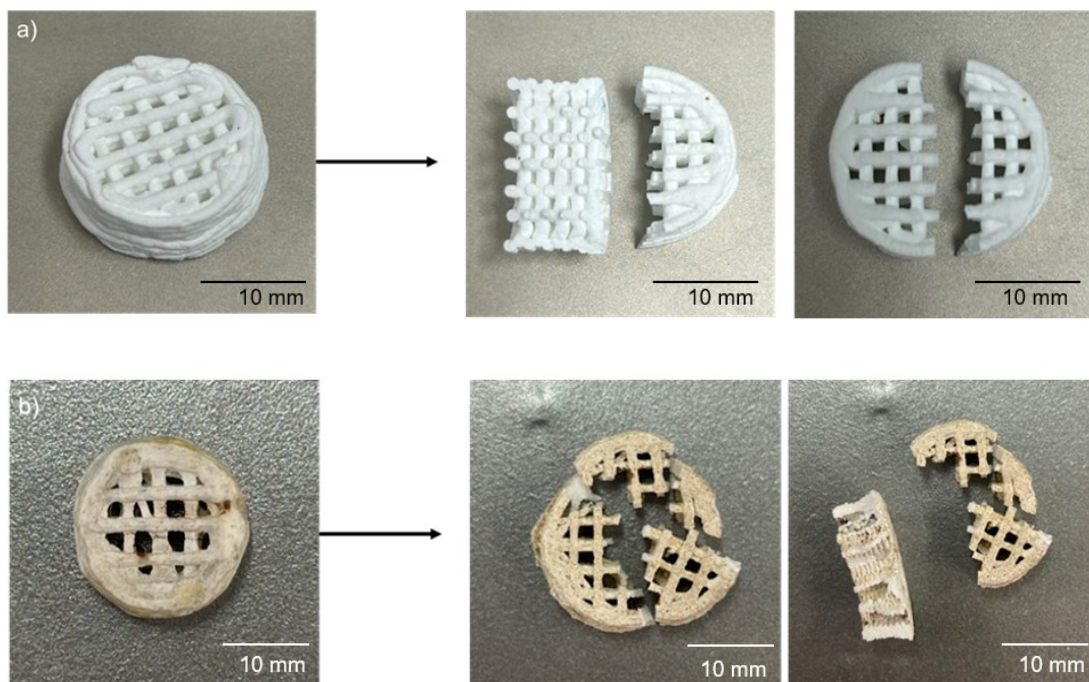
Essa diminuição pode estar relacionada a alterações microestruturais induzidas pelo processo de impregnação e tratamento térmico subsequente. Em

sistemas particulados e nanocompósitos, a dispersão não homogênea das nanopartículas pode resultar na formação de aglomerados que atuam como pontos de concentração de tensões durante o carregamento mecânico, favorecendo a nucleação e propagação de microtrincas, comprometendo a integridade estrutural do *scaffold* (FU; LAUKE; WONG, 2008).

Além disso, a adesão interfacial limitada entre as nanopartículas de prata e a matriz vítrea pode prejudicar a transferência eficiente de carga, promovendo mecanismos de descolamento interfacial (*debonding*) e consequente fragilização do *scaffold* (FU; LAUKE; WONG, 2008). Em estruturas celulares cerâmicas, pequenas heterogeneidades microestruturais amplificam as tensões localmente, tornando o *scaffold* mais sensível à presença de defeitos (GIBSON; ASHBY, 1997). Dessa forma, a incorporação das nanopartículas exige dispersão uniforme e boa interação interfacial para evitar redução do desempenho mecânico global.

A Figura 30 mostra fotografias dos *scaffolds* após o ensaio de compressão, evidenciando fratura frágil característica de materiais cerâmicos porosos, com ruptura predominante dos *struts* estruturais e colapso progressivo da arquitetura impressa.

Figura 30 – Fotografia dos *scaffolds* após o ensaio de compressão: (a) amostra controle, não impregnada e (b) amostra impregnada com nanopartículas de prata.



Quando comparada aos valores típicos do osso trabecular humano, a resistência à compressão do *scaffold* não impregnado (22,28 MPa) encontra-se no limite superior ou ligeiramente acima da faixa comumente descrita para osso esponjoso (2–12 MPa), variando conforme a densidade e a região anatômica analisada (MORGAN, 2018). Considerando a porosidade total do *scaffold* ($\approx 59\text{--}61\%$), os resultados indicam que o material apresenta combinação favorável entre resistência mecânica e arquitetura porosa interconectada, característica essencial para aplicações em engenharia de tecidos ósseos (WU *et al.*, 2021).

5 CONCLUSÃO

O presente Trabalho de Conclusão de Curso teve como objetivo desenvolver e caracterizar *scaffolds* cerâmicos à base de biovidro 58S, obtidos por *robocasting*, utilizando alginato de sódio como matriz polimérica temporária e nanopartículas de prata como agente funcionalizante, com vistas à aplicação em engenharia tecidual óssea.

A síntese do biovidro 58S pela rota sol–gel foi realizada com sucesso, resultando em um material com elevada homogeneidade composicional e estrutura predominantemente amorfa, condição essencial para preservação da bioatividade. O controle das etapas de secagem, calcinação e cominuição permitiu a obtenção de partículas com granulometria adequada ao processamento por extrusão, contribuindo para um empacotamento mais uniforme, comportamento reológico adequado das pastas e maior estabilidade da deposição durante o processo de impressão.

As pastas de biovidro/alginato apresentaram comportamento pseudoplástico, fundamental para extrudabilidade eficiente e recuperação estrutural após a deposição, assegurando continuidade dos filamentos e fidelidade geométrica das estruturas impressas.

A técnica de *robocasting* mostrou-se eficaz na produção de *scaffolds* macroporosos interconectados, com geometria bem definida e elevada reprodutibilidade, viabilizando a personalização da arquitetura adaptável às necessidades anatômicas específicas de cada paciente. A utilização de modelagem paramétrica e fatiamento digital possibilita, em perspectiva, a fabricação de implantes

personalizados a partir de exames de imagem, como tomografia computadorizada, ampliando significativamente o potencial clínico da tecnologia.

As etapas de *debinding* e sinterização foram conduzidas com sucesso, promovendo consolidação mecânica sem comprometimento da porosidade projetada, equilibrando estabilidade estrutural com bioatividade.

Os ensaios mecânicos à compressão demonstraram que os *scaffolds* desenvolvidos possuem resistência compatível com o osso trabecular humano, evidenciando coerência entre arquitetura, processamento térmico e desempenho mecânico. Entretanto, permanece evidente o compromisso intrínseco entre elevada porosidade, necessária para integração biológica, e resistência mecânica, o que reforça a importância do controle arquitetônico possibilitado pela manufatura aditiva.

A funcionalização com nanopartículas de prata mostrou-se tecnicamente viável, sem comprometer de forma significativa a integridade estrutural das amostras. Contudo, a efetiva contribuição antimicrobiana e seu impacto na resposta biológica ainda demandam estudos experimental complementares.

De forma geral, este trabalho contribui para o avanço da aplicação integrada de síntese sol-gel, engenharia e otimização de partículas, controle reológico e manufatura aditiva na produção de *scaffolds* bioativos e potencialmente antimicrobianos. Destaca-se que o material desenvolvido apresenta arquitetura tridimensional controlada e personalizável, alinhadas às demandas contemporâneas da medicina regenerativa e da ortopedia personalizada.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Embora os resultados estruturais, reológicos e mecânicos indiquem viabilidade técnica do sistema desenvolvido, a consolidação de sua aplicabilidade clínica requer investigações adicionais. Ensaios in vitro de atividade antimicrobiana e citotoxicidade são essenciais para validar a segurança e a eficácia da incorporação de nanopartículas de prata. Estudos de adesão, proliferação e diferenciação celular permitirão avaliar a capacidade osteocondutora do material e correlacionar a arquitetura tridimensional com a resposta biológica.

Adicionalmente, análises de bioatividade em fluido corporal simulado, estudos de degradação e liberação iônica e ensaios mecânicos sob carregamentos cíclicos poderão fornecer uma compreensão mais abrangente do comportamento do *scaffold* em condições fisiológicas. A integração futura desses resultados com ferramentas de modelagem anatômica personalizada poderá consolidar o desenvolvimento de implantes sob medida, ampliando o impacto clínico da abordagem proposta.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. F. *Desenvolvimento e caracterização de scaffolds cerâmicos obtidos por robocasting para aplicações biomédicas*. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.
- ANSELME, K. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*, v. 21, n. 7, p. 667–681, 2000.
- ASTM INTERNATIONAL. *ASTM F2792-12a: Standard terminology for additive manufacturing technologies*. West Conshohocken, 2012.
- BARNES, H. A. Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 70, p. 1–33, 1997.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. *An introduction to rheology*. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol–gel science: the physics and chemistry of sol–gel processing*. San Diego: Academic Press, 1990.
- BUSWELL, R. A.; LEAL DA SILVA, W. R.; JONES, S. Z.; DIRRENBARGER, J. A process classification framework for defining and describing digital fabrication with concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 134, p. 106068, 2020.
- DASKALAKIS, E.; MICHAILIDIS, N.; PANTAZOPOULOS, G.; KOUROUKLIS, D. Novel 3D bioglass scaffolds for bone tissue regeneration. *Polymers*, v. 14, n. 3, p. 445, 2022.
- DEL-MAZO-BÁRBARA, L.; GINEBRA, M.-P. Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 41, p. 18–33, 2021.
- DURÁN, N.; MARCATO, P. D.; DE SOUZA, G. I. H.; ALVES, O. L.; ESPOSITO, E. Silver nanoparticles: a new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. *Nanomedicine*, v. 12, n. 3, p. 789–799, 2016.
- EQTESADI, S.; MOTEVALI, A.; ZAHIRI, S.; BAHARI, A. Robocasting of ceramic scaffolds: processing, properties and applications. *Ceramics International*, v. 46, n. 1, p. 1–18, 2020.
- FEILDEN, E.; BLANCHET, M.; OBEROI, A.; BROWN, D.; MANN, S.; VEKSLER, D.; SAAD, M.; ZHANG, F.; GIANNELIS, E.; BROWN, D. Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, n. 10, p. 2525–2533, 2016.
- FU, Q.; RAHAMAN, M. N.; FUJINO, S.; BAL, B. S.; HUANG, W.; ZHANG, X. Porous bioceramics for bone tissue engineering: a review. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 100A, n. 9, p. 2373–2387, 2011a.

FU, Q.; RAHAMAN, M. N.; BAL, B. S.; HUANG, W.; DAY, D. E. Mechanical and biological performance of bioactive glass *scaffolds* prepared by robotic deposition. *Acta Biomaterialia*, v. 7, n. 6, p. 2355–2364, 2011b.

GARCÍA-TUÑÓN, E.; BUSTILLO, A.; SAEZ, A.; NAVARRO, F.; DEL CAMPO, A.; SAIZ, E. Printing in three dimensions with colloidal inks. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, n. 2, p. 425–436, 2017.

GERMAN, R. M. *Sintering theory and practice*. New York: Wiley, 1996.

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. *Additive manufacturing technologies*. 2. ed. New York: Springer, 2015.

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. *Cellular solids: structure and properties*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 4. ed. New York: Springer, 2018.

GOMES, C. U. S.; DUTRA, R. P. S.; REZENDE, M. C. Contamination during the milling of glass powders. *Ceramics International*, v. 29, n. 3, p. 301–305, 2003.

HENCH, L. L. Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 7, p. 1487–1510, 1991.

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

HENCH, L. L. The story of Bioglass®. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 17, p. 967–978, 2006.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol–gel process. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

HOLLISTER, S. J. Porous *scaffold* design for tissue engineering. *Nature Materials*, v. 4, p. 518–524, 2005.

HOPPE, A.; GÜLDAL, N. S.; BOCCACCINI, A. R. A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics. *Biomaterials*, v. 32, n. 11, p. 2757–2774, 2011.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 13320: Particle size analysis — Laser diffraction methods*. Geneva, 2009.

ISO/ASTM INTERNATIONAL. *ISO/ASTM 52900: Additive manufacturing — General principles — Terminology*. West Conshohocken, 2015.

JONES, J. R. Review of bioactive glass: from Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia*, v. 9, n. 1, p. 4457–4486, 2013.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. 2. ed. New York: Wiley, 1976.

LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 1, p. 106–126, 2012.

LEMIRE, J. A.; HARRISON, J. J.; TURNER, R. J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. *Nature Reviews Microbiology*, v. 11, p. 371–384, 2013.

LEWIS, J. A. Direct ink writing of 3D functional materials. *Advanced Functional Materials*, v. 16, n. 17, p. 2193–2204, 2006.

LI, Y.; LIU, Z.; ZHANG, Y.; WANG, C.; ZHAO, H. Effect of debinding and sintering behavior on extrusion-based 3D printed ceramics. *Ceramics International*, v. 47, n. 12, p. 17034–17043, 2021a.

LI, Y.; ZHANG, Y.; WANG, C.; LIU, Z.; ZHAO, H. Rheological design of printable ceramic inks for extrusion-based additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, v. 38, p. 101783, 2021b.

MARTÍNEZ-VÁZQUEZ, F. J.; GARCÍA-TUÑÓN, E.; SAEZ, A.; NAVARRO, F.; SAIZ, E. Robocasting of ceramic *scaffolds* with controlled architecture for tissue engineering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, p. 1099–1112, 2015.

MEHER, A.; SINGH, R.; PANDA, A.; MISHRA, P. Silver nanoparticle for biomedical applications: a review. *Hybrid Advances*, v. 6, p. 100184, 2024.

MORGAN, E. F.; UNNIKRISSAN, G. U.; HUSSEIN, A. I. Bone mechanical properties in healthy and diseased states. *Annual Review of Biomedical Engineering*, v. 20, p. 119–143, 2018.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. *X-ray transition energies database*. 2023. Disponível em: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/>. Acesso em: 24 fev. 2026.

NOMMEOTS-NOMM, A.; LEE, P. D.; JONES, J. R. Direct ink writing of highly bioactive glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, n. 3, p. 837–844, 2018.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, v. 27, n. 1, p. 76–83, 2009.

RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing and sintering*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.

REED, J. S. *Principles of ceramic processing*. 2. ed. New York: Wiley, 1995.

SEPÚLVEDA, P.; JONES, J. R.; HENCH, L. L. Characterization of melt-derived 45S5 and sol-gel-derived 58S bioactive glasses. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 58, p. 734–740, 2001.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. *An introduction to powder metallurgy*. London: Institute of Materials, 1994.

TRUBY, R. L.; LEWIS, J. A. Printing soft matter in three dimensions. *Nature*, v. 540, p. 371–378, 2016.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, v. 29, n. 20, p. 2941–2953, 2008.

WU, C.; CHANG, J.; XIA, L.; ZHANG, Y.; LIU, Y. Porous bioactive *scaffolds* for bone tissue engineering: current advances and future perspectives. *Bioactive Materials*, v. 6, n. 2, p. 324–341, 2021.

ZADPOOR, A. A. Mechanical performance of additively manufactured biomaterials. *Acta Biomaterialia*, v. 85, p. 41–59, 2020.

ZHAO, H.; LI, Y.; ZHANG, Y.; WANG, C.; LIU, J. Thermal behavior and sintering optimization of direct ink written ceramic structures. *Additive Manufacturing*, v. 54, p. 102764, 2022.

ZHAO, S.; ZHANG, Y.; WANG, C.; LIU, Z.; LI, Y. Bioactive glass *scaffolds* with hierarchical pore structure for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, v. 9, n. 11, p. 8420–8430, 2013.

ZHAO, S.; ZHANG, Y.; WANG, C.; LIU, Z.; LI, Y. 3D printed bioactive glass *scaffolds* for bone tissue engineering. *Biomaterials*, v. 84, p. 184–194, 2016.

ZHAO, S.; ZHANG, Y.; WANG, C.; LIU, Z.; LI, Y. Antibacterial activity and biocompatibility of Ag-doped bioactive glass *scaffolds*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 107, n. 6, p. 1261–1272, 2019.

ZHANG, Y.; WANG, C.; LI, Y.; LIU, Z.; ZHAO, H. Mechanical properties and deformation behavior of 3D printed bioceramic *scaffolds* with controlled architectures. *Acta Biomaterialia*, v. 90, p. 1–12, 2019.

ZHANG, Y.; LI, Y.; WANG, C.; LIU, Z.; ZHAO, H. Effect of solid loading and moisture content on the rheological behavior and printability of ceramic inks for direct ink writing. *Ceramics International*, v. 47, n. 9, p. 12845–12854, 2021.

ZHENG, K.; ZHANG, J.; LI, J.; LIU, Y.; WU, C. Incorporation of silver nanoparticles in bioglass *scaffolds* for enhanced antibacterial performance. *Materials*, v. 9, n. 4, p. 225, 2016.

ZHENG, K.; ZHANG, J.; LI, J.; LIU, Y.; WU, C. Surface functionalization of 3D porous bioglass *scaffolds* with silver nanoparticles for antibacterial applications. *Materials Science and Engineering C*, v. 100, p. 9–18, 2019.

ZOCCA, A.; COLOMBO, P.; GOMES, C. M.; GÜNSTER, J. Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 98, n. 7, p. 1983–2001, 2015.