

DESENVOLVIMENTO DE BIOMATERIAL À BASE DE ALGINATO DE SÓDIO COM TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO: CARACTERIZAÇÕES INICIAIS

Nathalia Rodrigues de Oliveira Habib Pereira, Instituto Militar de Engenharia, nathaliahabib@ime.eb.br, ORCID <https://orcid.org/0000-0003-1041-092X>, **Bruno Martins de Souza**, Instituto Militar de Engenharia, bruno.souza@ime.eb.br, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-1075-0441>, **Carlos Nelson Elias**, Instituto Militar de Engenharia, elias@ime.eb.br, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-7560-6926>
Apresentador: Nathalia Rodrigues de Oliveira Habib Pereira

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar um verniz à base de alginato de sódio funcionalizado com trióxido de molibdênio (MoO_3), visando sua aplicação como revestimento na região de colar de implantes dentários. O verniz foi formulado com alginato de sódio, glicerol, rosina, etanol 90% e concentração de MoO_3 variando entre 0,01% e 0,07% (m/v), sendo aplicado sobre discos de titânio ASTM F136 (liga Ti-6Al-4V). As amostras foram submetidas à análise reológica (*flow sweep*), termogravimétrica (TGA) e calorimétrica (DSC). O verniz contendo MoO_3 apresentou menor viscosidade média ($0,77 \pm 0,11 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) em comparação ao controle ($1,11 \pm 0,30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), mantendo comportamento pseudoplástico em ambas as condições. As análises térmicas revelaram aumento da estabilidade do sistema, associado à interação entre o MoO_3 e os grupos carboxilatos do alginato. Os resultados experimentais indicam que a adição de MoO_3 melhora a fluidez, a uniformidade e a estabilidade térmica do verniz, conferindo propriedades favoráveis para seu uso como revestimento funcional em superfícies metálicas de implantes dentários.

Palavras-chave: Alginato de Sódio. MoO_3 . Viscosidade Aparente. TGA. Biomaterial.

1 Introdução

O desenvolvimento de recobrimentos de superfície biofuncionais representa uma estratégia promissora para conferir simultaneamente proteção física e liberação controlada de agentes terapêuticos. Entre os materiais poliméricos empregados com essa finalidade, o alginato de sódio destaca-se por sua excelente biocompatibilidade [1][8], capacidade de gelificação [2][8] e facilidade de processamento. A incorporação de plastificantes, como o glicerol, e de agentes adesivos, como a rosina (colofônia), pode ainda otimizar suas propriedades mecânicas e a capacidade de espalhamento sobre superfícies metálicas. Nos últimos anos, as nanopartículas de molibdênio (Mo), que apresentam propriedades físico-químicas superiores às de suas contrapartes micrométricas, têm despertado crescente interesse [3–5]. Em especial, o trióxido de molibdênio (MoO_3) tem sido amplamente estudado como agente funcional em biomateriais devido às suas propriedades antimicrobianas e ao seu potencial em modular respostas inflamatórias. Entretanto, sua incorporação em matrizes poliméricas voltadas à aplicação biomédica ainda é pouco explorada.

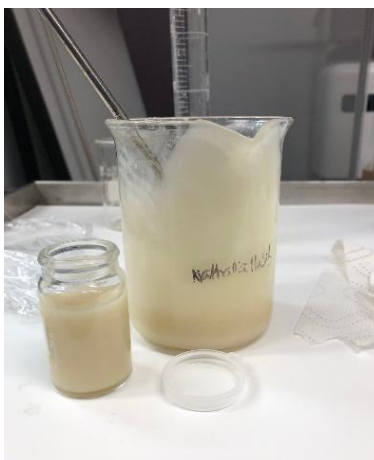
Diante desse contexto, o presente estudo propõe o desenvolvimento de um verniz à base de alginato de sódio funcionalizado com MoO_3 , destinado ao revestimento de superfícies metálicas. O objetivo é proporcionar proteção mecânica aliada a funcionalidades biológicas relevantes para aplicações em biomateriais.

2 Materiais e Métodos

2.1 Formulação do Verniz

O verniz foi preparado utilizando alginato de sódio (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) como base polimérica, solubilizado em água Milli-Q (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados rosina/colofônia (Thermo scientific, Waltham, MA, EUA) diluída no etanol 90% como solvente coadjuvante e glicerol (Fisher Scientific, Hampton, NH, EUA) agindo como plastificante. Para o grupo experimental, foi incorporado óxido de molibdênio (MoO_3) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) na concentração de 0,01% a 0,07% (m/v), totalizando em 50 mL da formulação (Figura 1). Após completa homogeneização, a solução foi armazenada sob refrigeração entre 4° - 8 °C até o momento da aplicação.

Figura 1 – Verniz pronto.



Fonte: A autora.

Os discos de titânio grau 5 (liga Ti-6Al-4V) foram previamente limpos em banho ultrassônico, total de três banhos com duração de 5 minutos cada, com água Milli-Q, detergente e por fim, com álcool isopropílico. O verniz foi aplicado com micropipeta sobre os discos de titânio grau 5 (liga Ti-6Al-4V) e pincelados com pincel utilizado para aplicação de flúor. A aplicação foi realizada em uma das superfícies de cada disco, formando um filme fino.

2.2 Viscosidade Aparente (*flow sweep*)

A viscosidade dinâmica das formulações foi avaliada por meio de ensaio de fluxo rotacional (*flow sweep*) em um reômetro TA Discovery Hybrid HR-1 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA), equipado com sistema de placas paralelas de aço inoxidável. As medições foram realizadas a 37 °C, sob controle ativo de temperatura, sem tempo adicional de pré-equilíbrio térmico. A taxa de cisalhamento foi aplicada variando de 1,0 a 100,0 s⁻¹. Foram adquiridos cinco pontos experimentais, com tempo de estabilização de 30 s por ponto, e o modo de aquisição configurado para média temporal escalonada (*scaled time average*). Todos os ensaios foram conduzidos em triplicata para assegurar a reprodutibilidade dos resultados.

2.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento TA Instruments SDT Q600 (New Castle, DE, EUA), que permite medições simultâneas de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Aproximadamente 10 ± 1 mg de cada amostra foram pesados em cadinhos de platina e aquecidos de 25 °C a 600 °C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL·min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. As análises foram realizadas em triplicata para assegurar a reprodutibilidade dos resultados.

3 Resultados

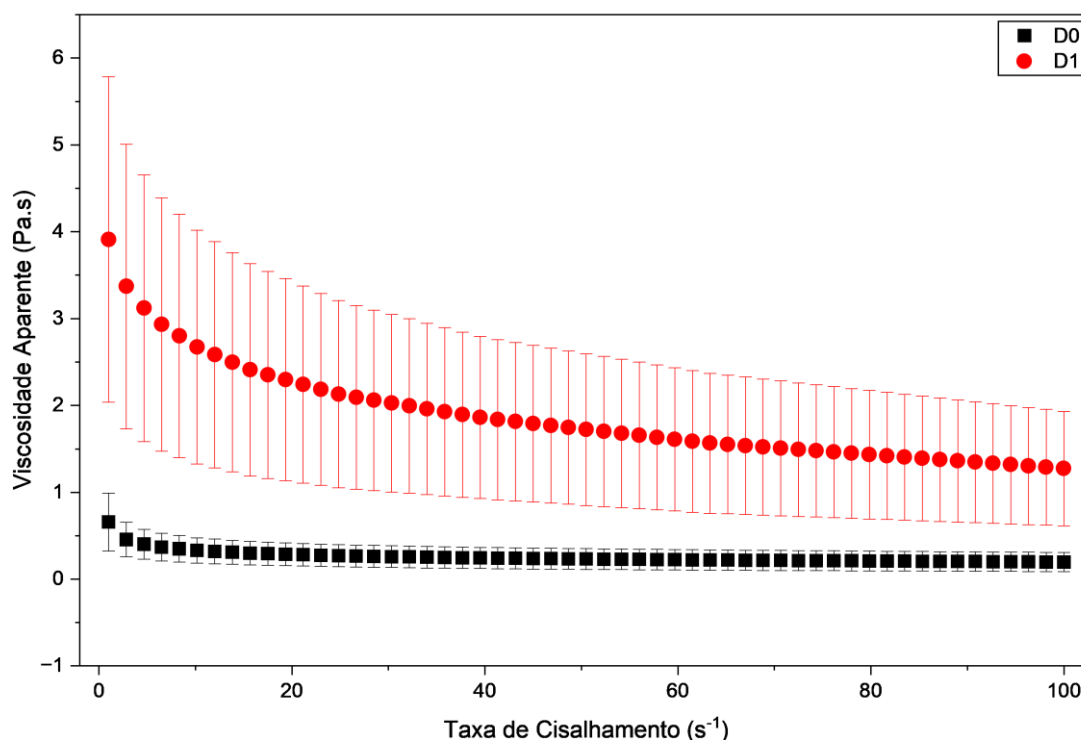
3.1 Viscosidade Aparente

A análise reológica demonstrou que ambas as formulações apresentaram comportamento pseudoplástico, com redução progressiva da viscosidade aparente conforme o aumento da taxa de cisalhamento [11] (Figura 2). Esse comportamento é característico de sistemas à base de alginato de sódio, nos quais a estrutura polimérica se orienta na direção do fluxo, reduzindo a resistência ao cisalhamento [11-12].

Observou-se que a amostra funcionalizada com MoO₃ (D1) apresentou viscosidade média inferior à do controle (D0), indicando maior fluidez e facilidade de espalhamento. Essa diminuição pode estar relacionada à interação do óxido de molibdênio com os grupos carboxilatos do alginato, promovendo reorganização das cadeias e redução da coesão intermolecular.

Tais características sugerem que a presença de MoO₃ contribui para melhorar as propriedades de aplicação do verniz, favorecendo a formação de uma camada mais homogênea sobre substratos metálicos.

Figura 2 – Curva de viscosidade aparente (Pa·s) em função da taxa de cisalhamento (s^{-1}): D0 (controle) e D1 (funcionalizado com MoO_3).



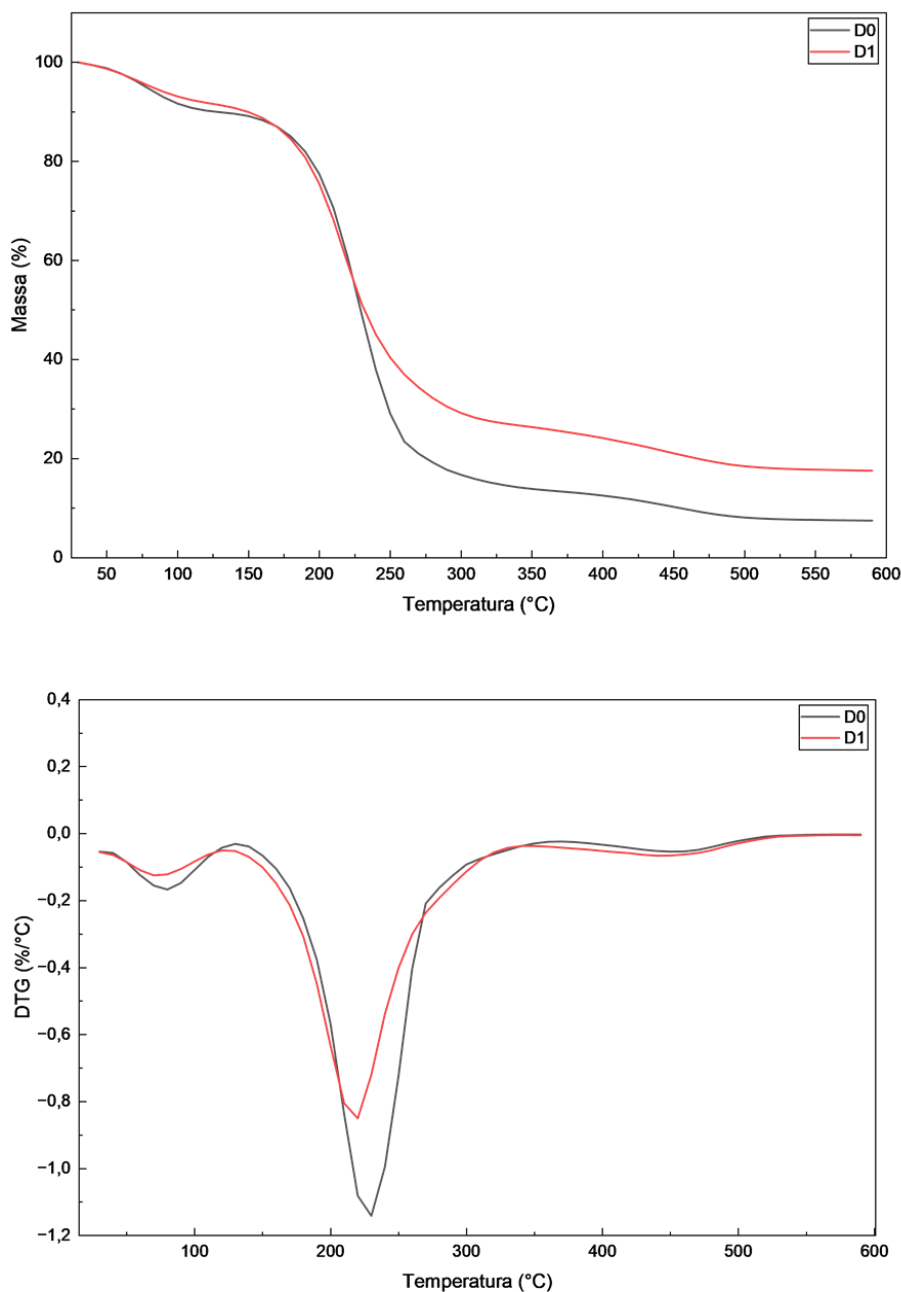
Fonte: A autora.

3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) permitiram compreender o comportamento de decomposição térmica das formulações à base de alginato de sódio, evidenciando o efeito estabilizante promovido pela adição de trióxido de molibdênio (MoO_3). Ambas as formulações apresentaram três etapas principais de perda de massa, características de sistemas poliméricos complexos contendo umidade, plastificantes e componentes orgânicos de baixa estabilidade térmica (Figura 3).

A primeira etapa de perda de massa [7], observada até aproximadamente $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondeu à eliminação de água fisicamente adsorvida e solventes residuais aprisionados na matriz polimérica [10]. Essa perda inicial, em torno de 5–10% da massa total, está associada à evaporação de moléculas de água que permanecem ligadas por pontes de hidrogênio [9] aos grupos hidroxila e carboxilato do alginato. Nessa faixa, o comportamento das amostras D0 (controle) e D1 (funcionalizada com MoO_3) foi semelhante, indicando que a presença do óxido metálico não interfere significativamente na remoção de umidade superficial.

Figura 3 – Curvas termogravimétricas (TGA) e derivadas (DTG) das amostras de verniz à base de alginato de sódio: D0 (controle) e D1 (funcionalizada com MoO_3).



Fonte: A autora.

A segunda etapa, compreendida entre 150 °C e 300 °C [9], representou a fase principal de decomposição térmica. Nessa região, ocorre a ruptura das ligações glicosídicas da cadeia de alginato de sódio [10] e a degradação oxidativa do glicerol e dos ácidos resiníferos da rosina, resultando na formação de compostos voláteis, como CO_2 , CO e pequenas frações carbonáceas. Essa etapa é responsável por cerca de 50–60% da perda total de massa e reflete o colapso estrutural da matriz polimérica.

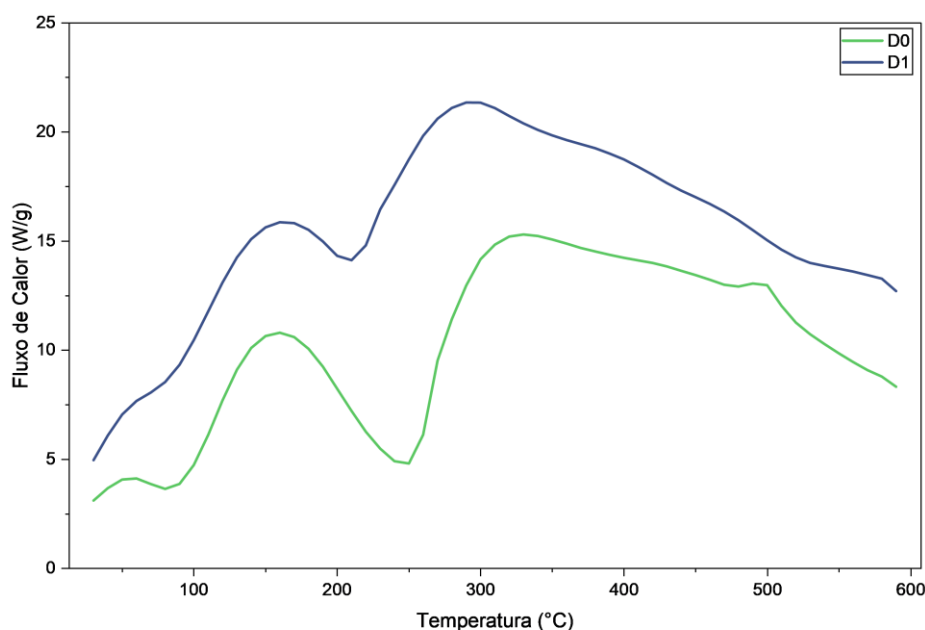
Notou-se que o início dessa degradação foi deslocado para temperaturas mais elevadas na amostra D1, sugerindo que o MoO_3 atua retardando a quebra térmica das cadeias poliméricas. Esse efeito pode ser explicado pela interação eletrostática entre os íons metálicos de molibdênio e os grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) do alginato, que reforçam a coesão intermolecular e exigem maior energia térmica para promover a decomposição. A terceira etapa, iniciada acima de 400°C [9], correspondeu à decomposição dos resíduos carbonáceos e à formação de frações inorgânicas estáveis. Nessa faixa, predominam reações de oxidação dos compostos carbonizados gerados nas etapas anteriores, resultando na liberação de gases residuais e na estabilização do material remanescente. A amostra D1 apresentou maior resíduo final ($\approx 15\text{--}20\%$), compatível com a presença de óxidos metálicos de molibdênio, que permanecem termicamente estáveis até altas temperaturas [7] e contribuem para o aumento da fração inorgânica. Em conjunto, as curvas de TGA e DTG evidenciam que a incorporação de MoO_3 confere ao verniz uma decomposição mais gradual, com picos de máxima perda de massa deslocados para temperaturas mais altas, o que indica maior estabilidade térmica e resistência à degradação oxidativa. Esse comportamento é coerente com o papel do MoO_3 como agente estabilizante e reforçador estrutural, frequentemente relatado em sistemas poliméricos híbridos, e reforça seu potencial para aplicação em revestimentos de implantes dentários que demandam resistência térmica e estabilidade química.

3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) revelou diferenças significativas entre as amostras controle (D0) e funcionalizada com MoO_3 (D1) (Figura 4). Ambas apresentaram múltiplos eventos térmicos característicos de sistemas poliméricos complexos, relacionados à evaporação de água adsorvida, transições físicas e processos de degradação exotérmica.

Foram observados picos endotérmicos iniciais, atribuídos à perda de umidade [10], e picos exotérmicos entre 200 e 350°C [7], associados à degradação oxidativa dos componentes orgânicos do sistema (alginato, glicerol e rosina). A amostra D1 apresentou picos deslocados para temperaturas mais elevadas e de menor intensidade em comparação à D0, indicando aumento da estabilidade térmica e modificações estruturais na matriz polimérica [9]. Esse comportamento sugere que o MoO_3 interage com os grupos carboxilatos do alginato, promovendo ligações intermoleculares que reforçam a coesão da rede polimérica e retardam sua degradação térmica. Dessa forma, os resultados de DSC corroboram as análises termogravimétricas, confirmando o papel do MoO_3 como agente estabilizante e modificador térmico do sistema.

Figura 4 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos vernizes à base de alginato de sódio: D0 (controle) e D1 (funcionalizado com MoO_3).



Fonte: A autora.

4 Análise e Discussão

A análise reológica das formulações revelou comportamento pseudoplástico típico de fluidos não newtonianos, no qual a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura 2). Esse comportamento é característico de sistemas poliméricos contendo alginato de sódio e plastificantes hidrofílicos, nos quais as cadeias macromoleculares se orientam na direção do fluxo, reduzindo a resistência interna ao escoamento. A presença de glicerol e rosina contribui para esse perfil, atuando na redução das interações intermoleculares e conferindo maior mobilidade às cadeias poliméricas. A formulação funcionalizada com MoO_3 (D1) apresentou valores médios de viscosidade inferiores aos observados para o controle (D0), mantendo, contudo, o mesmo padrão de escoamento pseudoplástico. Essa redução de viscosidade pode estar relacionada à interação do MoO_3 com os grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) do alginato, o que promove rearranjos na estrutura tridimensional da rede polimérica, diminuindo o grau de entrelaçamento e facilitando o deslizamento das cadeias sob cisalhamento. Além disso, a natureza inorgânica e o tamanho nanométrico das partículas de MoO_3 podem atuar como lubrificantes reológicos, reduzindo o atrito interno e favorecendo o fluxo. Do ponto de vista aplicado, essa diminuição da viscosidade é benéfica, pois melhora a capacidade de espalhamento do verniz e sua adesão uniforme sobre superfícies metálicas, como as de titânio grau 5. O comportamento pseudoplástico também é desejável para revestimentos tópicos, permitindo fácil aplicação sob estresse mecânico (como no espalhamento) e aumento da viscosidade após o repouso, garantindo maior estabilidade da camada formada. Assim, os resultados reológicos sugerem que a incorporação de MoO_3 não apenas modificou a microestrutura do sistema polimérico, mas também otimizou as

propriedades de aplicação e formação de filme, características essenciais para o desempenho funcional de revestimentos bioativos em implantes dentários. A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) reforçou o efeito estabilizante do MoO_3 sobre a matriz polimérica à base de alginato de sódio. As curvas apresentaram múltiplos eventos térmicos, característicos de sistemas híbridos orgânico-inorgânicos, incluindo picos endotérmicos associados à perda de água fisicamente adsorvida e exotérmicos relacionados à degradação oxidativa dos componentes orgânicos (glicerol, rosina e alginato). A presença de MoO_3 resultou em um deslocamento dos principais picos para temperaturas mais elevadas, acompanhado de aumento da entalpia das transições térmicas, indicando maior resistência à decomposição e rearranjo molecular mais estável. Esse comportamento pode ser atribuído à interação entre os grupos carboxilatos do alginato e os íons metálicos de molibdênio, que favorecem a formação de ligações coordenadas e contribuem para uma rede polimérica mais coesa. Além disso, o MoO_3 atua como agente dissipador de calor, retardando a propagação das reações de degradação térmica e conferindo um caráter de proteção à matriz orgânica. Tais resultados estão em concordância com a análise termogravimétrica (TGA/DTG), que também evidenciou maior estabilidade e maior resíduo final para a amostra contendo MoO_3 . Em conjunto, as análises térmicas indicam que a incorporação do óxido metálico não apenas melhora a resistência térmica do verniz, mas também contribui para a sua integridade estrutural, característica desejável para revestimentos aplicáveis em superfícies metálicas de implantes dentários, onde estabilidade e durabilidade são fatores essenciais.

5 Conclusões

O desenvolvimento do verniz bioativo à base de alginato de sódio funcionalizado com trióxido de molibdênio (MoO_3) demonstrou potencial significativo como revestimento de superfície para implantes dentários. As análises reológicas indicaram comportamento pseudoplástico com adequada fluidez e predominância elástica, características desejáveis para aplicação tópica e formação de uma película contínua sobre substratos metálicos. A caracterização por EDS confirmou a incorporação efetiva do MoO_3 na matriz, enquanto as análises morfológica e topográfica revelaram uma cobertura mais homogênea, com redução significativa dos parâmetros de rugosidade e do volume superficial, fatores que favorecem menor retenção bacteriana e melhor integração tecidual na região. As análises térmicas (TGA/DSC) evidenciaram um claro aumento na estabilidade térmica do sistema, com deslocamento dos eventos de degradação para temperaturas mais elevadas e maior resíduo final na amostra funcionalizada. Esse comportamento é atribuído à interação entre os íons de molibdênio e os grupos carboxilatos do alginato, que conferem maior coesão à matriz e retardam a decomposição térmica dos componentes orgânicos. Em conjunto, esses achados demonstram que a incorporação de MoO_3 melhora simultaneamente as propriedades reológicas, estruturais e térmicas do verniz, resultando em um revestimento mais estável, uniforme e funcional. Assim, o sistema proposto se apresenta como uma alternativa promissora para aplicação na zona de implantes dentários, associando propriedades físico-químicas favoráveis, estabilidade térmica e potencial bioativo. Estudos complementares, incluindo ensaios de liberação controlada e avaliação biológica *in vitro* e *in vivo*, são recomendados para validar a biocompatibilidade, a durabilidade e o desempenho clínico do revestimento desenvolvido.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Militar de Engenharia pelo apoio técnico e infraestrutura disponibilizada para a realização desta pesquisa, especialmente ao Biomaterial Lab, ao Witek Lab da NYU e à Divisão de Biomateriais e Biologia Regenerativa da NYU pelo apoio e contribuições a esta pesquisa. Este estudo foi financiado parcialmente pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências

- [1] BAO, Ziting et al. Natural polymer-based hydrogels with enhanced mechanical performances: preparation, structure, and property. **Advanced Healthcare Materials**, v. 8, n. 17, p. 1900670, 2019.
- [2] HAKIM, Lotfollah Kamali et al. Biocompatible and biomaterials application in drug delivery system in oral cavity. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2021, n. 1, p. 9011226, 2021.
- [3] Binghai Liu, Hongchen Gu, and Qilin Chen. Preparation of nanosized mo powder by microwave plasma chemical vapor deposition method. **Materials chemistry and physics**, 59(3):204–209, 1999.
- [4] HUANG, H. S.; HWANG, K. S. Deoxidation of molybdenum during vacuum sintering. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 3, p. 657-664, 2002.
- [5] JAMIL, Saba; ZAHRA, Ghulam; JANJUA, Muhammad Ramzan Saeed Ashraf. Morphologically controlled synthesis, characterization, and applications of molybdenum oxide (MoO₃) nanoparticles. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 36, n. 4, p. e4477, 2023.
- [6] TAVARES, Maria Inês Bruno et al. Effect of Molybdenum Trioxide in the Behavior of Poly (vinylalcohol) Nanocomposites Systems Focusing New Systems for Protection against COVID-19. **Journal of Research Updates in Polymer Science**, v. 9, p. 89-95, 2020.
- [7] ZHAO, Jixue et al. Low-viscosity sodium alginate combined with TiO₂ nanoparticles for improving neuroblastoma treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, p. 921-933, 2021.
- [8] AKBAR, Moazzama et al. Sodium alginate: An overview. **Sodium Alginate-Based Nanomaterials for Wastewater Treatment**, p. 1-17, 2023.
- [9] FLORES-HERNÁNDEZ, Cynthia G. et al. Synthesis of a biodegradable polymer of poly (sodium alginate/ethyl acrylate). **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 504, 2021.
- [10] SÁNCHEZ-FERNÁNDEZ, José Antonio et al. Characterization of sodium alginate hydrogels reinforced with nanoparticles of hydroxyapatite for biomedical applications. **Polymers**, v. 13, n. 17, p. 2927, 2021.

[11] ENOCH, Karolinekersin; RAKAVI, C. S.; SOMASUNDARAM, Anbumozhi Angayarkanni. Tuning the rheological properties of chitosan/alginate hydrogels for tissue engineering application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 697, p. 134434, 2024.

[12] TABERNERO, Antonio et al. Role of rheological properties on physical chitosan aerogels obtained by supercritical drying. **Carbohydrate polymers**, v. 233, p. 115850, 2020.