

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

GUSTAVO BOEHMER LEITE

**RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE RUGOSIDADE E
MOLHABILIDADE EM DUAS LIGAS DE TITÂNIO**

**Rio de Janeiro
2018**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GUSTAVO BOEHMER LEITE

**RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE RUGOSIDADE E MOLHABILIDADE
EM DUAS LIGAS DE TITÂNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C.

Co-orientador: Prof. Carlos Nelson Elias – D. C.

Rio de Janeiro

2018

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Leite, Gustavo Boehmer

Relação entre os parâmetros de rugosidade e molhabilidade em duas ligas de titânio/ Gustavo Boehmer Leite; orientado por Alaelson Vieira Gomes e Carlos Nelson Elias. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2018.

45f.: il., graf., tab.: - cm

Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, 2018.

1. 1. Ciência dos materiais – teses, dissertações. 2. Implantes Dentários. 3 – Ligas de Titânio – odontologia. I. Gomes, Alaelson Vieira. II. Elias, Carlos Nelson, III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

GUSTAVO BOEHMER LEITE

**RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE RUGOSIDADE E MOLHABILIDADE
EM DUAS LIGAS DE TITÂNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais

Orientadores: Prof. Alaelson Vieira Gomes
Prof. Carlos Nelson Elias

Aprovada em ___/___/___ pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C. do IME (orientador)

Prof. Carlos Nelson Elias - D.C. do IME (co-orientador)

Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo - D.C. do IME

Prof. Heraldo Elias Salomão dos Santos- D.C. da UVA

Rio de Janeiro
2018

Dedico este trabalho à minha família,
cujo apoio, amor e compreensão foram
fundamentais para superar os momentos
de dificuldade durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha esposa Taísa, pela compreensão durante todos os momentos desta jornada. Pelo companheirismo diário, estando ao meu lado como apoio e exemplo nesta caminhada. Por não só compreender as horas sacrificadas, noites mal-dormidas e ausências, mas por fazer valorizar cada vez mais nossos momentos juntos.

Ao meu pai Renato e minha mãe Virginia, por me fazerem acreditar na minha capacidade e por todas as palavras de carinho que tanto me deram força.

Ao meu irmão Gabriel, e cunhadas Danielle e Maíra, pelo apoio e carinho.

Aos professores e colegas de profissão, Sergio Motta, Leonardo, Cristiane e Ricardo, por todo apoio e incentivo.

Aos meus orientadores, Prof. Alaelson Vieira Gomes e Prof. Carlos Nelson Elias, pelo apoio e incentivos imprescindíveis para a realização desse trabalho.

Aos colegas de turma que compartilharam tantas horas de estudo, especialmente Yuri, com ajuda de extrema valia para este trabalho.

À todos os professores do IME, que, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação.

“Quando verificares com tristeza que nada sabes, terás feito teu primeiro progresso no aprendizado. “

Jigoro Kano

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1.OBJETIVOS GERAIS	16
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 TITÂNIO COMO BIOMATERIAL	17
3.2 RUGOSIDADE	18
3.3 MOLHABILIDADE	19
3.4 INFLUÊNCIA DA SUPERFÍCIE NO MEIO CELULAR	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 MATERIAIS	22
4.2 METODOLOGIA	22
4.2.1 RUGOSIDADE	22
4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	22
4.2.3 ANÁLISE DE DADOS	23
4.2.3.1 MODELAGEM	23
4.2.3.2 FORMULAÇÃO	23
4.2.3.3 MÉTODO DE ANÁLISE	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6. CONCLUSÕES	43
7. SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS	43
8. REFERÊNCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

FIG 3.3.1	Ângulo formado entre gota de água deionizada e a superfície do material	20
FIG 5.1	Representação da regressão convencional entre o ângulo de contato e a energia superficial	27
FIG 5.2	Distribuição dos ângulos medidos em função da temperatura e tempo	32
FIG 5.3	Distribuição da tensão superficial em função da temperatura e tempo	33
FIG 5.4	Medida de ângulo de contato levando em consideração somente os valores das ligas separadamente	34
FIG 5.5	Morfologia das superfícies das amostras de Ti CpIV do grupo T1t1 e Ti Hard do grupo T1t1	35
FIG 5.7	Duas superfícies com valores iguais de rugosidade com morfologia distintas	36
FIG 5.5	análise da interdependência dos parâmetros de rugosidade	36
FIG 5.8	Relação entre R_a e ângulo de contato com tempo e temperatura para as duas ligas	38
FIG 5.9	Relação entre R_{ms} e ângulo de contato com tempo e temperatura para as duas ligas	39
FIG 5.10	Relação entre R_{3z} e ângulo de contato com tempo e temperatura para as duas ligas	40
FIG 5.11	relação entre Vale e ângulo de contato com tempo e temperatura para as duas ligas	41

LISTA DE TABELAS

TAB 5.1 -Valores obtidos para o titânio comercialmente puro grau 4	26
TAB 5.2 - Valores obtidos para o titânio Hard	26
TAB 5.3 - Valores normalizados para as duas ligas	28
TAB 5.4 – Valores de P	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

IME	Instituto Militar de Engenharia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TiP4	Titânio comercialmente puro grau 4
R_a	Média aritmética da rugosidade
R_z	Altura dos picos de 10 pontos
S_a	Média em três dimensões da rugosidade superficial
3D	Três dimensões
A_p	Áreas dos picos
A_v	Área dos Vales
Rms	Rugosidade média quadrática
P_v	Maior altura pico-vale na linha analisada
Srmax	Maior altura pico-vale em toda área de avaliação
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
LASSO	<i>Least Absolute Shrinkage and Selection Operator</i> ou Menor Operador Absoluto de diminuição e seleção

SÍMBOLOS

μm	Micrômetro
mm	Milímetro

RESUMO

O titânio é comumente utilizado como material para produção de implantes dentários. Diversos estudos na área buscam através de tratamentos de superfície, otimizar a relação do biomaterial com o organismo. Porém a literatura carece de dados no que tange a utilização dos parâmetros utilizados na aferição de rugosidade e molhabilidade. Este trabalho realizou a análise dos parâmetros R_a , R_z , R_{3z} , R_{ms} , P_v , Pico, Vale e S_{rmax} que quantificam a rugosidade da superfície, aferição da molhabilidade por meio de energia superficial e ângulo de contato em amostras de duas ligas de Titânio submetidas a diferentes tratamentos de superfície com ácidos. Para análise dos dados foi utilizado um modelo de inferência LASSO e *double selection* devido a grande quantidade de observações e aplicação de teste T. Os dados obtidos no presente trabalho mostram que os parâmetros relacionado ao tempo e a temperatura de tratamento de superfície que tem maior impacto nos efeitos sobre a rugosidade. Todos os parâmetros que caracterizam a rugosidade estão intimamente relacionados; as variáveis R_a , R_{3z} , R_{ms} e Vale são fundamentais para prever o ângulo de contato e, devido a proporcionalidade das propriedades, a tensão superficial. Com base nos resultados obtidos com o emprego do algoritmo para análise de dados concluiu-se que o tipo de liga utilizada não influencia na molhabilidade das amostras.

Palavras-chave: Titânio, Tensão superficial, rugosidade, molhabilidade

ABSTRACT

Titanium is commonly used as a material for the production of dental implants. Several studies in the area seek through surface treatments to optimize the grafting of the biomaterial with the organism. However, the literature lacks data on the use of the parameters used in the measurement of roughness and wettability. This work carried out the analysis of the parameters Ra, Rz, R3z, Rms, Pv, Pico, Vale and Srmax that quantify surface roughness, wettability measurement by superficial energy and contact angle in samples of two titanium alloys subjected to different surface treatments with acids. For data analysis we used a LASSO inference model and double selection due to large amount of observations and T test application. The data obtained in the present work show that the parameters related to the time and temperature of surface treatment that has greater impact effects on roughness. All the parameters that characterize the roughness are closely related; the variables Ra, R3z, Rms and Valley are fundamental to predict the contact angle and, due to the proportionality of the properties, the surface tension. Based on the results obtained using the algorithm for data analysis, it was concluded that the type of alloy used does not influence the wettability of the samples.

Keywords: Titanium, Surface tension, Roughness, Wettability

1. INTRODUÇÃO

O Titânio comercialmente puro (Ti CP) e a liga Ti-6Al-4V ELI são amplamente utilizados na fabricação de implantes dentários devido a biocompatibilidade e capacidade de osseointegração destes materiais.

Desde o primeiro relato da osseointegração do Ti CP, inúmeros estudos foram conduzidos para caracterizar suas propriedades e melhorar sua resposta na interação com o organismo. Para que haja sucesso nos procedimentos cirúrgicos de instalação dos implantes é necessário entender a influência de algumas características do material, tais como a biocompatibilidade, rugosidade e a energia superficial (ALBREKTSSON & WENNERBERG, 2004).

A adsorção de moléculas sobre a superfície do implante, quando inserido no organismo e em contato com fluidos corporais, é um processo dinâmico. Por conseguinte, o biomaterial deve possuir uma energia superficial que favoreça a adsorção de proteínas e células, bem como ter grande número de sítios favoráveis para ocorrer a ligação de células ósseas para formar as camadas favoráveis para a osseointegração (BAIER & MEYER, 1988).

Muitos estudos aprimoraram os tratamentos da superfície dos implantes dentários osseointegráveis, com objetivo de obter uma resposta favorável do organismo e acelerar o processo de osseointegração. A utilização de superfícies tratadas dos implantes dentários é uma forma de agilizar o tratamento odontológico. Por meio do tratamento das superfícies com processos físico-químicos é possível obter boa interação do biomaterial com o leito receptor. Dentre as propriedades que podem ser controladas com os tratamentos de superfície podemos citar a rugosidade e a molhabilidade. Esta última se refere capacidade do líquido molhar o sólido, a qual é medida através do ângulo de contato do líquido com a superfície do material (BAIER & MEYER, 1988).

Estudos analisaram a influência de diversos parâmetros da rugosidade e verificaram que ela pode alterar as características da superfície, como a molhabilidade e a energia superficial. Estas alterações modificam a adsorção de proteínas no biomaterial, e em consequência, a osseointegração (ALBREKTSSON & WENNERBERG, 2004).

A rugosidade superficial pode ser quantificada por diversos parâmetros, como a média da rugosidade superficial (R_a), média 3D da rugosidade superficial (S_a), valores das áreas dos

picos (A_p) e dos vales (A_v), dentre muitos outros fornecidos pelos equipamentos disponíveis para este tipo de análise. A maioria dos estudos de rugosidade utiliza convencionalmente o valor de R_a para fazer uma correlação com outras características e comparar com outros resultados, como molhabilidade, culturas de células in-vitro e adsorção de proteínas (ELIAS et al.,2008).

Entretanto, ainda permanece pouco esclarecida a forma com que a rugosidade superficial pode influenciar no sucesso e no tempo da osseointegração. A avaliação isolada da rugosidade de um implante não é o parâmetro ideal para sua caracterização, pois superfícies com valores semelhantes de R_a podem apresentar morfologias diferenciadas (ELIAS & COUTINHO, 2009). Portanto, há necessidade de correlacionar a rugosidade com outras propriedades da superfície.

Apesar de existirem diversos trabalhos disponíveis na literatura que analisam a influência da rugosidade dos implantes dentários, poucos analisam a relação entre esta propriedade e as outras características da superfície. Ademais, apesar da grande maioria dos trabalhos utilizar o parâmetro de rugosidade R_a , não são apresentadas justificativas da escolha deste parâmetro

Pelo exposto, a proposta deste trabalho é realizar a análise dos diversos parâmetros que quantificam a rugosidade da superfície de peças de titânio submetidas a tratamentos com ácidos, desenvolver um algoritmo para correlacionar os parâmetros da rugosidade e identificar os valores dos parâmetros da rugosidade que apresentam maior influência na molhabilidade. Tendo isso como base, sugerir quais fatores do tratamento de superfície, tempo ou temperatura em que é realizado o ataque ácido, poderiam ter maior interferência na rugosidade e molhabilidade.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Identificar a correlação entre os parâmetros de rugosidade da superfície de amostras de titânio comercialmente puro e determinar os que apresentam maior influência na molhabilidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Quantificar os parâmetros de rugosidade por interferometria R_a , R_z , R_{3z} , R_{ms} , P_v , Pico, Vale e S_{rmax} de amostras de titânio comercialmente puro recozido e titânio submetido a alta taxa de deformação a frio, com diferentes tratamentos de superfície.
- b. Medir o ângulo de contato e a energia de superfície para caracterizar a molhabilidade;
- c. Aplicar técnicas de *Machine Learning* e algoritmo específico para identificar a relação entre a molhabilidade e a rugosidade;
- d. Identificar os parâmetros da rugosidade que apresentam maior influência na molhabilidade.
- e. Identificar as relações entre as variações de tempo e de temperatura em que o tratamento é realizado com parâmetros de rugosidade e molhabilidade.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 APLICAÇÃO DO TITÂNIO COMO BIOMATERIAL

As ligas de titânio têm sido utilizadas como material de escolha para implantes dentários, pois se aproximam das qualidades ideais de um material indicado para este uso. Estas qualidades são biocompatibilidade, densidade menor que a do osso, alta resistência mecânica e resistência à fadiga, menor módulo de elasticidade em relação a outras ligas metálicas e boa resistência ao desgaste (NIE et al 2014).

A biocompatibilidade das ligas de titânio, associada à resistência mecânica e resistência à corrosão são propriedades que levam este material a ser usado na fabricação dos implantes dentários e ortopédicos (TENGVALL & LUNDSTRÖM, 1992). Uma das características desse material que justifica sua biocompatibilidade é a formação de uma camada de óxidos de Titânio em sua superfície quando exposto à atmosfera oxidante. O óxido de titânio formado na superfície é importante para garantir que o material não sofra corrosão e permita a interação adequada com o organismo. (TEXTOR, 2001; OSHIDA; 2012).

O titânio comercialmente puro Grau 4 (Ti CP4) é uma das ligas mais utilizadas na fabricação dos implantes dentários, pois apresenta as exigências de biocompatibilidade, resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas. Apesar de diversas ligas de titânio terem sido desenvolvidas para aprimorar a resistência mecânica dos implantes dentários e a biocompatibilidade, elas ainda não são comercialmente empregadas. Dentre alguns exemplos temos as ligas de Ti6Al4V, Nb43Ti, Ti30Nb8 Zr, Ti13Nb13Zr (OZAN et al. 2015, SANTOS, 2015). A desvantagem do Ti CP é o alto módulo de elasticidade em relação ao osso e, no caso das ligas de Ti, além do alto módulo de elasticidade, há liberação de íons tóxicos no organismo.

Para aumentar a resistência mecânica sem a adição de elementos de liga foi desenvolvido o processo de deformação plástica severa para se obter o titânio com tamanho de grão ultrafino (Ti Hard). Neste método, uma barra de titânio sofre uma deformação expressiva em um curto período de tempo. Esta deformação rápida leva a uma modificação da

microestrutura do material que lhe confere melhores propriedades mecânicas associadas à redução do tamanho de grão na escala nanométricas (ELIAS et al. 2013).

3.2 RUGOSIDADE

A rugosidade pode ser definida como o conjunto de irregularidade que caracterizam uma superfície. Os erros microgeométricos podem ser pequenas saliências denominadas picos ou reentrâncias (vales). Essas irregularidades são quantificadas com rugosímetros, através de microscopia de força atômica ou interferometria com laser (ELIAS & MATTOS,2009).

Com o rugosímetro de contato (perfilômetro) diversos parâmetros de rugosidade são medidos ao longo de uma linha imaginária e a partir desta são medidos os picos e vales. Os parâmetros da rugosidade mais comumente utilizados são:

- a. R_a , representado pelo média aritmética das áreas acima e abaixo da linha média do perfil dentro do percurso de medição;
- b. R_z , obtido a partir da diferença entre a altura da média dos cinco pontos mais altos e dos cinco pontos mais baixos no intervalo de medição;
- c. R_{3z} , obtido a partir da média aritmética de 5 medidas do terceiro ponto medido;
- d. R_{ms} ou R_q , representa o desvio padrão da distribuição das alturas dos picos;
- e. P_v , valor absoluto entre o pico mais alto e o vale mais profundo;
- f. Pico, medida do pico mais alto;
- g. Vale, medida do vale mais profundo; e
- h. S_{rmax} , maior distância pico-vale ao longo do percurso de medição.

O estudo da rugosidade da superfície dos implantes dentários é importante, pois esta propriedade está ligada à forma como o meio celular se relaciona com o material (JAYARAMAN et al., 2004; ELIAS & MATTOS, 2009.). A rugosidade pode ser quantificada por diversos parâmetros, porém não foi encontrado trabalho que determine a correlação da

rugosidade com as características da superfície, como a molhabilidade e a energia de superfície.

A rugosidade influencia diretamente na adsorção de proteínas no biomaterial, e portanto, na osseointegração (ELIAS et al.,2008; ELIAS & MATTOS,2009; ALBREKTSSON & WENNERBERG, 2004).

Ogawa e Nishimura (2003) demonstraram em um estudo *in vitro* que uma rugosidade em torno de 1,0µm permite a adesão de células ósseas. Esta propriedade também determina a relação com o tecido ósseo na osseointegração. Estes mesmos autores sugeriram que a rugosidade de um material pode regular a expressão de genes e influenciar nas proteínas secretadas pelas células durante a fase de cicatrização (OGAWA & NISHIMURA, 2003.)

Deligiani et al. em 2001 observaram que as superfícies rugosas promovem maior adesão celular. Os autores explicam que esta maior adesão pode estar relacionada ao fato de que em superfícies rugosas há maior adesão de fibronectina, que tem uma adsorção preferencial em substrato rugoso, quando comparado a substrato liso.

Em um estudo conduzido por Ponsonnet et al. (2003), o autor concluiu que existe um limiar de rugosidade para a proliferação celular. Isto é, superfícies que possuam uma rugosidade acima desse limiar, apresentam menor proliferação celular. Os mesmo autores concluem também que a adesão e proliferação celular é determinada em grande parte pela energia de superfície, e que esta pode ser afetada pela rugosidade.

A rugosidade também está relacionada com a estabilidade mecânica do implante no osso. Trabalhos disponíveis na literatura citam que há uma relação entre a rugosidade do implante e o torque necessário para removê-lo do osso em um modelo animal. Hansson e Norton em 1999 descreveram um modelo matemático que relaciona a rugosidade superficial de implantes dentários e o torque de remoção.(HANSSON & NORTON,1999).

3.3 MOLHABILIDADE

A molhabilidade é a propriedade que quantifica a capacidade de um líquido molhar um sólido. Esta pode ser medida através do ângulo de contato do líquido com a superfície do material sólido (BAIER & MEYER, 1988). O goniômetro é utilizado para medir o ângulo de contato que uma gota de líquido forma com a superfície do material (Figura 3.3.1).

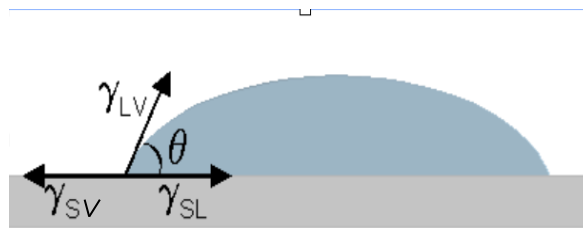


Figura 3.3.1: Ângulo formado entre a gota e a superfície do material.

Matematicamente, podemos relacionar a molhabilidade com a energia de superfície do material através da relação entre as energias das interfaces mostradas na Figura 3.3.1. Nesta figura, o termo γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido; γ_{SV} representa a energia entre sólido e o vapor; e γ_{LV} representa a energia da interface líquido-vapor (HIEMENZ, 1997). A relação entre as energias é representada pela equação:

Com a quantificação das relações entre as energias das interfaces podemos determinar

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos\theta$$

se um material é hidrofílico ou hidrofóbico. Um material que possui ângulo de contato com água destilada superior a 90 graus é considerado hidrofóbico, ao passo que ao apresentar ângulo menor que 90 graus é classificado como hidrofílico (SARTORETTO 2015).

ANIL et al.(2011) definiram que uma diminuição do ângulo de contato aumenta a energia de superfície. Isto pode representar uma melhor interação do material com o leito receptor no organismo.

A molhabilidade tem sido alvo de estudos no campo da implantodontia. Sabe-se que uma superfície hidrofílica favorece o estágio inicial da osseointegração (BUSER ET AL, 2004). Isto é observado num estudo realizado por Tengvall et al. em 1992, os quais sugeriram

que uma cultura de osteoblastos em superfícies hidrofílicas expressam maiores quantidade de marcadores de diferenciação celular.

Lang et al. em 2011 analisaram a influencia da instalação em seres humanos de dois tipos de implantes, sendo um com superfície hidrofílica e outro hidrofóbica. Os autores observaram maior contato na interface osso-implante no grupo com superfície hidrofílica nos estágios iniciais de cicatrização.

Sartoretto et al. em 2015 em um estudo com modelo animal compararam a osseointegração de implantes com a mesma topografia, oriundas de um mesmo tratamento de superfície, porém com molhabilidades diferentes. A conclusão foi que uma superfície mais hidrofílica apresenta osteogenese mais intensa e rápida.

3.4 INFLUÊNCIA DA SUPERFÍCIE NO MEIO CELULAR

No momento que o implante é inserido no organismo, uma série de reações ocorrem em sua superfície. Estas reações conduzirão à formação de tecido ósseo diretamente sobre sua superfície. A micro e nanotopografia da superfície do implante podem alterar o formato e atividade de células tronco mesenquimais. (PELEGRINI et al. 2018).

As células se comunicam com o meio ambiente através de moléculas ancoradas ou inseridas na membrana celular, que atuam como receptores. Estes tem papel fundamental em inúmeras condições fisiológicas como formação de tecidos, adesão de leucócitos e reações imunes. Os receptores da superfície celular podem mediar a transdução de sinal para o interior da célula e regular fenômenos como rearranjos do citoesqueleto ou expressão de genes, como mudar de formato ou produzir determinada proteína (SAITAKIS & GIZELI, 2012).

A capacidade da superfície modular a resposta imune do organismo pode prevenir o desenvolvimento de uma resposta deletéria, quando as células entrem em contato com a superfície do material. Isto pode auxiliar no processo de cicatrização e promover a osseointegração. Um aumento da produção de citocinas anti-inflamatórias e a diminuição de citocinas pro-inflamatórias por macrófagos é observada em superfícies superhidrofílicas (HOTCHKISS et al. em 2017). Neste estudo, o autor sugere que o processo acelerado de

osseointegração observado em implantes com superfícies superhidrofílicas pode estar relacionado a regulação da resposta inflamatória possibilitada pela alta energia de superfície.

Lotz et al. em 2018 observaram que as propriedades da superfície do implante são capazes de regular a comunicação entre as células envolvidas no processo de remodelação óssea durante a osseointegração. Neste estudo, realizado com culturas de células tronco mesenquimais e de osteoblastos em superfícies hidrofílicas, os autores verificaram que ocorreu a redução da atividade de lise osteoclástica e a formação de novos osteoclastos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Neste estudo foram utilizados discos de TiCP4 recozido e TiCP4 submetido à deformação plástica severa (Hard). Os discos foram obtidos a partir de barras de 4,0 mm de diâmetro e submetidos a tratamentos de superfície com duplo ataque ácido com mistura de HNO₃ e H₂SO₄. Os tratamentos por imersão das amostras foram realizados à temperatura (T) de 40°C, 50°C e 60°C, doravante designadas temperaturas T1, T2 e T3, respectivamente. Nas três temperaturas, as amostras ficaram submersas por 50, 60 e 70 minutos, designados no presente trabalho como tempos t1, t2 e t3, respectivamente. As amostras foram divididas em 18 grupos (duas ligas, três temperaturas e três tempos de tratamento).

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 RUGOSIDADE

A rugosidade foi determinada com o rugosímetro 3D modelo NEW VIEW 7100 da empresa Zygo. Foram analisadas três regiões em cada amostra e quantificados os valores dos parâmetros de rugosidade: R_a, R_z, R_{3z}, R_{ms}, P_v, Pico, Vale e S_{rmax}. Os valores obtidos foram inseridos em planilhas e calculado o valor médio de cada um destes parâmetros e em cada grupo.

4.2.2 MOLHABILIDADE

A molhabilidade foi mensurada com o Goniômetro FTA 100, da empresa FIRST TEN ÅNGSTRONS. Os valores do ângulo de contato e tensão superficial foram determinados pela metodologia da gota de água deionizada em cada amostra.

4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As morfologias das amostras dos grupos foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura FEI QUANTA FEG 250 do IME, para determinar possíveis diferenças na morfologia da superfície.

4.2.4 ANÁLISE DOS DADOS

4.2.4.1 MODELAGEM DOS DADOS

A análise de dados teve como objetivo determinar a relação entre os parâmetros da rugosidade da superfície e a molhabilidade observada nas amostras de TiCP4 e titânio Hard. Ao todo, oito parâmetros da rugosidade de superfície e duas medidas de molhabilidade foram quantificadas. Os parâmetros medidos estão listados na seção 4.2.1. O conjunto total de observações são 27 medidas de superfície tanto para as amostras de TiCP4 de titânio Hard.

4.2.4.2 FORMULAÇÃO

Buscou-se um modelo matemático que correlacione as medidas de superfície de uma amostra e possivelmente seu tipo (titânio Hard ou TiCP4) com a molhabilidade e energia de superfície do material, medidos pelo ângulo de contato. Mais formalmente, o objetivo foi determinar a função $f : \mathbb{R}^d \times [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$, onde d é o número de variáveis explicativas do modelo. Além disso, fez-se a hipótese que existe relação linear entre as variáveis. Portanto:

$$y_i = \delta_i + w^\top x_i + e_i, \quad (1)$$

onde y_i é o ângulo de contato da amostra i , $x \in \mathbb{R}^d$ são as observações das características de superfície, z_i é uma variável *dummy* que indica se a amostra é titânio Hard ou convencional. Esta variável está contida em x_i . w é o vetor de coeficientes dos parâmetros de superfície e δ é o possível efeito da molhabilidade do fato da amostra ser de titânio comercialmente puro ou titânio hard. Utilizou-se a expressão e_i como forma de minimizar o erro das variáveis.

Uma grande dificuldade para a formulação apresentada, é que técnicas convencionais como regressão linear ou outros tipos de estimação convencional são imprecisas para a formulação acima, uma vez que o número de observações é relativamente pequeno perto do número de variáveis e alguns elementos de w são potencialmente iguais a zero.

4.2.4.3 MÉTODO DE ANÁLISE

Considerando o grande número de variáveis explicativas em relação ao tamanho da amostra, e como os parâmetros de superfície são todos correlacionados, foi necessário proceder com o uso de uma técnica estatística para seleção de variáveis.

A técnica escolhida para solução do problema é denominada LASSO (Least Absolute Shrinkage and Selection Operator) (TIBSHIRANI,1996), e é comumente empregada para seleção de variáveis explicativas em modelos lineares (FRIEDMAN et al. 2001). A aplicação da técnica do LASSO pode ser formulada através do seguinte problema de otimização:

$$w^* = \arg \min \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - w^\top x_i)^2 + \lambda |w|_1, \quad (2)$$

onde $|w|_1$ é a norma x_1 calculada somando os valores absolutos dos elementos do vetor w e $\lambda > 0$ é denominada constante de penalização do modelo, normalmente escolhida através de algum critério de informação como o BIC (*Baysenian Information Criteria* ou critério de informação bayseniano) ou AIC (*Akaike Information Criteria* ou critério de informação de Akaike).

Vale ressaltar que a formulação da equação (2) se assemelha muito a formulação dos Mínimos Quadrados Ordinários (MQO), mas com a adição do termo $\lambda |w|_1$. Como $\lambda > 0$ e $|w|_1$ também sempre é maior do que zero (pois é a soma de valores absolutos), em um dado momento, adicionar mais variáveis explicativas na regressão para diminuir o erro de previsão (termo do somatório) não compensa devido ao aumento do número $|w|_1$. Dessa forma, utilizando a técnica acima, o algoritmo de LASSO será capaz de identificar de fato os parâmetros de superfície que são necessários para estimar a molhabilidade, afinal as variáveis menos relevantes serão forçadas serem iguais a zero para evitar o aumento do termo $\lambda |w|_1$.

No entanto, sabe-se que quando aplicada qualquer técnica de seleção de modelos, seja *elastepwise regression*, LASSO ou qualquer outra metodologia, pode-se chegar a resultados errôneos pelo chamado viés de seleção de modelo como citado por Leeb & Potscher (2008),

Potscher (2009). Portanto, para realizar inferência estatística sobre os coeficientes do modelo (1), foi utilizada a técnica de Double Selection apresentada por Belloni et al. (2014).

O método Double Selection é aplicado da seguinte forma:

- Escolha da variável que se deseja realizar a inferência (Ra por exemplo);
- Resolver a equação (2) utilizando a molhabilidade como variável y e as demais variáveis como explicativas, exceto a selecionada na etapa anterior (exclui-se Ra);
- Resolver a equação (2) utilizando agora como y a variável selecionada na primeira etapa (Ra) e as demais como explicativas;
- Ajustar o modelo final por regressão linear utilizando como y a variável molhabilidade e como variáveis explicativas somente as selecionadas por LASSO nas etapas 1, 2 e 3.

A sequência apresentada anteriormente deve ser repetida para todas as variáveis que se deseja realizar a inferência. Após a aplicação do método de double selection, a inferência final pode ser feita de forma convencional, com o teste t-student por exemplo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da metodologia de análise empregada, os dados são apresentados na forma de gráfico na Figuras 5.1.1. As médias dos valores encontrados nos discos da liga 1 (TiCP4) são mostrados na Tabela 5.1. As médias das medidas obtidas para liga 2 (Ti Hard) são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.1: Rugosidade e Molhabilidade T1 g4

	Ra (µm)	PV (µm)	Rms (µm)	Peak (µm)	Rz (µm)	valley (µm)	R3z (µm)	SRmax (µm)	Ang. de Contato	Tensão sup.
T1t1	0,464	45,947	0,653	22,68721	24,06988	-23,26020	19,51102	32,00113	118,115	-34,285
T1t2	0,748	36,948	1,07	19,36713	25,81134	-17,58059	24,36715	27,30914	104,265	-17,975
T1t3	0,748	27,871	0,989	10,06587	18,67216	-17,80533	17,60550	27,87120	116,445	-31,95
T2t1	1,097	54,588	1,618	32,21906	48,56448	-22,36938	49,69934	51,03222	126,83	-43,745
T2t2	1,046	55,742	1,363	38,44764	45,53967	-17,29484	48,45323	45,99205	114,2	-29,9
T2t3	1,409	54,587	1,947	35,99941	51,93406	-18,58726	51,99614	50,95268	120,4	-36,775
T3t1	2,935	62,909	3,971	32,15572	52,14783	-30,75344	54,62625	51,13324	129,27	-46,185
T3t2	2,915	42,158	4,075	11,93512	38,89355	-30,22264	38,39581	40,59253	132,505	-49,32
T3t3	4,441	89,585	6,173	42,60973	79,01735	-46,97539	78,05737	82,63511	134,835	-51,34

Tabela 5.2: Rugosidade e Molhabilidade T1 HARD

	Ra (µm)	PV (µm)	Rms (µm)	Peak (µm)	Rz (µm)	valley (µm)	R3z (µm)	SRmax (µm)	Ang. de Contato	Tensão sup.
T1t1	0,565	62,586	0,738	40,31317	32,44422	-22,27328	23,34502	45,37303	111,32	-26,32
T1t2	0,452	51,183	0,726	14,41205	33,93970	-36,77098	28,06436	48,18462	120,345	-36,875
T1t3	0,944	28,079	1,173	14,13464	23,37180	-13,94461	23,48056	24,62418	125,285	-42,14
T2t1	0,944	28,079	1,173	14,13464	23,37180	-13,94461	23,48056	24,62418	120,32	-36,85
T2t2	1,004	60,826	1,488	31,70029	54,93631	-29,12535	56,55606	59,68965	116,74	-32,84
T2t3	0,986	56,843	1,347	30,82204	48,72973	-26,02108	47,94761	43,27631	111,655	-26,925
T3t1	3,103	50,71	4,304	18,46819	43,26187	-32,24197	41,72190	40,37937	129,18	-46,11
T3t2	5,704	50,912	7,597	18,59257	43,13968	-32,31964	41,85481	46,91853	127,365	-44,285
T3t3	7,085	94,608	9,873	44,841300	93,02553	-49,76639	93,17426	92,52028	128,735	-45,595

Verifica-se que a tensão superficial e o ângulo de contato apresentam uma forte dependência linear direta, isto é, à medida que aumenta o ângulo de contato também aumenta a tensão superficial. Esta dependência linear também é citada na literatura em um estudo realizado por Yan et. Al em 2017, em que amostras de uma outra liga, no caso, Ti-6Al-4V, foi estudada para comparar se alterações em sua rugosidade teriam efeito na energia superficial. O autor cita uma série de equações visando elaborar relação entre ângulo de contato e tensão superficial em seu material.

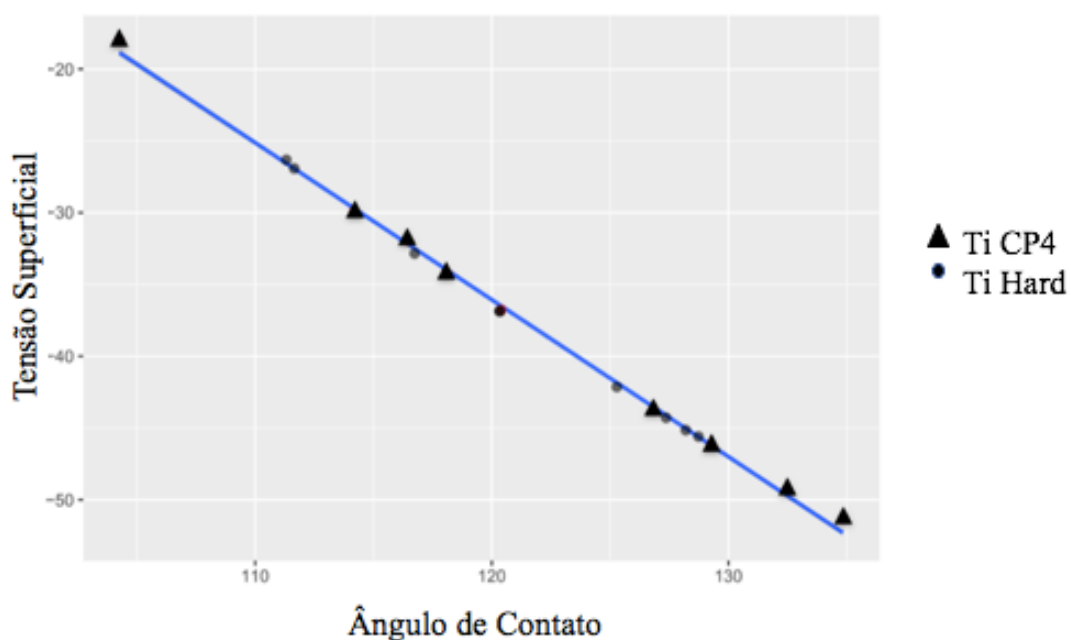


Figura 5.1: Relação entre tensão superficial e ângulo de contato

Com base na metodologia de análise empregada e na reta da Figura 5.1.1, observou-se que a tensão superficial e o ângulo de contato possuem uma forte dependência linear.

A partir das Tabelas 5.1 e 5.2 foi gerada a Tabela 5.3, com dados normalizados, isto é, dentro de uma mesma coluna, todos os valores foram divididos pelo maior entre eles. Desta forma, em cada coluna, as medidas ficaram entre 0 e 1, o que facilita a análise visual dos gráficos gerados a partir da Tabela 5.3, da correlação entre variáveis.

Tabela 5.3: dados de temperatura, tempo de tratamento, **parâmetros** de rugosidade e molhabilidade normalizados

liga	Temperatura	Temp	Ra	Rz	R3z	Rms	Pv	Pico	Vale	Srmax	Ang. contato	Tensao sup.
1	1	1	0,065	0,25	0,2	0,066	0,463	0,51	0,42	0,337	0,88	0,53
1	1	1	0,07	0,14	0,12	0,067	0,214	0,28	0,16	0,174	0,82	0,62
1	1	1	0,069	0,21	0,19	0,068	0,299	0,22	0,36	0,247		
1	1	2	0,106	0,27	0,25	0,108	0,373	0,43	0,32	0,288	0,74	0,37
1	1	2	0,098	0,22	0,2	0,098	0,268	0,25	0,28	0,234	0,76	0,33
1	1	2	0,097	0,34	0,3	0,102	0,54	0,54	0,53	0,365		
1	1	3	0,106	0,2	0,18	0,1	0,281	0,22	0,32	0,294	0,76	0,8
1	1	3	0,109	0,25	0,22	0,107	0,359	0,43	0,29	0,282	0,91	0,58
1	1	3	0,118	0,21	0,16	0,121	0,368	0,18	0,51	0,333		
1	2	1	0,155	0,51	0,51	0,164	0,551	0,72	0,4	0,538	0,92	0,77
1	2	1	0,145	0,5	0,47	0,143	0,581	0,68	0,49	0,598	0,9	0,8
1	2	1	0,141	0,5	0,47	0,139	0,56	0,82	0,34	0,506		
1	2	2	0,148	0,48	0,5	0,138	0,562	0,86	0,31	0,485	0,81	0,59
1	2	2	0,142	0,47	0,47	0,138	0,532	0,79	0,31	0,477	0,84	0,54
1	2	2	0,14	0,47	0,45	0,131	0,517	0,86	0,23	0,54		
1	2	3	0,199	0,54	0,53	0,197	0,551	0,8	0,33	0,537	0,91	0,78
1	2	3	0,194	0,53	0,51	0,19	0,608	0,8	0,44	0,488	0,83	0,67
1	2	3	0,178	0,44	0,45	0,17	0,502	0,76	0,28	0,506		
1	3	1	0,414	0,55	0,56	0,402	0,635	0,72	0,55	0,539	0,92	0,87
1	3	1	0,425	0,6	0,59	0,398	0,696	0,75	0,63	0,593	0,94	0,84
1	3	1	0,231	0,47	0,46	0,214	0,52	0,75	0,32	0,464		
1	3	2	0,411	0,41	0,39	0,413	0,425	0,27	0,54	0,428	0,95	0,89
1	3	2	0,427	0,39	0,36	0,416	0,439	0,33	0,51	0,409	0,95	0,9
1	3	2	0,385	0,41	0,4	0,388	0,426	0,23	0,57	0,424		
1	3	3	0,627	0,83	0,8	0,625	0,904	0,95	0,84	0,871	1	1
1	3	3	0,679	0,79	0,79	0,656	0,911	0,96	0,85	0,953	0,97	0,93
1	3	3	0,53	0,8	0,8	0,55	0,87	0,77	0,93	0,904		

liga	Temperatura	Temp	Ra	Rz	R3z	Rms	Pv	Pico	Vale	Srmax	Ang. contato	Tensao sup.
2	1	1	0,08	0,34	0,24	0,075	0,631	0,9	0,4	0,478	0,85	0,64
2	1	1	0,076	0,17	0,12	0,07	0,337	0,47	0,22	0,347	0,75	0,32
2	1	1	0,076	0,15	0,1	0,07	0,27	0,13	0,38	0,249		
2	1	2	0,064	0,35	0,29	0,074	0,516	0,32	0,66	0,508	0,86	0,65
2	1	2	0,093	0,36	0,3	0,097	0,529	0,48	0,56	0,427	0,87	0,69
2	1	2	0,107	0,39	0,32	0,103	0,564	0,58	0,53	0,476		
2	1	3	0,133	0,24	0,24	0,119	0,283	0,32	0,25	0,26	0,89	0,73
2	1	3	0,106	0,25	0,24	0,1	0,292	0,27	0,31	0,305	0,92	0,8
2	1	3	0,125	0,27	0,22	0,115	0,416	0,27	0,52	0,386		
2	2	1	0,133	0,24	0,24	0,119	0,283	0,32	0,25	0,26	0,87	0,67
2	2	1	0,106	0,25	0,24	0,1	0,292	0,27	0,31	0,305	0,87	0,67
2	2	1	0,125	0,27	0,22	0,115	0,416	0,27	0,52	0,386		
2	2	2	0,142	0,57	0,58	0,151	0,614	0,71	0,52	0,629	0,83	0,57
2	2	2	0,146	0,58	0,57	0,159	0,666	0,73	0,6	0,527	0,85	0,62
2	2	2	0,128	0,45	0,53	0,128	0,568	0,7	0,45	0,565		
2	2	3	0,139	0,51	0,49	0,136	0,573	0,69	0,47	0,456	0,79	0,45
2	2	3	0,139	0,47	0,43	0,152	0,561	0,73	0,41	0,417	0,82	0,53
2	2	3	0,152	0,46	0,42	0,152	0,6	0,73	0,48	0,452		
2	3	1	0,438	0,45	0,43	0,436	0,511	0,41	0,58	0,426	0,92	0,82
2	3	1	0,412	0,43	0,42	0,415	0,45	0,24	0,61	0,459	0,94	0,86
2	3	1	0,425	0,47	0,45	0,472	0,513	0,32	0,66	0,501		
2	3	2	0,805	0,45	0,43	0,769	0,514	0,41	0,58	0,495	0,91	0,78
2	3	2	0,583	0,43	0,4	0,608	0,532	0,42	0,61	0,527	0,93	0,83
2	3	2	0,6	0,47	0,46	0,601	0,478	0,38	0,55	0,449		
2	3	3	1	0,97	0,95	1	0,954	1	0,89	0,975	0,9	0,77
2	3	3	0,75	0,69	0,65	0,734	0,884	0,82	0,92	0,878	0,95	0,89
2	3	3	0,958	1	1	0,956	1	0,97	1	1		

Em todas as amostras analisadas os ângulos de contato obtidos foram maiores que 90 graus em todas as amostras analisadas. Isto nos permite classificar, de acordo com a literatura, que o material é hidrofóbico (SANTOS, 2015). Estes resultados diferem de outros autores que avaliaram ligas com objetivo de empregá-las em implantes dentários (ELIAS et al. 2008, SANTOS, 2015). De acordo com Dubbiel et al, apenas classificar em hidrofílico ou hidrofóbico não é suficiente para determinar uma boa relação do material com o meio celular, uma vez que o ângulo de contato esta relacionado com a molhabilidade de uma superfície sólida pela água na presença de uma fase gasosa, o que raramente é encontrado em experimentos de cultura de células.

Dubbiel et al. 2011 sugere que as forças de atração e repulsão das moléculas pode determinar a capacidade da proteína se ligar ao material de forma mais precisa que o ângulo de contato.

Isto pode estar relacionado ao fato descrito por Zhu (ZHU et al, 2015). O autor cita que alguns processos das proteínas, como o desdobraimento são influenciados por forças hidrofóbicas. O desdobraimento das proteínas na superfície do implante é de suma importância para o processo de osseointegração, pois a conformação e orientação resultante das interações da proteína com a superfície tem um impacto direto nos ligantes disponíveis para interagir com receptores da superfície da célula. Desta forma, as mudanças na conformação espacial da proteína influencia diretamente o comportamento da célula em uma superfície (Pierres et al, 2000).

Uma possível explicação para a diferença entre os valores absolutos da molhabilidade presentes no trabalho com os encontrados para estas mesmas ligas em estudos de outros autores (ELIAS et al. 2013,SANTOS, 2015) pode ser devido ao fato de que as amostras ficaram expostas ao meio ambiente sem qualquer proteção da superfície. De acordo com Sartoretto (SARTORETTO et al., 2015), a camada de óxidos na superfície das amostras reage com os gases do ambiente, alterando a energia da superfície. Uma das formas de evitar estas reações seria a imersão das amostras imediatamente após o tratamento de superfície em solução salina.

Pode-se observar nas Tabelas 5.1 e 5.2 que um maior tempo e uma maior temperatura de tratamento resultaram na diminuição da tensão superficial, tanto para o titânio Hard quanto para o Ti CP4. Da mesma forma, é possível observar que nas duas

ligas houve também o aumento nos parâmetros de rugosidade com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento. Com isto podemos observar que existe uma relação entre tempo e temperatura de tratamento da superfície com a rugosidade da amostra (ELIAS & MATOS,2009).

Na Figura 5.2 é apresentada a distribuição dos ângulos de contato medidos em função da temperatura e do tempo. Na figura 5.3 observa-se a relação em função da tensão superficial. Com base nas figuras 5.2 e 5.3 é possível afirmar que há dependência entre o tipo de tratamento da superfície e a possível diferença de comportamento entre Ti Hard e TiCP4. Observa-se que existe uma proporcionalidade inversa da relação entre o ângulo de contato e a tensão superficial quando compara-se o gráfico da Figura 5.2 com o da Figura 5.3, como demonstrado no gráfico da Figura 5.1.

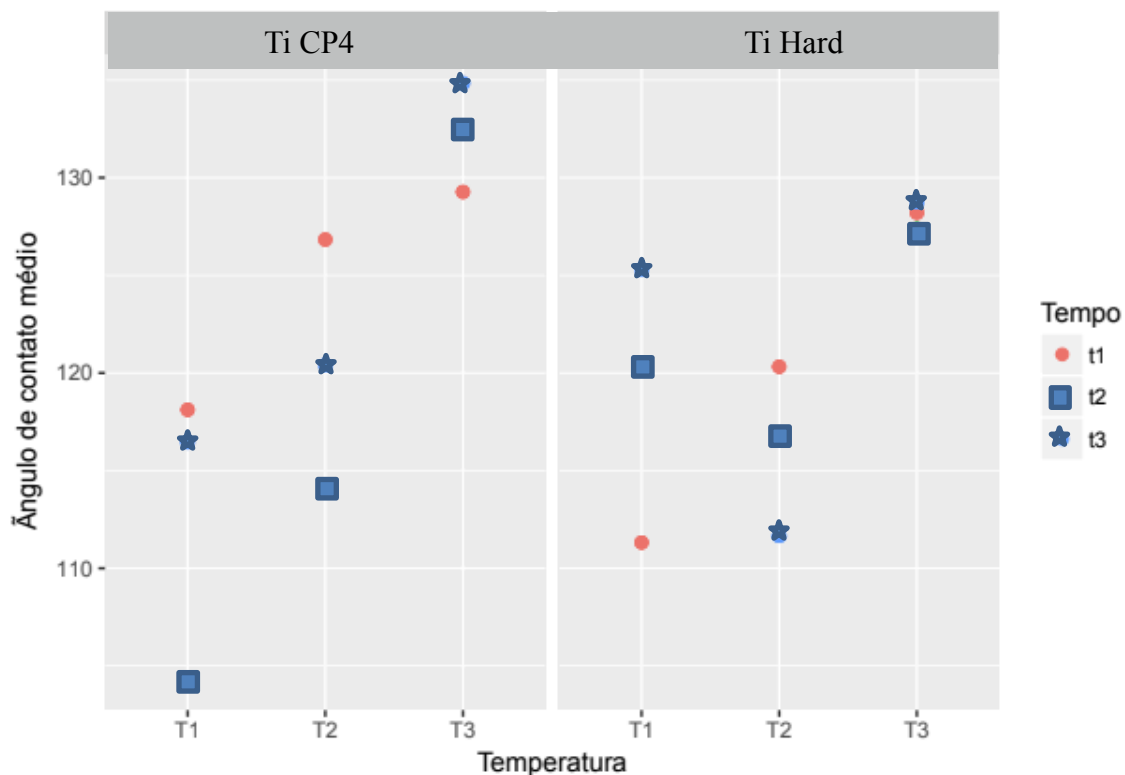
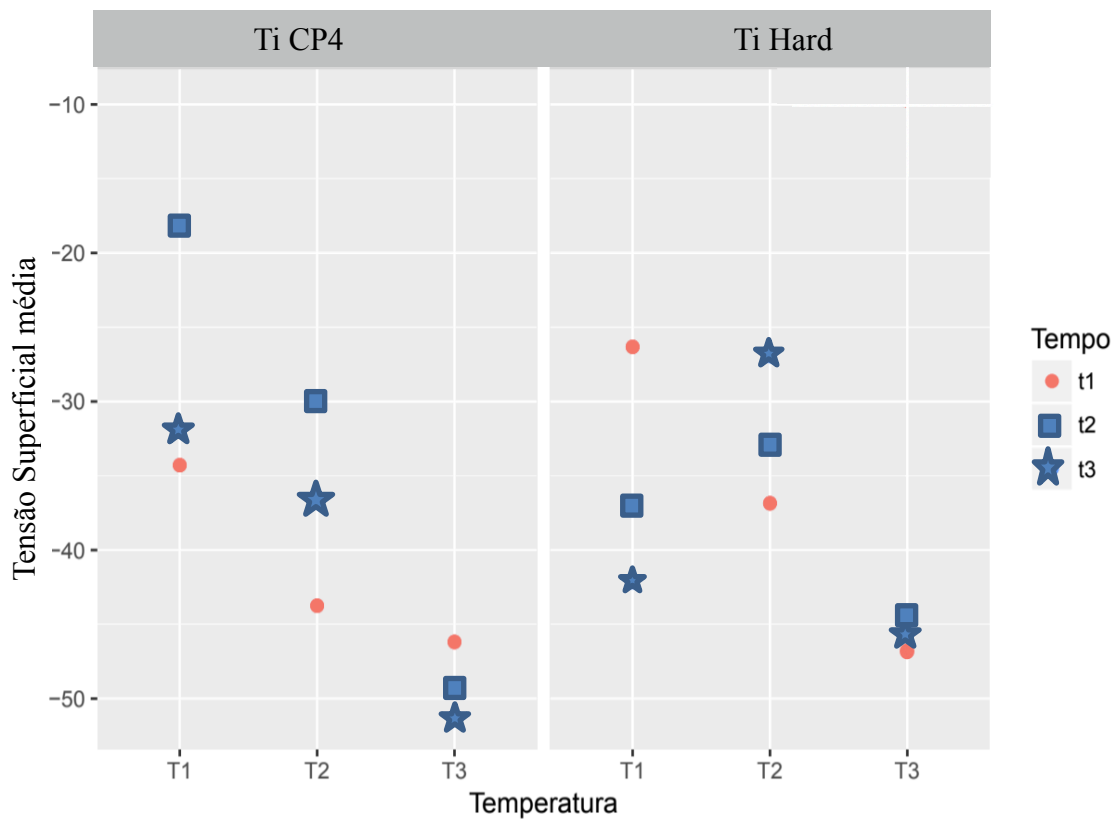


Figura 5.2 - Distribuição dos ângulos de contato em função da temperatura e tempo de tratamento de superfície



x`

Figura 5.3 - Distribuição da tensão superficial em função da temperatura e tempo de tratamento de superfície.

Com objetivo de relacionar a temperatura e o tempo com a molhabilidade, foram confeccionados dois gráficos que levam em conta somente um tipo de liga, isto é, as medidas de ângulo de contato obtidos nas amostras de titânio Hard e de Ti G4, representados nas figuras 5.4A e 5.4B, respectivamente. Para ambas as ligas foi observado que:

- o maior ângulo de contato implica em maior tensão superficial;
- para um mesmo tempo de tratamento, há uma tendência para que aumentar a temperatura implica em aumentar a tensão superficial;

- c) para uma mesma temperatura, aumentar o tempo diminui a tensão superficial e,
- d) aumentar o tempo e a temperatura simultaneamente, implica em diminuir a tensão superficial.

No presente estudo foi observado um aumento do ângulo de contato conforme aumentou-se o tempo e a temperatura de tratamento da superfície com ataque ácido. Isto é válido quando analisamos o gráfico elaborado a partir dos valores obtidos com aferições em ambas as ligas simultaneamente (Tabela 3).

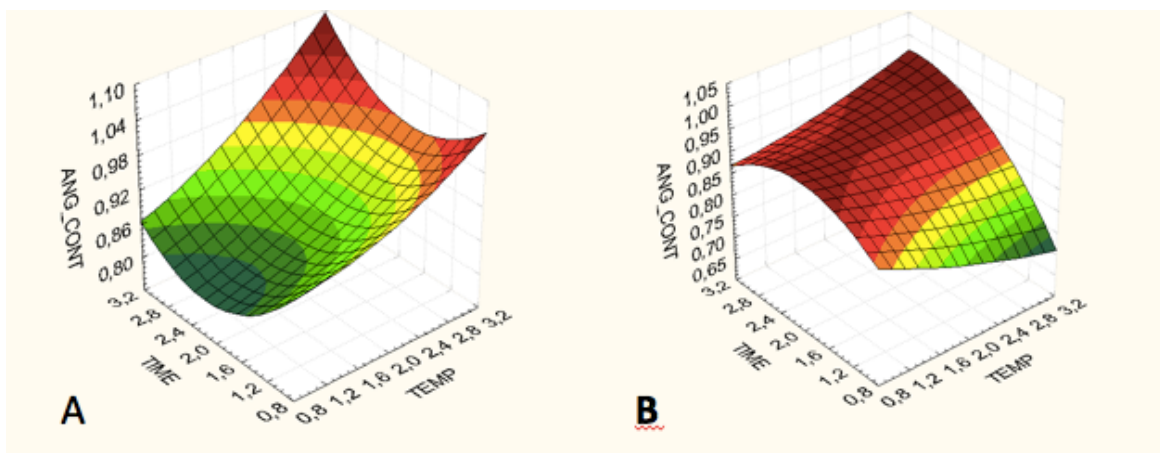
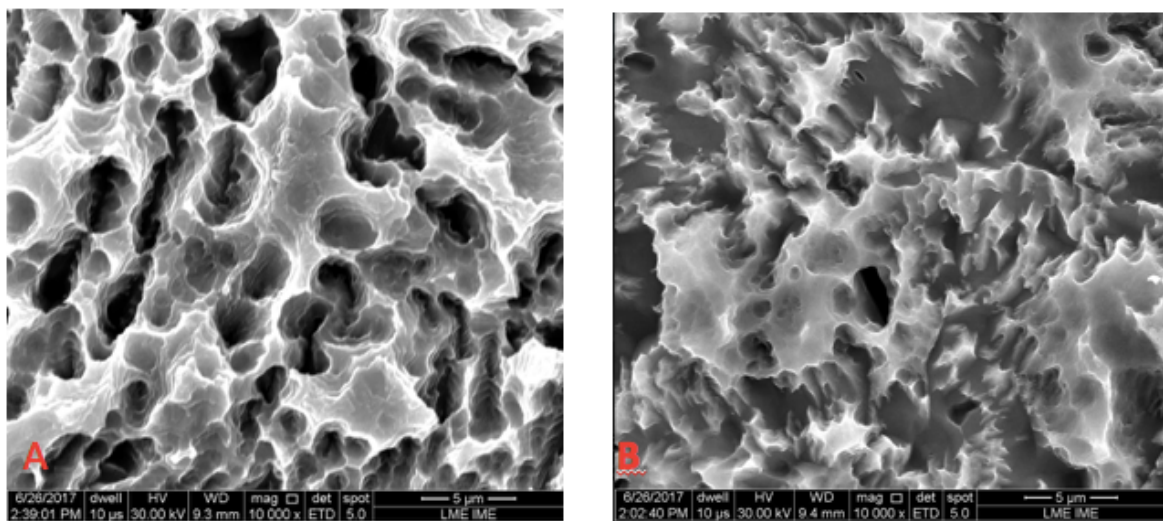


Figura 5.4: Medida de ângulo de contato levando em consideração somente os valores da liga de TiCP4.(A) e Ti Hard(B)

Com base nos gráficos mostrados na Fig 5.4 é possível inferir que a molhabilidade não varia de forma proporcional com o tempo e com a temperatura de tratamento mas, a variável liga tem efeito sobre o tratamento de superfície e na molhabilidade. Uma das dificuldades que envolvem os estudos que comparam tratamentos de superfície é a padronização das amostras. Um mesmo tratamento de superfície não produz duas superfícies idênticas em ligas distintas e teriam efeitos diferentes (Zhu et al, 2015). No presente estudo foi observado através das medidas de rugosidade e molhabilidade, em comparação com as imagens obtidas em microscopia eletrônica de varredura, que o mesmo tratamento em diferentes ligas produziu superfícies com morfologias distintas. Ressalta-se este fato, pois reagem de forma diferente ao mesmo tratamento de superfície, como será evidenciado adiante.

A visualização da morfologia superficial em MEV evidenciou que todas as superfícies analisadas apresentam características distintas, como exemplificado nas Figuras 5.5 A e B. Apesar das ligas, tempos e temperaturas de tratamento serem o mesmo, as ligas apresentam características diferentes. Um padrão semelhante foi observado nas demais amostras. Hansson e Hansson em 2016, ao propor novos parâmetros para análise de rugosidade, demonstraram que superfícies com morfologias distintas podem apresentar valores semelhantes de rugosidade. Ou seja, os valores obtidos em Ra, Rq, bem como outros parâmetros de rugosidade, não são o suficiente para determinar a morfologia de uma superfície. Ademais, superfícies que apresentem os mesmos valores destes parâmetros têm morfologias tão distantes, que produzem efeitos muito diferentes quando inseridas em um organismo. O esquema representativo pode ser observado na Figura 5.6.



Figuras 5.5: Morfologia da superfícies das amostras de Ti CP4 do grupo T1t1(A) e Ti Hard do grupo T1t1(B). O mesmo tratamento promove características diferentes.

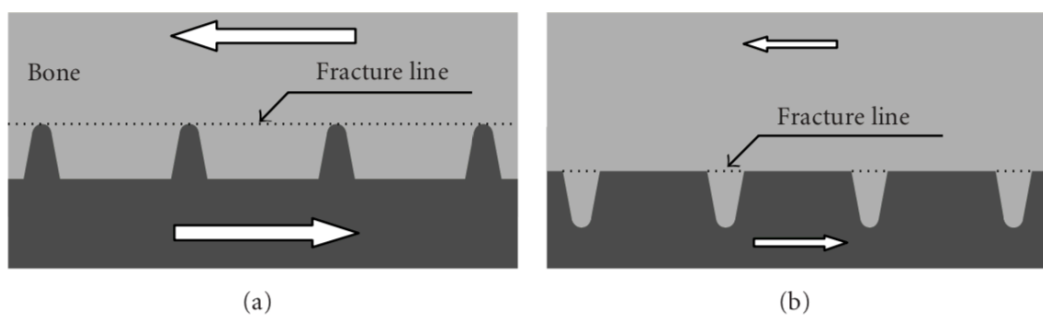


Figura 5.6 - Adaptado de Hansom& Hansom (2011). A figura ilustra duas superfícies com valores iguais de rugosidade com morfologia distintas.

Entre os parâmetros R_a , R_z , R_{3z} , R_{ms} , P_v , Pico, Vale, S_{rmax} , observou-se que existe elevadíssima dependência entre as variáveis da superfície, conforme mostra-se na figura 5.7, gerado por meio da aplicação da metodologia de inferência. Portanto, a importância de analisar todos os parâmetros e variáveis simultaneamente é a justificativa para ter um modelo de “*statistical learning*” com o objetivo de selecionar a variável correta. A interdependência entre os parâmetros é uma das justificativas para que não se utilize somente um dos valores obtidos nas análises da rugosidade.

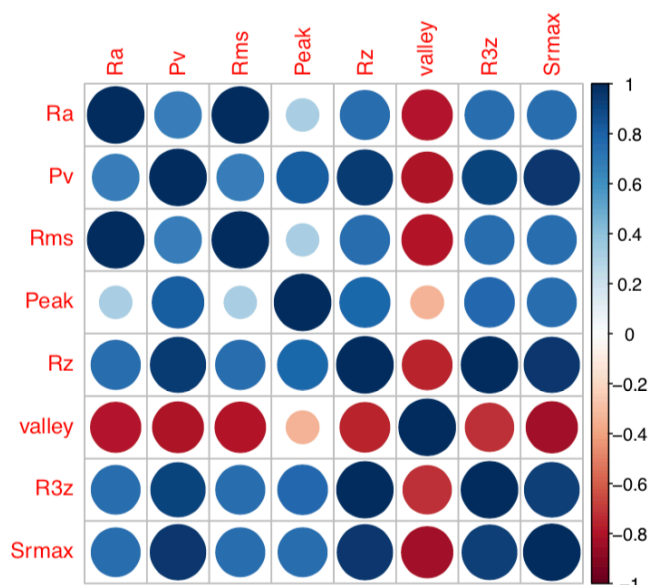


Figura 5.7 - análise da interdependência dos parâmetros de rugosidade. O gráfico mostra a proporcionalidade dos parâmetros obtidos.

Na figura 5.7 podemos observar como os diferentes parâmetros possuem influencia uns nos outros. A proporcionalidade foi quantificada de -1 até 1, sendo 1(esfera azul com maior diâmetro) considerado totalmente proporcional e -1(esfera vermelha maior diâmetro) como inversamente proporcional. Os valores próximos de 0 (esferas menores) foram considerados com pouca interação entre si. Isso quer dizer que, na figura 5.7, os parâmetros que tem sua relação representada pelas esferas de maior diâmetro possuem maior influencia entre si e a alteração de um destes provocaria alteração significativa no outro, podendo ser direta ou inversamente proporcional. As cores significam se o parâmetro proporcional(azul) ou inversamente proporcional (vermelho).

A análise de dados utilizada neste estudo após a aplicação do algoritmo utilizado, permite afirmar que o fato de ser Ti Hard ou TiCP4 não influencia nos parâmetros de rugosidade ou molhabilidade. Isto é, se houvesse alguma forma de produzir uma superfície com mesma topografia em ambas as ligas, estas teriam a mesma molhabilidade (ângulo de contato). Isto corrobora o trabalho de Elias et al em 2013, os quais analisaram a superfície do Ti Hard produzido por deformação plástica severa.

Após a aplicação dos testes estatísticos foi possível observar que os parâmetros Ra, R3z, Rms e vale apresentam maiores influências na molhabilidade. Isso pode ser observado na Tabela 4. Analisando o P – valor, ou seja, na coluna Pr, todos os valores menores que 0.1 mostram as variáveis importantes. Quanto menor o P – valor mais importante a variável.

Tabela 5.4: Parâmetros obtidos na análise estatística. Os dados foram normalizados antes da aplicação dos testes.

	Estimativa	Erro padrão	Valor t	Pr(> t)
Ra	115,91	49,98	2,32	0,02
Pv	-6809,93	16511,40	-0,41	0,68
Rms	-86,19	35,64	-2,42	0,02
Pico	0	0,00	0,25	0,81
Rz	0	0,00	-1,49	0,14
Vale	0	0,00	-1,71	0,09
R3z	0	0,00	-1,91	0,06
Srmax	0	0,00	0,31	0,76
Liga	5,62	9,13	0,62	0,54

Utilizando as informações da Tabela 5.4 que determina os parâmetros de rugosidade que exercem maior influência na molhabilidade, foram gerados gráficos para analisar os efeitos dos tratamentos de superfície em cada um destes parâmetros de rugosidade. Com os dados da Tabela 5.3, os gráficos gerados relacionam os parâmetros Ra, R3z, Rms e Vale com ângulo de contato, tempo e temperatura de tratamento. É possível observar que estes se relacionam de forma semelhante com o tratamento de superfície, representado pelo tempo de tratamento, e com a molhabilidade, representada pelo ângulo de contato. Em todos os casos, os parâmetros Ra, R3z, Rms e Vale aumentam com o ângulo e a partir de 0,84 este aumento no eixo que representa a rugosidade é mais significativo.

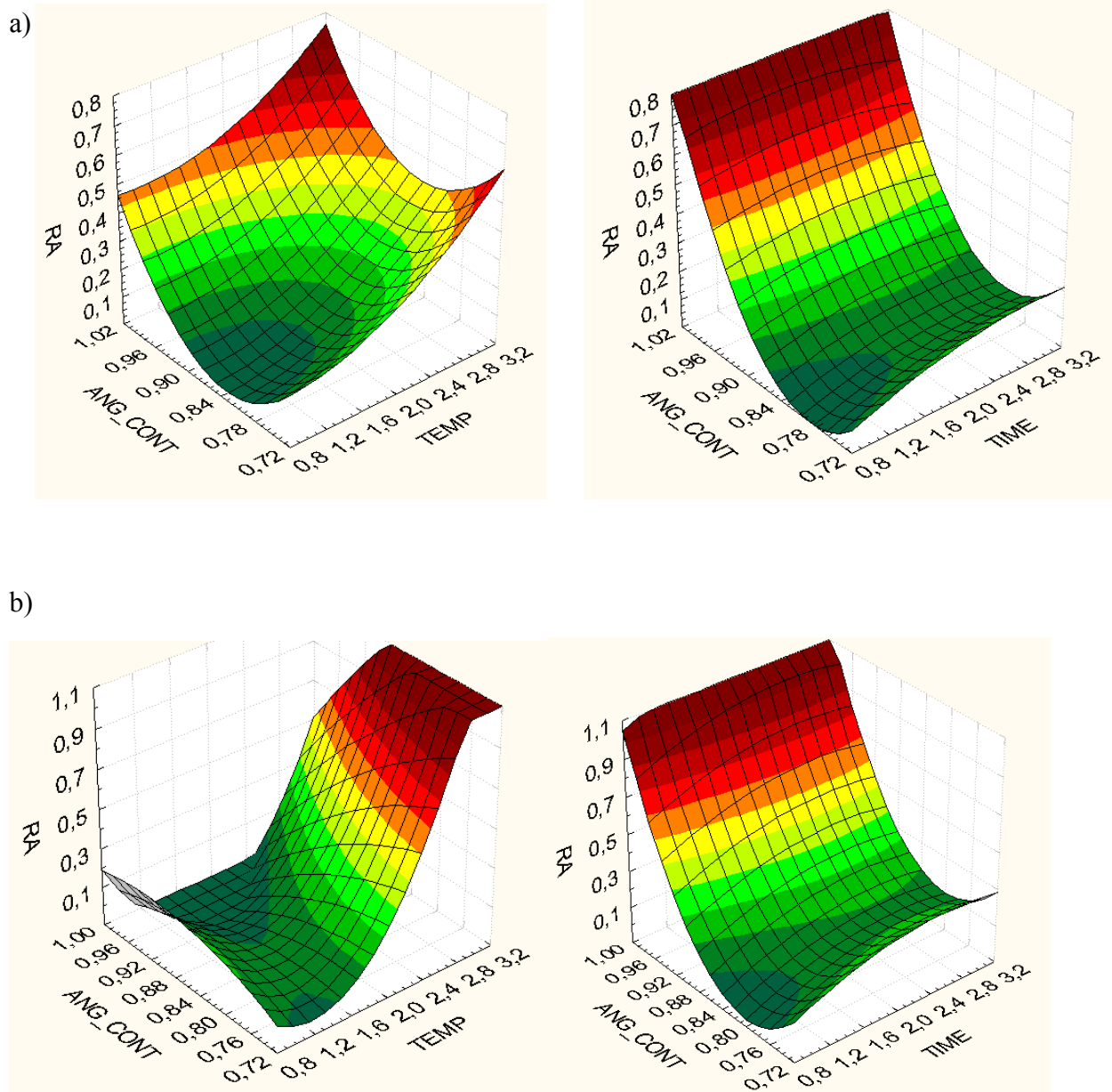
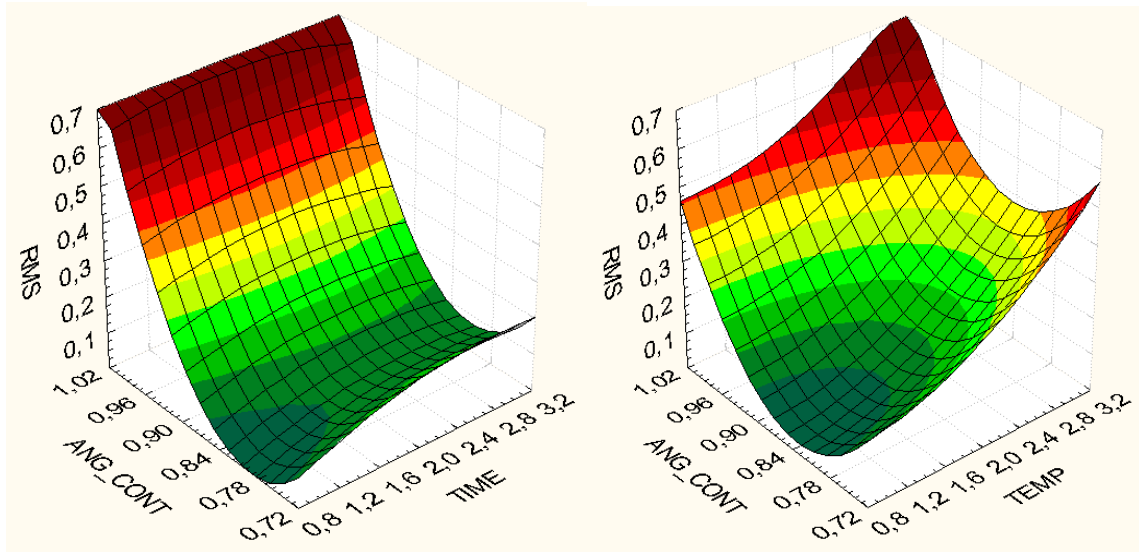


Figura 5.8- Relação entre molhabilidade, o parâmetro de rugosidade R_a e o tempo de tratamento da superfície a)TiCP4 b) Ti hard.

Os gráficos mostrados na Figura 5.8 demonstram que o fator R_a aumenta conforme utilizamos tratamento com maiores tempos e maiores temperaturas, para as duas ligas. Porém é possível observar que a temperatura tem um efeito mais intenso que o tempo de tratamento no aumento do R_a .

a)



b)

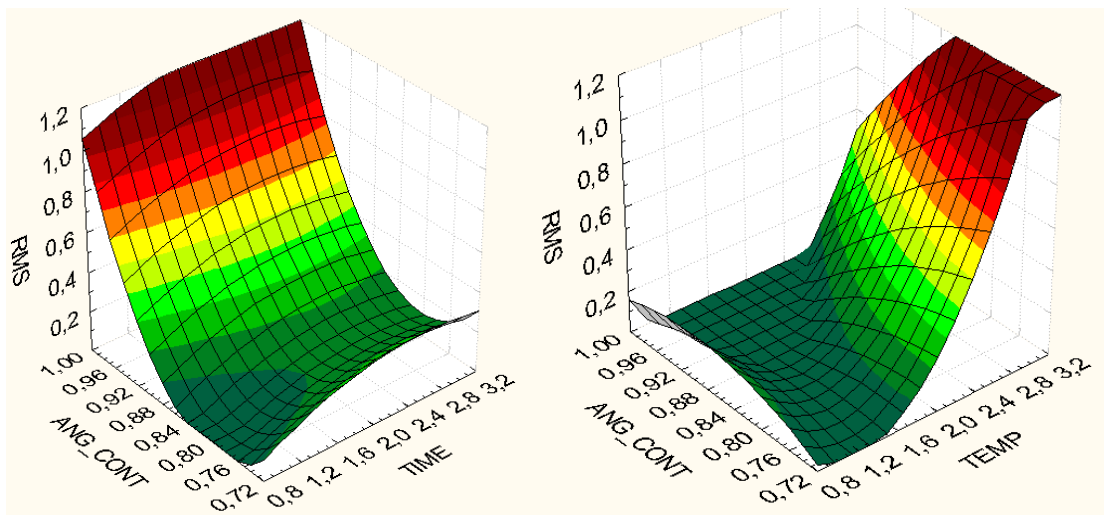
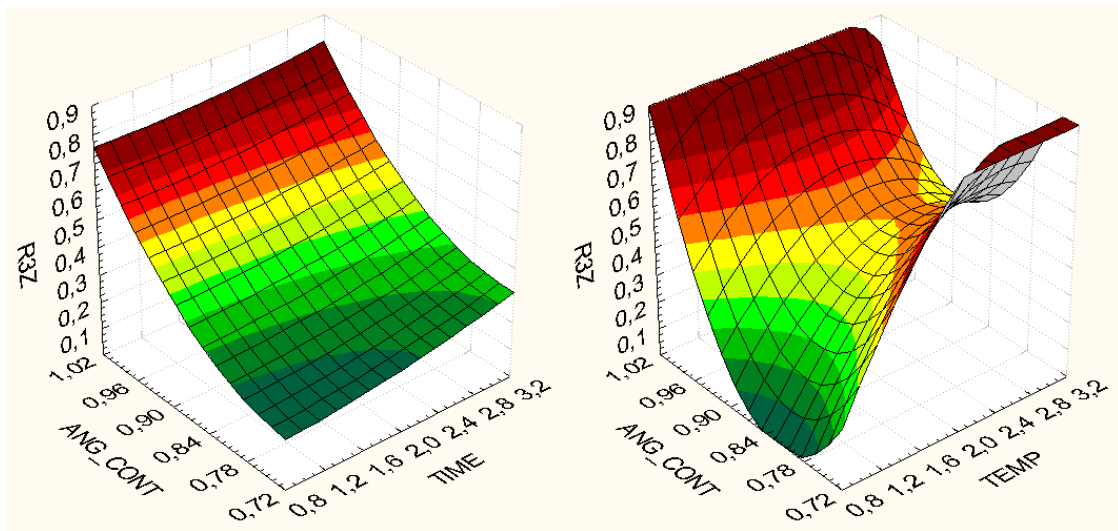


Figura 5.9- Relação entre molhabilidade, o parâmetro de rugosidade R_{ms} e o tempo de tratamento da superfície a)TiCP4 b) Ti hard.

a)



b)

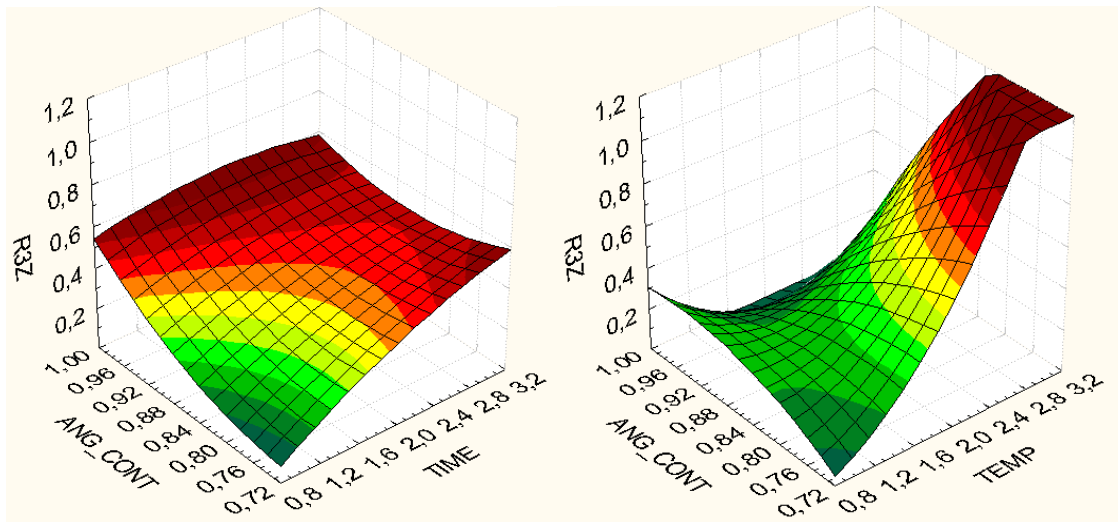
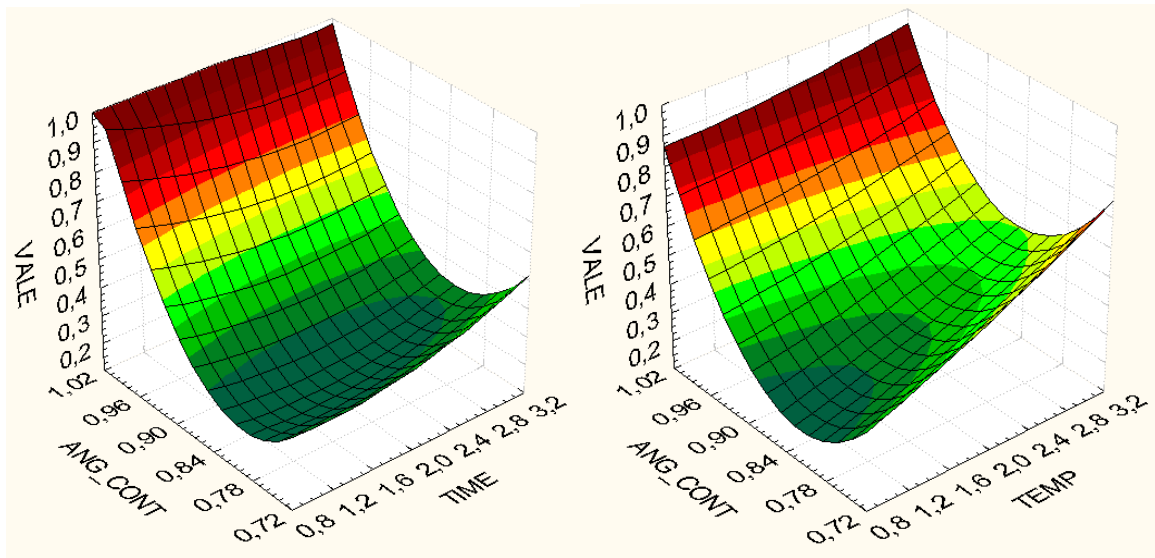


Figura 5.10- Relação entre molhabilidade, o parâmetro de rugosidade R_{3z} e o tempo de tratamento da superfície a)TiCP4 b) Ti hard.

a)



b)

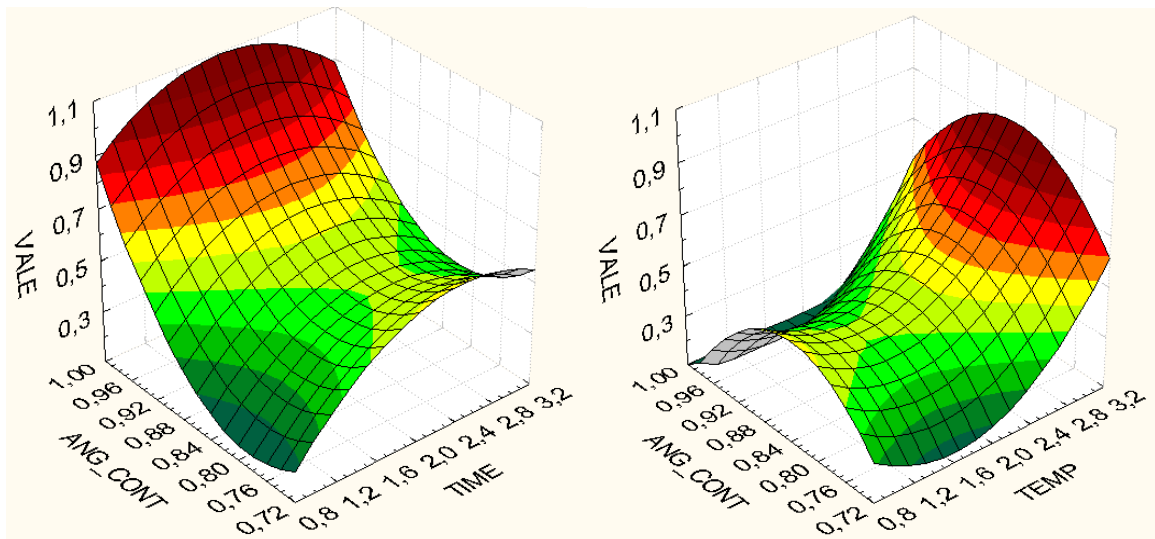


Figura 5.11- Relação entre molhabilidade, o parâmetro de rugosidade vale e o tempo de tratamento da superfície a)TiCP4 b) Ti hard.

Os dados obtidos no presente trabalho mostram que os parâmetros relacionado ao tempo e a temperatura de tratamento de superfície que tem maior impacto nos efeitos sobre a rugosidade. Os gráficos acima evidenciam o comportamento do ângulo de contato e os diversos parâmetros de rugosidade. É possível observar que a relação de causa e efeito da

temperatura sobre os parâmetros Ra, Rz, Rms e vale são mais fortemente expressados do que quando alteramos o tempo de tratamento das amostras.

Apesar de nuances nos aspectos visuais dos gráficos, os efeitos da temperatura nas variáveis são mais impactantes na rugosidade do que o tempo de tratamento ácido, para os parâmetros avaliados. Em um estudo realizado por Ban et al. em 2006, onde amostras de titânio foram tratadas com ácido sulfúrico, o aumento do tempo e de temperatura também provocou aumento nos parâmetros de rugosidade. Estes autores mediram apenas os valores de Ra e Rz, porém não foi específico na justificativa para análise somente destes dois parâmetros. O mesmo observou também que um aumento da temperatura tem um efeito mais expressivo do que aumento do tempo de tratamento na rugosidade em amostra das que são submetidas a ataque ácido.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos e a metodologia de análise de dados empregada, é possível concluir que:

- a) todos os parâmetros que caracterizam a rugosidade estão intimamente relacionados;
- b) as variáveis R_a , R_{3z} , R_{ms} e V_{ale} são fundamentais para prever o ângulo de contato e, devido a proporcionalidade das propriedades, a tensão superficial;
- c) Com base nos resultados obtidos com o emprego do algoritmo para análise de dados concluiu-se que o tipo de liga utilizada (TiCP4 ou Ti Hard) não influencia na molhabilidade das amostras após aplicação da análise estatística;
- d) a temperatura de tratamento com ataque ácido tem maior efeito sobre os parâmetros de rugosidade que o tempo de tratamento, tanto para amostras de liga de TiCP4 quanto para amostras de Ti Hard.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A metodologia empregada possibilitou a identificação de relações entre os parâmetros amplamente utilizados para quantificar a rugosidade e a molhabilidade em ligas para emprego em implantodontia. Como o material utilizado terá interações com organismos vivos, sugere-se a realização de testes com culturas de células visando identificar as alterações que estes tratamentos promovem, especialmente em células osteoprogenitoras.

O emprego destes tratamentos de superfície em outras ligas, bem como análise de outros parâmetros de rugosidade podem ter significado importante, já que ainda não há consenso na literatura sobre qual melhor parâmetro para avaliar rugosidade de ligas utilizadas na fabricação de implantes dentários. A utilização de mais amostras para aferição dos parâmetros pode ser uma opção para melhor estimativa e erro padrão na análise estatística.

8. REFERÊNCIAS

ALBREKTSSON, T.; WENNERBERG, A. **Oral implant surfaces: Part 1 – review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them.** Int J Prosthodont. v.17, n.3, p. 536-543, 2004.

ANIL, S.; ANAND, P.S.; ALGHAMDI, H.; JANSEN, J.A. Dental Implant Surface Enhancement and Osseointegration. In: Implant Dentistry A Rapidly Evolving Practice. Rijeka: INTECH. 2011, p. 83-109.

BAIER, R. E., MEYER, A. E. **Implant surface preparation.** International Journal of Maxillofacial Implant, v. 3, n. 1, p. 9-20, 1988.

BAN, S.; IWAYA, Y.; KONO, H.; SATO, H. **Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid.** Dental Materials, v. 22, n. 12, p. 1115-112, 2006.

BELLONI, A.; CHERNOZHUKOV, V.; HANSEN, C. **Inference on treatment effects after selection among high-dimensional controls.** The Review of Economic Studies, v.81, n.2, p. 608-650, 2014.

BUSER D, BROGGINI N, WIELAND M, SCHENK RK, DENZER AJ, COCHRAN DL. **Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface.** Journal of Dentistry Research. v83, p529-533, 2004.

DELIGIANI, DD., KATSALA, N., LADAS, S. **Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption.** Biomaterials. V. 22. p. 241-251, 2001.

DUBIEL EA, MARTIN Y, VERMETTE P. **Bridging the gap between physicochemistry and interpretation prevalent in cell-surface interactions.** Chemistry Reviews. v.111,n.4 p. 2900-36,2011.

ELIAS, C. N., OSHIDA, Y., LIMA, J. H. C.; MULLER, C.A. **Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque.** Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v. 1, p. 234-42, 2008.

ELIAS, C.N.; COUTINHO, M.P. **Rugosidade e molhabilidade do titânio usado em implantes dentários com superfícies tratadas.** Revista Brasileira de Odontologia, v. 66, n. 2, p.234-8, jul./dez. 2009

ELIAS CN & MATTOS PR. **Tratamentos das superfícies dos implantes para melhorar a qualidade e a osseointegração.** In: CARVALHO PSP. Osseointegração – 20 anos: Visão contemporânea da implantodontia. 1a Edição. São Paulo: Quintessence, 2009. 257 p.

ELIAS, C.N.; MEYERS, M.A.; VALIEV, R.Z.; MONTEIRO, S.N. **Ultrafine grained titanium for biomedical applications: An overview of performance.** Journal of Materials Research and Technology, v.2, n.4, p. 340-350, 2013.

FRIEDMAN, J.; HASTIE, T. ; TIBSHIRANI, R. The elements of statistical learning, Vol. 1, Springer series in statistics New York, 2001.

GADELMAWLA, E.S; KOURA,M.M.; MAKSOUD,T.M.A.; ELEWA,I.M.; SOLIMAN,H.H.**Roughness parameters.** Journal of Materials Processing Technology, v.123, n.1, p. 133-145, 2002.

HANSSON, S.; NORTON, M. **The relationship between surface roughness and interfacial shear strength for bone-anchored implants. A mathematical model.**”Journal of Biomechanics, v.32, n.8, p829-836, 1999.

HANSSOM, K.N.; HANSSON,S. **skewness and kurtosis: Important Parameters in the Characterization of Dental Implant Surface Roughness – a Computer Simulation.** ISRN Materials Science, v.2011p.1-6, 2011.

HIEMENZ, P.C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of colloid and surface chemistry.** Terceira edição. New York: Marcel Dekker Inc.,p. 125-136, 1997.

HOTCHKISS KM, AYAD NB, HYZY SL, BOYAN BD, OLIVARES-NAVARRETE R. **Dental implant surface chemistry and energy alter macrophage activation in vitro.** Clinical Oral Implants Research. v.28, p.414–423, 2017.

JAYARAMAN, M.; MEYER, U.; BÜHNER, M.; JOOS, U.; WIESMANN HP.**Influence of titanium surfaces on attachment of osteoblast-like cells in vitro.** Biomaterials. v. 25, p.625-631, 2004.

LOTZ, E. M., BERGER, M. B., SCHWARTZ, Z. BOYAN, B. D.**Regulation of osteoclasts by osteoblast lineage cells depends on titanium implant surface properties.** Acta Biomaterialia. v. 68, p.296-307, 2018.

LANG NP, SALVI GE, HUYNH-BA G, IVANOVSKI S, DONOS N, BOSSHARDT DD.**Early osseointegration to hydrophilic and hydrophobic implant surfaces in humans.** Clinical Oral Implants Research, v.22, p.349-356 2011.

LEEB, H.; POTSCHER, B. M.**Can one estimate the unconditional distribution of post-model-selection estimators?**, Econometric Theory , v.24,n.2, p.g 338–376, 2008.

NIE L., ZHAN Y., HU T., CHEN X., WANG C.**β-Type Zr–Nb–Ti biomedical materials with high plasticity and low modulus for hard tissue replacements.**o Journal of the mechanical behavior of biomedical materials . v29, p1-6, 2014.

OGAWA, T.; NISHIMURA,I.**Different bone integration profiles of turned and acid-etched implants associated with modulated expression of extracellular matrix genes.**Journal of Oral and Maxillofacial Implants, v.18, n.2, p. 200-210, 2003.

OSHIDA Y.**Role of Titanium Oxides in Implantology.** International Journal of Biomaterials. J. Biomaterials 2012

OZAN, S., LIN, J., LI, Y., IPEK, R.; WEN, C.; **Development of Ti–Nb–Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices.** *Acta Biomaterialia*, v.20, p. 176-187, 2015.

PELLEGRINI G, FRANCIETTI L, BARBARO B, DEL FABBRO M. **Novel surfaces and osseointegration in implant dentistry.** *J Investig Clin Dent*. 2018 Jul 4:e12349. doi: 10.1111/jicd.12349. [Epub ahead of print] Review. PubMed PMID: 29971928.

PIERRES, A.; BENOLIEL, A.; BONGRAND, P. In **Physical chemistry of biological interfaces**; Baszkin, A., Norde, W., Eds.; Marcel Dekker: Basel, Switzerland, 2000; p 459.

PONSONNET, L.; REYBIER, K.; JAFFREZIC, N.; COMTE, V.; LAGNEAU, C. ; LISSAC, M. ; MARTELET, C. **Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour**, *Mat. Sci. Eng. C Biomim Supramol. Syst.* v. 23, p. 551-560, 2003.

POTSCHER, B. M. **Confidence sets based on sparse estimators are necessarily large.** *Sankhya: The Indian Journal of Statistics, série A*, p. 1–18, 2008.

SANTOS, L.E. **Caracterização das ligas NB-43TI e TI-30NB-8ZR para utilização como biomateriais.** 2015. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia

SARTORETTO S.C., ALVES A.T., RESENDE R.F., CALASANS-MAIA J., GRANJEIRO J.M., CALASANS-MAIA, M.D. **Early osseointegration driven by the surface chemistry and wettability of dental implants.** *Journal of Applied Oral Sciences.* v.23, n. 3, p.279-87, 2015.

SARTORETTO, S.C.; CALASANS-MAIA, J.A.; COSTA, Y.O.D.; LOURO R.S.; GRANJEIRO J.M., CALASANS-MAIA; M.D. **Accelerated Healing Period with Hydrophilic Implant Placed in Sheep Tibia.** *Brazilian Dentistry Journal* v. 28, n. 5, p. 559-565, 2017

SAITAKIS, M & GIZELI, E. **Acoustic sensors as a biophysical tool for probing cell attachment and cell/surface interactions.** *Cellular and Molecular Life Sciences.* v.3, p.357-71, 2012.

TENGVALL, P.; LUNDSTRÖM, I. **Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial.** *Clinical Materials*, v.9, n.2, p. 115-134, 1992.

TEXTOR M, SITTIG G, FRAUCHIGER V, TOSATTI SI & BRUNETTE DM. **Properties and biological significance of natural oxide films on titanium and its alloys.** In: *titanium in Medicine*. Springer Edited. Berlin-Heidelberg: 2001. 172-224.

TIBSHIRANI, R. **Regression shrinkage and selection via the lasso.** *Journal of the Royal Statistical Society. Série B (Methodological)* p., 267–288, 1996

WENNERBERG A & ALBREKTSSON T. **On Implant Surfaces: A Review of Current Knowledge and Opinions.** *Journal of Oral and Maxillofacial Implants.*, v.25, n.3, p. 63-744, 2009.

YAN, Y.; CHIBOWSKI, E., SZCZÉS, A. Surface properties of Ti-6Al-4V alloy part I: Surface roughness and apparent surface free energy. *Materials Science and Engineering.* v.70 p. 207–215, 2017.

Zhu, X.; Chen, J.; Scheideler, L.; Reichl, R.; Geis-Gerstorfer, J. **Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses.** *Biomaterials.* v 25, n 18, p. 4087-103, 2004.