

TARSIS PRADO BARBOSA

**Características Funcionais de Implantes Dentários:
Topografia Superficial e Molhabilidade**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

B238c Barbosa, Tarsis Prado, 1986-
2016 Características funcionais de implantes dentários: topografia
superficial e molhabilidade / Tarsis Prado Barbosa. - 2016.
108 f. : il.

Orientadora: Henara Lillian Costa Murray.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia Mecânica - Teses.
 2. Implantes dentários - Teses.
 3. Aspereza de superfície - Teses.
 4. Molhabilidade - Teses.
- I. Murray, Henara Lillian Costa. II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

CDU: 621

TARSIS PRADO BARBOSA

**Características Funcionais de Implantes Dentários:
Topografia Superficial e Molhabilidade**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da
Universidade Federal de Uberlândia, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Área de Concentração: Materiais e Processos
de Fabricação.

Orientador: Profa. Dra. Henara Lillian Costa
Murray

Uberlândia – MG

2016

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e sem o qual nada do que existe se fez.

À Universidade Federal de Uberlândia e à Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pela oportunidade de realizar este curso.

À minha esposa Sâmea por acreditar em mim, no meu trabalho e por sempre me apoiar e incentivar.

Aos meus pais Irene e Waldeir por todo amor, carinho e cuidado com que me ensinaram o caminho que devia seguir.

Ao meu irmão e amigo de todas as horas Esdras, por todo companheirismo e motivação.

À professora Henara Lillian Costa Murray por ter me conduzido com competência e zelo nestes anos de formação, pela confiança e amizade.

À banca examinadora Geralda Cristina Durães de Godoy, José Daniel Biasoli de Mello e Marina de Melo Naves.

Aos professores Washington Martins da Silva Júnior e Alberto Raslan do Laboratório de Tribologia e Materiais por toda cooperação e amizade.

À Ângela Maria da Silva Andrade, pela indispensável ajuda, atenção e competência.

Aos colegas Carlos Damião, Gustavo, José Lúcio, Leonardo, Mário, Miguel, Regina e Vinícius do Laboratório de Tribologia e Materiais, pelas diversas colaborações e contribuições inumeráveis neste trabalho.

Ao aluno de iniciação científica Pedro, pela participação direta neste projeto.

Ao diretor da HD Estudos Odontológicos, Hélder Henrique Machado de Menezes pela contribuição, apoio financeiro e confiança no trabalho desenvolvido.

Às secretárias Cris e Lucimara da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica por toda ajuda e cooperação.

Ao Laboratório Multusuário de Microscopia da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

À empresa S.I.N Sistema de Implante que forneceu todas as amostras de implantes e discos de titânio utilizados neste trabalho.

À CAPES, CNPq e a FAPEMIG pelo apoio financeiro.

BARBOSA, T. P. **Características Funcionais de Implantes Dentários: Topografia Superficial e Molhabilidade.** 2016. 108f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia.

Resumo

Os implantes dentários são submetidos a diferentes biosistemas, de forma que o desempenho biológico destes componentes depende da interação entre o material do implante e o sistema vivo. Três características da superfície dos biomateriais utilizados nos implantes são tidas como relevantes no processo de formação óssea: composição química, energia da superfície e topografia. O ótimo desempenho dos implantes de titânio em geral é relacionado à sua camada passiva de óxido que imita a natureza cerâmica do osso. A rugosidade da superfície possui influência na migração e proliferação celular sendo que muitas avaliações demonstraram que implantes com superfície rugosa possuem melhor aposição óssea e contato osso-implante que implantes com superfícies lisas. A energia livre de superfície está relacionada a molhabilidade e pode influenciar o nível de interação do implante com o corpo. Porém, ainda é preciso uma melhor compreensão deste fenômeno e a forma como ele afeta o ambiente biológico circundante. O objetivo deste estudo foi caracterizar a topografia e a energia de superfície de dois tipos de implantes e discos de titânio produzidos com os seguintes tratamentos: duplo ataque ácido e duplo ataque ácido seguido de deposição de hidroxiapatita nanométrica. Para caracterizar a topografia da superfície foi utilizada interferometria a laser e MEV. Uma nova metodologia de utilização da interferometria a laser para a medição da superfície de implantes dentários com ângulos internos de rosca maiores que 70° foi sugerida. Para a caracterização da energia de superfície nos discos foram utilizados os métodos da gota séssil estático e dinâmico. Dois novos métodos foram propostos para caracterizar a energia da superfície dos implantes em si: um método qualitativo relacionado ao fenômeno da capilaridade e um método de imersão e emersão dos implantes em 3 líquidos diferentes. Verificou-se que nestes modelos de implantes a topografia dos flancos da rosca (83% da área superficial que estará em contato com o meio vivo) não pode ser extrapolada pela topografia dos discos. Os resultados obtidos na caracterização da energia da superfície pelos novos métodos propostos foram compatíveis com os resultados obtidos pelos métodos da gota séssil estático e dinâmico. Não observou-se diferença de energia livre entre os dois modelos de implantes estudados.

Palavras-chave: implantes, topografia de superfície, rugosidade, molhabilidade, energia livre.

BARBOSA, T. P. Functional Characteristics of Dental Implants: Surface Topography and Wettability. 2016, 108p. M. Sc. Dissertation. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia.

Abstract

Dental implants are subjected to different biosystems, so the biological performance of these components depends on the interaction between the implant material and the living system. Three surface characteristics of biomaterials used in the implants are regarded as relevant in the process of bone formation: chemical composition, surface energy and topography. In general, optimum performance of titanium implants is related to its passive oxide layer that mimics the bone ceramic nature. The surface roughness has influence on cell migration and proliferation and many studies show that implants with a rough surface have better bone apposition and bone-implant contact than implants with smooth surfaces. The surface free energy is related to wettability and may influence the level of implant interaction with the body. However, we still need a better understanding of this phenomenon and how it affects the surrounding biological environment. The objective of this study was to characterize the topography and the surface energy of two kinds of titanium implants and discs produced with the following treatments: double etching and double etching with nanometric hydroxyapatite deposition. To characterize the surface topography was used laser interferometry and SEM. A new method of using laser interferometry to measure the surface of dental implants with threaded interior angles larger than 70 ° is suggested. To characterize the discs' surface energy, the dynamic and static sessile drop methods were used. Two new methods were proposed to characterize the surface energy of the implant itself: a qualitative method related to the phenomenon of capillarity and an immersion and emersion method of the implants in 3 different liquids. It was found in these implants types that the topography of the thread flanks (83% of the surface area that will be in contact with the living environment) can not be extrapolated through the topography of the discs. The results obtained in the characterization of the surface energy by the new methods proposed were consistent with the results obtained by the static and dynamic sessile drop methods. It was not observed free energy difference between the two implants studied.

Keywords: implants, superficial topography, roughness, wetting, free energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação da topografia de uma superfície (adaptado de ASME (1995)).....	9
Figura 2.2: Áreas sugeridas para a avaliação da topografia da superfície dos implantes roscados (adaptado de ROSA et al. (2012)).	10
Figura 2.3: Diferentes superfícies com aproximadamente o mesmo valor de rugosidade média – Ra (adaptado de MUMMERY (1992)).....	11
Figura 2.4: Representação da rugosidade média de uma superfície bidimensional – R_a (adaptado de GADELMAWLA et al. (2002)).	12
Figura 2.5: Representação do parâmetro R_{ku} – Kurtosis (adaptado de GADELMAWLA et al. (2002)).	13
Figura 2.6: Representação do parâmetro R_{sk} – Skewness (adaptado de GADELMAWLA et al. (2002)).	14
Figura 2.7: Cálculo do parâmetro R_{dq} – raiz quadrática da média da inclinação do perfil das irregularidades (adaptado de GADELMAWLA et al. (2002)).....	15
Figura 2.8: Aplicação de filtro Gaussiano com diferentes tamanhos sobre uma superfície submetida ao ataque ácido.....	17
Figura 2.9: Ângulo de contato formado por uma gota sobre uma superfície sólida, plana, lisa e homogênea (adaptado de YUAN e LEE (2013)).....	20
Figura 2.10: Tensão superficial gerada por forças não balanceadas agindo sobre as moléculas da superfície (YUAN ;LEE, 2013).	21
Figura 2.11: Energia livre de Gibbs de uma gota sobre uma superfície ideal (adaptado de MARMUR (2009)).	22
Figura 2.12:Energia livre de Gibbs de uma gota sobre uma superfície real, não ideal (adaptado de MARMUR (2009)).	23
Figura 2.13: Processo termodinâmico de coesão (GOOD, 1992).	25
Figura 2.14: Processo termodinâmico de adesão (GOOD, 1992).	25
Figura 2.15: Cálculo da energia superficial de um sólido por meio do método de Zisman (GINDL et al., 2001).	29
Figura 2.16: Método da Gota Séssil.	34
Figura 2.17: Método dinâmico da gota séssil (FORCH; SCHONHERR;JENKINS, 2009). ...	35
Figura 2.18: Tensiômetro (Attension Sigma 703D) e ciclo de submersão do método de Wilhelmy: (1) A amostra se aproxima do líquido, e a força/perímetro molhado é igual a	

zero. (2) A amostra está em contato com a superfície do líquido, formando um ângulo de contato $\theta < 90^\circ$; o líquido sobe, exercendo uma força de molhamento positiva. (3) A amostra é imersa ainda mais, e o aumento do empuxo provoca uma diminuição da força detectada no equilíbrio; a força medida é correlacionada ao ângulo de avanço. (4) A amostra é puxada para fora do líquido, depois de ter atingido a profundidade desejada; a força medida é correlacionada ao ângulo de recuo (adaptado de YUAN e LEE (2013)).35	
Figura 3.1: Macrogeometria dos implantes: Unitite; e Unitite Nano.	38
Figura 3.2 Região lisa do implante Unitite (BEZERRA et al., 2010).	40
Figura 3.3: Diferentes regiões da rosca dos implantes dentários Unitite e Unitite Nano.....	40
Figura 3.4: Ângulo interno da rosca dos implantes Unitite e Unitite Nano (S.I.N.).	42
Figura 3.5: Diferentes configurações de medição do implante: (a) implante perpendicular ao eixo de medição; (b) implante paralelo ao eixo de medição; (c) implante perpendicular ao eixo “x” de medição com inclinação em relação a base para se fazer a leitura apenas dos flancos da rosca.	42
Figura 3.6: Equipamento de medição do ângulo de contato pelo método da gota séssil.	44
Figura 3.7. Esboço e foto do equipamento adaptado para a medição da velocidade média de molhamento dos implantes por capilaridade.	48
Figura 3.8: Fotos obtidas de teste utilizando corante para exemplificar a metodologia de medição da altura (h) de ascensão capilar do líquido com o software ImageJ®.....	49
Figura 3.9: Imersão do implante em um líquido de tensão superficial conhecida (a), medição do ângulo de avanço (b) e do ângulo de recuo (c) em relação ao eixo do implante dentário.	50
Figura 4.1: Perfil da rosca dos implantes Unitite e Unitite Nano.....	51
Figura 4.2: Valores de rugosidade média (S_a) obtidos para diferentes regiões da rosca de um implante com tratamento DAA + Nano por meio de interferometria laser, com o implante posicionado paralelo ao eixo de medição e valores de rugosidade média dos discos.	53
Figura 4.3: Valores de rugosidade média (S_a) obtidos por meio de interferometria laser para diferentes regiões da rosca de um implante com tratamento DAA + Nano posicionado perpendicular ao eixo de medição e dos discos, produzidos com diferentes tratamentos.	54
Figura 4.4: Sugestão de posicionamento do implante com inclinação visando reduzir o ângulo entre o laser do interferômetro e a superfície do flanco da rosca.	54
Figura 4.5: Interferometrias da superfície dos implantes Unitite Nano com o implante posicionado paralelo e perpendicular ao eixo de medição, respectivamente.	55

Figura 4.6: Valores de rugosidade média (S_a) obtidos para diferentes regiões da rosca de um implante com tratamento DAA + Nano por meio de interferometria laser, com o implante inclinado em relação ao feixe de luz e valores de S_a dos discos.....	56
Figura 4.7: Valores dos parâmetros de rugosidade dos implantes e discos que receberam o DAA e do disco usinado.	57
Figura 4.8: Topografia da superfície das várias regiões analisadas ao longo da rosca do implante (filtro Gaussiano de 50 x 50 μm).....	58
Figura 4.9: Valores dos parâmetros de rugosidade dos implantes DAA + Nano.....	59
Figura 4.10: Comparação das imagens obtidas por MEV dos implantes DAA (S.I.N) e Osseotite (Biomet 3i) (SUL, 2012).	61
Figura 4.11: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade obtidos para o topo da rosca dos implantes DAA e DAA + Nano.....	62
Figura 4.12: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade obtidos para o fundo da rosca dos implantes DAA e DAA + Nano.....	63
Figura 4.13: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade obtidos para o flanco da rosca dos implantes DAA e DAA + Nano.....	64
Figura 4.14: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do topo da rosca dos implantes DAA, antes e após a implantação em osso.	65
Figura 4.15: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do fundo da rosca dos implantes DAA, antes e após a implantação em osso.	65
Figura 4.16: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do flanco da rosca dos implantes DAA, antes e após a implantação em osso.	66
Figura 4.17: Imagens obtidas por MEV de todas as regiões da rosca do implante com DAA.	66
Figura 4.18: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do topo da rosca dos implantes DAA + Nano, antes e após a implantação em osso.	67
Figura 4.19: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do fundo da rosca dos implantes DAA + Nano, antes e após a implantação em osso.	67
Figura 4.20: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do flanco da rosca dos implantes DAA + Nano, antes e após a implantação em osso.	68
Figura 4.21: Imagens obtidas por MEV de todas as regiões da rosca do implante com DAA + Nano.	68
Figura 4.22: Espaço morfológico das várias regiões da rosca dos implantes DAA, antes e após a implantação em osso.....	69

Figura 4.23: Espaço morfológico das várias regiões da rosca dos implantes DAA + Nano, antes e após a implantação em osso.....	70
Figura 4.24: Gráfico de Zisman obtido para os discos DAA e DAA + Nano através do método estático da gota séssil.....	72
Figura 4.25: Cálculo da energia superficial dos discos com base nos ângulos de contato aparente obtidos pelo método estático da gota séssil.	73
Figura 4.26: Presença de heterogeneidades nos discos novos com tratamento DAA + Nano.	74
Figura 4.27: Gráfico de Zisman para o método dinâmico da gota séssil.	75
Figura 4.28: Energia superficial dos discos DAA e DAA + Nano obtida pelo método dinâmico da gota séssil.	75
Figura 4.29: Velocidade média de ascensão capilar nos implantes DAA e DAA + Nano.....	76
Figura 4.30: Testes do efeito de capilaridade utilizando os mesmos implantes e o procedimento de limpeza padrão antes da realização do experimento.....	77
Figura 4.31: Gráfico de Zisman para o método dinâmico de cálculo da molhabilidade nos implantes.....	79
Figura 4.32: Energia superficial dos implantes obtida por diferentes métodos de cálculo.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Valores de S_a (μm) para implantes do tipo parafuso com diferentes tratamentos superficiais e com o uso de diferentes tamanhos de filtros Gaussianos (adaptado de WENNERBERG e ALBREKTSSON (2000)).....	16
Tabela 2.2: Tensão superficial (e suas componentes em mJm^{-2}) de líquidos utilizados como sensores para obtenção da energia superficial de superfícies sólidas (WU ;NANCOLLAS, 1999).....	29
Tabela 3.1: Quantidade total de amostras que foram estudadas.....	39
Tabela 3.2: Quantidade de amostras e avaliações que foram feitas da superfície dos implantes dentários e discos na fase inicial.....	41
Tabela 3.3: Quantidade de amostras e avaliações que foram feitas da superfície dos implantes dentários após a implantação em osso suíno.	43
Tabela 3.4: Quantidade de amostras e avaliações que foram feitas utilizando o método da gota séssil estático.	45
Tabela 4.1: Representatividade percentual de cada região da rosca no comprimento total do perfil do implante.	52
Tabela 4.2: Ângulo de inclinação dos flancos da rosca dos implantes com tratamento DAA e DAA + Nano.....	52
Tabela 4.3: Cálculo do coeficiente de variação do volume de água das gotas feitas com a seringa de precisão no método da gota séssil estático.....	71
Tabela 4.4: Método estático da gota séssil realizado nos discos DAA e DAA + Nano.	71
Tabela 4.5: Método dinâmico da gota séssil realizado nos discos com DAA.....	73
Tabela 4.6: Método dinâmico da gota séssil realizado nos discos com DAA + Nano.....	73
Tabela 4.7: Análise do fenômeno da capilaridade em implantes com diferentes tratamentos de superfície.	76
Tabela 4.8: Método dinâmico de cálculo da molhabilidade com o implante DAA.	78
Tabela 4.9: Método dinâmico de cálculo da molhabilidade com o implante DAA + Nano.	78
Tabela 4.10: Cálculo da energia superficial em amostras ($20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) de titânio puro (grau 2) submetidas a diferentes modificações superficiais (RUPP et al., 2005).	80

LISTA DE SÍMBOLOS

AB: interações moleculares polares (ácido-base)

AC: ângulo de contato

AFM: microscópio de força atómica

ANOVA: análise de variância

b: coeficiente angular da reta de regressão

Bo: número de Bond

cp-Ti: titânio comercialmente puro

CV: coeficiente de variação

DAA: duplo ataque ácido

F: força total atuando sobre uma amostra imersa em um líquido

F_B : força de empuxo

F_G : força peso da amostra

F_w : força de Wilhelmy

g: aceleração da gravidade

h: altura de ascensão capilar de um líquido

H: histerese, diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de recuo

HA: hidroxiapatita

h_g : altura da gota de um líquido

L: perímetro da amostra imersa em um líquido (comprimento molhado)

LTM: Laboratório de Tribologia e Materiais

LW: interações moleculares apolares (dispersivas) de Lifshitz –van der Waals

m: massa da amostra

MEV: microscopia eletrônica de varredura

R: raio da gota de um líquido

r: raio do tubo capilar

R_a : rugosidade média (parâmetro de rugosidade 2D)

R_{dq} : raiz quadrática da média da inclinação do perfil das irregularidades (2D)

R_{ku} : kurtosis (parâmetro de rugosidade 2D equivalente ao S_{ku})

R_q : rugosidade média quadrática (2D)

R_{sk} : skewness (parâmetro de rugosidade 2D equivalente ao S_{sk})

- S_a : rugosidade média (parâmetro de rugosidade 3D)
- S_{dq} : raiz quadrática da média da inclinação do perfil das irregularidades (3D)
- S_{dr} : razão entre a área da superfície analisada e a área planificada de referência
- S_{ku} : parâmetro de rugosidade 3D denominado de *kurtosis*
- S_q : rugosidade média quadrática (3D)
- S_{sk} : parâmetro de rugosidade 3D denominado *skewness*
- S_{tr} : parâmetro espacial 3D que representa a direcionalidade da textura superficial
- TPS: *titanium plasma-sprayed*
- V: volume da parte imersa de uma amostra em um líquido
- V_g : volume da gota de formada por um líquido
- V_m : velocidade média de molhamento
- W^{adh} : trabalho de adesão
- W^{coh} : trabalho de coesão
- α_1 : ângulo interno de rosca medido no lado direito
- α_2 : ângulo interno de rosca medido no lado esquerdo
- β : constante empírica da equação de estado que vale $0,0001057 \text{ [}(m^2 \text{ mJ}^{-1})^2\text{]}$
- γ : tensão (ou energia) superficial
- γ^- : componente ácido de Lewis da tensão superficial que doa os elétrons
- γ^+ : componente básico de Lewis da tensão superficial que recebe os elétrons
- γ_c : energia crítica da superfície
- γ^d : componente dispersiva (apolar) da tensão superficial (igual a γ^{LW})
- γ^j : contribuição individual de cada tipo j de interação molecular na energia livre
- γ_l : tensão superficial do líquido (igual a γ_{lv})
- γ_{lv} : tensão interfacial líquido/vapor
- γ^p : componente polar da tensão superficial (igual a γ^{AB})
- γ_s : tensão superficial do sólido (igual a γ_{sv})
- γ_{sl} : a tensão (energia) interfacial entre um sólido e um líquido
- γ_{sv} : tensão interfacial sólido/vapor
- γ_l^d : componente dispersiva da tensão superficial do líquido
- γ_i^{AB} : componente polar (ácido-base) da tensão superficial
- γ_l^p : componente polar da tensão superficial do líquido
- γ_{sl}^{LW} : tensão interfacial das interações LW entre sólido/líquido

γ_i^{LW} : componente apolar (Lifshitz –van der Waals) da tensão superficial

ΔG : energia livre de Gibbs

Δt : intervalo de tempo

$\Delta \rho$: diferença de densidade entre um líquido e um vapor

θ_a : ângulo de contato de avanço

θ_{ms} : ângulo de contato mais estável

θ_r : ângulo de contato de recuo

θ_Y : ângulo de contato de uma superfície ideal (ângulo de contato de Young)

ρ : densidade do líquido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO DE TOPOGRAFIA DE SUPERFÍCIE.....	6
2.1.1	<i>Perfilômetros de contato mecânico.....</i>	6
2.1.2	<i>Instrumentos óticos de perfilometria</i>	7
2.1.3	<i>Microscópios de varredura com sonda</i>	8
2.2	METODOLOGIA DE ANÁLISE QUANTITATIVA DE PARÂMETROS DE RUGOSIDADE DE IMPLANTES DENTÁRIOS	9
2.3	APLICAÇÃO DE FILTROS E DISTINÇÃO ENTRE RUGOSIDADE E ONDULAÇÃO NO ESTUDO DE IMPLANTES DENTÁRIOS	15
2.4	TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE EM IMPLANTES DENTÁRIOS	17
2.5	ENERGIA SUPERFICIAL E MOLHABILIDADE: DEFINIÇÕES E MÉTODOS DE MEDIÇÃO	19
2.5.1	<i>Molhabilidade, ângulo de contato e tensão superficial.....</i>	19
2.5.2	<i>Métodos empíricos para obtenção da energia superficial de um sólido.....</i>	28
2.5.3	<i>Métodos experimentais para a análise da molhabilidade</i>	32
3	METODOLOGIA.....	38
3.1	MATERIAIS	38
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE.....	39
3.3	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÂNGULO DE INCLINAÇÃO DOS FLANCOS DA ROSCA NO RESULTADO DA INTERFEROMETRIA	41
3.4	ANÁLISE DOS IMPLANTES APÓS INSTALAÇÃO EM COSTELA SUÍNA	43
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA ENERGIA DA SUPERFÍCIE DOS DISCOS DE TITÂNIO PRODUZIDOS COM O MESMO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DOS IMPLANTES DENTÁRIOS.....	44
3.6	PROPOSTA DE NOVAS METODOLOGIAS	47
3.6.1	<i>Cálculo da velocidade média de molhamento por capilaridade.....</i>	47
3.6.2	<i>Método dinâmico de cálculo da molhabilidade utilizando o próprio implante e diferentes líquidos sensores</i>	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1	ANÁLISE DO PERFIL DA ROSCA DOS IMPLANTES DENTÁRIOS	51
4.2	EFEITO DA INCLINAÇÃO DOS FLANCOS DA ROSCA NO RESULTADO DA INTERFEROMETRIA	53
4.3	ANÁLISE DA TOPOGRAFIA DE SUPERFÍCIE DOS IMPLANTES DENTÁRIOS E DOS DISCOS	57

4.4	ESTUDO E COMPARAÇÃO DA TOPOGRAFIA DE SUPERFÍCIE DOS IMPLANTES DENTÁRIOS ANTES E APÓS A IMPLANTAÇÃO EM OSSO	64
4.5	ESTUDO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DOS DISCOS DE TITÂNIO.....	71
4.6	ESTUDO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DOS IMPLANTES DENTÁRIOS – NOVAS METODOLOGIAS	76
5	CONCLUSÕES.....	81
6	TRABALHOS FUTUROS.....	83
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
8	ANEXO I – ANÁLISE DE VARIÂNCIA	91

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os implantes dentários são submetidos a diferentes biosistemas, de forma que o desempenho biológico destes componentes depende da interação entre o material do implante e o sistema vivo. Osso, gengiva, saliva e sangue estão em contato durante o procedimento cirúrgico de colocação do implante e as características da superfície do implante podem induzir diferentes interações com esses materiais (RUPP et al., 2005).

A molhabilidade da superfície de um biomaterial em combinação com outras características de superfície, tais como a micro e nano topografia, energia de superfície, cargas elétricas e grupos funcionais moleculares, podem influenciar, com peso desconhecido, a cascata de eventos biológicos na interface biomaterial/hospedeiro, que abrange desde a adsorção de proteínas em interações com tecidos moles e duros até a formação de filme bacteriano (ZHAO et al., 2007; VOGLER, 2012).

Décadas de pesquisa interdisciplinar no domínio dos biomateriais dentários levou ao sucesso clínico de implantes de titânio para aplicações ósseas. Depois de reconhecer que o titânio pode estabelecer uma interação íntima e direta com osso, chamada osseointegração, o metal e suas ligas têm sido usados por mais de 50 anos na substituição da raiz de dentes para a ancoragem de próteses, coroas ou pontes no maxilar (LEVINE et al., 2002; ZUPNIK et al., 2011).

Implantes com superfícies funcionais possuem superfícies modificadas para exercer a função de melhorar a osseointegração, o que pode ser feito por alterações de composição química, microestrutura ou topografia superficial. Em particular, a topografia da superfície pode ter um efeito direto na resposta biológica do osso, de forma que muitas avaliações demonstraram que implantes com superfície rugosa possuem melhor aposição óssea e contato osso-implante que implantes com superfícies lisas (BUSER et al., 1991; BUSER et al., 1999). No ciclo regular da remodelação óssea no corpo, a topografia da superfície nas regiões que participam da nova formação óssea possui elevado grau de complexidade estrutural, incluindo

características em nível micro, sub-micro e nanométrico. A presença destas características na superfície do osso que experimenta novo crescimento levou à hipótese de que modificações estruturais podem auxiliar a resposta dos osteoblastos e a regeneração de tecidos (BOYAN et al., 2003). Desta forma, a maioria dos implantes clínicos disponíveis tentam imitar a estrutura hierárquica dos ossos pela incorporação de alguns tipos de modificações superficiais na escala micro, e mais recentemente, uma combinação de características superficiais micro e nanométrica (WENNERBERG et al., 2013).

A quantidade de contato osso-implante é um fator importante no sucesso de implantes dentários em longo prazo. O projeto do implante pode ser otimizado para situações em que se tenha risco de falha, como nos casos de baixa densidade óssea ou casos de doenças sistêmicas concomitantes que comprometem a cicatrização. Albrektsson e colaboradores foram os pioneiros no conceito de um possível papel do acabamento da superfície sobre a resposta biológica a um implante (ALBREKTSSON et al., 1981). Desde então, têm sido gastos enormes esforços para obter-se uma visão mais profunda do papel da topografia da superfície sobre a formação óssea.

Muitos estudos fornecem informações limitadas da topografia, em geral apresentando apenas a rugosidade média bidimensional, R_a , ou o seu parâmetro análogo 3-D, o S_a . Uma recente revisão sistemática de dados *in vivo* da resposta óssea para a topografia de superfície do titânio concluiu utilizando um filtro Gaussiano de 50 x 50 μm que as superfícies moderadamente rugosas, com S_a entre 1 e 2 μm , podem promover melhor osseointegração do que superfícies lisas (S_a menor que 0,5 μm), minimamente rugosas (S_a entre 0,5 e 1 μm) ou mais ásperas (S_a maior que 2 μm) (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2009). Porém, valores de rugosidade média acima de 2,5 μm também mostraram clinicamente bons resultados (BUSER et al., 2012). Entretanto, visto que não existe uma norma para a análise da topografia da superfície de implantes dentários, comparações utilizando apenas a rugosidade média devem ser interpretadas com cautela.

Além da topografia superficial do implante e da sua macrogeometria, a energia livre de superfície pode desempenhar um papel relevante quando a superfície do implante interage com o corpo. Por outro lado, a própria energia livre do implante é influenciada por sua topografia superficial. A energia de superfície de um implante pode ser obtida indiretamente pelo ângulo de contato entre a fase líquida e a fase sólida e, portanto, está relacionada com a molhabilidade da superfície.

Pouco se sabe sobre a molhabilidade intrínseca do osso e a melhor forma de imitar essa propriedade. Assim, a molhabilidade da superfície não é o foco da maior parte dos estudos de caracterização da superfície de implantes (LE GUÉHENNEC et al., 2007), e os valores de ângulos de contato de implantes comercializados e usados clinicamente variam amplamente (RUPP et al., 2011).

A maioria dos estudos descobriram que superfícies hidrofílicas tendem a aumentar as fases iniciais de adesão celular, proliferação, diferenciação e mineralização óssea em comparação com superfícies hidrofóbicas (ERIKSSON; NYGREN; OHLSON, 2004; BORNSTEIN et al., 2008). No entanto, resultados opostos têm sido encontrados em estudos utilizando químicas diferentes (KENNEDY et al., 2006). Nestes casos, é possível que altas energias de superfície possam promover a adesão celular, mas em contrapartida, possam impedir a mobilidade celular e as funções celulares subsequentes (QIU et al., 1998). Por conseguinte, o desenho global de implantes para garantir resultados de sucesso requer uma melhor compreensão do papel da molhabilidade da superfície e os mecanismos pelos quais isto afeta o ambiente biológico circundante.

A obtenção de hidrofilicidade em implantes comercializados torna-se muito atraente quando se considera o aprimoramento do tempo necessário para a osseointegração. A redução dos tempos de cura e do tempo que leva para que os pacientes retornem ao seu estilo de vida normal a partir de vários meses ou semanas sublinha a importância da hidrofilicidade (OLIVARES-NAVARRETE et al., 2012; GITTENS et al., 2014).

O objetivo deste estudo foi caracterizar a topografia de superfície e a energia superficial de dois tipos de implantes de titânio disponível comercialmente. Estes implantes possuem a mesma macrogeometria e foram produzidos pelo mesmo fabricante, mas tiveram suas superfícies modificadas por dois métodos diferentes: duplo ataque ácido e um novo método denominado duplo ataque ácido e nano.

A caracterização da topografia será feita utilizando parâmetros de altura e espaçamento das irregularidades, e ainda parâmetros híbridos (que podem descrever a área planificada, a inclinação e a curvatura das irregularidades) (GONÇALVES JR. et al., 2012). As medições serão realizadas, para comparação, em discos planos que receberam o mesmo tratamento de superfície, uma vez que muitos fabricantes apresentam dados de rugosidade de superfície obtidos apenas por meio da análise de topografia destes discos, ao invés de analisar o implante em si. Os estudos *in vitro* para caracterizar crescimento celular em função de uma superfície também são, em geral, realizados em discos (NAVES et al., 2015).

Será estudado também o processo de instalação do implante no osso para verificar se ocorre deformações que possam, consequentemente, alterar a topografia da superfície do implante. Para avaliar a molhabilidade, além de medições em discos planos pelo método da gota séssil, duas novas metodologias são sugeridas. A primeira, para comparação qualitativa, correlaciona a energia superficial ao fenômeno da capilaridade. A segunda, quantitativa, utiliza líquidos de tensão superficial conhecida para estimar a energia superficial diretamente nos implantes dentários.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Três características da superfície dos biomateriais utilizados nos implantes são tidas como relevantes no processo de formação óssea: composição química, energia da superfície e topografia superficial (BOYAN et al., 2003).

As células em contato com os implantes não encontram uma superfície completamente limpa, mas sim uma superfície rica em proteínas e condicionada. Além disso, as propriedades que ditam a energia de superfície, a composição química superficial, as cargas elétricas e o perfil em escala nanométrica são críticas para a adsorção de proteínas, formação de filmes e adesão celular (LE GUÉHENNEC et al., 2007). Todas estas características e propriedades estão altamente inter-relacionadas e é difícil diferenciar entre os efeitos individuais desses atributos (KIESWETTER et al., 1996).

Os implantes são em geral fabricados de titânio puro ou a partir de ligas de titânio. O titânio denominado comercialmente puro (*cp-Ti*) pode ter vários graus de pureza (classe 1 até 4). Esta pureza está relacionada à quantidade de oxigênio, carbono e ferro que podem estar presentes. A maioria dos implantes dentários utilizam o titânio comercial classe 4 por ser mais resistente que as demais classes. As ligas de titânio são compostas de Ti6Al4V (liga de titânio classe 5) e possuem maior limite de escoamento e resistência à fadiga que o titânio puro. A composição química e as cargas elétricas existentes na superfície dos implantes de titânio podem variar de acordo com a liga utilizada e com o tratamento de superfície feito (STEINEMANN, 1998).

A energia superficial pode ser correlacionada à molhabilidade e esta característica é responsável por influenciar o grau de contato do implante com o ambiente fisiológico. A molhabilidade pode ser obtida experimentalmente através do ângulo de contato e é determinada tanto pela composição química quanto pela rugosidade (MARMUR, 2009). Dados sobre a molhabilidade são necessários para identificar as correlações deste fenômeno com as reações

biológicas e estimular a discussão sobre o impacto clínico e biológico da hidrofilicidade dos implantes (KIESWETTER et al., 1996).

A rugosidade de superfície também possui influência na migração e proliferação celular, a qual em partes leva a melhores resultados de contato osso-implante, sugerindo que a topografia do implante de titânio influencie na interação tecido-biomaterial (ABRON et al., 2001; NOVAES et al., 2002). Muitas avaliações demonstraram que implantes com superfície rugosa possuem melhor aposição óssea e contato osso-implante que implantes com superfícies lisas (BUSER et al., 1991; BUSER et al., 1999).

Instrumentos de medição e técnicas diferentes podem influenciar fortemente o resultado de uma caracterização topográfica. Atualmente a maioria dos projetos de implantes são do tipo parafuso e tal geometria é difícil de ser caracterizada pela maioria dos instrumentos de medição.

2.1 EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO DE TOPOGRAFIA DE SUPERFÍCIE

Existem três grandes grupos de instrumentos que podem fornecer dados quantitativos e qualitativos de avaliação topográfica da superfície dos materiais: perfilômetros de contato mecânico, instrumentos de perfilometria ótica e microscopia de varredura com apalpador.

2.1.1 Perfilômetros de contato mecânico

Os perfilômetros de contato mecânico são constituídos por uma agulha com ponta de diamante que se move sobre uma superfície em uma direção a uma velocidade constante. Os movimentos verticais da agulha geram sinais analógicos ou digitais que são registrados e o perfil da superfície é assim gerado. As pontas de medição convencional dos perfilômetros mecânicos são frequentemente produzidas com um raio de 2 a 10 μm e um ângulo de 60 ou 90 graus. A geometria da ponta é então um fator limitante para a medição da rugosidade, uma vez que a sua forma pode gerar um perfil de rugosidade suavizado em relação ao perfil real (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2000).

Com perfilômetros de contato mecânico é possível fazer a medição da topografia de superfície em implantes cilíndricos e planos, mas não se consegue utilizá-los para estudos de implantes dentários do tipo parafuso, pois o movimento vertical da ponteira de medição é limitado. Outra desvantagem dos sistemas de medição de rugosidade onde se tem contato é o

fato de que a superfície do material analisado, principalmente quando o material possui baixa dureza, é danificada pela carga aplicada pela ponta de medição (STOUT et al., 1993).

2.1.2 Instrumentos óticos de perfilometria

A vantagem dos sistemas óticos de não possuírem contato com os tornam atrativos para a pesquisa de biomateriais (não são destrutivos) (LELIS et al., 2006). Em geral, esses dispositivos também são mais rápidos e possuem melhor resolução do que os sistemas mecânicos. Existem três métodos de maior aplicabilidade para a caracterização da topografia de implantes dentários: sistemas de detecção de foco, microscopia de varredura a laser confocal e interferômetro de luz incoerente.

Os sistemas de detecção de foco utilizam um feixe de luz com aproximadamente 1 µm de diâmetro. Este feixe faz a varredura da superfície por meio do movimento da amostra, ou do próprio feixe ou ainda por meio de uma lente objetiva. O foco é determinado pela intensidade de luz que é detectada. O tamanho do feixe, a abertura numérica da objetiva e o comprimento de onda da luz determinam a resolução lateral do equipamento, que normalmente está entre 1 e 1,5 µm enquanto que a máxima resolução vertical é de cerca de 5 nm. Um dos problemas mais frequentes para este tipo de equipamento está relacionado com superfícies com declives superiores a 15 graus, que provocam um espalhamento da luz, dificultando a medição (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2000).

A faixa de medição vertical dos sistemas de detecção de foco é de cerca de 500 µm, o que os tornam interessantes para a medição de superfícies rugosas tais como superfícies revestidas com hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Porém, os sistemas de detecção de foco, em geral, possuem dificuldade para encontrar o foco real quando analisam materiais com superfícies polidas, de forma que a rugosidade da superfície pode ser sobreestimada. Por outro lado, só se consegue fazer medições com estes dispositivos se a luz refletida for pelo menos 4% da luz incidente (DONG et al., 1994).

Já os microscópios confocais de varredura a laser possuem uma abertura no detector que permite eliminar as informações fora do foco, garantindo assim uma boa resolução vertical. Essa técnica de microscopia está menos propensa a sobreestimar a rugosidade da superfície e o sistema ajusta o foco ponto a ponto, independentemente das medidas anteriores, reduzindo assim os erros de integração. Wennerberg e Albrektsson utilizaram amplamente em seu estudo

o microscópio confocal de varredura a laser da Heidelberg InstrumentsGmbH, modelo TopScan 3D que possui resolução vertical de 6 nm e resolução lateral de 0,6 μm . Este equipamento permite fazer medições de superfícies com irregularidades com inclinação máxima de 30º (WENNERBERG et al., 1992).

Por último, nos interferômetros de luz incoerente o feixe de luz é dividido em dois feixes, sendo que um feixe é refletido a partir de um plano de referência, e o outro feixe é refletido pela superfície da amostra. As irregularidades da superfície irão provocar mudanças de fase da luz refletida, sendo que, algumas ondas sofrem interferência destrutiva enquanto outras ondas aumentam em cada interação. Cada ponto é medido independentemente do ponto anterior, reduzindo assim os erros de integração.

Alguns interferômetros comerciais possuem máxima resolução vertical de 0,1 nm e 0,4 μm de resolução lateral (THOMAS, 1999). São aparelhos de medição rápidos, mas que possuem a limitação de não conseguirem medir superfícies com baixa refletividade e ângulos de inclinação das irregularidades elevados.

2.1.3 Microscópios de varredura com sonda

Os microscópios de varredura com sonda medem a interação entre uma pequena ponta e a superfície da amostra. A ponta de medição é conectada a uma agulha e o seu movimento vertical é registrado durante o escaneamento. Exemplos mais comuns destes dispositivos são o microscópio de tunelamento e o microscópio de força atômica (AFM), sendo que apenas a microscopia de força atômica pode ser utilizada para medição de superfícies não condutoras.

A microscopia de força atómica utiliza um ponta com raio entre 6 e 60 nm que desliza com velocidade e carga constante sobre a superfície. A posição da ponta é monitorada por um sistema de medição sendo a resolução vertical muito elevada, abaixo do nível picométrico e a resolução lateral é de cerca de 100 pm (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2000).

A desvantagem deste tipo de equipamento é que a faixa de medição vertical é muito pequena para a maioria dos implantes. A área de medição muitas vezes acaba sendo muito seletiva, não fornecendo uma análise representativa da topografia (TABORELLI et al., 1997). Este sistema não pode ser utilizado para a medição de implantes com rosca pelo fato de que a carga aplicada na medição poderia danificar a superfície da amostra.

2.2 METODOLOGIA DE ANÁLISE QUANTITATIVA DE PARÂMETROS DE RUGOSIDADE DE IMPLANTES DENTÁRIOS

A topografia de superfície consiste em forma, ondulação e rugosidade (Figura 2.1). Diferentes equipamentos de medição podem influenciar os resultados das medições. Porém, o cálculo dos parâmetros de rugosidade também pode ser influenciado pelo método como é feita a separação entre rugosidade, ondulação e forma. Isto é feito com diferentes tipos de filtro, sendo bastante utilizado o filtro Gaussiano. Para medições de topografia em duas dimensões (2-D), existem diferentes padrões internacionais para o cálculo dos parâmetros de rugosidade. Para a caracterização 3-D, um trabalho conjunto entre a Universidade de Birmingham e a École Central de Lyon realizado por STOUT et al. (2000) é tido como guia e ganhou aceitação internacional no domínio da metrologia de superfície.

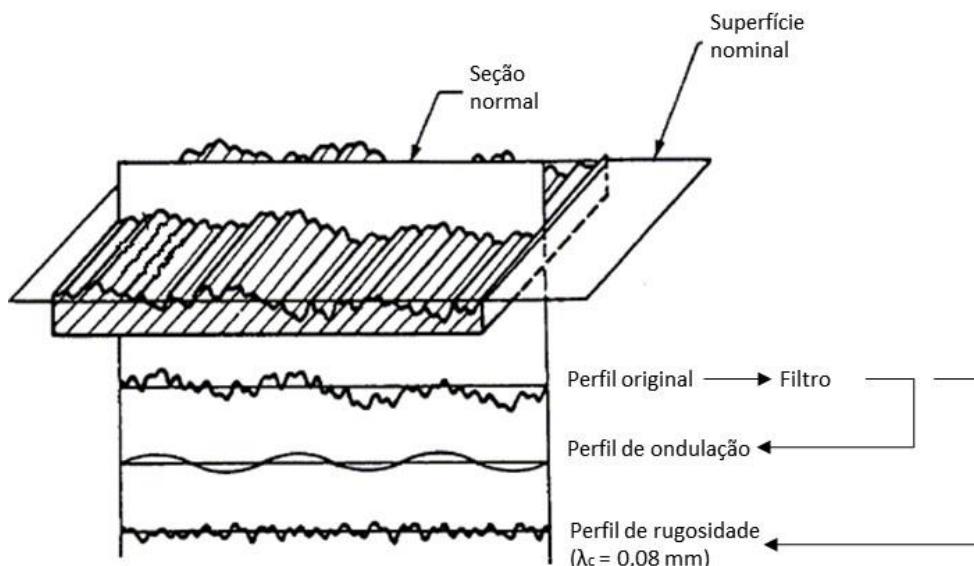


Figura 2.1: Representação da topografia de uma superfície (adaptado de ASME (1995)).

Há investigadores que afirmam que a rugosidade relevante de um implante oral é em nível nanométrico de resolução (BARÓ et al., 1986). Há pouca evidência apoiando esta teoria no momento, mas é interessante se colocar esta questão. Entretanto, não se pode excluir totalmente a possibilidade de que, quando as superfícies são alteradas em relação à sua rugosidade no nível micrométrico, que ocorra também uma mudança na rugosidade em nível nanométrico que, de acordo com esta teoria, seria o fator decisivo para a resposta biológica.

Por enquanto, sem qualquer evidência sólida da importância da rugosidade da superfície em escala nanométrica, sugere-se que os implantes orais sejam melhor avaliados em resolução micrométrica e que a ondulação e a rugosidade sejam reportadas como entidades separadas em cada estudo (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2000).

A rugosidade superficial pode variar de acordo com a região do implante. Por isso, em implantes tipo parafuso é necessária a medição da topografia de superfície em três regiões da rosca: flanco, topo e fundo (Figura 2.2) (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2000; NAVES et al., 2015).

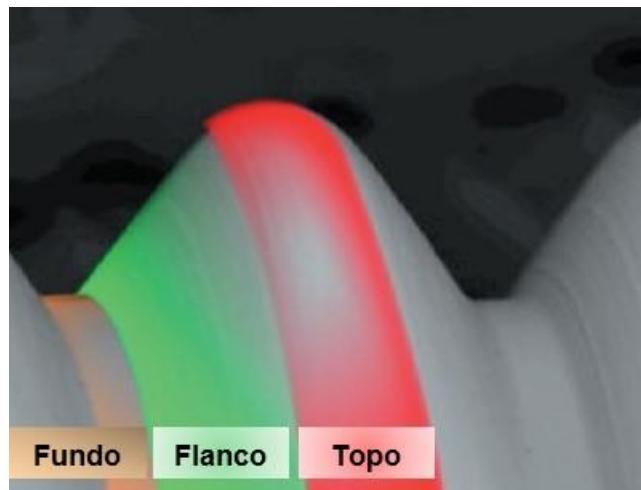


Figura 2.2: Áreas sugeridas para a avaliação da topografia da superfície dos implantes roscados (adaptado de ROSA et al. (2012)).

Em trabalho recente, verificou-se que mesmo quando um mesmo tratamento superficial é aplicado pelo mesmo fabricante em implantes com diferentes macrogeometrias, os parâmetros de rugosidade podem variar significativamente em função da macrogeometria do implante, além de variarem entre topo, fundo e flanco do implante (NAVES et al., 2015).

Os parâmetros de rugosidade são utilizados para descrever numericamente as irregularidades da superfície. Existem três grupos principais: parâmetros de altura, de espaçamento e híbridos. Parâmetros de altura são exclusivamente descritivos da variação da altura das irregularidades em relação a uma linha média. Parâmetros espaciais ou de textura descrevem a distância horizontal entre as irregularidades. Parâmetros híbridos incluem informação tanto de espaçamento quanto de altura, podendo se citar como exemplo os parâmetros que descrevem a área planificada, a inclinação e a curvatura das irregularidades. A topografia da superfície não pode ser bem caracterizada com apenas um parâmetro de altura,

uma vez que uma superfície pode ter o mesmo desvio de altura, mas diferir na distribuição espacial (Figura 2.3) (GADELMAWLA et al., 2002).

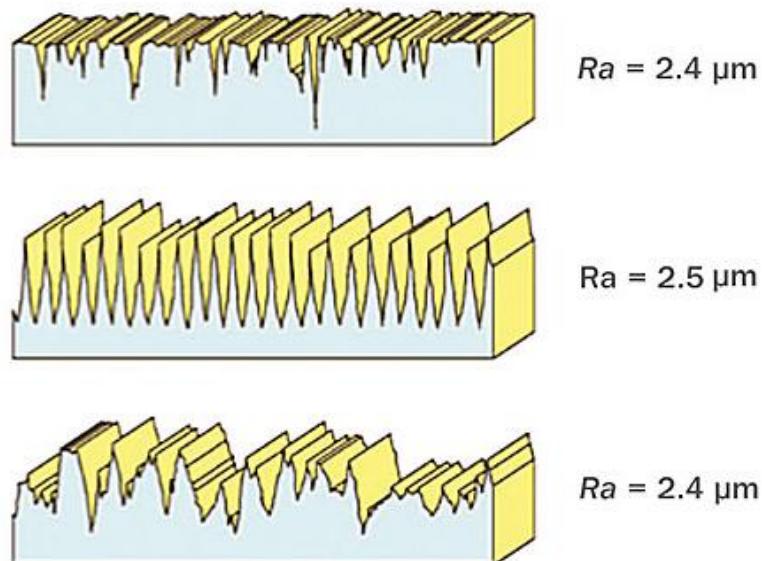


Figura 2.3: Diferentes superfícies com aproximadamente o mesmo valor de rugosidade média – Ra (adaptado de MUMMERY (1992)).

Os parâmetros de rugosidade tridimensionais são bem conhecidos e descritos na literatura embora não estejam padronizados (DONG; SULLIVAN;STOUT, 1993). É sugerido para implantes dentários a avaliação dos seguintes parâmetros (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2000; GONÇALVES JR. et al., 2012; ROSA et al., 2013):

- S_a : rugosidade média, ou seja, média aritmética do módulo das alturas das irregularidades em relação ao plano médio (Eq. (2.1)). S_a é equivalente ao parâmetro bidimensional R_a . É estável e pouco sensível à ocorrência esporádica de picos elevados e vales profundos (Figura 2.4);

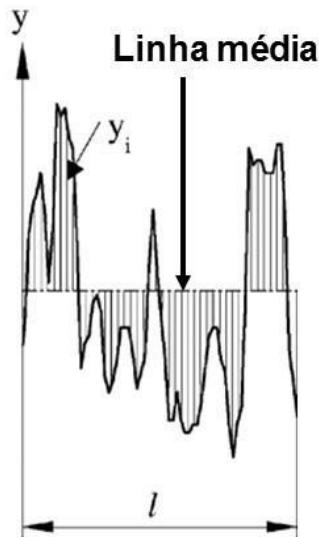


Figura 2.4: Representação da rugosidade média de uma superfície bidimensional – R_a (adaptado de GADELMAWLA et al. (2002)).

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M |\eta(x_i, y_j)| \quad (2.1)$$

- S_q : rugosidade média quadrática, representa o desvio padrão das alturas das irregularidades da superfície (S_q é o equivalente 3D ao R_q). É mais sensível que o S_a à ocorrência de grandes desvios pontuais em relação ao plano médio (Eq. (2.2));

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta^2(x_i, y_j)} \quad (2.2)$$

- S_{ku} : achatamento da função densidade de probabilidade da distribuição das alturas do perfil, em outras palavras, representa o espalhamento da distribuição das alturas da topografia (S_{ku} é o equivalente 3D ao R_{ku} —Figura 2.5 e Eq. (2.3));

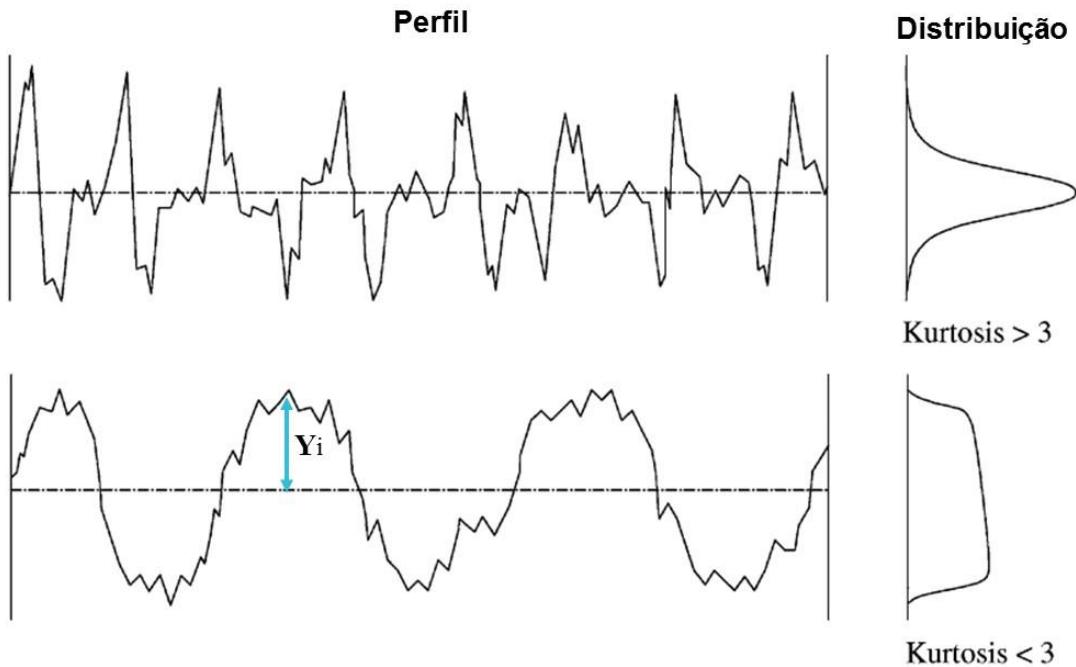


Figura 2.5: Representação do parâmetro R_{ku} – Kurtosis (adaptado de GADELMAWLA et al. (2002)).

$$S_{ku} = \frac{1}{MNSq^4} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta^4(x_i, y_j) \quad (2.3)$$

- S_{sk} : simetria do perfil em relação ao plano médio. Pode ser efetivamente utilizado para descrever o formato da distribuição das alturas da topografia (MAINSAH; DONG; STOUT, 1996). É sensível à ocorrência de vales profundos ou picos elevados (S_{sk} é equivalente ao R_{sk} – Figura 2.6 e Eq. (2.4));

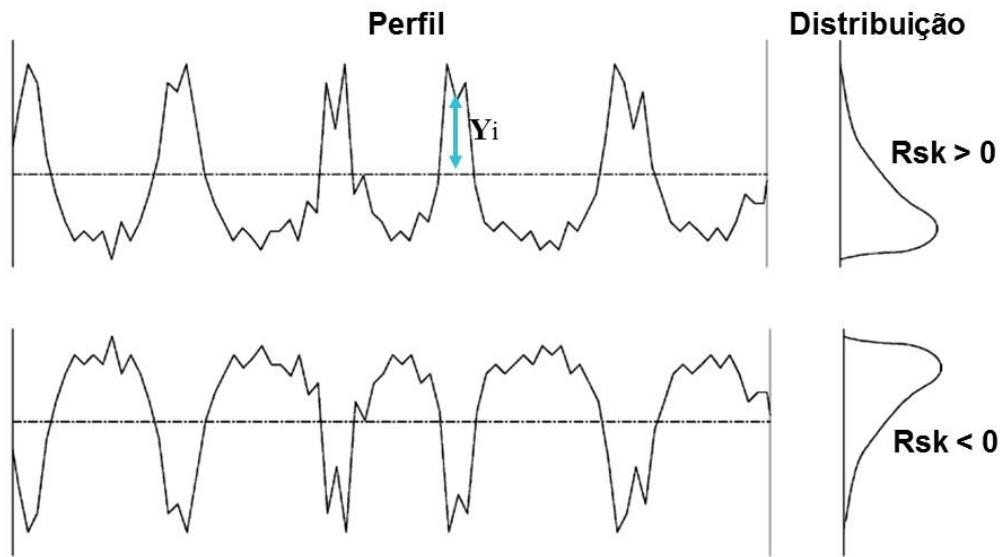


Figura 2.6: Representação do parâmetro R_{sk} – Skewness (adaptado de GADELMAWLA et al. (2002)).

$$S_{sk} = \frac{1}{MNSq^3} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \eta^3(x_i, y_j) \quad (2.4)$$

- S_{tr} : parâmetro espacial que representa a direcionalidade da textura superficial. Estudos mostram que a diferenciação celular em tecidos moles pode ser afetada pela orientação das irregularidades (CHEHROUDI; GOULD; BRUNETTE, 1990). Valores de $S_{tr}>0,5$ indicam a existência de uma textura uniforme em todas as direções, já valores de $S_{tr}<0,3$ indicam forte direcionalidade da textura (anisotropia);
- S_{dq} : parâmetro híbrido que corresponde à raiz quadrática da média da inclinação do perfil das irregularidades (S_{dq} é o equivalente 3D ao R_{dq} – Figura 2.7 e Eq. (2.5)).

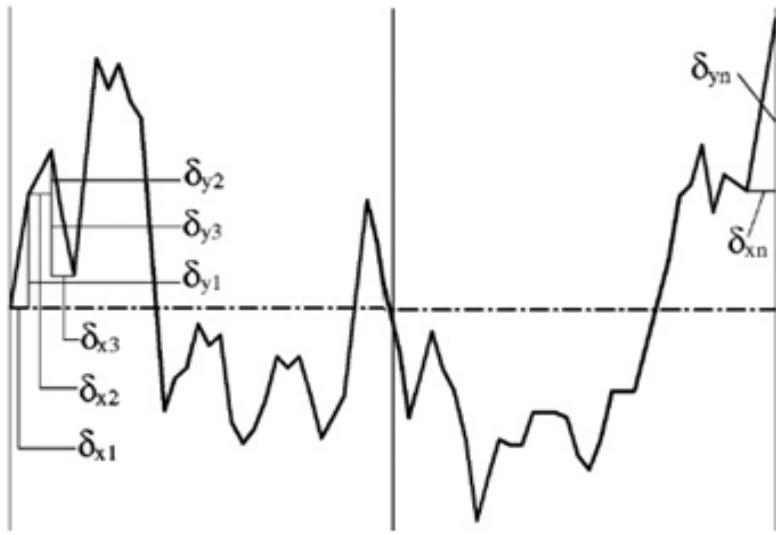


Figura 2.7: Cálculo do parâmetro R_{dq} – raiz quadrática da média da inclinação do perfil das irregularidades (adaptado de GADELMAWLA et al. (2002)).

$$S_{dq} = \sqrt{\frac{1}{(M-1)(N-1)} \sum_{j=2}^N \sum_{i=2}^M \rho_{ij}^2}, \quad \rho_{ij} = \sqrt{\left(\frac{\eta(x_i, y_j) - \eta(x_{i-1}, y_j)}{\Delta x}\right)^2 + \left(\frac{\eta(x_i, y_j) - \eta(x_i, y_{j-1})}{\Delta y}\right)^2} \quad (2.5)$$

- S_{dr} : parâmetro híbrido que representa a razão entre a área da superfície analisada e a área planificada de referência (Eq. (2.6)).

$$S_{dr} = \frac{\sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{M-1} A_{ij} - (M-1)(N-1)\Delta x \cdot \Delta y}{(M-1)(N-1)\Delta x \cdot \Delta y} \cdot 100\%, \quad A = \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{M-1} A_{ij} \quad (2.6)$$

2.3 APLICAÇÃO DE FILTROS E DISTINÇÃO ENTRE RUGOSIDADE E ONDULAÇÃO NO ESTUDO DE IMPLANTES DENTÁRIOS

O processo de filtragem na análise de superfícies ajuda a revelar características obtidas pelos dados originais que não ficaram visíveis ao olho humano. A rugosidade e a ondulação estão relacionadas ao comprimento de onda medido, porém, não existe uma definição padrão de quando a rugosidade passa a ser ondulação e vice-versa. O tamanho do filtro deve ser

escolhido antes de se fazer a avaliação dos parâmetros de rugosidade e é uma decisão que poderá afetar os valores destes parâmetros (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2000).

A escolha do tamanho do filtro utilizado para a avaliação de implantes deve ser correlacionada à característica da rugosidade que pode ser considerada para a aplicação, se é em nível da interação do implante com tecidos, células ou proteínas. WENNERBERG e ALBREKTSSON (2000) em seus trabalhos optaram por utilizar um filtro Gaussiano de 50 x 50 μm para estudar implantes dentários do tipo parafuso. Esta decisão foi baseada em numerosas medições realizadas em implantes torneados e jateados. Verifica-se pela Tabela 2.1 que os valores dos parâmetros de rugosidade podem ser muito afetados pelos diferentes tamanhos de filtro Gaussiano empregados.

Tabela 2.1:Valores de S_a (μm) para implantes do tipo parafuso com diferentes tratamentos superficiais e com o uso de diferentes tamanhos de filtros Gaussianos (adaptado de WENNERBERG e ALBREKTSSON (2000)).

Tamanho do filtro	Torneado	Jateado (partículas de 25 μm)	Jateado (partículas de 250 μm)
25 x 25 μm	0.68	0.86	1.50
50 x 50 μm	0.84	1.12	2.15
100 x 100 μm	1.13	1.70	3.03
150 x 150 μm	1.47	(μm) 2.35	(μm) 3.72
200 x 200 μm	1.80	2.94	4.30
250 x 250 μm	2.14	3.43	4.83
300 x 300 μm	2.48	3.84	5.30

A Figura 2.8 apresenta imagens de uma superfície que foi modificada por meio de um ataque ácido avaliada neste trabalho. Verifica-se que, de acordo com o tamanho do filtro Gaussiano utilizado, pode ser alterada a característica que é tida como rugosidade ou ondulação.

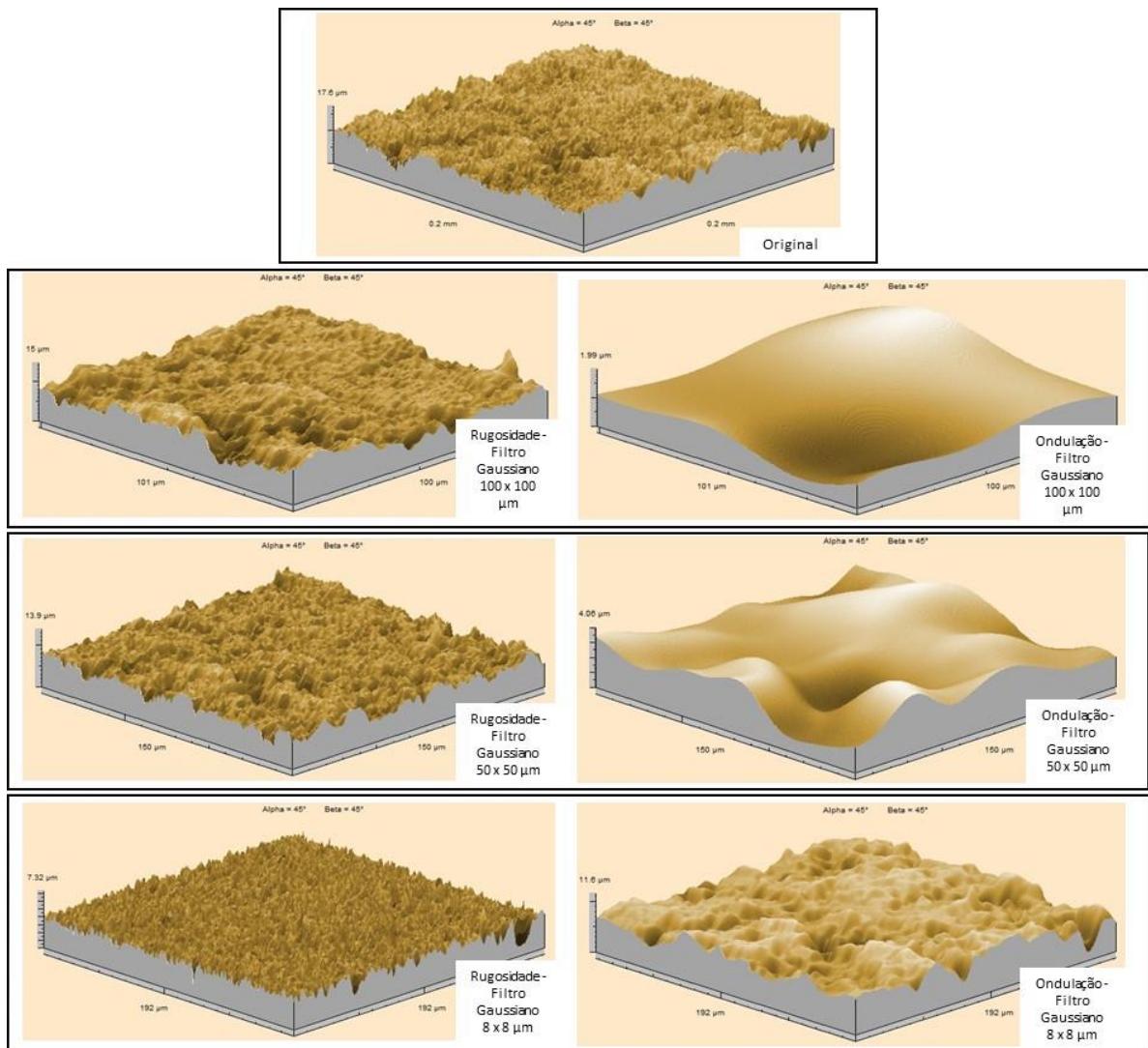


Figura 2.8: Aplicação de filtro Gaussiano com diferentes tamanhos sobre uma superfície submetida ao ataque ácido.

Logo, a recomendação é que em todos os trabalhos de análise de topografia de superfície seja informado o tamanho do filtro utilizado e os valores de rugosidade e ondulação devem ser apresentados em separado.

2.4 TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE EM IMPLANTES DENTÁRIOS

Nos últimos 35 anos, um grande número de modelos de implantes com diferentes topografias de superfície foi introduzido no mercado e junto com eles diferentes técnicas de

modificação de superfície foram criadas visando, principalmente, alterar a rugosidade da superfície usinada até um nível considerado ótimo (ALBREKTSSON et al., 1981).

As técnicas mais comuns para a obtenção de implantes com superfícies funcionais podem ser classificadas como processos aditivos, quando se adiciona material ao substrato (implante) ou processos subtrativos, quando material é removido da superfície. Exemplos de processos aditivos são: revestimento com hidroxiapatita (HA) e ou fosfato de cálcio, deposição iônica e TPS (*Titanium plasma-sprayed*). Exemplos de processos subtrativos são: eletropolimento, polimento mecânico, jateamento, ataque ácido e oxidação (LE GUÉHENNEC et al., 2007).

Uma combinação do processo de jateamento seguido de ataque ácido tem sido a técnica mais comum utilizada nos últimos anos. A principal razão para a combinação dos dois métodos é que, hipoteticamente, o jateamento consegue produzir a rugosidade e a fixação mecânica necessária enquanto que o ataque ácido promove a suavização dos picos das irregularidades além de por si só ter potencial para aumentar a adesão de proteínas, que será importante durante o processo de cura (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2009).

As características da superfície obtidas com a deformação causada pelo jateamento dependem do tipo, dureza, tamanho e velocidade de impacto das partículas utilizadas. O processo de jateamento, normalmente realizado com partículas de óxido de titânio (TiO_2) ou alumina (Al_2O_3), permite um bom controle do tamanho das microcavidades resultantes. Entretanto, algumas partículas podem ficar aderidas à superfície, contaminando o implante (ELIAS ;MEIRELLES, 2010). Além disso, aparentemente o ângulo entre o jato e as roscas do implante influencia a rugosidade final de cada região do implante, conforme observado por NAVES et al. (2015).

O ataque ácido promove a remoção de algumas camadas atômicas da superfície deformada, de parte da tensão residual e reduz a possibilidade de contaminação da superfície do implante por partículas remanescentes do processo de jateamento, uma vez que o processo atua de forma a limpar a superfície. Micro cavidades irão sobrepor-se à áspera superfície gerada pelo jateamento prévio (ROSA et al., 2012).

Cada fabricante tem os parâmetros próprios para o método de ataque ácido com relação a temperatura, concentrações de ácidos, e tempo de exposição. Em geral, é feito um duplo ataque ácido, que é realizado primeiramente pela imersão dos implantes em soluções de HCl e H_2SO_4 , HNO_3 e HF ou HNO_3 (CHRCANOVIC ;MARTINS, 2014). Em seguida, o implante é

novamente imerso numa solução aquosa de HNO_3 para estabilizar a camada de óxido de titânio (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2009).

A versatilidade deste tipo de tratamento permite uma ampla variação dos procedimentos para obter-se a rugosidade desejada e superfícies significativamente diferentes podem ser produzidas pela técnica. Consequentemente, é muito importante caracterizar as superfícies para se obter os valores previstos pelos tratamentos propostos.

2.5 ENERGIA SUPERFICIAL E MOLHABILIDADE: DEFINIÇÕES E MÉTODOS DE MEDAÇÃO

Inicialmente será feita uma introdução da ciência fundamental por trás dos fenômenos de molhamento e de ângulo de contato, seguido por uma descrição abrangente das várias técnicas utilizadas para medir ângulos de contato, bem como suas aplicações e limitações em termos das formas geométricas das amostras. As técnicas de medição do ângulo de contato mais atuais serão apresentadas e discutidas. Cálculos efetuados com base nos valores medidos do ângulo de contato permitem obter o valor da energia superficial dos materiais sólidos, podendo assim quantificar as características de molhabilidade desses materiais. Serão discutidos diferentes critérios de cálculo da energia da superfície com base em valores de ângulo de contato experimental.

2.5.1 Molhabilidade, ângulo de contato e tensão superficial

Os sistemas que incluem sólidos e líquidos são ubíquos, ou seja, estão por toda parte: solo e a água, globo ocular e lágrimas, superfícies artificiais e sangue, papel e tinta, metal e adesivo, esferas de rolamento e óleo, parede e pintura, e muitos mais. O processo de levar um líquido para contatar uma superfície sólida é referido como molhamento e está relacionado à capacidade do líquido de molhar uma superfície mediante a ação de forças de coesão e adesão. O fenômeno é caracterizado pelo ângulo de contato (MARMUR, 2009). Será utilizado neste trabalho, quando conveniente, a abreviação “AC” para fazer referência a ele.

Considerando-se uma gota de líquido sobre uma superfície sólida, plana e horizontal (Figura 2.9). O ângulo de contato é definido como o ângulo formado pela intersecção da interface sólido-líquido e a interface líquido-vapor geometricamente adquirida através da

aplicação de uma linha tangente a partir do ponto de contato com a interface líquido-vapor no perfil da gota (HIEMENZ ;RAJAGOPALAN, 1997).

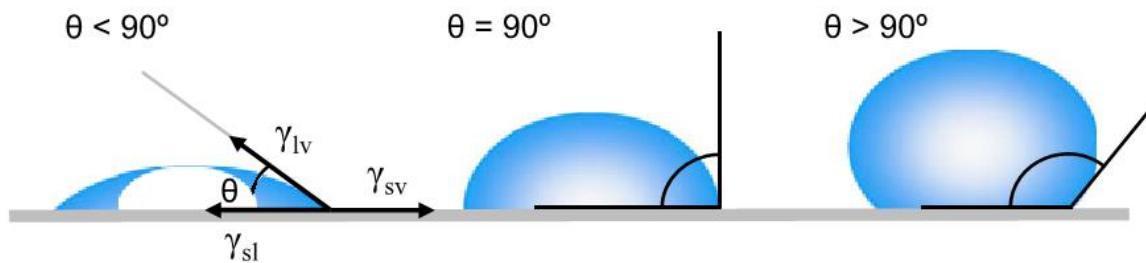


Figura 2.9: Ângulo de contato formado por uma gota sobre uma superfície sólida, plana, lisa e homogênea (adaptado de YUAN e LEE (2013)).

A interface onde sólido, líquido e vapor coexistem é referida como a "linha de contato trifásico" (contato tríplice). A Figura 2.9 mostra que um ângulo de contato pequeno é observado quando o líquido se espalha na superfície, enquanto um grande ângulo de contato é observado quando se forma uma gota esférica sobre a superfície. Mais especificamente, um ângulo de contato inferior a 90° indica que o molhamento da superfície é favorável e o fluido irá espalhar sobre uma grande área na superfície. Por outro lado, ângulos de contato maiores que 90° geralmente indicam que o molhamento da superfície é desfavorável, de modo que o fluido vai minimizar o seu contato com a superfície formando uma gota compacta de líquido (MARMUR, 2009).

Por exemplo, ocorre o molhamento completo quando o ângulo de contato é 0° , como se a gota se transformasse em uma poça plana, sendo esta superfície então denominada de hidrofílica. Para superfícies hidrofóbicas, ângulos de contato da água são maiores do que 90° , mostrando quase nenhum contato entre a gota e a superfície. Já as superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que 150° são denominadas de superhidrofóbicas (LAFUMA ;QUERE, 2003).

Em um líquido puro, cada molécula no volume é puxada igualmente em todas as direções por moléculas vizinhas do líquido e a resultante dessas forças é nula. No entanto, as moléculas expostas à superfície não têm moléculas vizinhas em todas as direções para proporcionar uma força resultante equilibrada. Em vez disso, elas são puxadas para dentro pelas moléculas vizinhas (Figura 2.10), criando uma pressão interna. Como resultado, o líquido contrai voluntariamente sua área superficial para manter a menor energia livre da superfície,

sendo o formato adquirido pelas gotas e bolhas esférico, por ser a geometria com a menor área de superfície para um dado volume fixo (YUAN ;LEE, 2013).

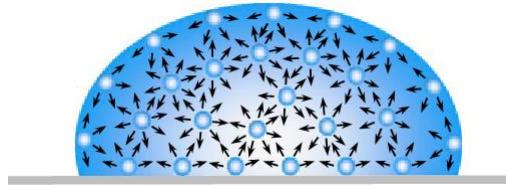


Figura 2.10: Tensão superficial gerada por forças não balanceadas agindo sobre as moléculas da superfície (YUAN ;LEE, 2013).

A força que opera na superfície e atua perpendicularmente e para dentro do volume tentando reduzir a área da interface é denominada de tensão superficial (γ). Como ela atua em toda a fronteira do líquido, a unidade da tensão superficial é definida como força por unidade de comprimento (N/m). A tensão superficial também pode ser vista como a energia livre da superfície e definida como trabalho por unidade de área (J/m^2 – equivalente a multiplicar N/m por m/m) que é necessário para gerar uma nova superfície (HIEMENZ ;RAJAGOPALAN, 1997).

O ângulo de contato θ_Y de uma gota de líquido em uma superfície sólida ideal (plana, lisa, quimicamente homogênea e inerte) é formado pelas tensões interfaciais (Figura 2.9) líquido/vapor (γ_{lv}), sólido/líquido (γ_{sl}), e sólido/vapor (γ_{sv}) e foi descrito por YOUNG (1805) fazendo o equilíbrio das forças que atuam sobre a gota (ângulo de contato de Young) de acordo com a Eq. (2.7):

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2.7)$$

O ângulo de contato de Young depende somente da natureza físico-química das três fases, sendo independente da geometria do sistema e da gravidade. No caso de uma superfície sólida ideal, a energia livre de Gibbs do sistema de molhamento é uma função do AC e ela possui apenas um ponto de mínimo (Figura 2.11). O ângulo neste ponto corresponde ao AC ideal, que será igual ao AC de Young se as tensões interfaciais são constantes em todas as interfaces.

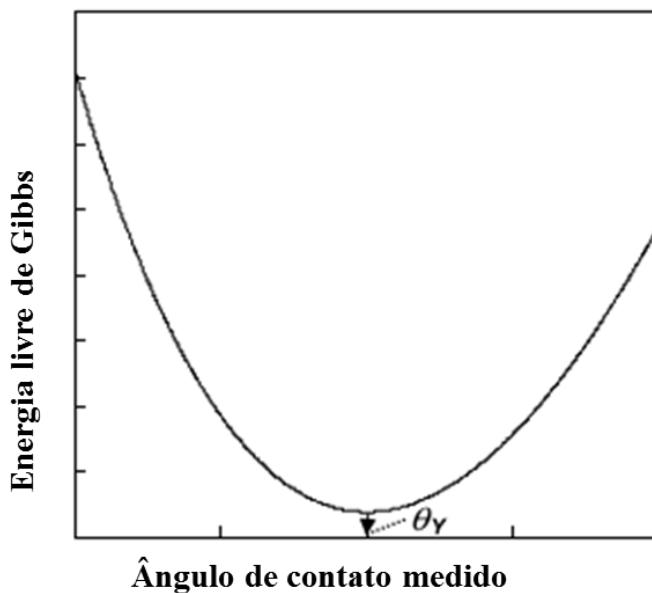


Figura 2.11: Energia livre de Gibbs de uma gota sobre uma superfície ideal (adaptado de MARMUR (2009)).

No caso dos implantes, a propriedade de molhabilidade da superfície pode ser examinada experimentalmente através do ângulo de contato. Entretanto, nestas condições, o ângulo medido corresponde ao chamado ângulo de contato aparente (RUPP et al., 2005). A gota fica em uma situação de equilíbrio metaestável, uma vez que a superfície não é ideal, mas possui rugosidade superficial, de forma que o AC aparente é diferente do AC de Young.

O ângulo de contato aparente pode ser diferente em diferentes locais da superfície estudada devido à existência das heterogeneidades químicas e pela variação da rugosidade da superfície real. Analisando a energia livre de Gibbs nas superfícies reais, existe não apenas um ponto de mínimo, mas sim múltiplos pontos de mínimo e cada um destes pontos define uma situação de equilíbrio (Figura 2.12). O menor valor da energia de Gibbs corresponde ao estado de equilíbrio mais estável (MARMUR, 2009).



Figura 2.12:Energia livre de Gibbs de uma gota sobre uma superfície real, não ideal (adaptado de MARMUR (2009)).

A Figura 2.12 mostra ainda dois ângulos de contato referentes a dois estados metaestáveis que merecem ser destacados: ângulo de avanço θ_a e ângulo de recuo θ_r . O ângulo de avanço θ_a corresponde ao maior AC aparente possível que pode ser medido no fenômeno de molhamento em um sistema e pode ser obtido pelo aumento do volume de líquido de uma gota (por exemplo, por meio de uma seringa, fazendo-se a filmagem do processo em simultâneo, para posteriormente obter-se os ângulos de contato). O ângulo de recuo θ_r corresponde ao menor AC aparente possível obtido no fenômeno de molhamento em um sistema, por meio da redução do volume de líquido.

A diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de recuo é denominada histerese (H), conforme mostra a Eq. (2.8):

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (2.8)$$

A histerese pode ser utilizada de duas formas: (a) como uma medida empírica da heterogeneidade de uma superfície sólida; (b) estimativa do ângulo de contato mais estável θ_{ms} (ponto de mínimo, de menor energia livre de Gibbs). Na literatura são feitas duas sugestões

(Eq. (2.9) e Eq. (2.10)) para se obter o ângulo de contato mais estável θ_{ms} (ANDRIEU; SYKES;BROCHARD, 1994; DECKER ;GAROFF, 1996):

$$\cos \theta_{ms} = \frac{\cos \theta_a + \cos \theta_r}{2} \quad (2.9)$$

$$\theta_{ms} = \frac{\theta_a + \theta_r}{2} \quad (2.10)$$

Estas aproximações devem ser utilizadas com cautela. O ângulo de contato mais estável é o ângulo que pode ser correlacionado ao ângulo de contato de Young para se obter a energia livre de uma superfície real (MARMUR, 2009).

Para se determinar a tensão superficial de um sólido é mais conveniente trabalhar com sistemas onde o “vapor” da interface sólido-vapor seja o ar ambiente. Neste caso, γ_{sv} e γ_{lv} podem ser substituídos por γ_s e γ_l respectivamente, sendo γ_l a tensão superficial conhecida do líquido puro utilizado e γ_s a energia livre do sólido que se pretende obter por meio da Eq.(2.7) para um AC de Young conhecido (MARMUR, 2009).

Mediante as considerações feitas, pode-se reescrever a equação de Young, conforme mostrado pela Eq. (2.11):

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (2.11)$$

Historicamente, após o trabalho de Thomas Young, o próximo avanço relacionado à energia das superfícies foi obtido por Dupré, que introduziu o conceito de trabalho de coesão (W^{coh}) e trabalho de adesão (W^{adh}), valores que correspondem termodinamicamente ao inverso da energia livre de Gibbs (ΔG). Considerando então um processo reversível de se unir dois corpos de mesmo material, que estão na fase líquida e inicialmente no vácuo para formar um corpo contínuo, a alteração na energia livre por unidade de área é a energia livre de coesão ΔG_{ii}^{coh} ou o trabalho negativo de coesão, $-W_{ii}^{coh}$. Logo, para esse processo tem-se que (Eq.(2.12)):

$$\Delta G_{ii}^{coh} = -2\gamma_i = -W_{ii}^{coh} \quad (2.12)$$

Na Equação (2.12) verifica-se que a tensão superficial γ_i de um líquido no vácuo é o valor negativo da metade da energia livre de coesão. Algumas superfícies são destruídas quando passam a fazer parte do volume, conforme mostra a Figura 2.13.

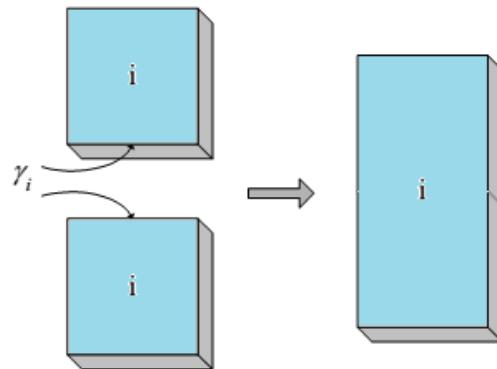


Figura 2.13: Processo termodinâmico de coesão (GOOD, 1992).

Quando dois corpos diferentes são unidos de forma reversível, a alteração da energia livre por unidade de área é a energia livre de adesão, como mostrado na Eq. (2.13).

$$\Delta G_{ij}^{adh} = \gamma_{ij} - \gamma_i - \gamma_j = -W_{ij}^{adh} \quad (2.13)$$

As fases γ_i e γ_j se referem respectivamente à fase i e à fase j no vácuo, em equilíbrio com a fase vapor e ij se refere à interface criada (Figura 2.14).

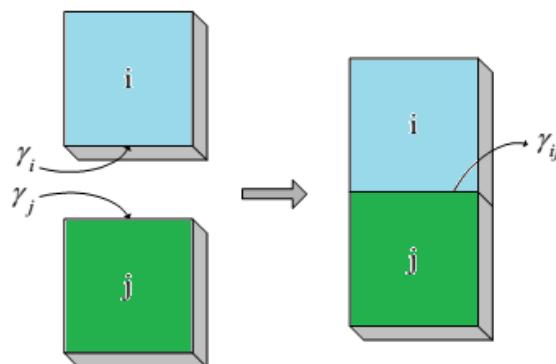


Figura 2.14: Processo termodinâmico de adesão (GOOD, 1992).

Utilizando-se a equação de Dupré (Eq. (2.13)) pode-se escrever a variação da energia livre no processo de adesão quando um líquido molha uma superfície sólida da seguinte forma (Eq.(2.14)):

$$\Delta G_{sl}^{adh} = \gamma_{sl} - \gamma_s - \gamma_l \quad (2.14)$$

Utilizando a equação de Young (Eq. (2.11)), isolando o termo γ_{sl} e substituindo o valor obtido na Eq. (2.14) se obtém a chamada equação de Young-Dupré (Eq. (2.15)):

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = -\Delta G_{sl}^{adh} \quad (2.15)$$

Em um ensaio de molhamento de uma superfície, na Eq. (2.15) apenas o termo referente à variação da energia livre $-\Delta G_{sl}^{adh}$ é desconhecido. Para estimar o seu valor é preciso compreender melhor as interações entre moléculas dissimilares de materiais diferentes.

FOWKES (1963) propôs que a energia livre da superfície dos materiais poderia ser considerada como a soma das componentes resultantes de cada classe de interação molecular, conforme a Eq. (2.16):

$$\gamma_i = \sum_j \gamma_i^j \quad (2.16)$$

Na Equação (2.16) γ^j representa as contribuições individuais de cada tipo de interação: pontes de hidrogênio, dipolos, indução, dispersão e etc. GIRIFALCO e GOOD (1957) e FOWKES (1962) demonstraram experimentalmente que se só existirem forças de dispersão, ou seja, interações moleculares de Lifshitz –van der Waals (LW) entre um sólido e um líquido, a tensão interfacial entre eles γ_{sl}^{LW} é dada pela Eq. (2.17):

$$\gamma_{sl}^{LW} = (\sqrt{\gamma_s^{LW}} - \sqrt{\gamma_l^{LW}})^2 = \gamma_s^{LW} + \gamma_l^{LW} - 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} \quad (2.17)$$

Substituindo a Eq. (2.17) na Eq. (2.14) consegue-se determinar a variação da energia livre de Gibbs para interações dispersivas, conforme mostrado na Eq. (2.18):

$$\begin{aligned}\Delta G_{sl}^{LW} &= (\gamma_s^{LW} + \gamma_l^{LW} - 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}}) - \gamma_s^{LW} - \gamma_l^{LW} \\ \Delta G_{sl}^{LW} &= -2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}}\end{aligned}\quad (2.18)$$

Verifica-se pela Eq. (2.18) que as interações dispersivas (LW) seguem a Regra da Combinação Geométrica definida por Hamaker por meio de uma abordagem puramente termodinâmica na qual a interação entre dois átomos diferentes é estimada como a média geométrica da interação das constantes dos materiais individualmente ($A_{ij} = \sqrt{A_{ii} A_{jj}}$ - constante de Hamaker) (VAN OSS, 2006).

Agora, considerando as interações polares, assimétricas, a Regra da Combinação já não é válida. Em interações entre meios aquosos e superfícies ricas em oxigênio, a principal interação polar é a ponte de hidrogênio que envolve doadores e receptores de elétrons (VAN OSS, 2006). Entretanto, interações de superfícies polares não estão restritas apenas às pontes de hidrogênio, de forma que o conceito de interação polar foi estendido para incluir todos os fenômenos envolvendo doadores e receptores de elétrons conforme definido pelo conceito mais geral de ácido-base de Lewis (FOWKES, 1987). Para designar tais interações polares é utilizado a nomenclatura AB.

VAN OSS; CHAUDHURY e GOOD (1987) sugere para as interações AB que a energia livre da interação entre dois materiais, i e j pode ser representada por (Eq. (2.19)):

$$\Delta G_{ij}^{AB} = -2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} - 2\sqrt{\gamma_j^- \gamma_i^+} \quad (2.19)$$

Na Eq. (2.19), γ^+ corresponde ao parâmetro que recebe os elétrons, ou ainda, o componente ácido de Lewis e γ^- corresponde ao parâmetro que doa os elétrons, o componente básico de Lewis. Nesta equação existem dois termos muito semelhantes, mas que contabilizam dois tipos de interações distintas: um doador de elétrons do material i interage com um receptor de elétrons do material j (primeiro termo da equação) e um doador de elétrons do material j interage com um receptor de elétrons do material i (segundo termo da equação). Pelo conceito

da termodinâmica, o sinal negativo dos dois termos indica forças de atração e expressa interações duplamente assimétricas e, portanto, não aditivas.

Utilizando o princípio aditivo introduzido por FOWKES (1963), pode-se chegar a uma expressão que define a tensão superficial de um material *i* como sendo a soma das componentes apolar (Lifshitz –van der Waals - γ_i^{LW}) e polar (ácido-base - γ_i^{AB}), conforme mostrado na Eq. (2.20):

$$\gamma_i^{Total} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (2.20)$$

O princípio aditivo da Eq. (2.20) pode ser também extrapolado para a variação da tensão superficial como sendo a soma das componentes polar e apolar, conforme a Eq. (2.21):

$$\Delta G = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \quad (2.21)$$

Assim, consegue-se obter a variação total da energia livre do molhamento de uma superfície sólida por um líquido substituindo as Eq. (2.18) e Eq. (2.19) na Eq. (2.21), obtendo-se a Eq. (2.22):

$$\Delta G_{sl} = \Delta G_{sl}^{LW} + \Delta G_{sl}^{AB} = -2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}) \quad (2.22)$$

2.5.2 Métodos empíricos para obtenção da energia superficial de um sólido

A medição do ângulo de contato de líquidos puros com tensão superficial conhecida em uma dada superfície sólida é uma forma comum de se obter a energia superficial do material sólido (CHAUDHURY, 1996). WU (1971) propôs uma nomenclatura que também é amplamente aceita e que substitui a componente dispersiva (apolar) γ^{LW} pelo símbolo γ^d e a componente polar (ligações de hidrogênio) γ^{AB} pelo símbolo γ^p . A Tabela 2.2 apresenta alguns valores da tensão superficial e de suas componentes de alguns líquidos puros que são utilizados experimentalmente (WU ;NANCOLLAS, 1999).

Tabela 2.2: Tensão superficial (e suas componentes em mJm^{-2}) de líquidos utilizados como sensores para obtenção da energia superficial de superfícies sólidas (WU ;NANCOLLAS, 1999).

Termo	Líquido				
	Di-iodometano CH_2I_2	Formamida CH_3NO	Água H_2O	Glicerol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Etilenoglicol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
γ_L	50.80	50.80	72.80	64.00	47.99
γ_L^d	50.80	39.00	21.90	34.00	29.00
γ_L^p	0.00	19.00	51.00	30.00	18.99
γ^+	0.00	2.28	25.50	3.92	1.92
γ^-	0.00	39.60	25.50	57.40	47.00

$$\gamma_L = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad \text{e} \quad \gamma^{AB} = 2(\gamma^+ \gamma^-)^{1/2}$$

Entre as várias abordagens termodinâmicas existentes para se determinar γ_s e γ_{sl} foram selecionados cinco métodos para este estudo.

a) Teoria de Zisman:

Neste método o cosseno do ângulo de contato de diferentes líquidos é medido e plotado versus a tensão superficial γ_l do líquido (de acordo com a Eq. (2.23)), onde b é o coeficiente angular da reta de regressão:

$$\cos \theta = 1 - b(\gamma_l - \gamma_c) \quad (2.23)$$

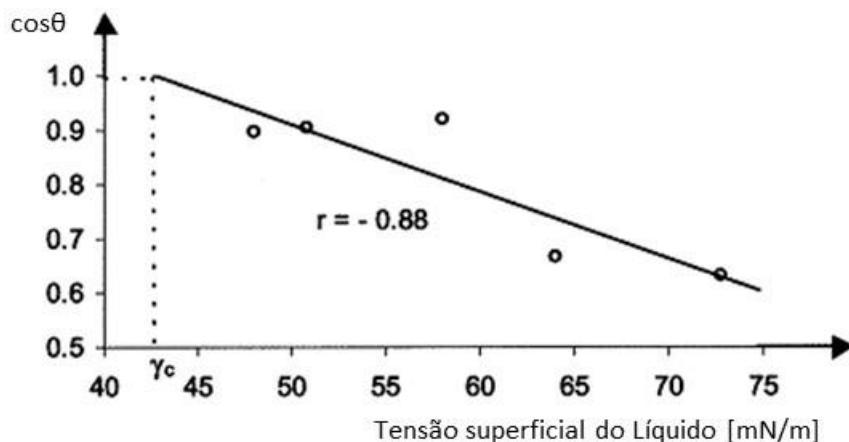


Figura 2.15: Cálculo da energia superficial de um sólido por meio do método de Zisman (GINDL et al., 2001).

Zisman introduziu o conceito de energia crítica da superfície, definida como a tensão superficial de um líquido de referência que irá molhar completamente a superfície ($\gamma = \gamma_c$). Se os valores de referência obtidos pelos líquido utilizados experimentalmente estiverem sobre a linha de regressão, pode-se extrapolar o valor de molhabilidade total por meio da análise do valor de $\cos\theta = 1$ ($\theta = 0$). Esta teoria é bem simplista e é recomendada para utilização com superfícies não polares e de menor energia. A precisão dos resultados obtidos por meio deste método está ligada à precisão dos valores de tensão superficial dos líquidos utilizados como fluidos sensores (ZISMAN, 1963).

b) Teoria da média geométrica e da média harmônica ou métodos de dois componentes:

A Eq.(2.20) demonstrou o princípio aditivo de Fowkes. De forma semelhante, WU (1971) propôs que a energia intermolecular entre dois materiais corresponde a soma entre a componente dispersiva (apolar, γ^d) e a componente polar (γ^p). Assim, foi proposto escrever a energia livre da superfície γ^{tot} pela Eq. (2.24):

$$\gamma^{tot} = \gamma^p + \gamma^d \quad (2.24)$$

Logo, a energia interfacial γ_{sl} entre um líquido e um sólido pode ser estimada por meio da média harmônica conforme a Eq. (2.25):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (2.25)$$

A energia interfacial γ_{sl} entre um líquido e um sólido também pode ser estimada por meio da média geométrica segundo foi proposto por OWENS e WENDT (1969), de acordo com a Eq. (2.26):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}) \quad (2.26)$$

Combinando a equação de Young (2.11) com a Eq. (2.26) se obtém uma equação linear ($y = ax + b$), conforme mostrado pela Eq. (2.27):

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^d}} \quad (2.27)$$

Na Eq. (2.27) os valores de γ_l , γ_l^d e γ_l^p são conhecidos e dependem dos líquidos utilizados como sensores e o y da reta corresponde ao ângulo de contato. Fazendo a medição do ângulo de contato com diferentes líquidos sensores pode-se estimar a componente polar e dispersiva da energia livre da superfície do sólido calculando-se os coeficientes angular e linear da reta de regressão respectivamente. Para se obter valores confiáveis da energia livre da superfície é aconselhado utilizar um par de líquidos formado por um líquido polar e um não polar (KAELBLE ;CIRLIN, 1971).

c) Método de Lifshitz-van der Waals/ ácido-base (LW-AB) ou teoria dos três líquidos:

Este método divide a energia livre total da superfície de sólidos ou líquidos em componentes não polares Lifshitz-van der Waals (LW) dispersivas, e polar Lewis-ácido-base (AB) (doadores e receptores de elétrons), conforme mostrado pela Eq. (2.20). O componente ácido-base γ^{AB} pode ser substituído pela Eq. (2.28):

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (2.28)$$

Na Eq. (2.28) γ_i^+ corresponde à componente da energia livre da superfície que recebe os elétrons, ou ainda, o componente ácido de Lewis e γ_i^- corresponde a componente da energia da superfície que doa os elétrons, o componente básico de Lewis, conforme foi visto na seção 2.5.1. A expressão matemática deste método para a tensão interfacial sólido-líquido é dada pela Eq. (2.29):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2[\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}] \quad (2.29)$$

Para determinar os componentes da energia livre da superfície γ_s^{LW} , γ_s^+ e γ_s^- de um sólido, o ângulo de contato de pelo menos três líquidos com todas as componentes de tensão superficial conhecidas (γ_l^{LW} , γ_l^+ e γ_l^-), sendo pelo menos dois líquidos polares, precisam ser utilizados (VAN OSS, 2006).

Similarmente ao que foi feito para o método da média geométrica, combinando-se a Eq. (2.29) com a equação de Young (Eq. (2.11)) obtém-se a Eq. (2.30):

$$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2[\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_l^+}] \quad (2.30)$$

d) Equação de estado de apenas um líquido:

NEUMANN et al. (1974) propôs uma equação para a energia livre da interface sólido-líquido utilizando uma constante empírica β que vale $0,0001057$ [$(m^2 \text{ mJ}^{-1})^2$], conforme mostrado pela Eq. (2.31):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s\gamma_l} e^{-\beta(\gamma_l-\gamma_s)^2} \quad (2.31)$$

Combinando a Eq. (2.31) com a equação de Young (Eq. (2.11)) pode obter-se a energia livre da superfície do material sólido γ_s através da medição de um único líquido com tensão superficial γ_l conhecida, como mostrado pela Eq. (2.32):

$$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2\sqrt{\gamma_s\gamma_l} e^{-\beta(\gamma_l-\gamma_s)^2} \quad (2.32)$$

Entretanto, não se consegue avaliar por este método as componentes dispersivas e nem as polares.

2.5.3 Métodos experimentais para a análise da molhabilidade

Em geral, a excelente biocompatibilidade do titânio é atribuída ao filme de óxido de titânio (TiO_2) formado espontaneamente ao ar, com uma espessura de alguns nanômetros e que

constitui uma camada apassivadora que reduz a elevada energia livre da superfície metálica. Resistência a corrosão e inércia química são características desejadas do TiO₂ nas aplicações como biomaterial. Entretanto, essa inércia não elimina a atividade química do óxido de titânio da porção mais externa do filme, de forma que, quando exposto a água, reage formando grupos – OH ácidos e básicos (HEALY ;DUCHEYNE, 1992).

O óxido de titânio quando exposto ao ar é contaminado em questão de minutos por hidrocarbonetos e carbonetos, reduzindo a energia livre da superfície e fazendo com que os ângulos de contato reportados em uma superfície lisa de titânio esteja perto de 90°. Uma vez contaminado, apenas procedimentos de limpeza podem voltar a recriar a hidrofilicidade (TABORELLI et al., 1997).

Coloca-se a hipótese de que a preparação dos implantes sob uma atmosfera rica em gás inerte e o armazenamento em líquido ao invés do ar pode contribuir para aumentar a hidrofilicidade por meio da redução dos contaminantes e retenção de uma superfície de titânio mais ativada na sequência da operação de ataque ácido em comparação com a preparação e armazenamento usuais ao ar livre (GITTENS et al., 2014).

Superfícies hidrofóbicas apresentam menor adsorção de proteínas e a redução da molhabilidade pode influenciar a fase inicial de condicionamento da superfície por componentes do sangue, afetando as reações celulares subsequentes (YAHYAPOUR et al., 2004). Além disso, a hidrofobicidade de superfícies micro-estruturadas pode influenciar a adsorção de proteínas no nível macroscópico. Se a área superficial que está em contato com o biosistema aquoso é reduzida pela presença de ar nos poros, se reduz a superfície que fica acessível para as interações entre proteínas e para a formação de filmes condicionantes (RUPP et al., 2004). Por outro lado, superfícies micro-estruturadas podem ser vantajosas para a osseointegração. Então, fica claro que deve-se tentar obter implantes de titânio tanto com superfícies micro-estruturadas quanto com comportamento hidrofílico imediatamente na fase inicial de colocação.

Várias técnicas diferentes foram desenvolvidas para fazer a medição da molhabilidade de uma superfície. Em geral estas técnicas estão relacionadas à medição do ângulo de contato, devido a sua facilidade de ser observado e fotografado (HIEMENZ ;RAJAGOPALAN, 1997). Pode-se classificar os métodos existentes como: estáticos e dinâmicos.

Os métodos estáticos analisam o formato em equilíbrio da gota depois que o seu espalhamento tenha finalizado. Já nos métodos dinâmicos as medições são realizadas alterando a interface líquido-vapor (aumentando ou reduzindo o tamanho da gota ou ainda mergulhando

e retirando a amostra de um recipiente com líquido) e pode-se obter os ângulos de avanço e de recuo. Serão abordados adiante 3 métodos existentes para a medição do ângulo de contato.

a) Método da Gota Sessil:

Método estático que consiste em colocar uma gota sobre uma superfície plana por meio de uma seringa ou pipeta e medir o ângulo de contato formado na interface entre as fases sólido, líquido e ar. A medição é feita por meio de um sistema de microscopia ótica ou por uma câmera de alta resolução e um software de análise de imagem (BRUZZONE et al., 2008; YUAN ;LEE, 2013).

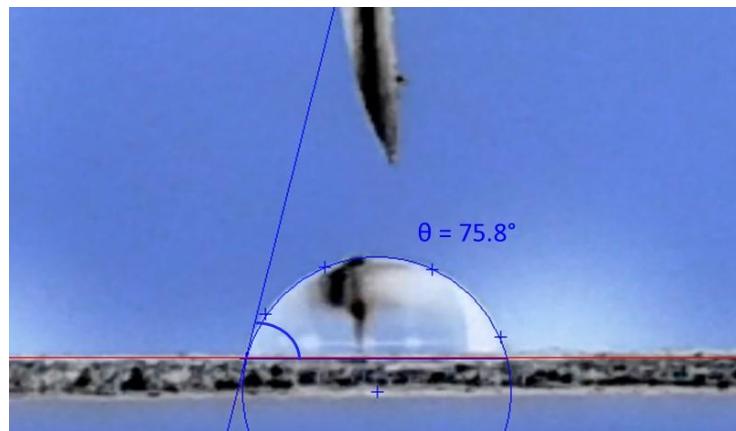


Figura 2.16: Método da Gota Sessil.

b) Método Dinâmico da Gota Sessil:

Neste método o volume de líquido é adicionado lentamente ao substrato sólido por meio de uma seringa de alguns microlitros e pode-se medir por meio dos *frames* de uma filmagem o ângulo de contato de avanço. Fazendo-se a retirada do volume de líquido, obtém-se o ângulo de recuo. O diâmetro da agulha deve ser o menor possível para não distorcer o formato da gota e a agulha deve permanecer no líquido durante o processo(YUAN ;LEE, 2013).

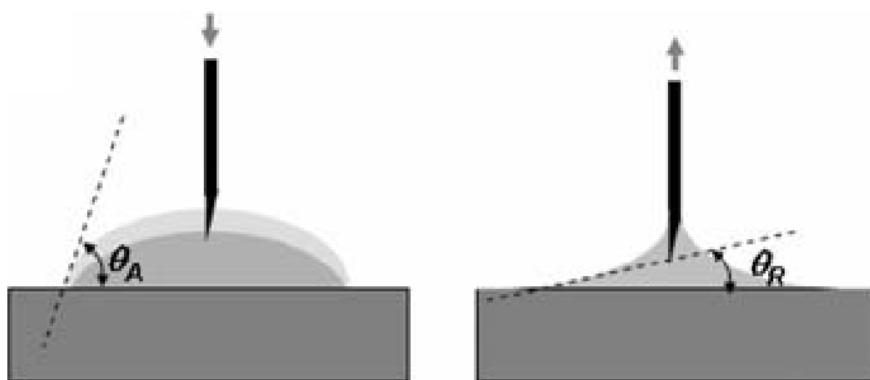


Figura 2.17: Método dinâmico da gota séssil (FORCH; SCHONHERR;JENKINS, 2009).

É aconselhado fazer-se a medição do *AC* dos dois lados do perfil da gota e se utilizar o valor obtido pela média destes ângulos. Para um substrato relativamente grande deve-se fazer a medição em múltiplos pontos para se obter um valor médio representativo de toda a superfície. A diferença entre os ângulos de avanço e de recuo medidos fornece a histerese do ângulo de contato.

c) Método Dinâmico de Wilhelmy:

Um método alternativo para medições dinâmicas do *AC* é o chamado método da placa de Wilhelmy (WANG et al., 1994). Este método utiliza medições de força para o cálculo dos ângulos de contato adquiridos por imersão de uma amostra de geometria conhecida, fixa a uma eletrobalança, em um líquido de tensão superficial γ_l conhecida.

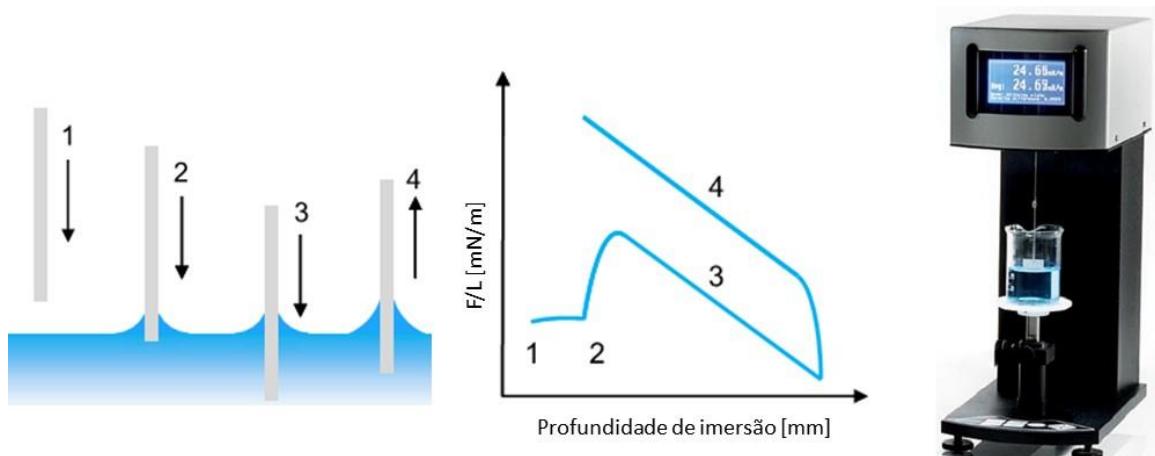


Figura 2.18: Tensiômetro (Attension Sigma 703D) e ciclo de submersão do método de Wilhelmy: (1) A amostra se aproxima do líquido, e a força/perímetro molhado é igual a zero.

(2) A amostra está em contato com a superfície do líquido, formando um ângulo de contato $\theta < 90^\circ$; o líquido sobe, exercendo uma força de molhamento positiva. (3) A amostra é imersa ainda mais, e o aumento do empuxo provoca uma diminuição da força detectada no equilíbrio; a força medida é correlacionada ao ângulo de avanço. (4) A amostra é puxada para fora do líquido, depois de ter atingido a profundidade desejada; a força medida é correlacionada ao ângulo de recuo (adaptado de YUAN e LEE (2013)).

A força total atuando sobre uma amostra de forma retangular (placa), parcialmente imersa em um líquido é composta pelo peso da amostra (F_G) e da força de Wilhelmy (F_W) menos a força de empuxo (F_B), conforme mostrado na Eq. (2.33) (RUPP et al., 2002):

$$F = F_G + F_W - F_B = mg + \cos \theta L \gamma_l - V \rho g \quad (2.33)$$

A força total exercida sobre o líquido corresponde a F , m é a massa da amostra, g é a aceleração devido à gravidade, θ é o ângulo de contato, L é o perímetro imerso da amostra (comprimento molhado), γ_l é a tensão superficial líquido-vapor, V é o volume da parte imersa da amostra e ρ é a densidade do líquido. A Eq. (2.33) é simplificada primeiramente fazendo a “tara” da balança antes de cada ensaio (isto é, $F_G = 0$) e a segunda por uma regressão linear das forças de imersão e emersão detectadas no valor de profundidade de imersão zero (isto é, $F_B = 0$), eliminando assim tanto o peso quanto o empuxo e permitindo assim obter os ângulos de contato conforme mostrado pela Eq. (2.34):

$$\cos \theta = \frac{F}{L \gamma_l} \quad (2.34)$$

Uma vantagem do método da placa de Wilhelmy é que os ângulos de contato de recuo podem ser obtidos com a mesma facilidade que se obtém os ângulos de avanço. Isto é possível por uma detecção no tempo dos valores de força durante a imersão e emersão contínua da amostra para dentro do líquido (RUPP et al., 2002).

Cada um dos métodos abordados possuem as suas peculiaridades. O método da gota séssil feito em discos planos de titânio com os mesmos tratamentos que os implantes dentários tem a vantagem de apenas necessitar de uma seringa de precisão (para gerar as gotas com o

volume estipulado) e uma base robusta para a fixação deste componente. Porém, questiona-se a representatividade destes testes realizados em superfícies planas em relação aos implantes do tipo parafuso (RUPP et al., 2014).

O método de Wilhelmy pode ser utilizado para testar os próprios implantes. Entretanto, o equipamento utilizado para este teste possui um custo mais elevado e requer um software de controle do movimento da amostra e um sistema de aquisição e tratamento dos dados fornecidos pela célula de carga do conjunto. Em conclusão, muitas vezes opta-se pelo uso do método da gota séssil pela sua facilidade de ser realizado.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Este estudo analisou dois grupos de implantes de titânio comercialmente puro (grau 4) denominados Unitite e Unitite Nano (S.I.N., São Paulo, Brasil). Os implantes com essa capacidade foram escolhidos por apresentarem um formato híbrido, onde a região inicial do implante é mais estreita que a região final. Todos os implantes possuíam diâmetro de 3,8 mm e altura de 13 mm para todos os grupos. Estes implantes apresentam macrogeometrias iguais, como mostrado na Figura 3.1.



Figura 3.1: Macrogeometria dos implantes: Unitite; e Unitite Nano.

O método de modificação de superfície aplicado aos implantes Unitite é uma marca registrada da empresa SIN – Duplo ataque ácido (DAA). O método de modificação de superfície consiste primeiramente em imersão em ácido nítrico seguido de imersão em ácido sulfúrico. A superfície do implante Unitite Nano possui um tratamento de superfície diferente, que consiste em se fazer o DAA (igual descrito anteriormente) seguido de deposição de hidroxiapatita cristalina sintética com uma espessura de 20 nanômetros sobre o duplo ataque ácido.

Para comparação, 3 tipos de discos planos foram avaliados. As dimensões dos discos eram de 6 mm de diâmetro e 2 mm de altura (Tabela 3.1). O primeiro disco recebeu o tratamento de superfície DAA, a fim de comparar o efeito do tratamento em superfícies planas e em

diferentes macrogeometrias. O segundo disco recebeu o tratamento DAA + Nano. O terceiro disco era uma superfície apenas usinada com os mesmos avanços e velocidades de corte dos implantes e foi analisado para verificar se alguma região, de um determinado implante, possuía parâmetros de rugosidade de superfície parecidos com este disco, o que poderia indicar a existência de regiões no implante que o tratamento de superfície não atuou de forma eficaz.

Tabela 3.1: Quantidade total de amostras que foram estudadas.

Descrição das amostras - macrogeometria	Tipo de tratamento	Número de amostras (n)
Unitite	DAA	6
Unitite Nano	DAA + Nano	6
Disco DAA	DAA	1
Disco DAA + Nano	DAA + Nano	1
Disco usinado	Torneado	1

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Para a caracterização da superfície dos implantes e discos foi utilizada a interferometria a laser e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O interferômetro laser que foi utilizado é o modelo Microfocus Expert IV do fabricante UBM que possui resolução lateral de 0,1 μm e resolução vertical de 60 nm. O microscópio eletrônico utilizado é o modelo LEO-940 da Carl Zeiss.

Foi feita a medição de todo o implante dentário com uma área de $x = 0,4 \text{ mm}$ e $y = 9,4 \text{ mm}$. Além disso, os modelos de implantes estudados possuíam uma região lisa (Figura 3.2) na parte inicial da rosca que também foi medida em separado com uma área de $x = 0,8 \text{ mm}$ e $y = 0,4 \text{ mm}$. Para os discos planos, três regiões com uma área de $x = 0,8 \text{ mm}$ e $y = 0,4 \text{ mm}$ foram medidas aleatoriamente no topo do disco. A densidade de pontos adquirida foi de 1000 x 1000 na direção x e y, respectivamente. A taxa de aquisição foi de 250 pontos/segundo.

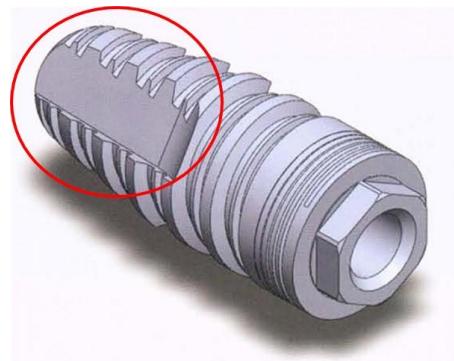


Figura 3.2 Região lisa do implante Unitite (BEZERRA et al., 2010).

Os dados foram tratados no software francês Digital Surf Mountains Map Universal 3.0.11 e a Figura 3.3 mostra em detalhe a macrogeometria dos implantes Unitite e Unitite Nano obtida pela interferometria a laser. Verifica-se pela figura que entre dois topos maiores da rosca deste modelo de implante existe um microtopo com cerca de 40% da altura do topo maior.

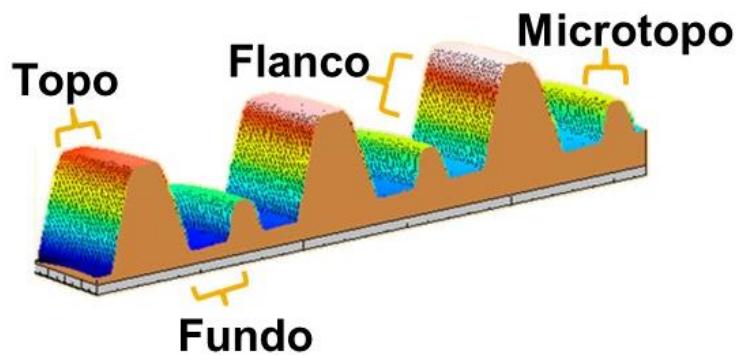


Figura 3.3: Diferentes regiões da rosca dos implantes dentários Unitite e Unitite Nano.

Em relação aos flancos maiores e menores, foi feita a medição do ângulo interno da rosca dos implantes utilizando um microscópio óptico OLYMPUS BX51 M. Utilizando as interferometrias obtidas foram selecionados por implante no total 9 topes, 9 flancos e 9 vales consecutivos para serem avaliados, utilizando para cada região uma área de $120 \times 120 \mu\text{m}$ (em x e y respectivamente). Após selecionada a área que se pretendia avaliar, foi feita a remoção da forma e em sequência a filtragem da ondulação da rugosidade por meio de um filtro Gaussiano de $50 \times 50 \mu\text{m}$, de acordo recomendações da ISO 11562 (1993).

Na fase inicial de caracterização, foram analisadas a metade de todas as amostras disponíveis. Eram 9 amostras: 3 implantes Unitite, 3 implantes Unitite Nano, 1 disco DAA, 1

disco DAA + Nano e 1 disco usinado (Tabela 3.2). A descrição numérica da rugosidade superficial dos implantes em diferentes regiões de rosca, na região lisa e nos discos utilizou os parâmetros S_a , S_q , S_{sk} , S_{ku} , S_{tr} e S_{dq} como sugerido no estudo de WENNERBERG e ALBREKTSSON (2000) e no trabalho de NAVES et al. (2015).

Tabela 3.2: Quantidade de amostras e avaliações que foram feitas da superfície dos implantes dentários e discos na fase inicial.

Descrição das amostras etapa inicial	Número de amostras	Número de medições por amostra	Tempo de medição (horas)
Unitite	3	4	42
Unitite Nano	3	4	42
Disco DAA	1	3	2
Disco DAA + Nano	1	3	2
Disco polido	1	3	2
Total de tempo gasto para a caracterização inicial (horas)			90

Para análise qualitativa das superfícies foram obtidas imagens por MEV do topo, flanco e fundo de roscas, da região lisa dos implantes e dos discos. A voltagem utilizada para a obtenção das imagens foi de 15kV.

3.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÂNGULO DE INCLINAÇÃO DOS FLANCOS DA ROSCA NO RESULTADO DA INTERFEROMETRIA

Os implantes Unitite e Unitite Nano, como será mostrado nos resultados, item 4.1, possuem ângulo interno de rosca de aproximadamente 75° (Figura 3.4). Neste caso, a inclinação pode dificultar a medição da topografia da superfície utilizando interferometria a laser, principalmente nos flancos da rosca. O laser é projetado verticalmente sobre a superfície do flanco, sendo portanto, o ângulo formado entre o feixe de luz e a superfície do flanco dos implantes Unitite e Unitite Nano de aproximadamente 15°. Nestas condições irá ocorrer o espalhamento da luz refletida, de forma que poderão ocorrer erros de medição (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2000).

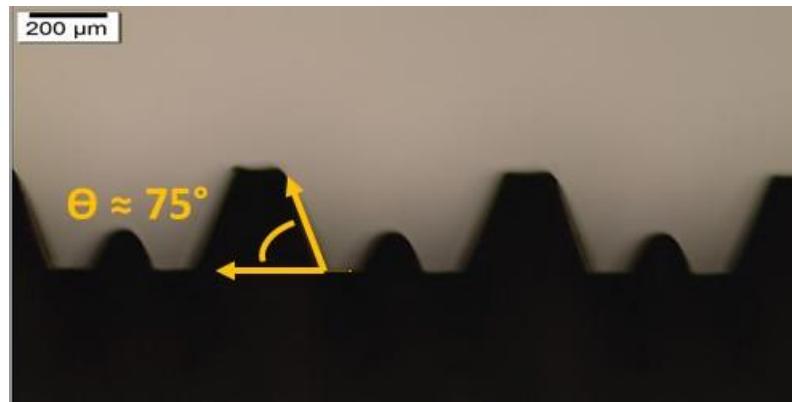


Figura 3.4: Ângulo interno da rosca dos implantes Unitite e Unitite Nano (S.I.N.).

Diferentes configurações de posicionamento do implante em relação ao sentido de leitura do sensor laser do equipamento foram testadas na fase inicial, sendo elas:

- Posicionamento do implante perpendicular ao eixo “x” de medição (Figura 3.5 (a));
- Posicionamento do implante paralelo ao eixo “x” de medição (Figura 3.5 (b));
- Posicionamento do implante perpendicular ao eixo “x” de medição e inclinado em relação a base para fazer a leitura apenas dos flancos da rosca (Figura 3.5 (c)).

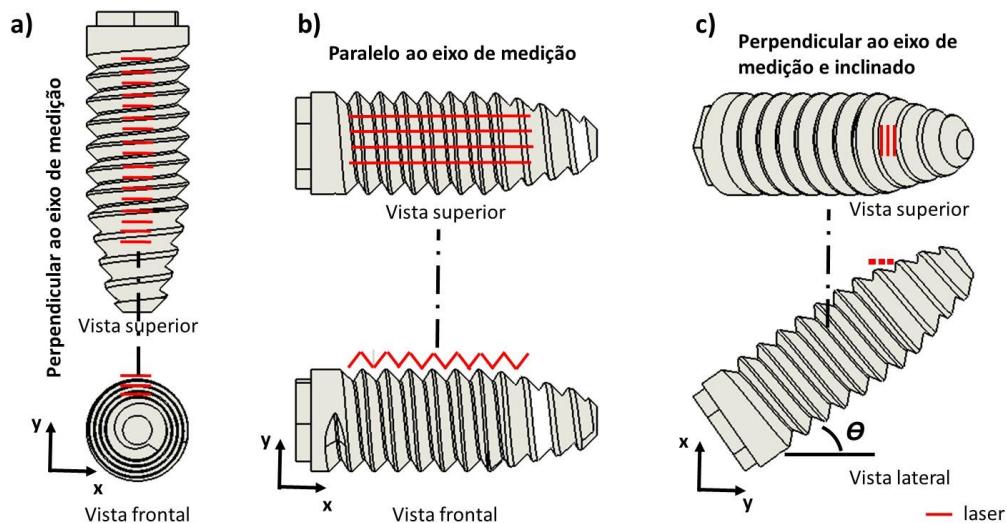


Figura 3.5: Diferentes configurações de medição do implante: (a) implante perpendicular ao eixo de medição; (b) implante paralelo ao eixo de medição; (c) implante perpendicular ao eixo “x” de medição com inclinação em relação a base para se fazer a leitura apenas dos flancos da rosca.

Na Figura 3.5 as linhas vermelhas representam os vários perfis de topografia que foram obtidos ao longo do corpo do implante através do sensor laser (fixo) fazendo a movimentação da mesa (onde o implante foi posicionado) nas coordenadas “x” e “y”. A sequência de movimentação da mesa do equipamento durante a medição pode ser descrita da seguinte forma: a mesa do equipamento se movimenta da esquerda para a direita; chegando ao final da distância de medição programada no eixo “x” (que pode ser o comprimento ou a largura do implante, depende de como o implante foi posicionado), a mesa realiza um pequeno deslocamento em “y” e retorna a posição inicial em “x” para adquirir o próximo perfil; os dois passos anteriores são repetidos e vários perfis de topografia são adquiridos sucessivamente, até alcançar a posição final programada em “y”.

3.4 ANÁLISE DOS IMPLANTES APÓS INSTALAÇÃO EM COSTELA SUÍNA

Três implantes de cada grupo, Unitite e Unitite Nano foram implantados em osso suíno, adquirido em açougue, por implantodontistas. Posteriormente estes implantes foram removidos utilizando um ultrassom piezoelettrico para cortar o osso e se retirar os implantes sem a aplicação de esforços de torque reverso. Estes implantes foram também caracterizados por meio de interferometria a laser e MEV para se verificar se o processo de implantação promovia alguma deformação sobre a rosca do implante.

Nesta etapa os implantes foram analisados seguindo a mesma metodologia que foi aplicada na fase inicial de caracterização. A Tabela 3.3 mostra a quantidade de amostras e o tempo gasto nas medições.

Tabela 3.3: Quantidade de amostras e avaliações que foram feitas da superfície dos implantes dentários após a implantação em osso suíno.

Descrição das amostras	Número de amostras	Número de medições por amostra	Tempo de medição (horas)
Unitite	3	4	42
Unitite Nano	3	4	42
Total do tempo gasto para a caracterização final (horas)			84

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA ENERGIA DA SUPERFÍCIE DOS DISCOS DE TITÂNIO PRODUZIDOS COM O MESMO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DOS IMPLANTES DENTÁRIOS

Foram realizadas medições do ângulo de contato aparente nos discos de titânio com tratamento DAA e DAA + Nano utilizando o método estático e dinâmico da gota séssil. Foi possível obter os ângulos de avanço e recuo nos discos utilizando o método dinâmico da gota séssil.

O equipamento para a realização do método da gota séssil foi construído pelo Laboratório de Tribologia e Materiais (LTM) e está equipado com uma seringa de precisão capaz de gerar gotas com volume de 0,5 μl (Figura 3.6).

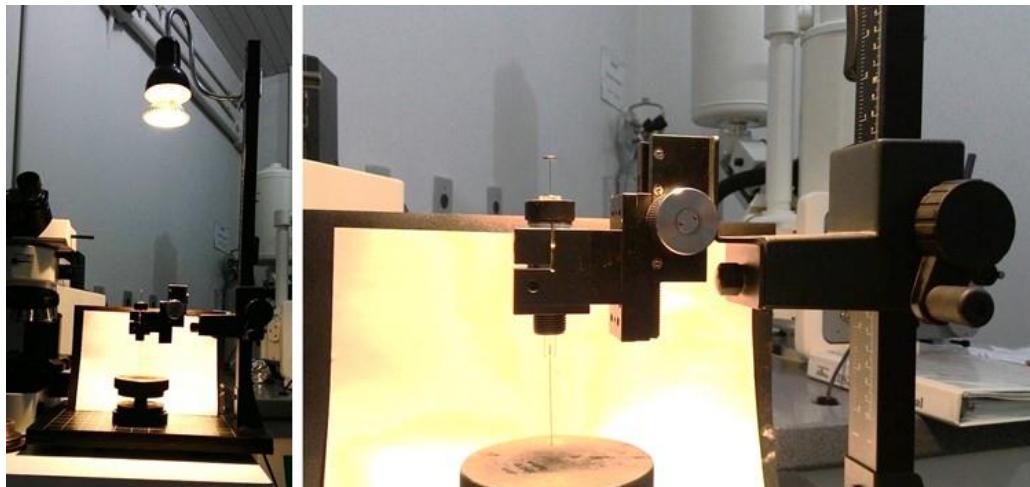


Figura 3.6: Equipamento de medição do ângulo de contato pelo método da gota séssil.

De acordo com RUPP et al. (2014), no método da gota séssil estático, para se evitar os efeitos da gravidade sobre uma gota de líquido formada sobre uma superfície, deve-se garantir que o número de Bond (Bo) seja menor que um. O número de Bond é definido por meio da densidade do líquido (ρ), raio da gota (R), da gravidade (g) e da tensão superficial do líquido (γ_l), conforme a Eq. (3.1):

$$Bo = \frac{\rho R^2 g}{\gamma_l} \quad (3.1)$$

Portanto, em geral são utilizados gotas com volume inferior a 5 μl (RUPP et al., 2014). Para o método da gota séssil o volume de líquido da gota foi padronizado em 1 μl . Foram feitas 5 gotas em cada tipo de disco estudado (DAA e DAA + Nano) utilizando três fluidos sensores (de tensão superficial conhecida): água destilada, glicerol e etilenoglicol. Consegiu-se fazer apenas 2 gotas por disco, logo, para se conseguir fazer 5 gotas de cada líquido foram utilizados 3 discos, totalizando 9 discos DAA e 9 discos DAA + Nano (ver Tabela 3.4).

Tabela 3.4: Quantidade de amostras e avaliações que foram feitas utilizando o método da gota séssil estático.

Descrição das amostras	Quantidade de líquidos utilizados	Quantidade de gotas realizadas	Quantidade de discos utilizados
Disco DAA	3	5	9
Disco DAA + Nano	3	5	9
Total de amostras utilizadas para o método da gota séssil estático			18

Para se garantir que era sempre depositado o mesmo volume de líquido sobre a superfície, na seringa de precisão era apenas colocado o volume exato de 1 μl para a realização de apenas uma gota. A gota era então gerada na ponta da seringa e por ser um volume muito pequeno, a gota não precipitava sobre a superfície do implante, sendo necessário aproximar a seringa até a gota tocar a superfície e então se espalhar pela ação da energia livre da superfície.

A partir da medição do raio (R) e da altura das gotas (h_g) realizadas sobre os discos é possível calcular o coeficiente de variação (CV) do volume (V_g) da gota produzida com a seringa de precisão nos ensaios. O volume da gota pode ser calculado pela Eq. (3.2):

$$V_g = \frac{\pi h_g^2 (3R - h_g)}{3} \quad (3.2)$$

As gotas geradas sobre a superfície dos discos foram filmadas com uma câmera Kodak comum de 8 MP. As imagens foram analisadas no software Surftens®, que possui resolução de medição do AC de 0,05° (HEALY ;DUCHEYNE, 1992). Foram feitas medições do ângulo

formado do lado direito e do lado esquerdo de cada uma das gotas e o ângulo aparente foi obtido pela média dos dois valores.

O método dinâmico da gota séssil foi realizado com os mesmos fluidos sensores utilizados no método estático. O volume de líquido utilizado para a gota foi de 4 μl e este volume foi inserido gradualmente com a seringa sobre a superfície do implante, formando uma gota com o diâmetro de aproximadamente 5 mm e então se fez a retirada do volume de líquido da superfície sugando o líquido para o interior da seringa novamente (YUAN ;LEE, 2013).

Foram realizadas 3 medições em cada modelo de disco, sendo que para cada nova medição um novo disco era utilizado. Pelas filmagens realizadas de cada implante obtiveram-se duas fotos da filmagem: da situação de ângulo de avanço máximo, quando o volume de líquido era aumentado e da situação de ângulo de recuo mínimo, quando se sugava o líquido que foi inserido sobre o disco por meio da seringa. Por meio das fotos obtidas pela filmagem mediram-se os ângulos do lado direito e do lado esquerdo da gota para todas as medições feitas, tendo sido ao final efetuada a média das medições para se obter o denominado ângulo de contato mais estável (θ_{ms}), conforme sugerido pela Eq. (2.10). Portanto, foram utilizados 3 discos DAA com água, 3 discos DAA com glicerol e 3 discos DAA com etilenoglicol, totalizando 15 discos com DAA. A mesma quantidade de amostras foi utilizada para o modelo de disco DAA + Nano e também foram feitas as mesmas quantidades de medições.

Para se obter a estimativa da energia superficial dos discos de titânio, tanto para o método da gota séssil estático quanto para o método da gota séssil dinâmico foram utilizados os métodos de Zisman, conforme a Eq. (2.23), o método da média geométrica dado pela Eq. (2.27) e o método de Neumann (equação de estado – 1 componente), conforme a Eq. (2.31) (ZISMAN, 1963; OWENS ;WENDT, 1969; NEUMANN et al., 1974). Uma vez que três líquidos sensores foram utilizados, no método da média geométrica obteve-se um sistema de equações sobredeterminado de três equações (uma equação para cada líquido) e duas incógnitas (componente polar e dispersiva da energia livre do sólido). Este sistema de equações foi resolvido no software Matlab[®] aplicando o método dos mínimos quadrados. Para o método de Zisman e para o método de Neumann, resolveu-se cada equação de cada líquido sensor utilizado individualmente e fez-se a média dos valores obtidos.

3.6 PROPOSTA DE NOVAS METODOLOGIAS

Neste item são propostas duas novas metodologias experimentais para se obter informações da molhabilidade dos implantes dentários utilizando o próprio implante no ensaio. A primeira metodologia permite fazer a análise qualitativa da energia superficial entre dois implantes e a segunda metodologia consiste em uma análise quantitativa da energia superficial do implante utilizando diferentes líquidos sensores.

3.6.1 Cálculo da velocidade média de molhamento por capilaridade

Verificou-se experimentalmente que quando se mergulha implantes novos em água destilada, ocorre o efeito de capilaridade devido à geometria desses componentes, de forma que a água sobe pelo corpo do implante acompanhando a espiral da rosca. Além da geometria do implante, cujos filetes podem agir como estreitos tubos capilares, o efeito de capilaridade também está relacionado à tensão superficial do líquido. Em um tubo de vidro, a altura que um líquido atinge em seu interior (ascensão capilar) pode ser calculada pela Eq. (3.3), denominada de fórmula de *Jurin* – equação da capilaridade (BAROZZI ;ANGELI, 2014):

$$h = \frac{2\gamma_l \cos \theta}{\rho g r} \quad (3.3)$$

Na fórmula acima, γ_l é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato, ρ é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade e r é o raio do tubo capilar.

No caso dos implantes, não se consegue definir uma relação para estimar a capilaridade, visto que a geometria do implante é muito complexa. Desenvolveu-se então uma metodologia para tentar obter uma comparação da velocidade média que o líquido sobe através da rosca do implante por capilaridade em diferentes implantes fazendo a filmagem do processo. Para tal, o equipamento utilizado para medição do ângulo de contato pelo método da gota séssil foi adaptado para permitir mergulhar o implante em um líquido de forma controlada utilizando um conjunto de redução sem-fim-coroa acoplado na coluna vertical do equipamento (Figura 3.7).

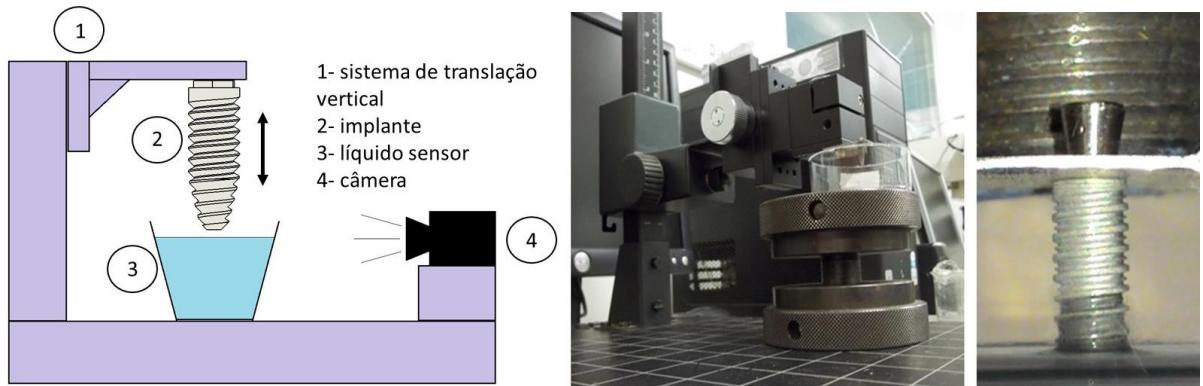


Figura 3.7. Esboço e foto do equipamento adaptado para a medição da velocidade média de molhamento dos implantes por capilaridade.

O líquido que foi utilizado nos testes foi o etilenoglicol. Este líquido foi depositado em um recipiente plástico posicionado na porção inferior do dispositivo.

O implante foi posicionado no equipamento na vertical, como mostra a Figura 3.7, e todos os implantes foram mergulhados até atingir o batente da máquina, garantindo assim a imersão do implante sempre a uma mesma profundidade. Todo o experimento foi filmado.

O tempo e a altura de ascensão do líquido até o topo do implante foram obtidos por meio dos *frames* da filmagem. A velocidade média de molhamento (V_m) pode então ser calculada conforme a Eq. (3.4):

$$V_m = \frac{h}{\Delta t} \quad (3.4)$$

Na fórmula acima, h é a altura percorrida pelo líquido em um dado intervalo de tempo Δt . Foi utilizado o programa ImageJ® para se calcular a altura do líquido no instante final. Na Figura 3.8 é exemplificado utilizando um corante, o procedimento para a medição da altura neste teste.

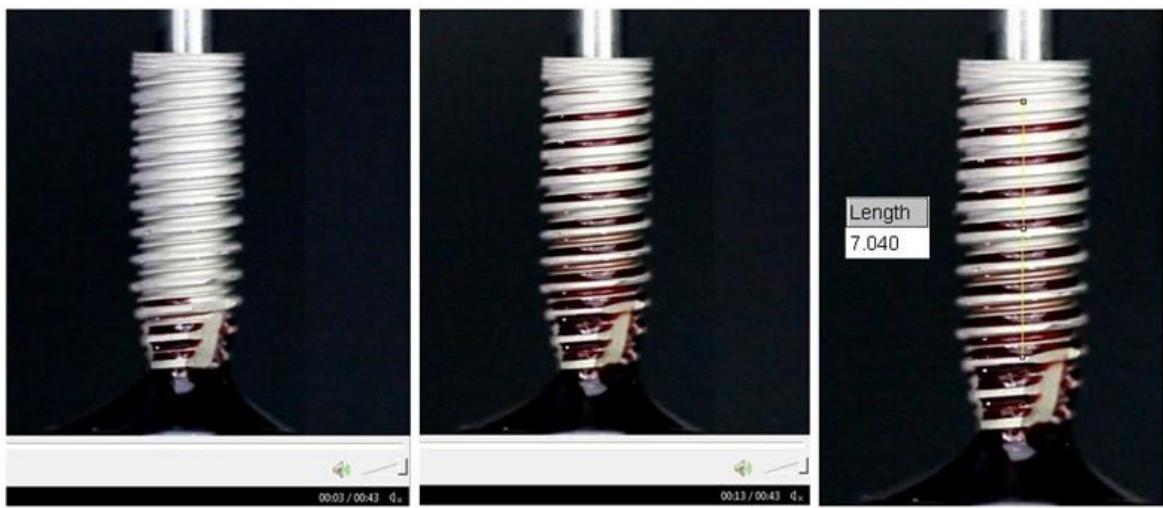


Figura 3.8: Fotos obtidas de teste utilizando corante para exemplificar a metodologia de medição da altura (h) de ascensão capilar do líquido com o software ImageJ®.

Uma vez que os implantes foram inseridos em um mesmo líquido, sob as mesmas condições de pressão e temperatura, pode-se correlacionar a velocidade média de molhamento por capilaridade à energia da superfície do implante. Logo, maiores velocidades médias de molhamento, comparativamente podem indicar se um implante é mais hidrofílico que outro. Inicialmente foram feitos 6 ensaios (6 implantes diferentes) para cada modelo de implante (Unitite e Unitite Nano). Os implantes utilizados foram submetidos antes de cada teste a um procedimento de limpeza padrão:

- 10 minutos no ultrassom em uma solução de carbonato de sódio (36%);
- 5 minutos no ultrassom em água destilada;
- Secagem com ar comprimido;
- 5 minutos de espera para homogeneização da temperatura do implante com a temperatura ambiente (23°C).

3.6.2 Método dinâmico de cálculo da molhabilidade utilizando o próprio implante e diferentes líquidos sensores

O conceito básico deste método é baseado no método de Wilhelmy (seção 2.5.3) mas com o grande diferencial de se utilizar diferentes líquidos sensores para se extrapolar pela

resolução de um sistema de equações a energia da superfície da amostra e de não ser preciso utilizar uma célula de carga para a medição da força sobre o implante.

Nos ensaios realizados, o implante foi mergulhado com velocidade constante no líquido sensor selecionado até a profundidade ajustada em um batente mecânico existente no equipamento (mesmo equipamento que foram realizados os testes de capilaridade). Após atingir a profundidade máxima, o implante foi então retirado do líquido, com a mesma velocidade da fase inicial. Todo o processo foi filmado com uma câmera Kodak de 8 MP.

Foram feitos testes com os implantes Unitite e Unitite Nano tendo sido utilizados três implantes de cada tipo de tratamento. Os líquidos sensores utilizados foram os mesmos utilizados no método da gota séssil com os discos (água destilada, glicerol e etilenoglicol). Antes de todos os testes os implantes passaram pelo mesmo procedimento de limpeza padrão que foi realizado nos ensaios de molhamento por capilaridade. Através de filmagens e utilizando o programa ImageJ® obteve-se no processo de imersão do implante no líquido o ângulo de avanço e no processo de retirada do implante do líquido foi obtido o ângulo de recuo, ambos em relação ao eixo do implante, conforme mostrado na Figura 3.9.

Para se obter a estimativa da energia superficial dos implantes foram utilizadas as mesmas equações que foram utilizadas para os discos de titânio (Eq. (2.23), Eq. (2.27) e Eq. (2.31)).

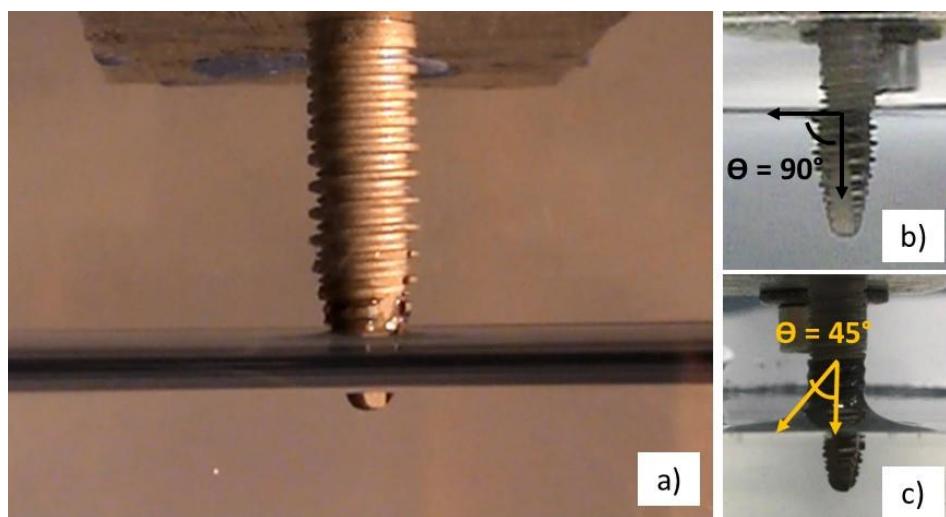


Figura 3.9: Imersão do implante em um líquido de tensão superficial conhecida (a), medição do ângulo de avanço (b) e do ângulo de recuo (c) em relação ao eixo do implante dentário.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes a cada etapa do trabalho, sendo a primeira parte a análise da topografia da superfície dos implantes e discos estudados e na segunda parte a análise da molhabilidade e da energia superficial.

4.1 ANÁLISE DO PERFIL DA ROSCA DOS IMPLANTES DENTÁRIOS

Por meio da interferometria laser foi possível obter o perfil da rosca dos implantes. Utilizando o software OLYMPUS Stream Micro-Imaging foi possível identificar a representatividade percentual de cada região da rosca (topo, fundo, flanco, flanco menor e microtopo) em relação ao comprimento linear total do perfil da rosca dos implantes estudados, conforme exemplificado na Figura 4.1. Os valores percentuais obtidos para cada região são mostrados na Tabela 4.1.

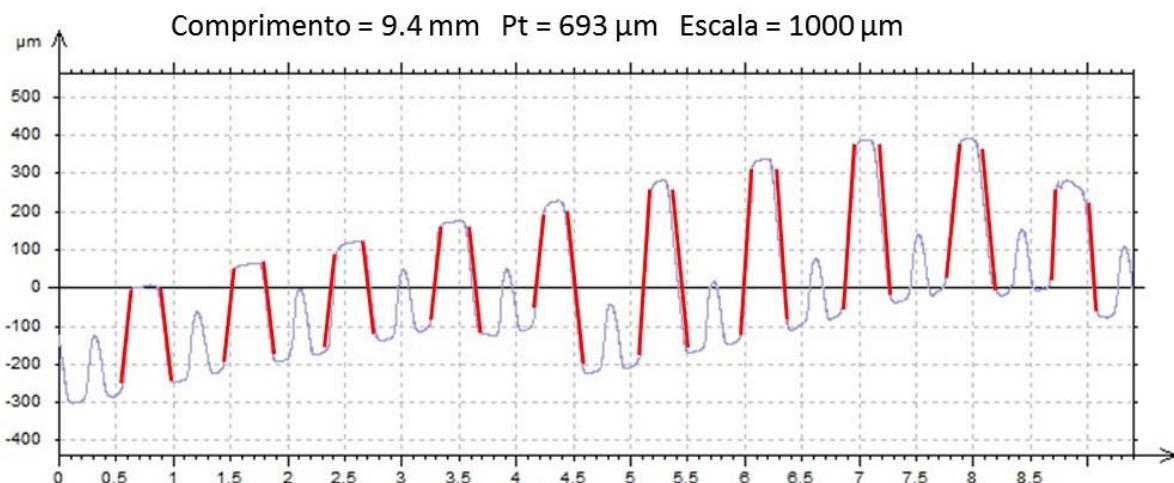


Figura 4.1: Perfil da rosca dos implantes Unitite e Unitite Nano.

Tabela 4.1: Representatividade percentual de cada região da rosca no comprimento total do perfil do implante.

Análise por região	Valor em (mm)	%
Comprimento total	39,58	100%
Flancos maiores	21,92	55%
Flancos menores	10,89	28%
Fundo	3,76	9%
Topo	1,97	5%
Microtopo	1,04	3%

Verifica-se pela tabela que os flancos representam nos implantes dentários analisados cerca de 83% da área superficial do implante (flancos maiores e menores) que estará em contato com o meio vivo. Caso as condições do flanco sejam muito diferentes das do topo, como observado em (NAVES et al., 2015), a avaliação da resposta biológica somente de discos planos pode ser insuficiente. O microtopo da rosca equivale a apenas 3% da superfície do implante e, portanto, a topografia do microtopo não foi analisada quantitativamente neste trabalho.

Os flancos dos implantes foram analisados no microscópio ótico OLYMPUS e se verificou que o ângulo de inclinação do flanco menor é o mesmo do flanco maior (Tabela 4.2 - α_1 e α_2 são os ângulos internos do lado direito e esquerdo da rosca, respectivamente). Portanto decidiu-se, para facilitar a análise neste estudo, fazer a avaliação apenas dos flancos maiores e considerar os flancos menores equivalentes a eles, já que a área de cada flanco menor é muito pequena.

Tabela 4.2: Ângulo de inclinação dos flancos da rosca dos implantes com tratamento DAA e DAA + Nano.

Região	DAA			DAA + Nano		
	α_1	α_2	Média	α_1	α_2	Média
Flanco maior	75	72,8	73,9	73,6	71	72,3
Flanco menor	74,7	72,5	73,6	74,2	73,1	73,7

4.2 EFEITO DA INCLINAÇÃO DOS FLANCOS DA ROSCA NO RESULTADO DA INTERFEROMETRIA

Inicialmente os implantes foram posicionados paralelos ao eixo de medição e os resultados obtidos da rugosidade média (S_a) realizando a medição nesta configuração são mostrados na Figura 4.2.

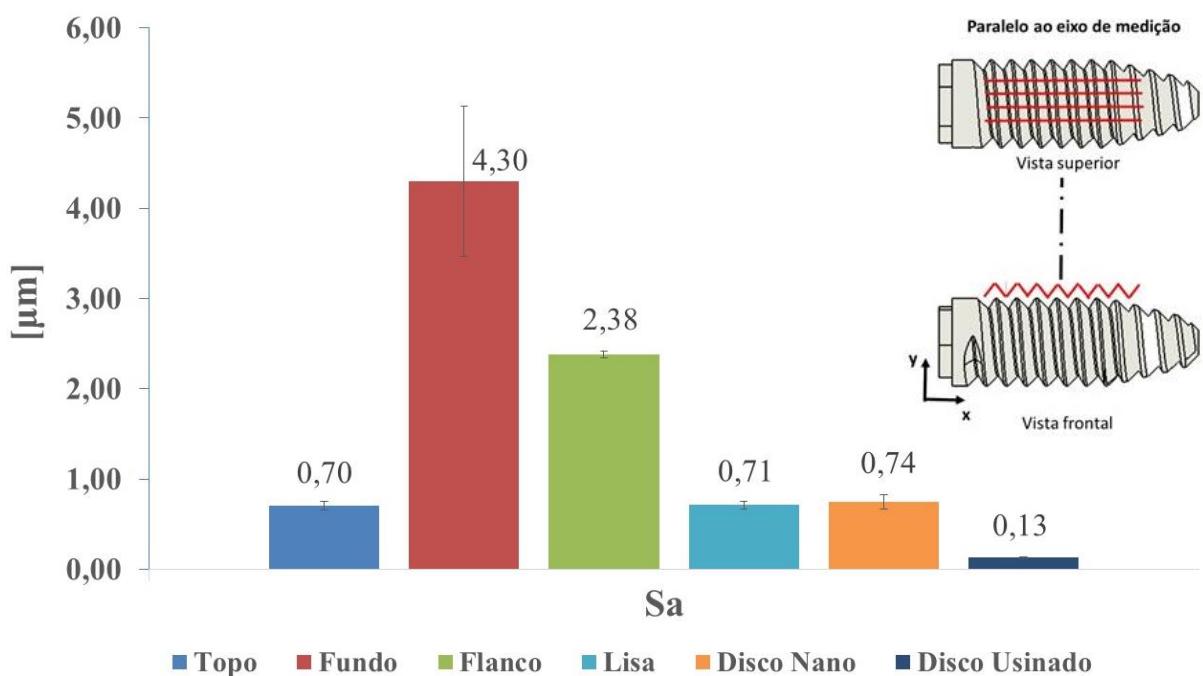


Figura 4.2: Valores de rugosidade média (S_a) obtidos para diferentes regiões da rosca de um implante com tratamento DAA + Nano por meio de interferometria laser, com o implante posicionado paralelo ao eixo de medição e valores de rugosidade média dos discos.

Verifica-se pela Figura 4.2 que os valores de rugosidade média do fundo e do flanco da rosca foram em geral maiores do que os valores do topo do implante e do disco DAA + Nano.

Os resultados de rugosidade média obtidos posicionando o implante perpendicular ao eixo de medição são mostrados na Figura 4.3. Com esta configuração os valores de S_a obtidos para o fundo do implante ficaram próximos dos valores obtidos para o topo do implante. Apenas os valores obtidos para o flanco é que se distanciaram dos valores obtidos no restante do implante e do disco DAA + Nano.

Optou-se então por tentar verificar se os valores de rugosidade média obtidos para o flanco se mantinham quando o implante era posicionado com um ângulo de inclinação em relação à base. A inclinação do implante propicia o aumento do ângulo formado entre o feixe de luz e a superfície, reduzindo o espalhamento do feixe de luz, conforme é proposto na Figura 4.4. Verifica-se pela figura que se o implante for posicionado com um ângulo de inclinação de 30° em relação a base, o ângulo de incidência da luz, no caso dos implantes estudados deixa de ser crítico ($\theta > 15^\circ$).

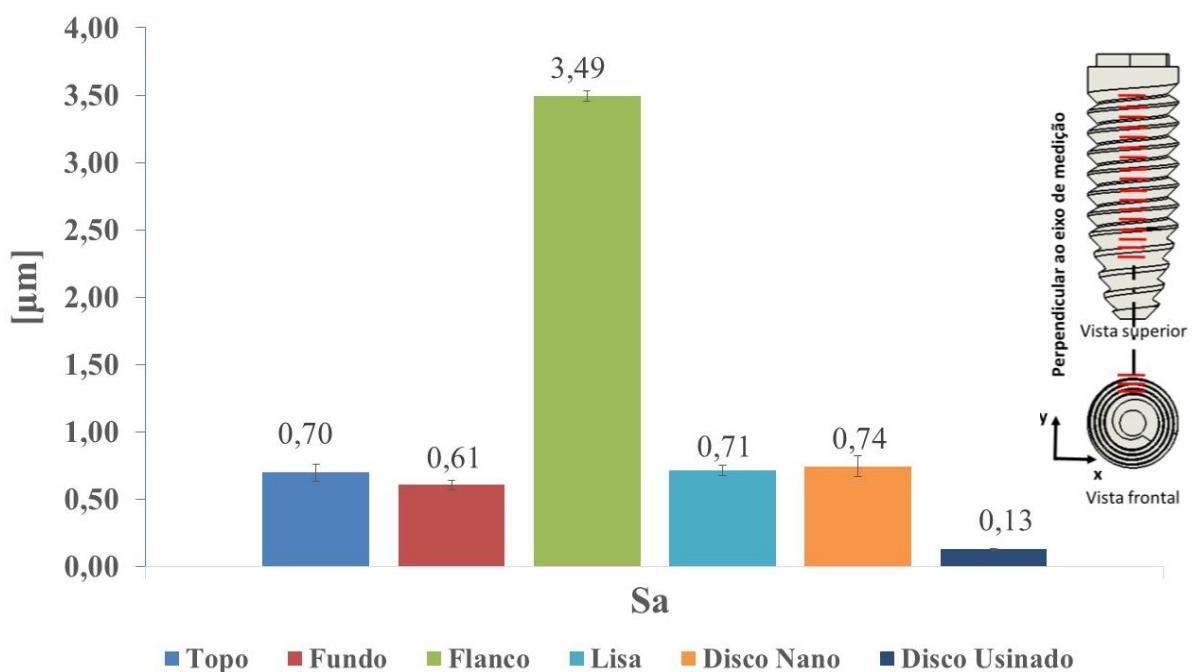


Figura 4.3: Valores de rugosidade média (S_a) obtidos por meio de interferometria laser para diferentes regiões da rosca de um implante com tratamento DAA + Nano posicionado perpendicular ao eixo de medição e dos discos, produzidos com diferentes tratamentos.

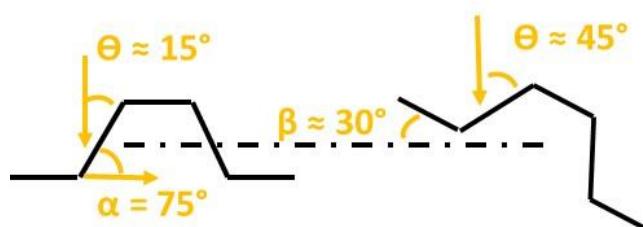


Figura 4.4: Sugestão de posicionamento do implante com inclinação visando reduzir o ângulo entre o laser do interferômetro e a superfície do flanco da rosca.

As imagens obtidas da superfície dos implantes posicionando o implante paralelo e perpendicular ao eixo de medição, respectivamente, são mostradas na Figura 4.5. Pode-se verificar que o posicionamento perpendicular ao eixo de medição reduz os erros gerados com os efeitos de reflexão e espalhamento da luz, gerando uma macrogeometria mais próxima do implante real.

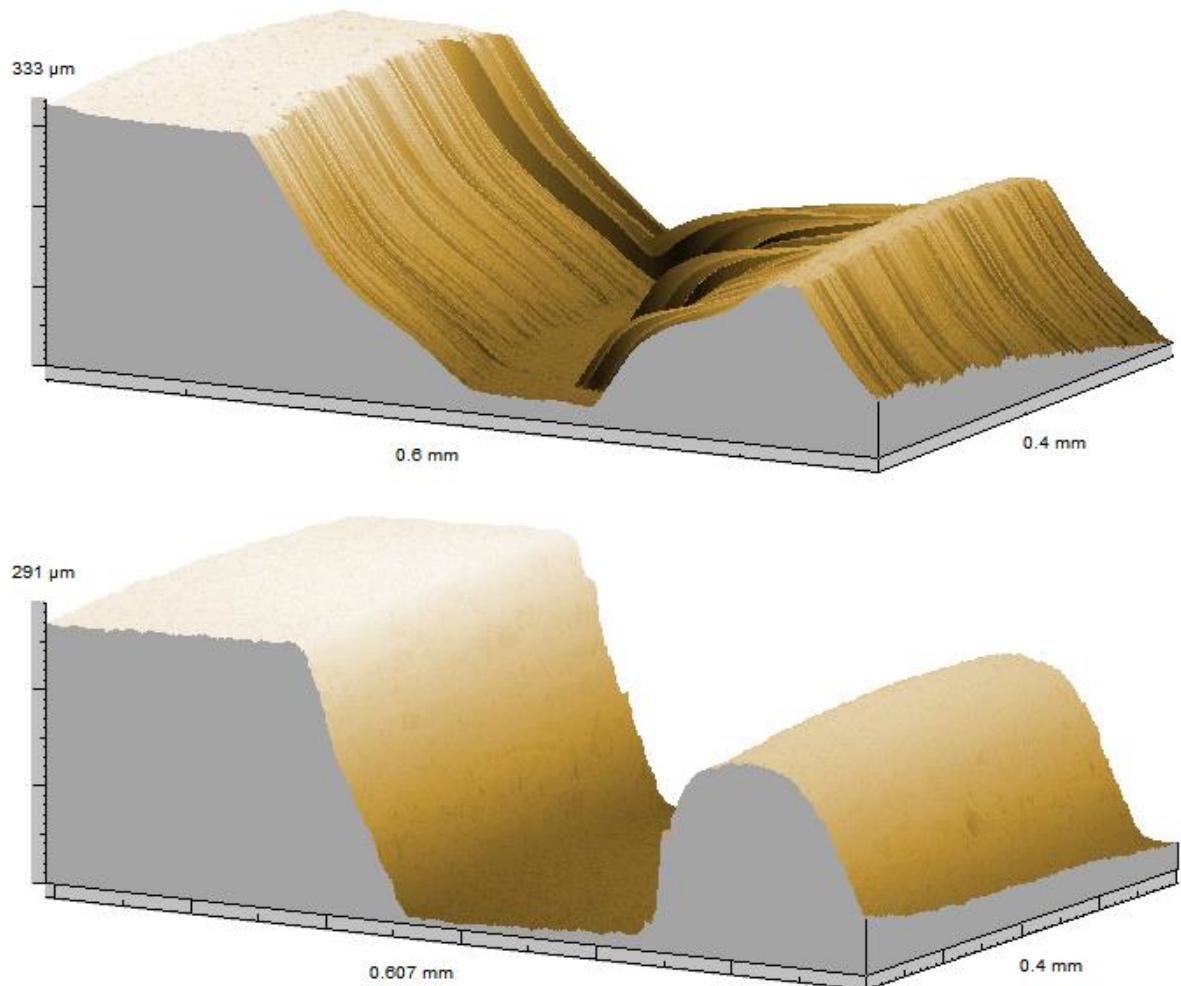


Figura 4.5: Interferometrias da superfície dos implantes Unitite Nano com o implante posicionado paralelo e perpendicular ao eixo de medição, respectivamente.

Os resultados iniciais obtidos posicionando o implante perpendicular ao eixo de medição e inclinado em relação à base são mostrados na Figura 4.6.

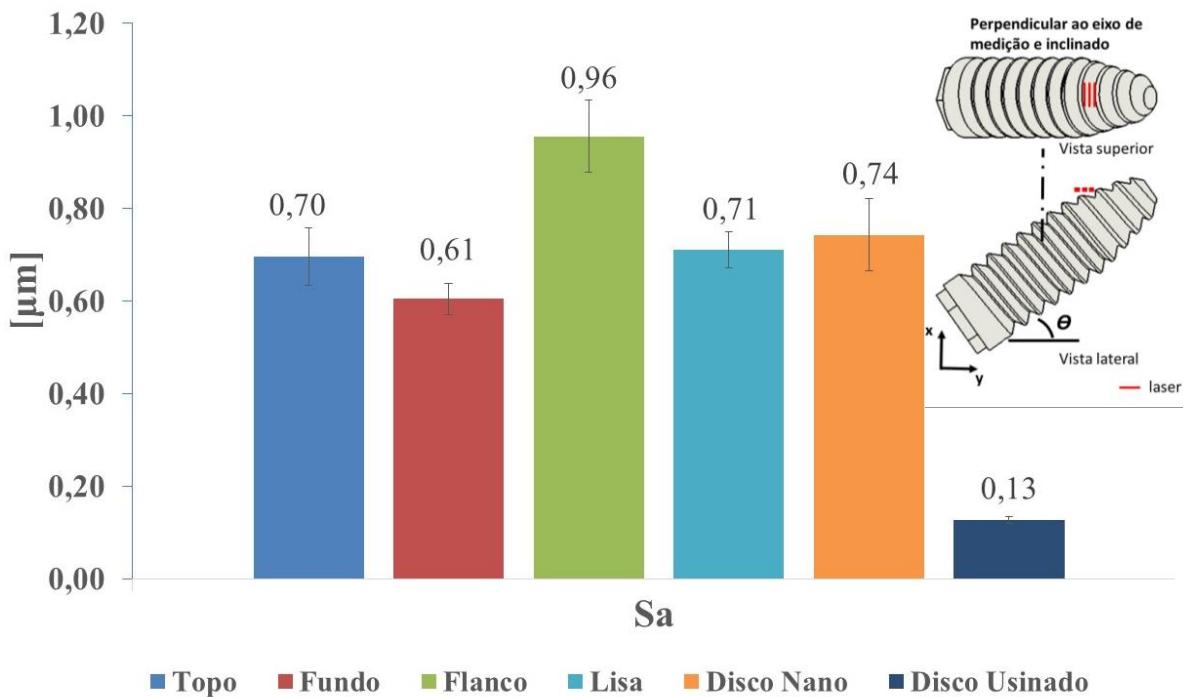


Figura 4.6: Valores de rugosidade média (S_a) obtidos para diferentes regiões da rosca de um implante com tratamento DAA + Nano por meio de interferometria laser, com o implante inclinado em relação ao feixe de luz e valores de S_a dos discos.

Verificou-se comparando os valores de rugosidade média S_a dos flancos da Figura 4.3 e Figura 4.6 que realmente, o ângulo de incidência da luz sobre o flanco da rosca tem influência e pode sobreestimar a rugosidade de uma superfície quando os ângulos de incidência são pequenos (implante na horizontal, S_a do flanco medido foi de $3,49 \mu\text{m}$; colocando o implante inclinado, S_a do flanco reduziu para $0,96 \mu\text{m}$).

Nas seções subsequentes são apresentados os resultados obtidos com a medição completa dos implantes posicionando-os perpendicular ao eixo de medição. Os valores que serão apresentados dos parâmetros de rugosidade dos flancos foram obtidos posicionando o implante inclinado em relação a base do interferômetro, perpendicular ao eixo de medição do equipamento e com 3 medições em implantes diferentes.

4.3 ANÁLISE DA TOPOGRAFIA DE SUPERFÍCIE DOS IMPLANTES DENTÁRIOS E DOS DISCOS

Na Figura 4.7 são apresentados os valores dos parâmetros de rugosidade obtidos para os implantes e para os discos DAA e para os discos apenas usinados e na Figura 4.8 são mostradas em detalhe as várias áreas analisadas ao longo da rosca do implante através da interferometria laser.

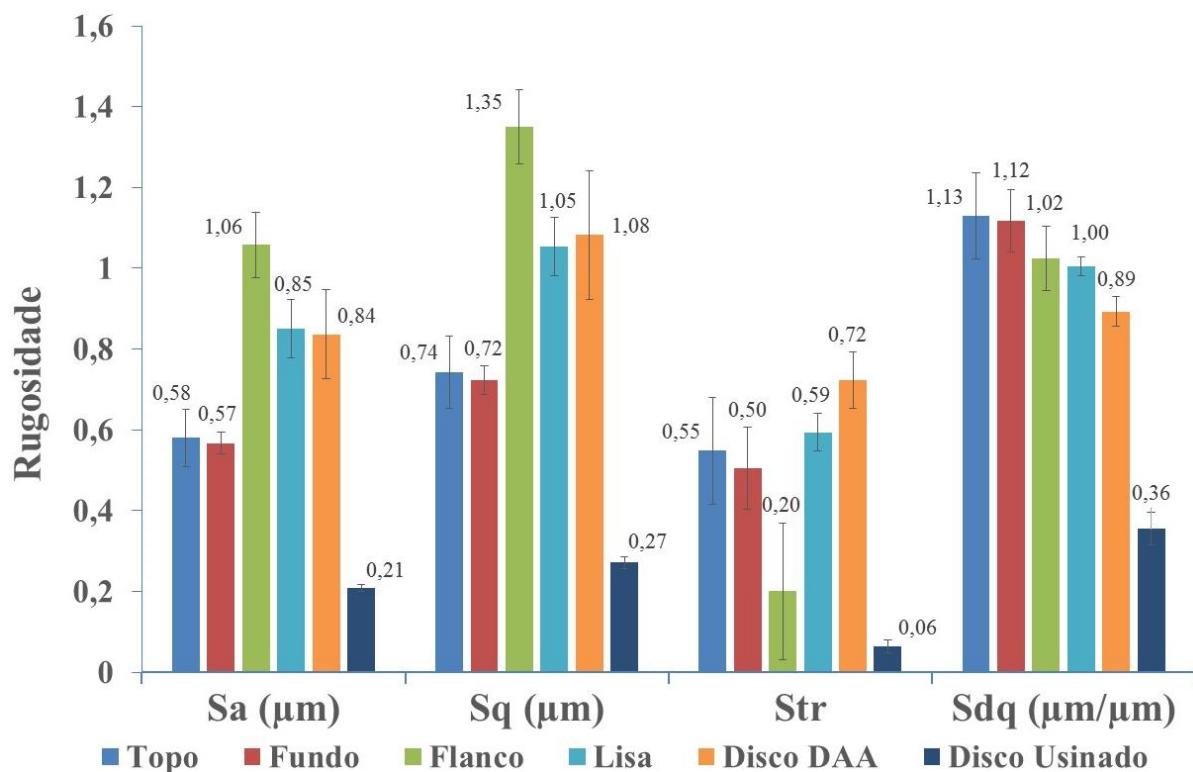


Figura 4.7: Valores dos parâmetros de rugosidade dos implantes e discos que receberam o DAA e do disco usinado.

Comparando os parâmetros de rugosidade do disco usinado e das várias regiões da rosca do implante (topo, fundo e flanco), verifica-se que estas superfícies são diferentes, de forma que pode-se concluir que o tratamento de superfície DAA realizado sobre os implantes foi eficiente em modificar a topografia original (que antes do tratamento superficial era semelhante a topografia obtida no disco apenas usinado). Verifica-se também pela Figura 4.7 que não há diferença entre o topo e o fundo dos implantes com DAA.

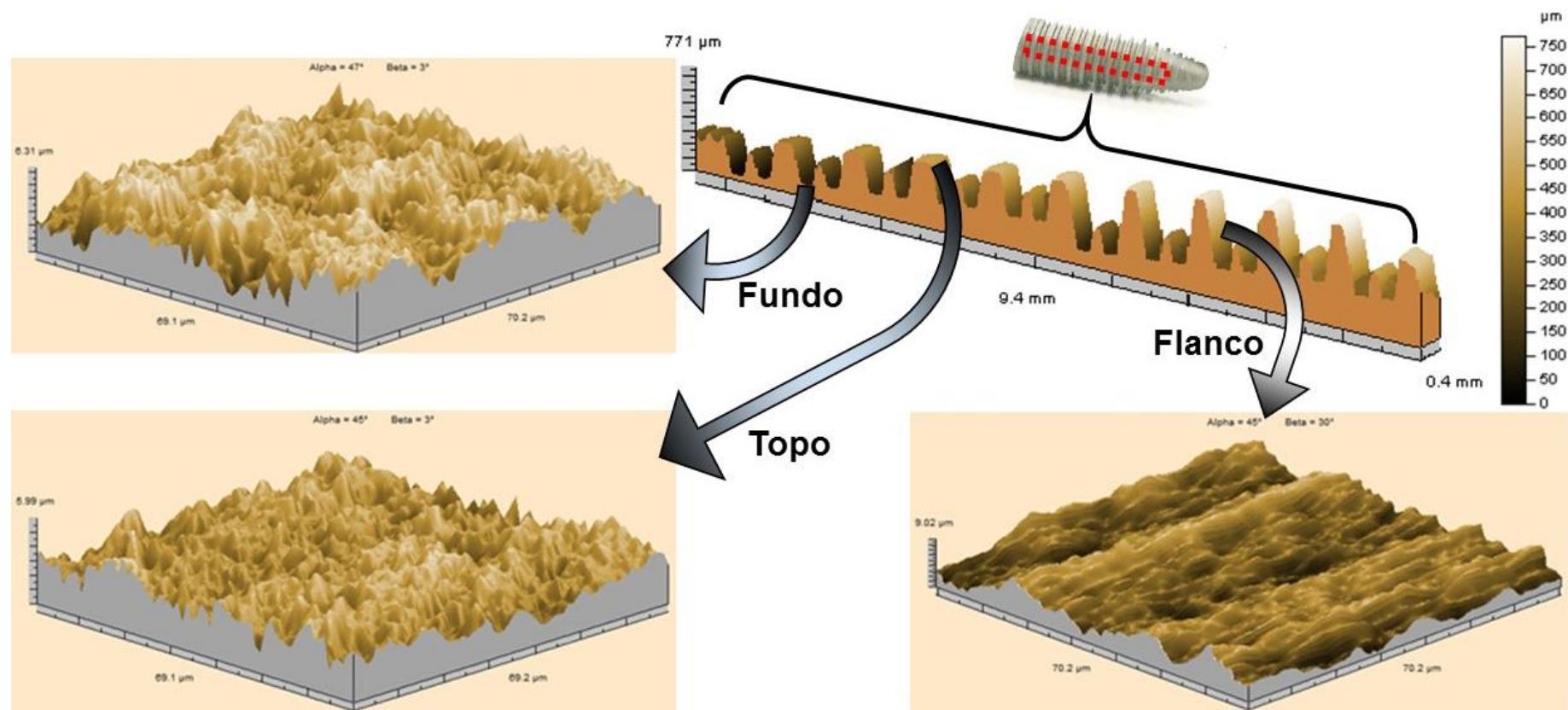


Figura 4.8: Topografia da superfície das várias regiões analisadas ao longo da rosca do implante (filtro Gaussiano de 50 x 50 μm).

Os maiores valores de rugosidade média (S_a) e de rugosidade média quadrática (S_q) foram obtidos para o flanco da rosca. Esta região mostrou-se diferente do restante do implante e diferente do disco com DAA. O valor medido de rugosidade média do flanco é de 1,06 μm enquanto que o mesmo parâmetro para o topo e fundo está próximo de 0,6 μm (S_a do flanco é quase o dobro do valor medido no topo e no fundo da rosca).

Os valores de S_a e de S_q da região lisa são iguais aos valores medidos no disco DAA. Entretanto, o parâmetro da direcionalidade da textura superficial (S_{tr}) e o parâmetro híbrido da inclinação do perfil das irregularidades (S_{dq}) se mostraram diferentes entre as duas regiões.

O valor do parâmetro S_{tr} é de aproximadamente 0,20 para o flanco do implante DAA e indica uma orientação preferencial mais destacada das irregularidades da superfície destas regiões em relação ao restante do implante e ao disco ($S_{tr}<0,3$ = anisotropia), apesar da grande dispersão dos valores deste parâmetro nesta região.

Na Figura 4.9 são apresentados os valores dos parâmetros de rugosidade obtidos para os implantes e para os discos DAA + Nano e para os discos apenas usinados.

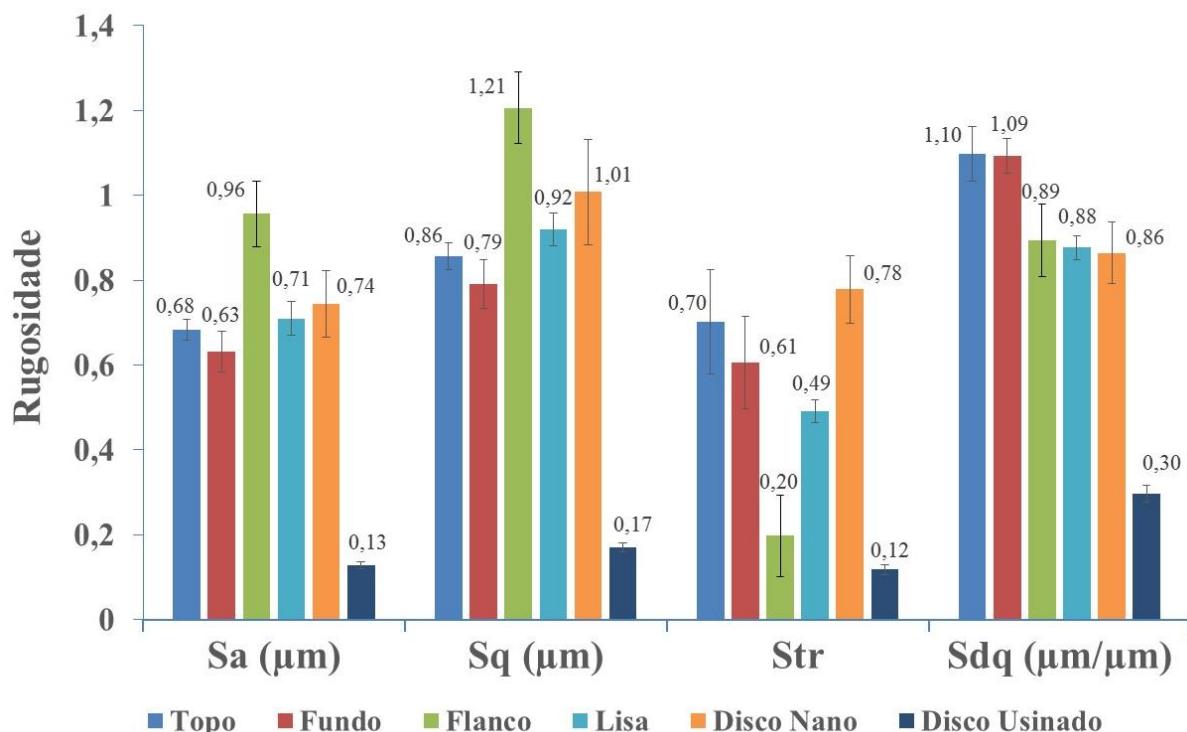


Figura 4.9: Valores dos parâmetros de rugosidade dos implantes DAA + Nano.

Da mesma forma que nos implantes DAA, os implantes DAA + Nano também apresentaram valores dos parâmetros de rugosidade muito diferentes dos parâmetros obtidos para o disco usinado, o que pode comprovar que o tratamento superficial foi efetivo em promover a alteração da topografia da superfície original do implante (inicialmente com acabamento apenas usinado).

Nos implantes DAA + Nano, o topo e o fundo da rosca apresentaram valores dos parâmetros de rugosidade muito parecidos, de forma que as duas regiões podem ser consideradas semelhantes. Os maiores valores de S_a e S_q foram obtidos para o flanco da rosca, sendo estes valores 0,96 μm e 1,21 μm respectivamente. Esta região apresentou parâmetros de rugosidade com valores diferentes do restante do implante, com exceção do valor de S_{dq} do flanco que se aproximou dos valores obtidos na região lisa do implante e no disco DAA + Nano (aproximadamente 0,88 μm).

Os valores de S_a , S_q e de S_{dq} da região lisa do implante DAA + Nano é estatisticamente igual ao valor obtido para o disco com este mesmo tratamento. Entretanto, o valor de S_{tr} é diferente entre as duas regiões. Novamente, o valor de S_{tr} de 0,2 para o flanco do implante DAA + Nano indica a existência de uma orientação preferencial mais destacada da textura superficial nesta região ($S_{tr}<0,3$).

Pode-se concluir por meio das observações colocadas em relação à Figura 4.7 e à Figura 4.9 que a topografia dos flancos dos implantes DAA e DAA + Nano é diferente da topografia dos respectivos discos. Como foi mostrado na metodologia, os flancos dos implantes DAA e DAA + Nano representam 83% da área superficial do implante. Logo, acredita-se que se pode incorrer em erros ao considerar a topografia da superfície dos discos como representativa da topografia do implante, como muitas vezes é feito pelos fabricantes de implantes dentários (ROSA et al., 2012; NAVES et al., 2015).

Os maiores valores de rugosidade média obtidos para os implantes DAA e DAA + Nano foram $1,06 \pm 0,08 \mu\text{m}$ e $0,96 \pm 0,08 \mu\text{m}$, respectivamente, ambos no flanco da rosca. Estes valores estão condizentes com os valores disponíveis na literatura de implantes produzidos com o tratamento superficial de duplo ataque ácido, que em geral são considerados implantes minimamente rugosos, com valores de S_a menores que 1 μm (WENNERBERG ;ALBREKTSSON, 2009). ROSA et al. (2013) realizaram em seu trabalho a medição de alguns implantes com superfícies modificadas por ataque ácido e os valores obtidos de rugosidade média (S_a) foram: Osseotite (Biomet 3i) – $S_a = 0,66 \pm 0,05 \mu\text{m}$; SIN HE – $S_a = 0,84 \pm 0,23 \mu\text{m}$ e SIN SW – $S_a = 1,01 \pm 0,35 \mu\text{m}$. Na Figura 4.10 é feita a comparação da microtopografia por

meio de imagens de MEV dos implantes DAA e Osseotite. Verifica-se que estes implantes são muito semelhantes, apesar de serem produzidos por diferentes fabricantes.

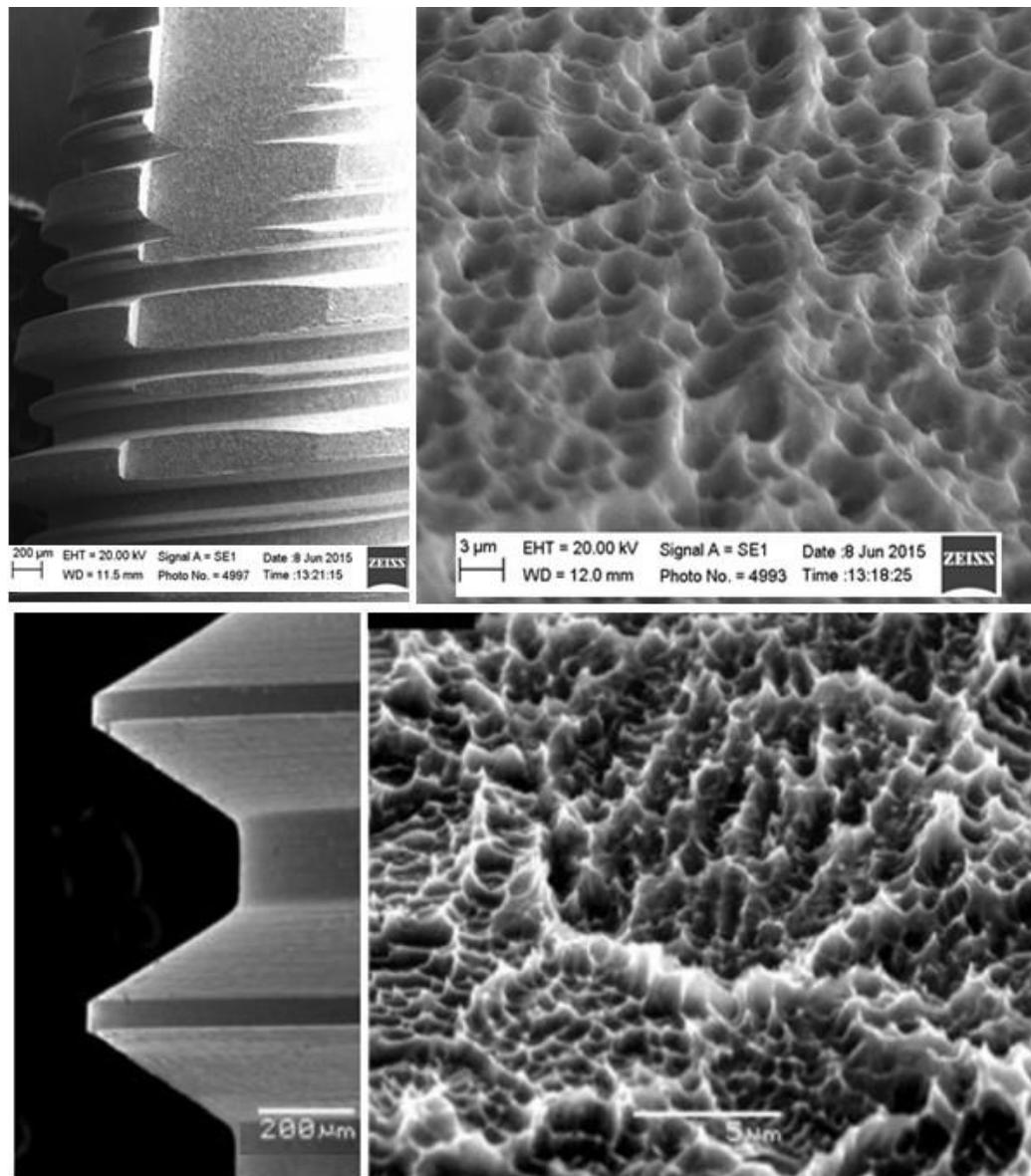


Figura 4.10: Comparação das imagens obtidas por MEV dos implantes DAA (S.I.N) e Osseotite (Biomet 3i) (SUL, 2012).

Nas próximas figuras mostradas é feita a comparação entre o topo, o fundo e o flanco da rosca dos implantes com DAA e dos implantes com DAA + Nano. A Figura 4.11 faz a comparação entre os valores dos parâmetros de rugosidade obtidos no topo da rosca dos dois tipos de implante.

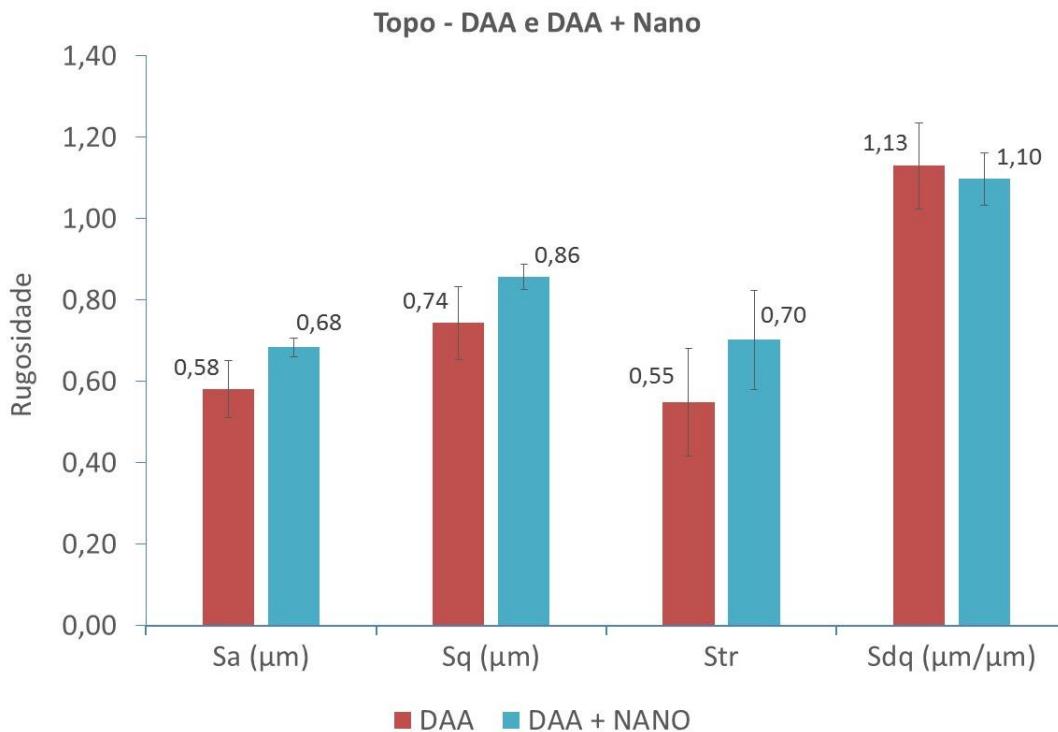


Figura 4.11: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade obtidos para o topo da rosca dos implantes DAA e DAA + Nano.

Apesar da dispersão observada nos resultados, comprovou-se por meio de análises de variância (ANOVA) que os valores de S_a , S_q e S_{tr} são ligeiramente menores no topo dos implantes com DAA do que nos implantes com DAA + Nano (com um intervalo de confiança de 95% foi rejeitada a hipótese nula de que não há diferença entre os dois tipos de tratamento de superfície, obtendo $p < 0,05$ para todos os testes feitos - S_a [$p = 0,0008$], S_q [$p = 0,0025$] e S_{tr} [$p = 0,0213$] – resultados da ANOVA são mostrados no Anexo I). Não há diferença em relação ao parâmetro S_{dq} entre os dois tipos de tratamento.

A Figura 4.12 faz a comparação entre os valores dos parâmetros de rugosidade obtidos no fundo da rosca dos dois tipos de implante.

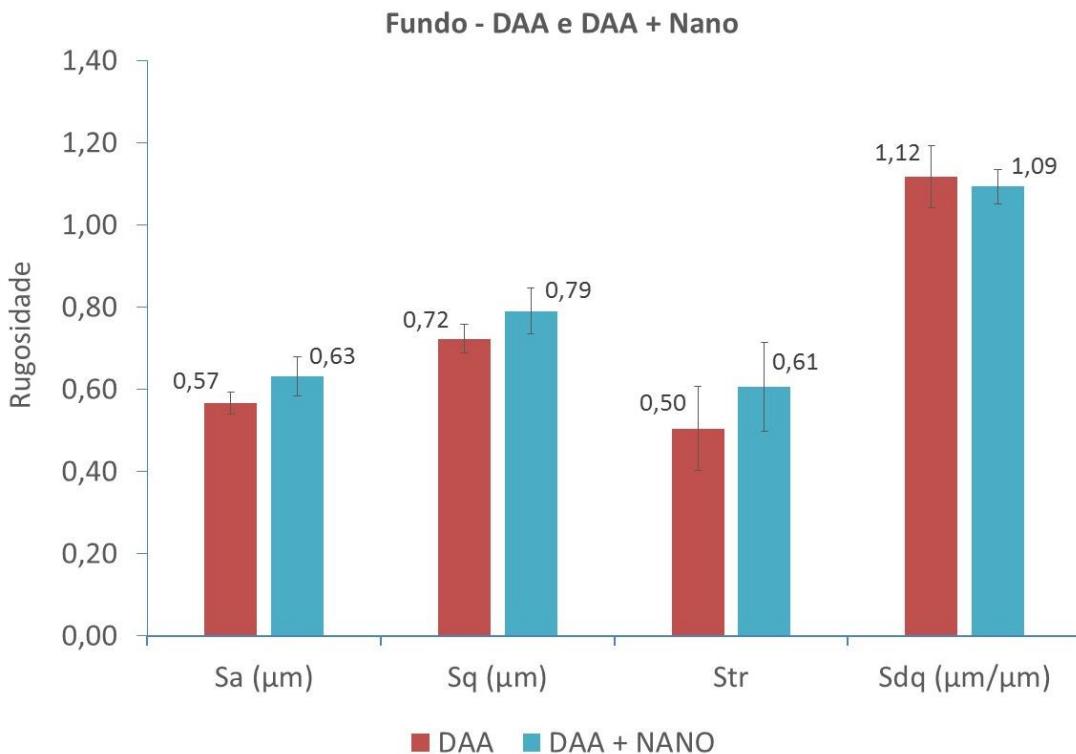


Figura 4.12: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade obtidos para o fundo da rosca dos implantes DAA e DAA + Nano.

Visto que o topo e o fundo dos implantes são semelhantes entre si, verifica-se que o valor de rugosidade média do fundo dos implantes com DAA ($0,57 \mu\text{m}$) é também ligeiramente menor do que nos implantes com DAA + Nano ($0,63 \mu\text{m}$ - resultados da ANOVA são mostrados no Anexo I), da mesma forma que foi observado fazendo a comparação do topo destes dois tipos de implante. Pela Figura 4.12 também se verifica que não há diferença em relação ao parâmetro S_{tr} e S_{dq} entre os dois tipos de tratamento.

A Figura 4.13 faz a comparação entre os valores dos parâmetros de rugosidade obtidos no flanco da rosca.

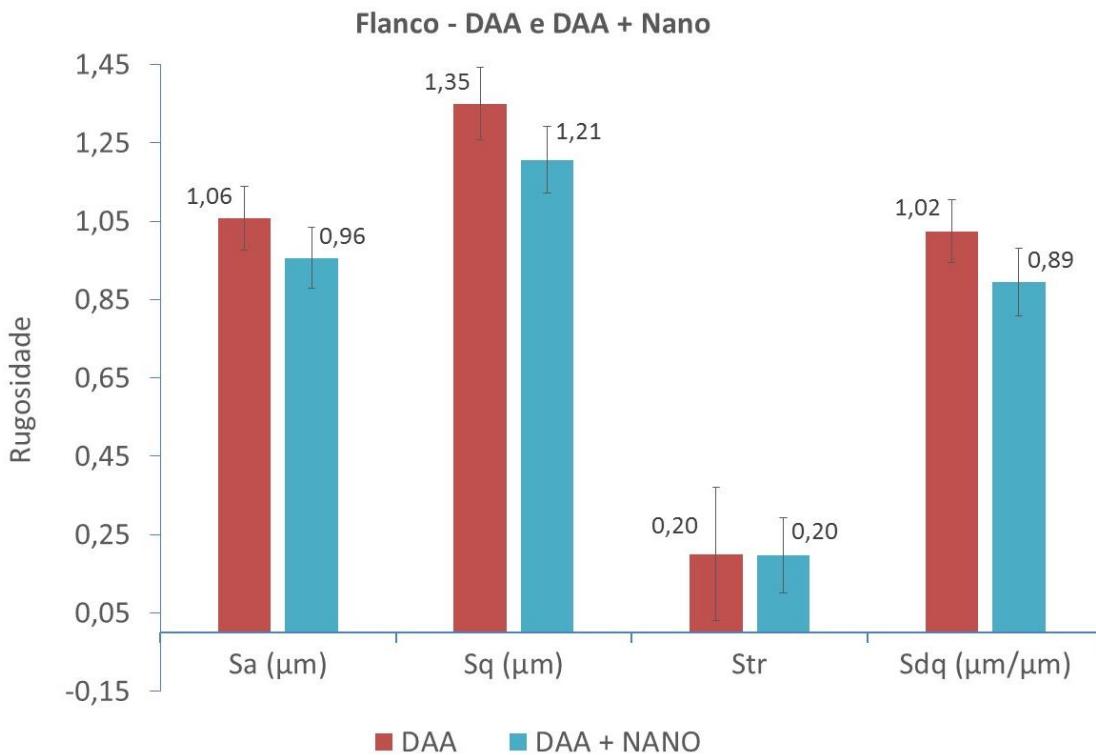


Figura 4.13: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade obtidos para o flanco da rosca dos implantes DAA e DAA + Nano.

O valor de rugosidade média medido no flanco da rosca dos implantes com tratamento DAA e com tratamento DAA + Nano se encontra próximo de $1\mu\text{m}$ (resultados da ANOVA são mostrados no Anexo I). Houve maior dispersão dos valores medidos de S_{tr} , mas em ambos os casos o valor de 0,2 medido indica forte direcionalidade das irregularidades das superfícies.

4.4 ESTUDO E COMPARAÇÃO DA TOPOGRAFIA DE SUPERFÍCIE DOS IMPLANTES DENTÁRIOS ANTES E APÓS A IMPLANTAÇÃO EM OSSO

Nas figuras mostradas a seguir são comparados os valores obtidos pelas interferometrias nos implantes após a implantação em osso com os valores obtidos na fase inicial de caracterização. A Figura 4.14, Figura 4.15 e Figura 4.16 mostram a comparação entre o topo, fundo e flanco da rosca do implante com DAA, respectivamente.

Verifica-se pela Figura 4.14 e Figura 4.15 que a semelhança entre o topo e o fundo se mantiveram após a implantação em osso. Não se identificou variação fisicamente relevante dos parâmetros de rugosidade dos implantes com tratamento DAA após a inserção no osso.

As imagens obtidas por meio de MEV de todas as regiões do implante com DAA são mostradas na Figura 4.17. Qualitativamente não se observou nenhuma alteração na topografia da superfície do implante DAA após a inserção em osso.

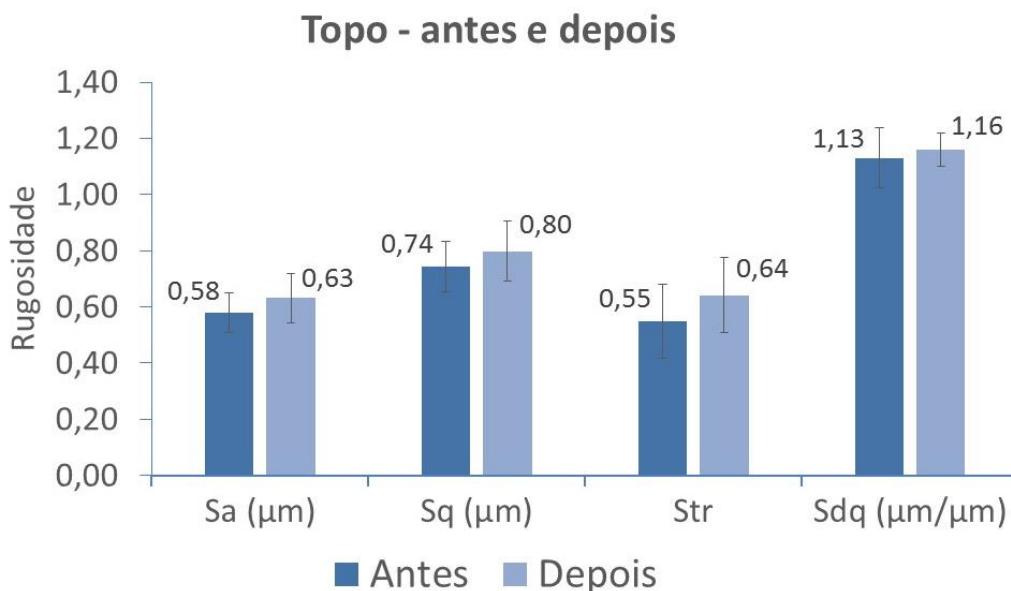


Figura 4.14: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do topo da rosca dos implantes DAA, antes e após a implantação em osso.

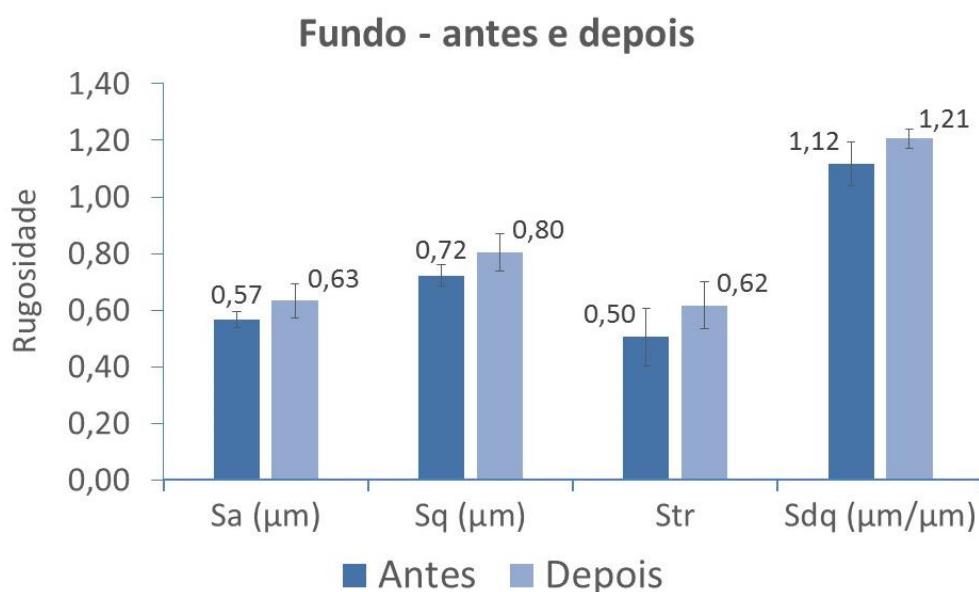


Figura 4.15: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do fundo da rosca dos implantes DAA, antes e após a implantação em osso.

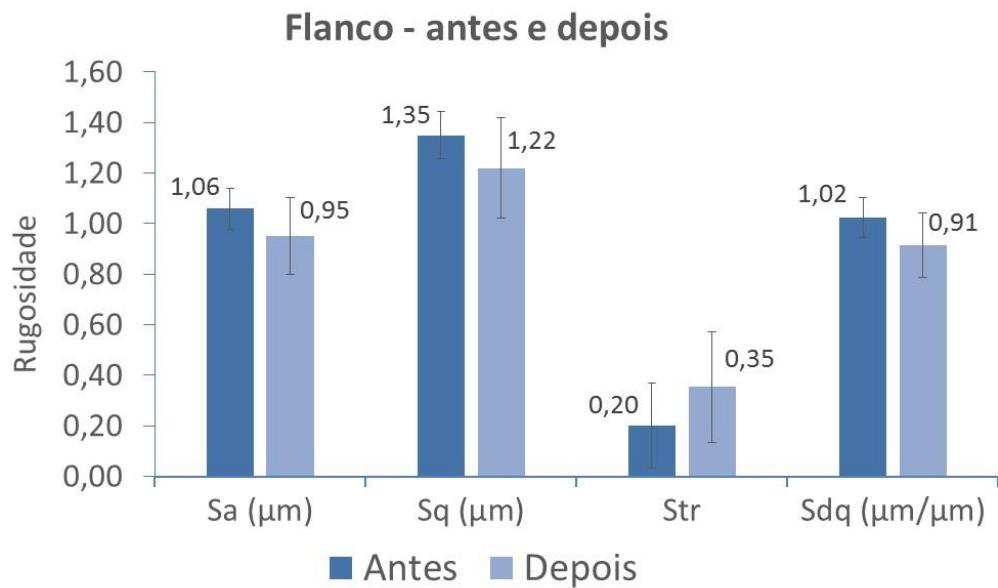


Figura 4.16: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do flanco da rosca dos implantes DAA, antes e após a implantação em osso.

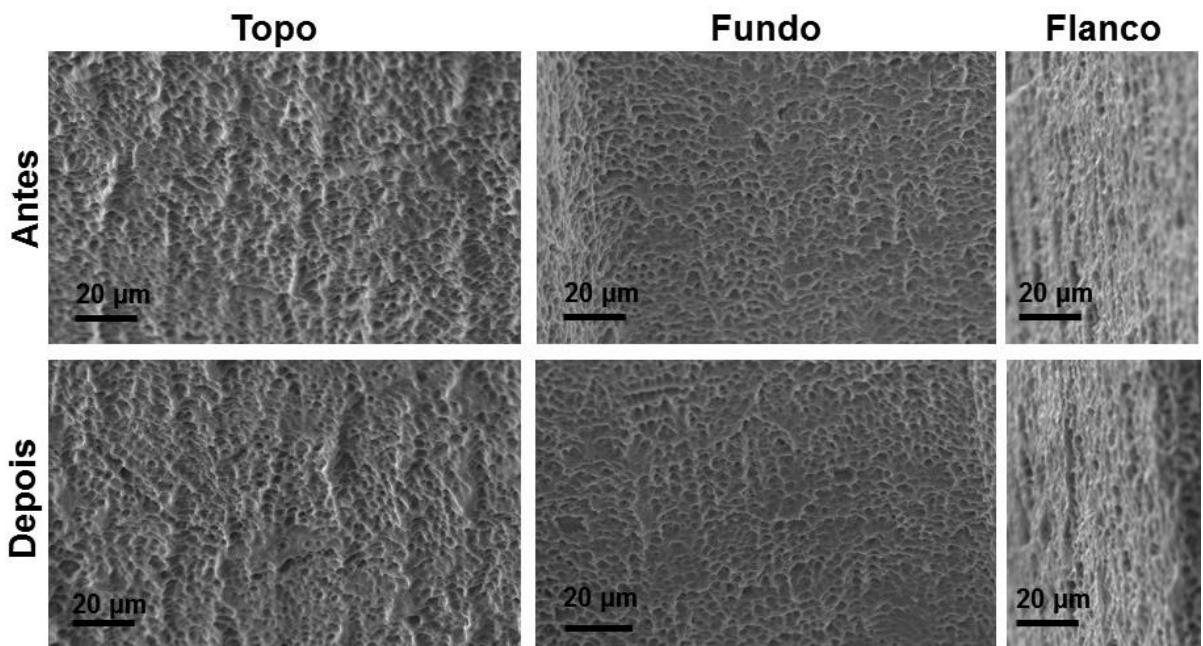


Figura 4.17: Imagens obtidas por MEV de todas as regiões da rosca do implante com DAA.

A Figura 4.18, Figura 4.19 e Figura 4.20 mostram a comparação entre o topo, fundo e flanco da rosca do implante com DAA + Nano, respectivamente.

Também não se identificou variação fisicamente relevante dos parâmetros de rugosidade dos implantes com tratamento DAA + Nano por meio da interferometria a laser e

nem por meio de MEV, após a inserção no osso. As imagens obtidas por meio de MEV de todas as regiões do implante com DAA + Nano são mostradas na Figura 4.21.

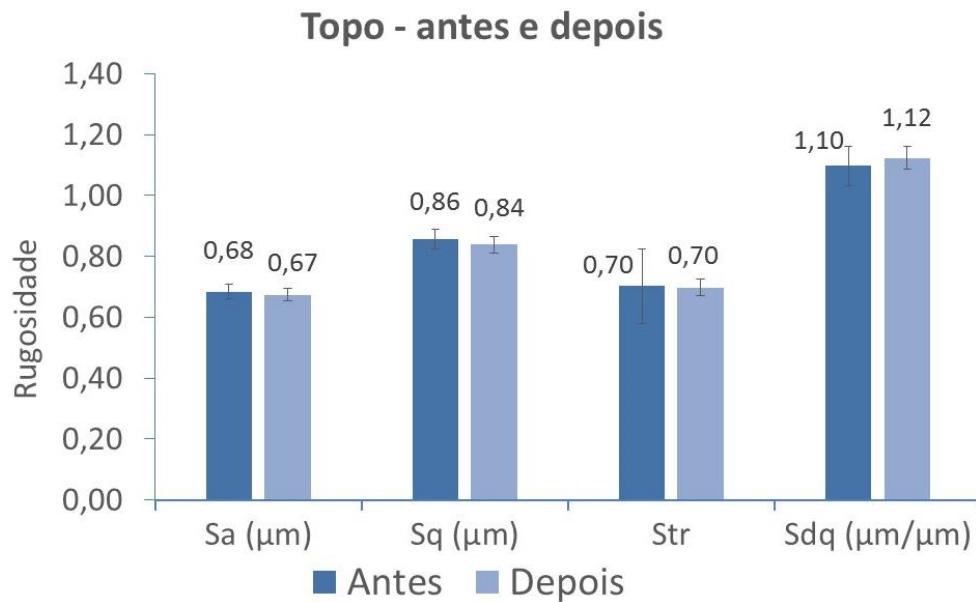


Figura 4.18: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do topo da rosca dos implantes DAA + Nano, antes e após a implantação em osso.

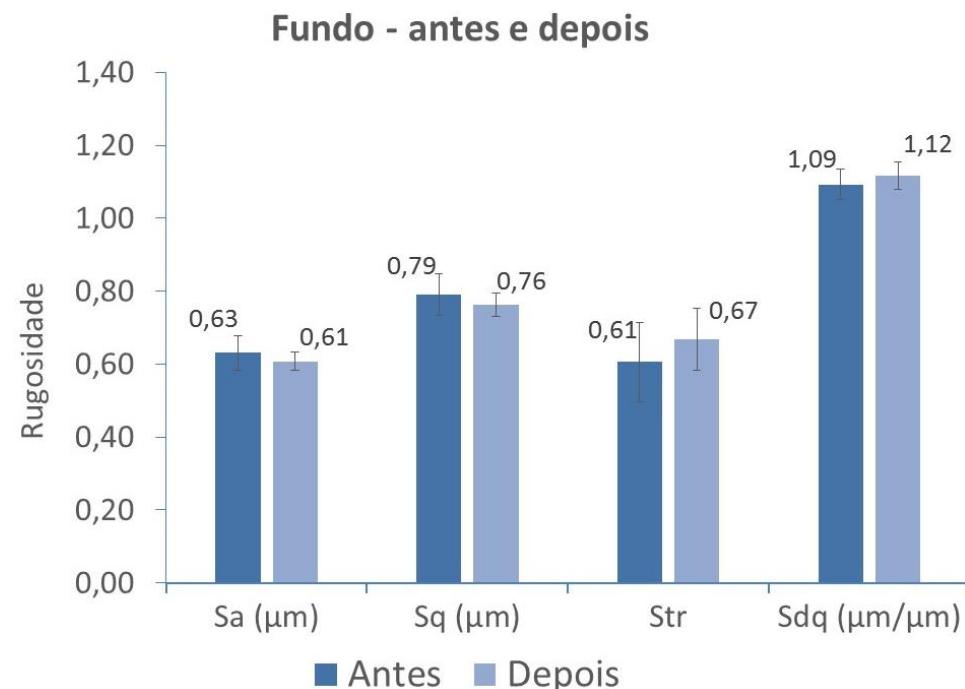


Figura 4.19: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do fundo da rosca dos implantes DAA + Nano, antes e após a implantação em osso.

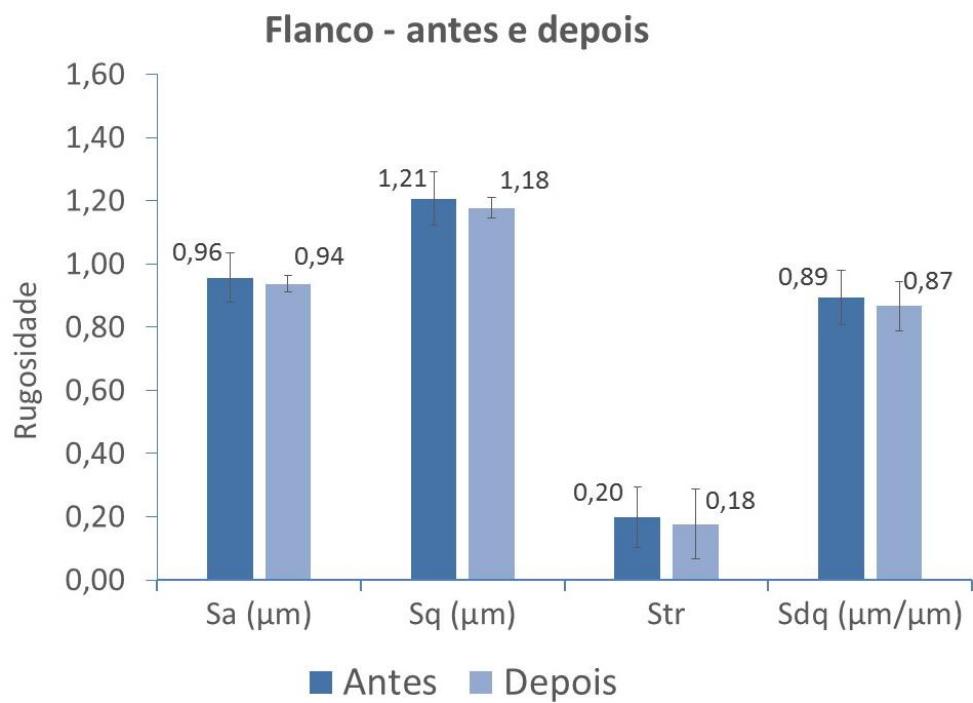


Figura 4.20: Comparação dos valores dos parâmetros de rugosidade do flanco da rosca dos implantes DAA + Nano, antes e após a implantação em osso.

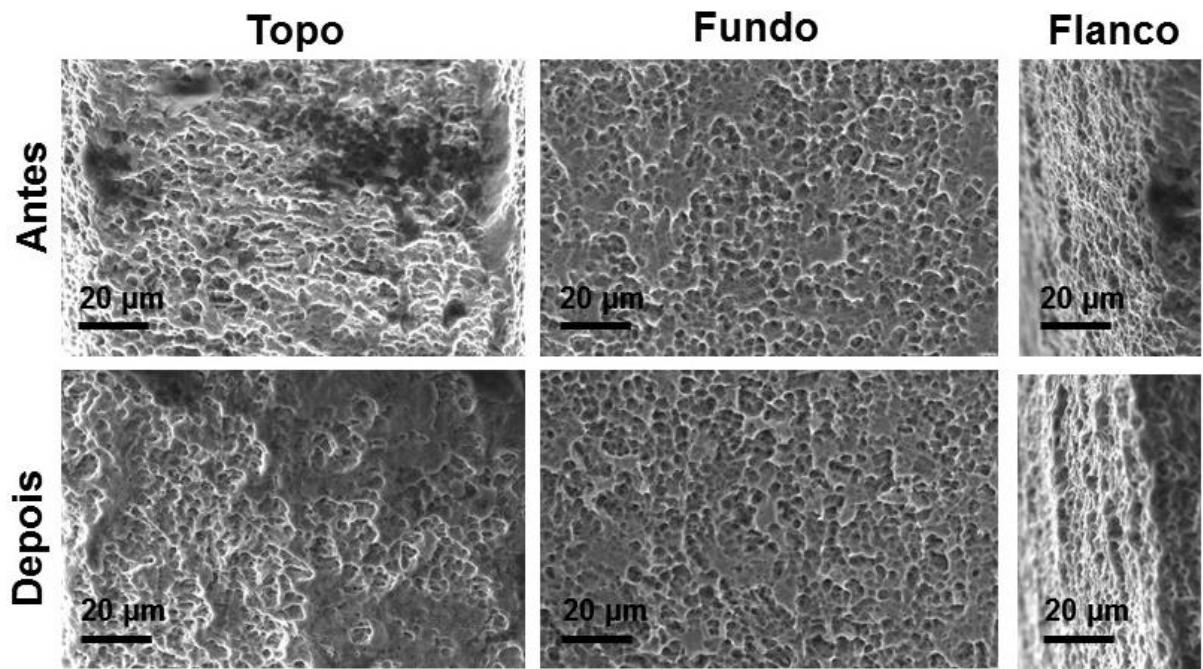


Figura 4.21: Imagens obtidas por MEV de todas as regiões da rosca do implante com DAA + Nano.

Foram estudados também os parâmetros simetria (S_{sk}) e achatamento (S_{ku}) da topografia dos implantes DAA e DAA + Nano por meio do denominado espaço morfológico, onde é feita análise em simultâneo destes dois parâmetros plotando o parâmetro S_{sk} no eixo das abscissas e o parâmetro S_{ku} no eixo das ordenadas. Este tipo de análise pode ajudar a identificar alterações na topografia de superfície em decorrência da ação de mecanismos de desgaste (DE MELLO; DURAND-CHARRE;MATHIA, 1985). Na Figura 4.22 é mostrado o espaço morfológico obtido para o implante DAA, antes e após a implantação no osso.

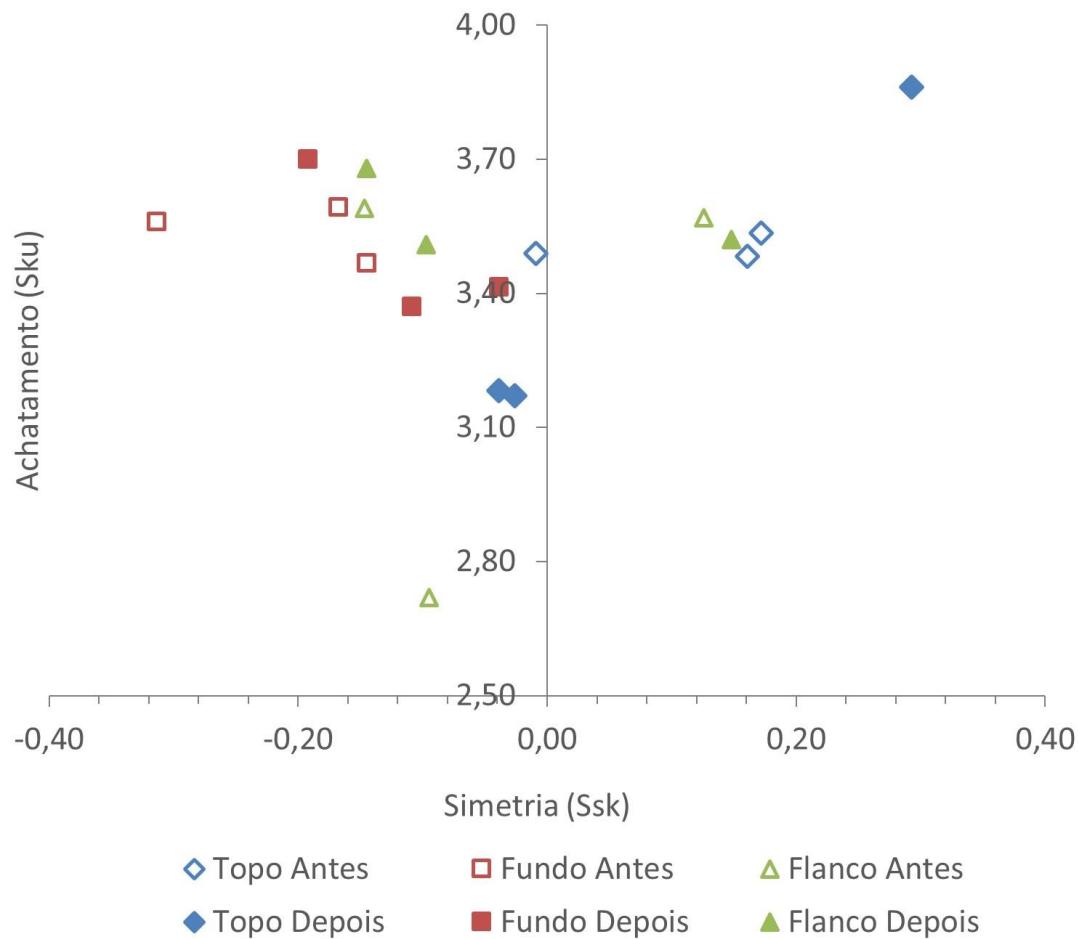


Figura 4.22: Espaço morfológico das várias regiões da rosca dos implantes DAA, antes e após a implantação em osso.

Na Figura 4.22 se observa uma distribuição aleatória dos valores, em especial para o topo e para os flancos, de forma que não se identificou nenhuma alteração relevante da topografia após a implantação dos implantes na costela suína utilizada para os testes.

Na Figura 4.23 é mostrado o espaço morfológico obtido para o implante com DAA + Nano, antes e após a implantação no osso.

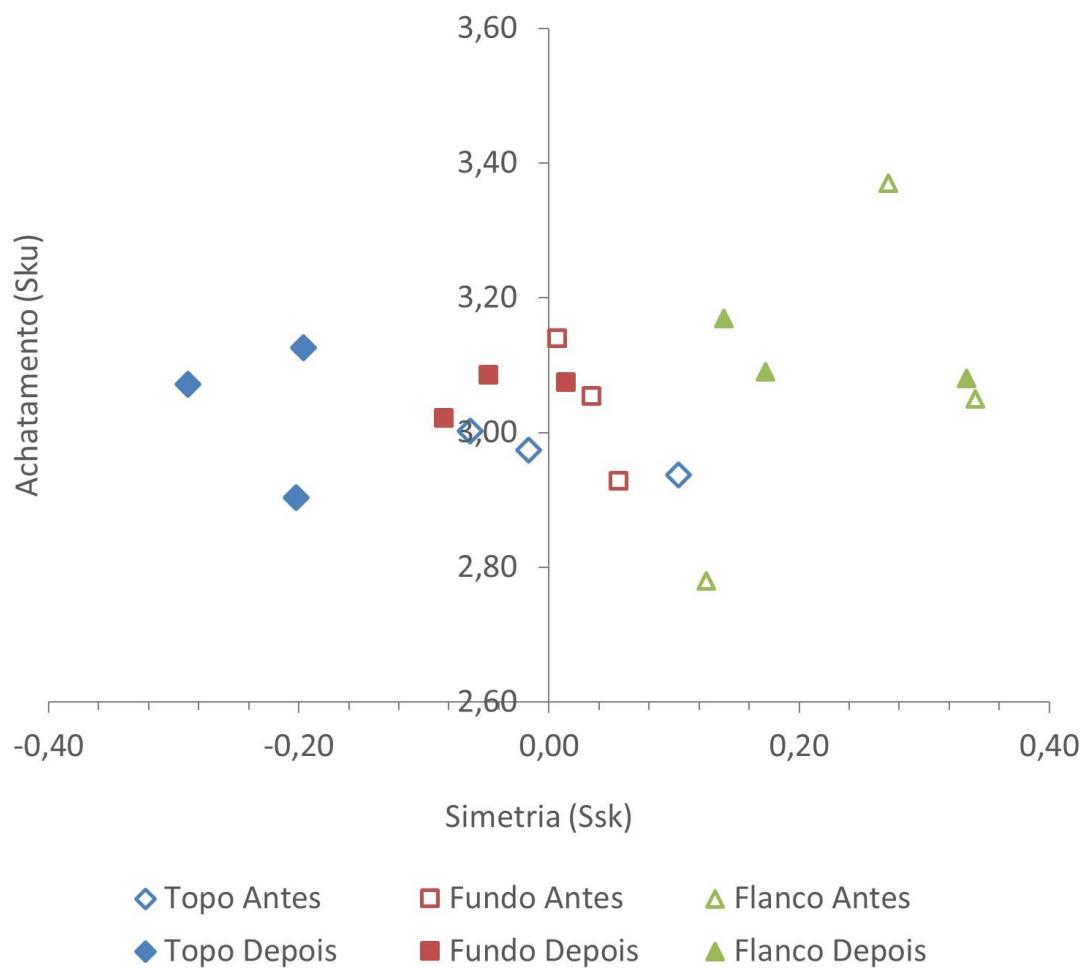


Figura 4.23: Espaço morfológico das várias regiões da rosca dos implantes DAA + Nano, antes e após a implantação em osso.

Verificou-se para o implante DAA + Nano menos dispersão dos valores, com exceção dos valores do flanco. Se observou que existe uma certa tendência em eliminar os picos da superfície do implante DAA + Nano no fundo da rosca do implante. Esta tendência ficou bem clara na observação do topo da rosca após a implantação, com valores mais negativos do parâmetro de simetria do perfil das irregularidades (S_{sk}).

4.5 ESTUDO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DOS DISCOS DE TITÂNIO

Foi feita a medição do volume de 4 gotas de água sobre a superfície de discos DAA + Nano, utilizando a Eq. (3.2), para se verificar a variação do volume das gotas em cada teste. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Cálculo do coeficiente de variação do volume de água das gotas feitas com a seringa de precisão no método da gota séssil estático

Nº	R – raio da gota (mm)	h _g – altura da gota (mm)	V _g – volume da gota (μl)
1	0,58	0,71	0,54
2	0,59	0,65	0,50
3	0,57	0,76	0,57
4	0,57	0,73	0,55
Média			0,54
Desvio Padrão			0,03
CV			6%

O coeficiente de variação obtido foi de 6% e pode estar relacionado principalmente ao erro de paralaxe na leitura da escala da seringa. Entretanto, esta pequena variação do volume entre as medições ($\pm 0,03 \mu\text{l}$) não prejudica a obtenção do ângulo de contato.

A Tabela 4.4 mostra os resultados dos ângulos de contato aparente (θ) obtidos pelo método estático da gota séssil realizado nos discos DAA e DAA + Nano.

Tabela 4.4: Método estático da gota séssil realizado nos discos DAA e DAA + Nano.

Líquido Sensor	DAA		DAA + Nano	
	θ	Desv. Pad.	θ	Desv. Pad.
Água	89,96	4,10	89,12	12,28
Glicerol	77,43	2,93	71,29	4,96
Etilenoglicol	0,00	-	0,00	-

No caso do líquido etilenoglicol, houve espalhamento completo do líquido sobre a superfície de ambos os discos ($\theta = 0$ demonstra a elevada energia da superfície). Com os valores

encontrados foi construído o gráfico da tensão superficial dos líquidos sensores pelo cosseno dos ângulos de contato (ver Figura 4.24), conforme sugerido por ZISMAN (1963).

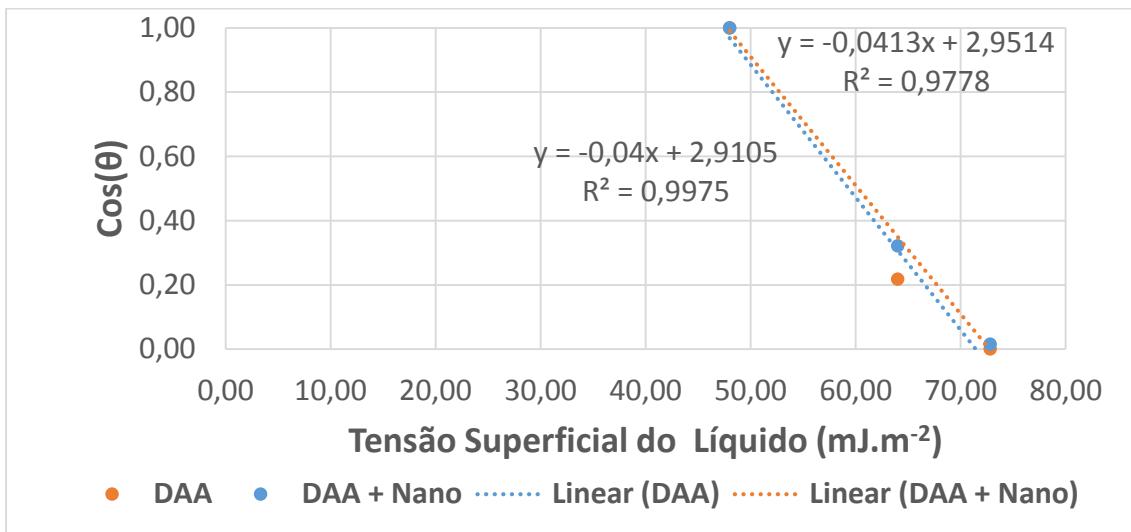


Figura 4.24: Gráfico de Zisman obtido para os discos DAA e DAA + Nano através do método estático da gota séssil.

Pelos modelos obtidos pelas retas de regressão mostradas na Figura 4.24 verifica-se que as superfícies dos discos com DAA e com DAA + Nano tiveram um comportamento muito semelhante entre si no método estático da gota séssil. Foi feita então a análise quantitativa utilizando os dados de tensão superficial dos líquidos sensores e as teorias apresentadas no item 2.5.2 para se obter os valores de energia superficial dos discos. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.25.

Pelos três métodos de cálculo da energia livre da superfície dos discos se comprovou que os dois tipos de tratamento de superfície proporcionam valores de energia livre muito similares entre si, embora cada método tenha fornecido valores diferentes de energia.

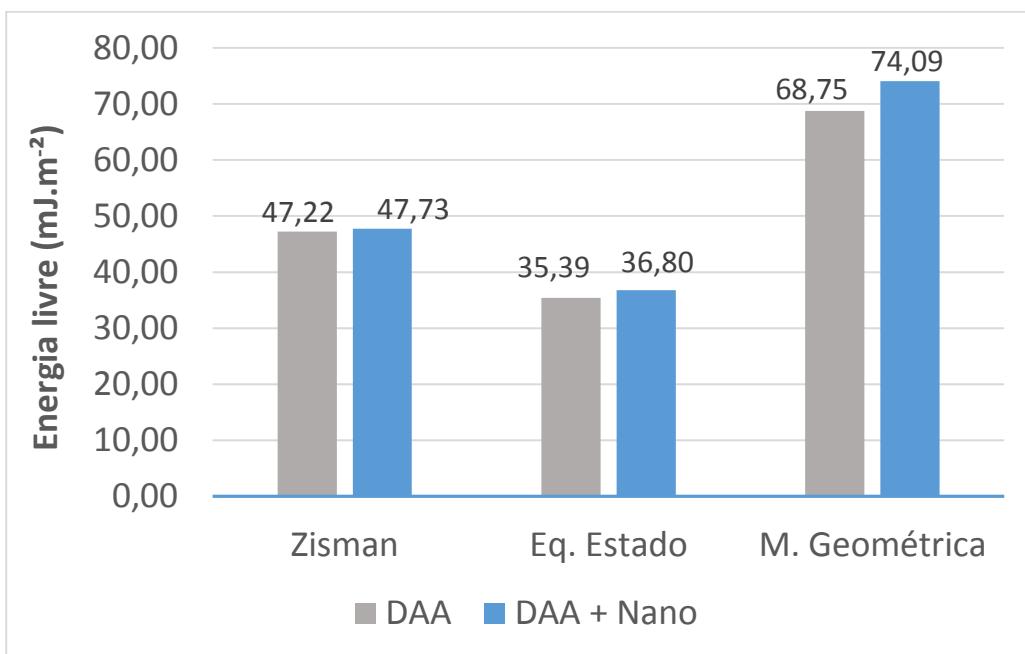


Figura 4.25: Cálculo da energia superficial dos discos com base nos ângulos de contato aparente obtidos pelo método estático da gota séssil.

Para o método dinâmico da gota séssil, a Tabela 4.5 mostra os resultados dos ângulos de avanço (θ_a), de recuo (θ_r), o ângulo de contato mais estável (θ_{ms}), calculado pela Eq. (2.10) e o valor de histerese (H), obtido pela diferença entre o ângulo de avanço e de recuo para os discos com DAA e a Tabela 4.6 para os discos com DAA + Nano.

Tabela 4.5: Método dinâmico da gota séssil realizado nos discos com DAA.

Líquido Sensor	DAA					
	θ_a	Desv. Pad.	θ_r	Desv. Pad.	θ_{ms}	H
Água	93,65	1,96	57,91	2,97	75,78	35,75
Glicerol	93,76	3,81	44,73	1,71	69,25	49,04
Etilenoglicol	12,09	3,32	11,96	2,49	12,02	0,12

Tabela 4.6: Método dinâmico da gota séssil realizado nos discos com DAA + Nano

Líquido Sensor	DAA + Nano					
	θ_a	Desv. Pad.	θ_r	Desv. Pad.	θ_{ms}	H
Água	84,65	2,57	59,69	4,58	72,17	24,96
Glicerol	84,26	4,18	59,78	5,10	72,02	24,48
Etilenoglicol	14,80	3,93	11,91	1,89	13,35	2,89

Verifica-se pelas tabelas acima que os valores calculados de histerese do ângulo de contato (H) são maiores no implante DAA do que no implante DAA + Nano. O aumento da histerese do ângulo de contato em geral está relacionado a heterogeneidade da superfície, devido por exemplo a presença de variações químicas, variação da rugosidade ou adsorção de moléculas (QUÉRÉ, 2008; MARMUR, 2009). Observou-se nos discos novos, em especial nos discos DAA + Nano, a existência de regiões com diferentes colorações e também marcas escuras sobre a superfície destes discos (Figura 4.26). Acredita-se que estas descontinuidades possam ter influenciado os valores do ângulo de contato medido, principalmente no método estático da gota séssil, onde se observou maior dispersão dos resultados.



Figura 4.26: Presença de heterogeneidades nos discos novos com tratamento DAA + Nano.

Utilizando os dados obtidos pelo método dinâmico da gota séssil também se construiu o gráfico de Zisman, conforme mostrado na Figura 4.27. Os valores obtidos de energia livre da superfície dos dois implantes no ensaio dinâmico são mostrados na Figura 4.28.

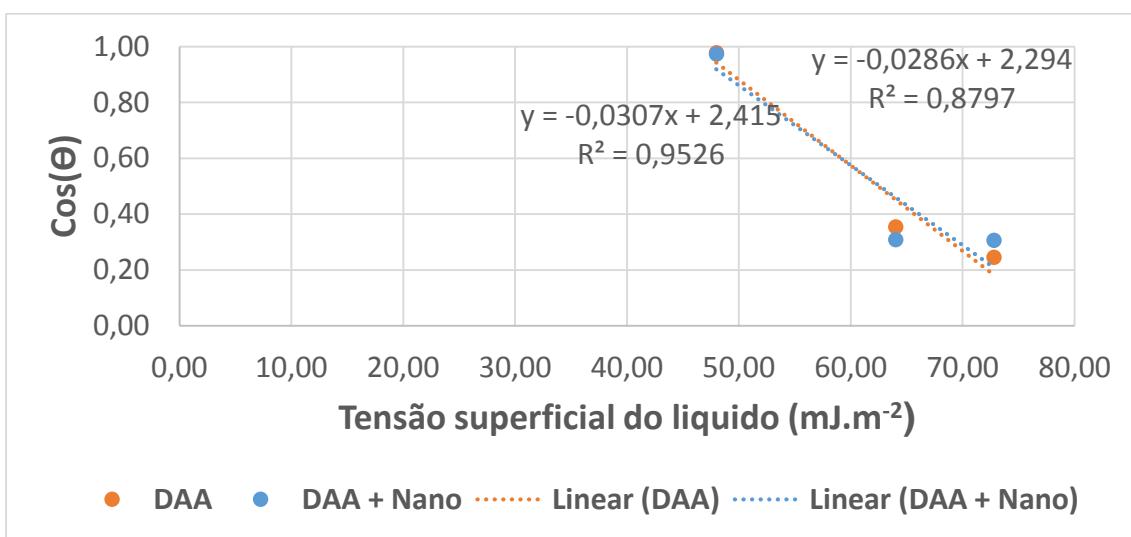


Figura 4.27: Gráfico de Zisman para o método dinâmico da gota séssil.

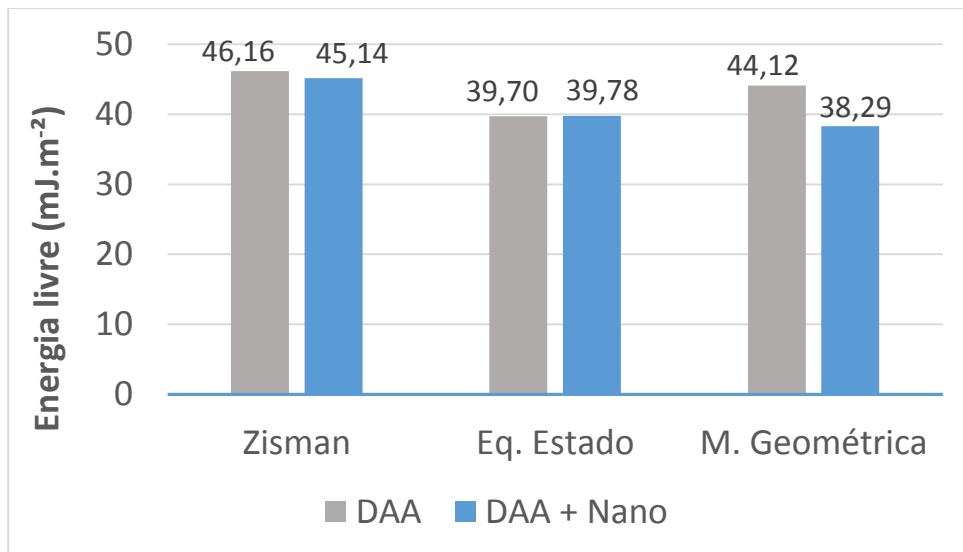


Figura 4.28: Energia superficial dos discos DAA e DAA + Nano obtida pelo método dinâmico da gota séssil.

Para o método dinâmico da gota séssil verificou-se pelos valores de energia superficial uma menor variação dos resultados obtidos por meio dos diferentes métodos de cálculo, estando o valor de energia livre tanto do disco com DAA quanto do disco com DAA + Nano próximo do valor médio de 42 mJ.m^{-2} . O método dinâmico possui a vantagem de conseguir caracterizar uma maior região da superfície pela variação do volume da gota conseguindo reduzir o efeito das heterogeneidades presentes no material (RUPP et al., 2014).

4.6 ESTUDO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DOS IMPLANTES DENTÁRIOS – NOVAS METODOLOGIAS

Os resultados obtidos nos primeiros testes realizados para se observar o efeito da capilaridade nos implantes dentários Unitite e Unitite Nano com 6 implantes diferentes de cada tipo de tratamento são mostrados na Figura 4.29.

Verifica-se pelo gráfico abaixo que os dois tipos de implantes apresentaram a mesma velocidade média de subida do líquido. Foi feito a Anova para analisar se o efeito da capilaridade era realmente igual nos dois implantes e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.7.

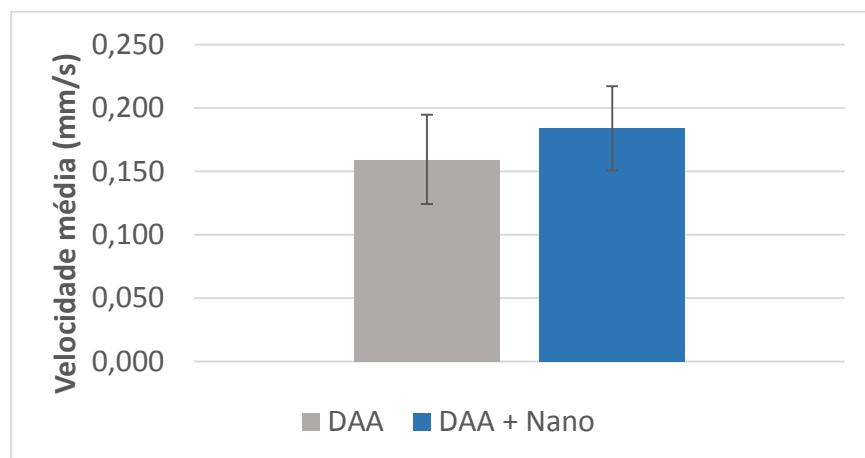


Figura 4.29: Velocidade média de ascensão capilar nos implantes DAA e DAA + Nano.

Tabela 4.7: Análise do fenômeno da capilaridade em implantes com diferentes tratamentos de superfície.

Análise de Variância - Efeito de capilaridade entre DAA e DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	0,353	1	0,353	378,65	0,0000
Entre Regiões	0,002	1	0,002	1,93	0,1949
Resíduo	0,009	10	0,001		

Para um nível de confiabilidade de 95%, aceita-se H_0 - hipótese nula ($p > 0,05$), logo, não há diferença estatística em relação ao efeito da capilaridade para os diferentes tratamentos superficiais.

O coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) do teste foi de 20% (observa-se uma grande variação dos resultados em relação à média). Acredita-se que este valor pode indicar que o tratamento superficial dos implantes não é homogêneo. Na tentativa de se obter uma menor variação dos valores em relação à média, decidiu-se realizar os testes com apenas um implante de cada tipo, utilizando o procedimento de limpeza padrão definido na metodologia. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.30.

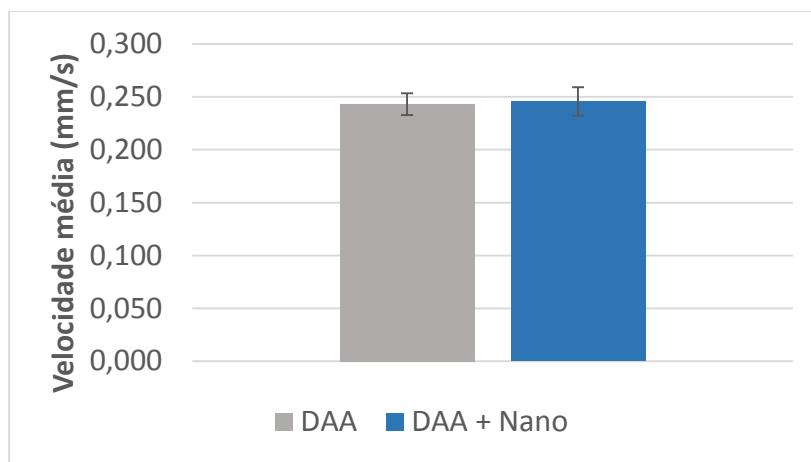


Figura 4.30: Testes do efeito de capilaridade utilizando os mesmos implantes e o procedimento de limpeza padrão antes da realização do experimento.

Por este novo teste, obteve-se um coeficiente de variação de apenas 5%, o que pode confirmar a hipótese de que o tratamento superficial dos implantes não é feito de forma homogênea. Verifica-se que o resultado obtido pelo teste de capilaridade está de acordo com o obtido pelo método da gota séssil: não há diferença de comportamento entre os implantes com DAA e com DAA + Nano em relação ao efeito da capilaridade (que está relacionado à energia superficial do material).

No caso do teste de capilaridade, a velocidade de subida do líquido, como indicado pela equação de Jurin (Eq.(3.3)), depende da geometria (raio do filete da rosca do implante) e da energia superficial. Entretanto, apenas por este teste não é possível saber qual é o efeito predominante, se é a geometria ou a energia superficial (influenciada pelas modificações superficiais dos implantes por diferentes métodos) (BAROZZI ;ANGELI, 2014).

Em relação à segunda metodologia proposta, de se calcular a energia da superfície do implante por meio da imersão e emersão destes componentes em três líquidos diferentes, os resultados são mostrados na Tabela 4.8 e Tabela 4.9.

Tabela 4.8: Método dinâmico de cálculo da molhabilidade com o implante DAA.

Líquido Sensor	DAA					
	θ_a	Desv. Pad.	θ_r	Desv. Pad.	θ_{ms}	H
Água	90,00	-	37,43	7,10	63,72	52,57
Glicerol	90,00	-	30,18	11,36	60,09	59,82
Etilenoglicol	0,00	-	0,00	-	0,00	0,00

Tabela 4.9: Método dinâmico de cálculo da molhabilidade com o implante DAA + Nano.

Líquido Sensor	DAA+ Nano					
	θ_a	Desv. Pad.	θ_r	Desv. Pad.	θ_{ms}	H
Água	93,21	6,01	51,07	9,91	72,14	42,14
Glicerol	92,12	3,92	31,30	3,94	61,71	60,82
Etilenoglicol	0,00	-	0,00	-	0,00	0,00

Observa-se pelas tabelas acima que utilizando-se o etilenoglicol, o ângulo de avanço e de recuo é sempre zero. Assim que o implante entra em contato com o etilenoglicol inicia-se o fenômeno da capilaridade com a ascensão do líquido pela rosca do implante. Por este motivo é que o etilenoglicol foi também o líquido escolhido para os testes de capilaridade.

Verifica-se ainda que os valores calculados de histerese do ângulo de contato (H) dos implantes DAA e DAA + Nano são maiores que os valores obtidos com os respectivos discos. Deve-se destacar que os implantes de titânio estudados são fornecidos em uma embalagem que permite o seu contato com o ar. Logo, mesmo implantes que receberam um mesmo tratamento superficial podem ter diferentes camadas de óxidos formadas sobre a superfície que podem alterar a sua energia livre (MARMUR, 2009).

O procedimento de imersão e emersão dos implantes foi realizado girando o manípulo responsável pelo movimento vertical manualmente. Acredita-se que um sistema automatizado de movimentação, que permitisse um deslocamento mais lento e controlado do implante poderia garantir menor dispersão dos resultados obtidos.

Utilizando os dados obtidos pelo método dinâmico de cálculo da molhabilidade construiu-se o gráfico de Zisman, conforme mostrado na Figura 4.31. Os valores de energia livre calculados para os dois tipos de implante são mostrados na Figura 4.32. Verifica-se que os valores de energia livre obtidos para os implantes pelos diferentes métodos estão próximos do valor médio de 45 mJ.m^{-2} e estão de acordo com os valores obtidos pelo método dinâmico da gota séssil nos discos (aproximadamente 42 mJ.m^{-2}). RUPP et al. (2005) utilizando o método

dinâmico de Wilhelmy e diferentes métodos de cálculo da energia de superfície, obtiveram os valores de energia superficial para amostras com diferentes tipos de modificações superficiais, conforme é mostrado na Tabela 4.10.

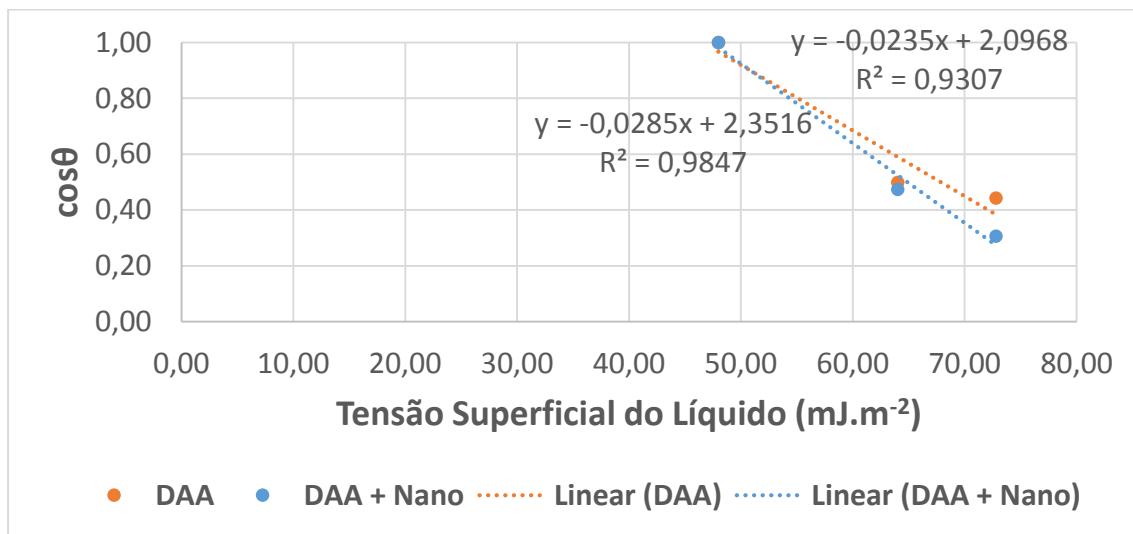


Figura 4.31: Gráfico de Zisman para o método dinâmico de cálculo da molhabilidade nos implantes.

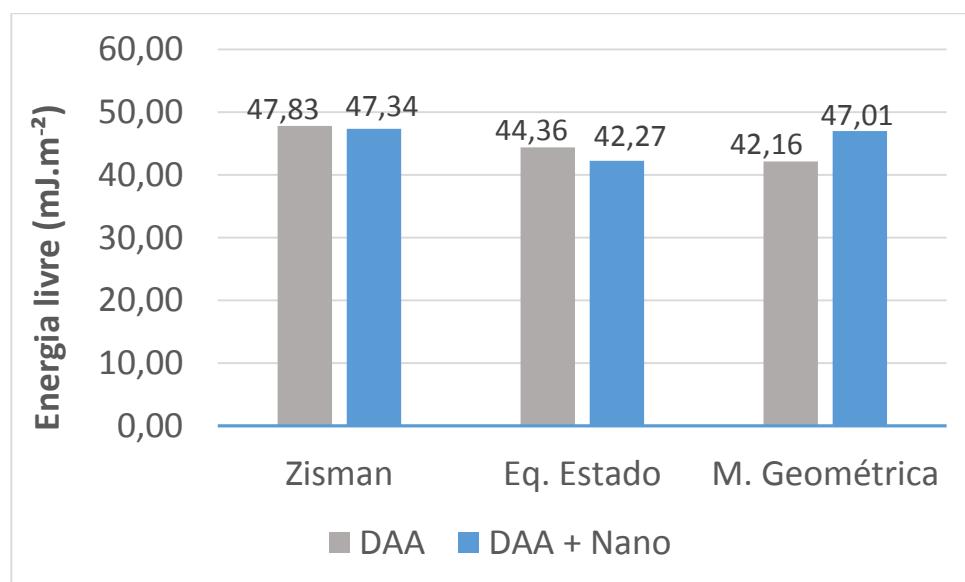


Figura 4.32: Energia superficial dos implantes obtida por diferentes métodos de cálculo.

Tabela 4.10: Cálculo da energia superficial em amostras ($20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) de titânio puro (grau 2) submetidas a diferentes modificações superficiais (RUPP et al., 2005).

Método de Cálculo da Energia Superficial	Polimento	Ataque ácido	Jateamento	Ataque ácido + Jateamento
Equação de Estado (Neumann) [mJ.m^{-2}]	28,41	10,33	19,09	4,28
Zisman (energia crítica) [mJ.m^{-2}]	31,19	26,03	40,76	17,7
Média Geométrica [mJ.m^{-2}]	33,99	25,02	38,85	15,04

Verifica-se pela tabela que existem grandes variações dos valores de energia de um método de cálculo para o outro, como também foi observado neste trabalho. Os valores da energia superficial dos implantes DAA e DAA + Nano (aproximadamente 45 mJ.m^{-2}) com duplo ataque ácido são maiores dos que foram obtidos por Rupp com amostras retangulares (aproximadamente 25 mJ.m^{-2}). Acredita-se que tal fato pode estar relacionado aos valores de rugosidade superficial: DAA e DAA + Nano - $S_a \approx 1 \mu\text{m}$; amostra do trabalho de Rupp - $S_a = 0,83 \mu\text{m}$. Segundo WENZEL (1949), a rugosidade pode ampliar a característica de molhabilidade da superfície: se a superfície for hidrofílica ($\theta < 90^\circ$) ela tenderá a ficar mais hidrofílica e se for hidrofóbica, o fenômeno de molhamento se tornará ainda pior ($\theta > 90^\circ$).

A metodologia proposta mostrou-se eficaz e permitiu quantificar a energia livre da superfície com o próprio implante, de forma que o resultado obtido de energia livre corresponde a uma média de todo o perímetro imerso do corpo do implante (similar ao método de Wilhelmy), o que garante uma análise da qualidade e da homogeneidade do tratamento realizado (RUPP et al., 2014). O equipamento construído para esta finalidade possui um custo extremamente baixo e acessível.

Em relação aos três métodos de cálculo da energia superficial utilizados neste trabalho, verificou-se que o método da Média Geométrica é o método de cálculo mais completo em relação aos outros métodos testados por permitir obter os valores da componente polar e dispersiva da tensão superficial do sólido. O método de Zisman é um método simplificado que fornece uma aproximação do valor da energia por meio da tensão superficial crítica, entretanto, o método é muito dependente da acurácia dos valores de tensão superficial dos líquidos utilizados nos ensaios. A equação de estado também é menos robusta que os demais métodos por extrapolar o valor da tensão superficial com apenas um líquido sensor.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

As principais conclusões, obtidas com os temas estudados, são descritas a seguir:

- a) As metodologias empregadas neste trabalho mostraram-se adequadas para caracterizar a topografia e a energia da superfície de implantes dentários.
- b) Na avaliação da topografia de superfície de implantes dentários por interferometria a laser, verificou-se que deve ser testado previamente qual é o melhor posicionamento do implante em relação ao eixo de medição do equipamento, de forma a reduzir os erros de medição provenientes do espalhamento do feixe de luz do sensor do interferômetro.
- c) A interferometria laser dos flancos de rosca com ângulo interno de inclinação maiores que 70° foram realizados posicionando o implante inclinado em relação à base. O posicionamento com inclinação permitiu evitar que a rugosidade da superfície fosse sobreestimada.
- d) A topografia dos flancos da rosca dos implantes mostrou-se diferente da topografia dos discos DAA e DAA + Nano. Uma vez que os flancos da rosca cobrem cerca de 83% da área total da superfície que estará em contato com o meio vivo, considerou-se inadequado utilizar a topografia dos discos para representar a topografia dos implantes.
- e) Os maiores valores de rugosidade média obtidos para os implantes DAA e DAA + Nano foram $1,06 \pm 0,08 \mu\text{m}$ e $0,96 \pm 0,08 \mu\text{m}$, respectivamente, ambos no flanco da rosca.
- f) Não identificou-se variação fisicamente relevante da topografia dos implantes estudados após a inserção no osso.
- g) A nova metodologia proposta para se obter dados qualitativos da molhabilidade da superfície fazendo a correlação com o fenômeno da capilaridade na rosca do implante se mostrou adequada e os dados obtidos por este método foram compatíveis com os dados obtidos pelos métodos estático e dinâmico da gota séssil.
- h) A metodologia proposta de mergulhar o próprio implante em diferentes líquidos, com tensão superficial conhecida, conseguiu caracterizar a energia livre da superfície DAA e DAA + Nano e os valores obtidos foram similares aos obtidos pelo método da gota séssil.

Esta nova metodologia possui a vantagem de ter conseguido obter pela média de todo o perímetro imerso do corpo do implante a qualidade e a homogeneidade do tratamento da superfície.

- i) Utilizando o método da gota séssil (estático e dinâmico) e as duas novas metodologias para se calcular a energia superficial dos implantes, não observou-se diferença significativa entre os valores de energia livre obtidos entre os tratamentos DAA e DAA + Nano, tanto nos discos como nos implantes.
- j) Observou-se maiores valores de histerese do ângulo de contato nos implantes do que nos discos. Associou-se a histerese do ângulo de contato à heterogeneidade do tratamento superficial e ao processo de oxidação, visto que os implantes foram fornecidos em embalagens que permitem o contato com o ar.
- k) Verificou-se que dos três métodos de cálculo utilizados para se obter o valor da tensão superficial dos discos e implantes, o método da média geométrica é o mais completo e confiável, em relação aos métodos testados, por obter os valores das componentes polar e dispersiva da tensão superficial do sólido através de um sistema de equações que relaciona os três líquidos utilizados nos ensaios.

CAPÍTULO VI

TRABALHOS FUTUROS

- Fazer a análise da topografia dos implantes dentários sem a utilização de filtros. Embora muitos estudos proponham a aplicação do filtro Gaussiano 50 x 50 µm na análise da topografia de implantes dentários, coloca-se a hipótese de que informações importantes podem ser perdidas com o procedimento de filtragem.
- Realizar um estudo para avaliar o efeito de diferentes métodos de modificação superficial em discos de titânio (originalmente com acabamento apenas usinado) por meio do espaço morfológico. O espaço morfológico poderá descrever as alterações da topografia servindo como referência em estudos futuros dos métodos de modificação superficial utilizados na fabricação dos implantes dentários.
- Construir um dispositivo para ser colocado sobre a mesa de medição do interferômetro laser que permita o posicionamento do implante com ângulo de inclinação variável em relação a base para se facilitar e garantir sempre o mesmo posicionamento da amostra, uma vez que se verificou neste trabalho que o ângulo de incidência do feixe de luz sobre o implante dentário na interferometria pode afetar os resultados da medição.
- Testar as novas metodologias propostas para análise da energia superficial em implantes com diferentes macrogeometrias para comprovar a aplicabilidade e a utilidade destes métodos. Sugere-se aplicar estes métodos ao implante SLA Standard Plus do Instituto Straumann, uma vez que existem inúmeros estudos disponíveis na literatura sobre as propriedades da superfície deste modelo.
- Fazer a motorização do eixo vertical do equipamento construído para fazer a medição do ângulo de avanço e de recuo dos implantes dentários. A movimentação dos implantes de forma controlada, com velocidade baixa e contínua poderá possibilitar a redução da dispersão dos valores obtidos por este método.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRON, A.; HOPFENSPERGER, M.; THOMPSON, J.; COOPER, L. F. Evaluation of a predictive model for implant surface topography effects on early osseointegration in the rat tibia model. **J Prosthet Dent**, v. 85, n. 1, p. 40-46, 2001.
- ALBREKTSSON, T.; BRÅNEMARK, P. I.; HANSSON, H. A.; LINDSTRÖM, J. Osseointegrated Titanium Implants: Requirements for Ensuring a Long-Lasting, Direct Bone-to-Implant Anchorage in Man. **Acta Orthopaedica**, v. 52, n. 2, p. 155-170, 1981.
- ANDRIEU, C.; SYKES, C.; BROCHARD, F. Average Spreading Parameter on Heterogeneous Surfaces. **Langmuir**, v. 10, n. 7, p. 2077-2080, 1994/07/01 1994. ISSN 0743-7463.
- ASME. **Surface Texture, Surface Roughness Waviness and Lay**. B46.1-1995: ASME: 124 p. 1995.
- BARÓ, A. M.; GARCÍA, N.; MIRANDA, R.; VÁZQUEZ, L.; APARICIO, C.; OLIVÉ, J.; LAUSMAA, J. Characterization of surface roughness in titanium dental implants measured with scanning tunnelling microscopy at atmospheric pressure. **Biomaterials**, v. 7, n. 6, p. 463-466, 1986/11/01 1986. ISSN 0142-9612.
- BAROZZI, G. S.; ANGELI, D. A Note on Capillary Rise in Tubes. **Energy Procedia**, v. 45, p. 548-557, 2014. ISSN 1876-6102.
- BEZERRA, F.; RIBEIRO, É. D. P.; SOUSA, S. B.; LENHARO, A. In uência da macrogeometria na estabilidade primária dos implantes. **Innovations Implant Journal**, v. 5, p. 29-34, 2010. ISSN 1984-5960.
- BOYAN, B. D.; SCHWARTZ, Z.; LOHMANN, C. H.; SYLVIA, V. L.; COCHRAN, D. L.; DEAN, D. D.; PUZAS, J. E. Pretreatment of bone with osteoclasts affects phenotypic expression of osteoblast-like cells. **Journal of Orthopaedic Research**, v. 21, n. 4, p. 638-647, 2003. ISSN 1554-527X.
- BRUZZONE, A. A. G.; COSTA, H. L.; LONARDO, P. M.; LUCCA, D. A. Advances in engineered surfaces for functional performance. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 57, n. 2, p. 750-769, 2008. ISSN 0007-8506.
- BUSER, D.; JANNER, S. F. M.; WITTNEBEN, J.-G.; BRÄGGER, U.; RAMSEIER, C. A.; SALVI, G. E. 10-Year Survival and Success Rates of 511 Titanium Implants with a Sandblasted

and Acid-Etched Surface: A Retrospective Study in 303 Partially Edentulous Patients. **Clinical Implant Dentistry and Related Research**, v. 14, n. 6, p. 839-851, 2012. ISSN 1708-8208.

BUSER, D.; NYDEGGER, T.; OXLAND, T.; COCHRAN, D. L.; SCHENK, R. K.; HIRT, H. P.; SNÉTIVY, D.; NOLTE, L. P. Interface shear strength of titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface: a biomechanical study in the maxilla of miniature pigs. **J Biomed Mater Res**, v. 45, n. 2, p. 75-83, 1999.

BUSER, D.; SCHENK, R. K.; S., S.; FIORELLINI, J. P.; FOX, C. H.; STICH, H. Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs. **J Biomed Mater Res**, v. 25, n. 7, p. 889-902, 1991.

CHAUDHURY, M. K. Interfacial interaction between low-energy surfaces. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 16, n. 3, p. 97-159, 1996. ISSN 0927-796X.

CHEHROUDI, B.; GOULD, T. R. L.; BRUNETTE, D. M. Titanium-coated micromachined grooves of different dimensions affect epithelial and connective-tissue cells differently in vivo. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 24, n. 9, p. 1203-1219, 1990. ISSN 1097-4636.

CHRCANOVIC, B. R.; MARTINS, M. D. Study of the influence of acid etching treatments on the superficial characteristics of Ti. **Materials Research**, v. 17, p. 373-380, 2014. ISSN 1516-1439.

DE MELLO, J. D. B.; DURAND-CHARRE, M.; MATHIA, T. Abrasion mechanisms of white cast iron I: Influence of the metallurgical structure of molybdenum white cast irons. **Materials Science and Engineering**, v. 73, p. 203-213, 1985/08/01 1985. ISSN 0025-5416.

DECKER, E. L.; GAROFF, S. Using Vibrational Noise To Probe Energy Barriers Producing Contact Angle Hysteresis. **Langmuir**, v. 12, n. 8, p. 2100-2110, 1996/01/01 1996. ISSN 0743-7463.

DONG, S. P.; MAINSAH, E.; SULLIVAN, P. J.; STOUT, K. J. Instruments and measurement techniques of 3-dimensional surface topography. In: STOUT, K. J. (Ed.). **Three Dimensional Surface Topography: Measurement, Interpretation and Applications**. London: Penton Press, v.4, 1994. p.3-63.

DONG, W. P.; SULLIVAN, P. J.; STOUT, K. J. Comprehensive study of parameters for characterizing three-dimensional surface topography II: Statistical properties of parameter variation. **Wear**, v. 167, n. 1, 1993. ISSN 0043-1648.

ELIAS, C. N.; MEIRELLES, L. Improving osseointegration of dental implants. **Expert Review of Medical Devices**, v. 7, n. 2, p. 241-256, 2010/03/01 2010. ISSN 1743-4440.

FORCH, R.; SCHONHERR, H.; JENKINS, A. T. A. **Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology**. 1. 2009. p.

FOWKES, F. M. DETERMINATION OF INTERFACIAL TENSIONS, CONTACT ANGLES, AND DISPERSION FORCES IN SURFACES BY ASSUMING ADDITIVITY OF

INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN SURFACES. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 382-382, 1962/02/01 1962. ISSN 0022-3654.

FOWKES, F. M. Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2538-2541, 1963/12/01 1963. ISSN 0022-3654.

_____. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 1, p. 7-27, 1987/01/01 1987. ISSN 0169-4243.

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. ISSN 0924-0136.

GINDL, M.; SINN, G.; GINDL, W.; REITERER, A.; TSCHEGG, S. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 181, n. 1-3, p. 279-287, 2001. ISSN 0927-7757.

GIRIFALCO, L. A.; GOOD, R. J. A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 61, n. 7, p. 904-909, 1957/07/01 1957. ISSN 0022-3654.

GITTENS, R. A.; SCHEIDELER, L.; RUPP, F.; HYZY, S. L.; GEIS-GERSTORFER, J.; SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B. D. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 7, p. 2907-2918, 2014. ISSN 1742-7061.

GONÇALVES JR., J. L.; COSTA, H. L.; PESSOA, R. S.; DE MELLO, J. D. B. 3D Topographic Characterization of Dental Implants., Proceedings of The Third International Conference on Metrology, 2012. Anecy.

GOOD, R. J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 6, n. 12, p. 1269-1302, 1992/01/01 1992. ISSN 0169-4243.

HEALY, K. E.; DUCHEYNE, P. Hydration and preferential molecular adsorption on titanium in vitro. **Biomaterials**, v. 13, n. 8, p. 553-561, 1992. ISSN 0142-9612.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of colloid and surface chemistry**. 3rd ed., rev. and expanded. Marcel Dekker, 1997. 650 p. ISBN 0824793978.

ISO, I. S. **Metrological characterization of phase correct filters and transmission bands for use in contact (stylus) instruments**. ISO 11562 1993.

KAELBLE, D. H.; CIRLIN, E. H. Dispersion and polar contributions to surface tension of poly(methylene oxide) and Na-treated polytetrafluoroethylene. **Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics**, v. 9, n. 2, p. 363-368, 1971. ISSN 1542-9377.

KIESWETTER, K.; SCHWARTZ, Z.; DEAN, D. D.; BOYAN, B. D. The Role of Implant Surface Characteristics in the Healing of Bone. **Critical Reviews in Oral Biology & Medicine**, v. 7, n. 4, p. 329-345, January 1, 1996 1996.

LAFUMA, A.; QUERE, D. Superhydrophobic states. **Nat Mater**, v. 2, n. 7, p. 457-460, 2003. ISSN 1476-1122.

LE GUÉHENNEC, L.; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, v. 23, n. 7, p. 844-854, 2007. ISSN 0109-5641.

LELIS, B. C.; STRAIOTO, F. G.; DE MELLO, J. D. B.; SOARES, C. J.; NETO, A. J. F. Análise comparativa da topografia de superfície do esmalte humano e bovino. 2006.

LEVINE, R. A.; CLEM, D.; BEAGLE, J.; GANELES, J.; JOHNSON, P.; SOLNIT, G. Multicenter retrospective analysis of the solid-screw ITI implant for posterior single-tooth replacements. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 17, n. 4, p. 550-556, 2002.

MAINSAH, E.; DONG, W. P.; STOUT, K. J. Three-dimensional imaging of engineering surfaces. Photonics East'95, 1996. International Society for Optics and Photonics. p.141-154.

MARMUR, A. A Guide to the Equilibrium Contact Angles Maze. In: (Ed.). **Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume 6**: CRC Press, 2009. p.3-18. ISBN 978-90-04-16932-6.

MUMMERY, L. **Surface Texture Analysis: The Handbook**. Hommelwerke GmbH, 1992. p.

NAVES, M.; MENEZES, H.; MAGALHÃES, D.; FERREIRA, J.; RIBEIRO, S.; DE MELLO, J.; COSTA, H. Effect of Macrogeometry on the Surface Topography of Dental Implants. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, 2015.

NEUMANN, A. W.; GOOD, R. J.; HOPE, C. J.; SEJPAL, M. An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 49, n. 2, p. 291-304, 1974. ISSN 0021-9797.

NOVAES, A. B. J.; SOUZA, S. L.; DE OLIVEIRA, P. T.; SOUZA, A. M. Histomorphometric analysis of the bone-implant contact obtained with 4 different implant surface treatments placed side by side in the dog mandible. **Int J Oral Maxillofac Implants**, v. 17, n. 3, p. 377-383, 2002.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, p. 1741-1747, 1969. ISSN 1097-4628.

QUÉRÉ, D. Wetting and Roughness. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, n. 1, p. 71-99, 2008/08/01 2008. ISSN 1531-7331.

ROSA, M. B.; ALBREKTSSON, T.; FRANCISCHONE, C. E.; FILHO, H. O.; WENNERBERG, A. Micrometric characterization of the implant surfaces from the five largest

companies in Brazil, the second largest worldwide implant market. **Int J Oral Maxillofac Implants**, v. 28, n. 2, p. 358-365, 2013.

ROSA, M. B.; ALBREKTSSON, T.; FRANCISCHONE, C. E.; SCHWARTZ FILHO, H. O.; WENNERBERG, A. The influence of surface treatment on the implant roughness pattern. **Journal of Applied Oral Science**, v. 20, n. 5, p. 550-555, Sep-Oct 2012. ISSN 1678-7757.

RUPP, F.; AXMANN, D.; ZIEGLER, C.; GEIS-GERSTORFER, J. Adsorption/desorption phenomena on pure and Teflon® AF-coated titania surfaces studied by dynamic contact angle analysis. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 62, n. 4, p. 567-578, 2002. ISSN 1097-4636.

RUPP, F.; GITTENS, R. A.; SCHEIDEKER, L.; MARMUR, A.; BOYAN, B. D.; SCHWARTZ, Z.; GEIS-GERSTORFER, J. A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 7, p. 2894-2906, 2014. ISSN 1742-7061.

RUPP, F.; SCHEIDEKER, L.; OLSHANSKA, N.; DE WILD, M.; WIELAND, M.; GEIS-GERSTORFER, J. Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. **Wiley InterScience**, p. 323-324, 3 November 2005 2005.

RUPP, F.; SCHEIDEKER, L.; REHBEIN, D.; AXMANN, D.; GEIS-GERSTORFER, J. Roughness induced dynamic changes of wettability of acid etched titanium implant modifications. **Biomaterials**, v. 25, n. 7-8, p. 1429-1438, 2004. ISSN 0142-9612.

STEINEMANN, S. G. Titanium — the material of choice? **Periodontology 2000**, v. 17, n. 1, p. 7-21, 1998. ISSN 1600-0757.

STOUT, K. J.; BLUNT, L.; DONG, W. P.; MAINSAH, E.; LUO, N.; MATHIA, T. **Development of Methods for the Characterisation of Roughness in Three Dimensions**. 1st. Luxembourg: Penton Press, 2000. 384 p. ISBN 9781857180237.

STOUT, K. J.; SULLIVAN, P. J.; DONG, W. P.; MAINSAH, E.; LUO, N.; MATHIA, T.; ZAHOUANI, H. **The Development of methods for the characterization of roughness in three dimensions**. University of Birmingham and L'Ecole Centrale de Lyon. 1993

SUL, Y.-T. Surface Properties and Characterization Methods of Titanium Dental Implants: Structure, Chemistry, and Oxide thickness. In: BALLO, A. (Ed.). **Implant Dentistry Research Guide**: Nova Science Publishers, Inc., 2012. cap. 3, p.55-59. ISBN 978-1-61942-477-0.

TABORELLI, M.; JOBIN, M.; FRANÇOIS, P.; VAUDAUX, P.; TONETTI, M.; SZMUKLER-MONCLER, S.; SIMPSON, J. P.; DESCOUTS, P. Influence of surface treatments developed for oral implants on the physical and biological properties of titanium. (I) Surface characterization. **Clinical Oral Implants Research**, v. 8, n. 3, p. 208-216, 1997. ISSN 1600-0501.

THOMAS, T. R. **Rough Surfaces**. 2 Sub. World Scientific Publishing Company, 1999. p.

- VAN OSS, C. J. Polar or Lewis Acid-Base Interactions. In: (Ed.). **Interfacial Forces in Aqueous Media, Second Edition**: CRC Press, 2006. p.25-50. ISBN 978-1-57444-482-7.
- VAN OSS, C. J.; CHAUDHURY, M. K.; GOOD, R. J. Monopolar surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 28, p. 35-64, 1987. ISSN 0001-8686.
- VOGLER, E. A. Protein adsorption in three dimensions. **Biomaterials**, v. 33, n. 5, p. 1201-1237, 2012. ISSN 0142-9612.
- WANG, J. H.; CLAESSEN, P. M.; PARKER, J. L.; YASUDA, H. Dynamic Contact Angles and Contact Angle Hysteresis of Plasma Polymers. **Langmuir**, v. 10, n. 10, p. 3887-3897, 1994/10/01 1994. ISSN 0743-7463.
- WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T. Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 15, p. 331-344, 2000.
- WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T. Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. **Clinical Oral Implants Research**, v. 20, p. 172-184, 2009. ISSN 1600-0501.
- WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T.; ULRICH, H.; KROL, J. J. An optical three-dimensional technique for topographical descriptions of surgical implants. **Journal of Biomedical Engineering**, v. 14, n. 5, p. 412-418, 1992. ISSN 0141-5425.
- WENNERBERG, A.; SVANBORG, L. M.; BERNER, S.; ANDERSSON, M. Spontaneously formed nanostructures on titanium surfaces. **Clinical Oral Implants Research**, v. 24, n. 2, p. 203-209, 2013. ISSN 1600-0501.
- WENZEL, R. N. Surface roughness and contact angle. **Journal of Physical and Colloid Chemistry**, v. 53, n. 9, p. 1466-1467, 1949. ISSN 0092-7023.
- WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 34, n. 1, p. 19-30, 1971. ISSN 1935-3065.
- WU, W.; NANCOLLAS, G. H. Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data: a comparison with other methods. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 79, n. 2-3, p. 229-279, 1999. ISSN 0001-8686.
- YAHYAPOUR, N.; ERIKSSON, C.; MALMBERG, P.; NYGREN, H. Thrombin, kallikrein and complement C5b-9 adsorption on hydrophilic and hydrophobic titanium and glass after short time exposure to whole blood. **Biomaterials**, v. 25, n. 16, p. 3171-3176, 2004. ISSN 0142-9612.
- YOUNG, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 95, p. 65-87, January 1, 1805 1805.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G. e HOLST, B. (Ed.). **Surface Science Techniques**: Springer Berlin Heidelberg, v.51, 2013. cap. 1, p.3-34. (Springer Series in Surface Sciences). ISBN 978-3-642-34242-4.

ZHAO, G.; RAINES, A. L.; WIELAND, M.; SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B. D. Requirement for Both Micron and Submicron Scale Structure for Synergistic Responses of Osteoblasts to Substrate Surface Energy and Topography. **Biomaterials**, v. 28, n. 18, p. 2821-2829, 2007. ISSN 0142-9612 1878-5905.

ZISMAN, W. A. INFLUENCE OF CONSTITUTION ON ADHESION. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 18-38, 1963/10/01 1963. ISSN 0019-7866.

ZUPNIK, J.; KIM, S. W.; RAVENS, D.; KARIMBUX, N.; GUZE, K. Factors associated with dental implant survival: a 4-year retrospective analysis. **J. Periodontol.**, v. 82, n. 10, p. 1390-1395, 2011.

ANEXO I – ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Análise de Variância - Sa Flanco e Disco DAA (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	2,168	1	2,168	10370,72	0,0000
Entre Regiões	0,016	1	0,016	77,20	0,0000
Resíduo	0,003	16	0,000		

Análise de Variância - Sq Região Lisa DAA + nano e Disco DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	5,574	1	5,574	651,58	0,0000
Entre Regiões	0,012	1	0,012	1,35	0,3103
Resíduo	0,034	4	0,009		

Análise de Variância - Sa Topo e Fundo DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	7,771	1	7,771	5406,84	0,0000
Entre Regiões	0,012	1	0,012	8,70	0,0094
Resíduo	0,023	16	0,001		

Análise de Variância - Sa Topo entre DAA e DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	7,188	1	7,188	2589,36	0,0000
Entre Regiões	0,048	1	0,048	17,17	0,0008
Resíduo	0,044	16	0,003		

Análise de Variância - Sq Topo entre DAA e DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	11,519	1	11,519	2532,89	0,0000
Entre Regiões	0,058	1	0,058	12,78	0,0025
Resíduo	0,073	16	0,005		

Análise de Variância - Str Topo entre DAA e DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	7,036	1	7,036	432,10	0,0000
Entre Regiões	0,106	1	0,106	6,51	0,0213
Resíduo	0,261	16	0,016		

Análise de Variância - $S\sigma$ Fundo entre DAA e DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	6,452	1	6,452	4219,10	0,0000
Entre Regiões	0,018	1	0,018	12,06	0,0031
Resíduo	0,024	16	0,002		

Análise de Variância - Sq Fundo entre DAA e DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	10,311	1	10,311	4583,30	0,0000
Entre Regiões	0,020	1	0,020	9,06	0,0083
Resíduo	0,036	16	0,002		

Análise de Variância - Str Fundo entre DAA e DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	5,545	1	5,545	500,12	0,0000
Entre Regiões	0,046	1	0,046	4,12	0,0593
Resíduo	0,177	16	0,011		

Análise de Variância - $S\sigma$ Flanco entre DAA e DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	6,088	1	6,088	972,52	0,0000
Entre Regiões	0,016	1	0,016	2,49	0,1895
Resíduo	0,025	4	0,006		

Análise de Variância - Sq Flanco entre DAA e DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	9,805	1	9,805	1254,35	0,0000
Entre Regiões	0,031	1	0,031	3,94	0,1180
Resíduo	0,031	4	0,008		

Análise de Variância - Sdq Flanco entre DAA e DAA + nano (I.C. 95%)					
FV	SQ	GL	QM	Razão QM	p
Total em torno da média	5,518	1	5,518	796,32	0,0000
Entre Regiões	0,025	1	0,025	3,66	0,1284
Resíduo	0,028	4	0,007		