



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS (P2CEM)

AVALIAÇÃO DO DUPLO ATAQUE ÁCIDO EM LIGAS DE TITÂNIO PARA USO
EM IMPLANTES DENTÁRIOS

MYLLENA VIEIRA SILVA

SÃO CRISTOVÃO, SE - BRASIL
AGOSTO DE 2025

AVALIAÇÃO DO DUPLO ATAQUE ÁCIDO EM LIGAS DE TITÂNIO PARA USO EM IMPLANTES DENTÁRIOS

MYLLENA VIEIRA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Sandro Griza

**SÃO CRISTOVÃO, SE - BRASIL
AGOSTO DE 2025**

AVALIAÇÃO DO DUPLO ATAQUE ÁCIDO EM LIGAS DE TITÂNIO PARA USO EM IMPLANTES DENTÁRIOS

Myllena Vieira Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
 SANDRO GRIZA
Data: 25/08/2025 09:48:50-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Sandro Griza,

Documento assinado digitalmente
 RAFAELLA MARTINS RIBEIRO
Data: 25/08/2025 10:29:30-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Profa. Dra. Rafaella Martins Ribeiro

Documento assinado digitalmente
 SANDRA ANDREIA STUART DE ARAUJO SOUZA
Data: 25/08/2025 14:35:04-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Profa. Dra. Sandra Andreia Stuart de Araujo Souza

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Agosto/2025

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SIBIUFS
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S586a	<p>Silva, Myllena Vieira</p> <p>Avaliação do duplo ataque ácido em ligas de titânio para uso em implantes dentários / Myllena Vieira Silva ; orientador Sandro Griza. – São Cristóvão, SE, 2025. 76 f. ; il.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, 2025.</p> <p>1. Ciência dos Materiais. 2. Ligas de titânio. 3. Resistência de materiais. 4. Materiais biomédicos. 5. Osseointegração. I. Griza, Sandro, orient. II. Título.</p> <p>CDU 620.3:546.82</p>
-------	--

Resumo

O duplo ataque ácido é um método consolidado de modificação da superfície para implantes, ainda que haja poucos estudos sobre sua aplicação em novas ligas desenvolvidas mais recentemente. A topografia e composição da superfície influenciam no sucesso a longo prazo de implantes dentários favorecendo a fixação e a osseointegração. Ligas de titânio β surgem como uma alternativa de baixo módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão e melhores propriedades mecânicas, além de poderem ser compostas por elementos biocompatíveis, se comparadas as ligas mais utilizadas atualmente, Ti (cp-grau 2) e Ti-6Al-4V. Na presente pesquisa, foi estudada a influência do processo de duplo ataque ácido em ligas de Ti-xNb-ySn ($x= 35$ e 42 e $y= 0$ e 2) somente deformadas a frio, e deformadas a frio e envelhecidas. As amostras foram submetidas a ataque ácido superficial em duas etapas de diferentes ácidos (HCl, HNO₃ e H₂SO₄). Os parâmetros de rugosidade da superfície foram quantificados através de rugosímetro, enquanto a topografia foi estudada por microscopia eletrônica de varredura, e a molhabilidade determinada pelo método da gota séssil. Os resultados revelaram que o tratamento ácido em duas etapas alterou a topografia, aumentando a área superficial e conseqüentemente o potencial de osseointegração. O ataque A (HCl e HNO₃) foi mais eficiente para ligas de menor teor de nióbio, enquanto o ataque B (HCl e H₂SO₄) se destacou nas ligas de 42Nb como o mais equilibrado em termos de rugosidade, energia de superfície e topografia. O ataque D (HCl, HNO₃ e H₂SO₄) mostrou-se menos eficiente.

Palavras-chaves: titânio, nióbio, duplo ataque ácido, osseointegração, implante dentário.

Abstract

Double acid etching is a well-established method of surface modification for implants, although there are few studies on its application in newly developed alloys. The topography and surface composition influence the long-term success of dental implants, favoring fixation and osseointegration. Titanium alloys β emerge as an alternative with low modulus of elasticity, high resistance to corrosion and better mechanical properties, in addition to being composed of biocompatible elements, if compared to the most commonly used alloys today, Ti (cp-grade 2) and Ti-6Al-4V. Promising new alloys based on niobium and tin have been researched. In the present research, the influence of the double acid etching process on Ti-xNb-ySn alloys ($x= 35$ and 42 and $y= 0$ and 2) only cold-deformed, cold-deformed and aged was studied. The samples were subjected to surface acid attack in two steps of different acids (HCl, HNO₃ and H₂SO₄). The surface roughness parameters were quantified by roughness meter, while topography was studied by scanning electron microscopy, and wettability was determined by the sessile drop method. The results revealed that the two-step acid treatment altered the topography, increasing the surface area and consequently the potential for osseointegration. Attack A (HCl and HNO₃) was more efficient for alloys with lower niobium content, while attack B (HCl and H₂SO₄) stood out as the most balanced in terms of roughness, surface energy and topography. Attack D (HCl, HNO₃ and H₂SO₄) proved to be less efficient.

Keywords: titanium, niobium, double acid etching, osseointegration, dental implant.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de implante dentário com seus componentes: coroa, pilar e parafuso. Disponível em: < enlevaodontologia.com.br/implantes-e-proteses-dentarias-cuiaba/ >. Acesso em: 17 de julho de 2025.	3
Figura 2: (a) Célula unitária da estrutura hexagonal compacta, presente no titânio fase alfa. (b) célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado, presente no titânio fase beta. (LÜTJERING, 2007).	9
Figura 3: Efeito dos elementos de liga nos diagramas de fase para as ligas de titânio. Diagramas de equilíbrio que correlacionam a temperatura no eixo y e concentração em x, as linhas indicando os limites de transformação de fases. (LÜTJERING, 2007).	9
Figura 4: Fotos realizadas para a medição do ângulo de contato nas superfícies somente lixadas. Etilenoglicol em amostra de (a) Ti-35Nb-2Sn-D, (b) Ti-42Nb-2Sn-DE. (c) Água em amostra de Ti-42Nb-2Sn-DE. (d) Etilenoglicol em amostra de Ti-42Nb-D.	21
Figura 5: Exemplificação do procedimento de medida do ângulo utilizando o plugin Drop Analysis no ImageJ para a amostra de Ti-42Nb-2Sn-DE que foi somente lixada.	22
Figura 6: Microestruturas das ligas (a) Ti-35Nb-2Sn-D, (b) Ti-35Nb-2Sn-DE, (c) Ti-42Nb-D, (d) Ti-42Nb-DE, (e) Ti-42Nb-2Sn-D e (f) Ti42Nb2Sn-DE. A letra 'D' refere-se a liga laminada a frio até 80% de redução verdadeira e a sigla 'DE' refere-se a liga laminação a frio até 80% e envelhecida a 400 °C por 48 horas.	25
Figura 7: Rugosidade média das ligas Ti-35Nb-2Sn, Ti-42Nb e Ti-42Nb-2Sn respectivamente, para os 4 tratamentos de duplo ataque ácido e o grupo controle. A média é apresentada no interior das barras e o desvio padrão é apresentado nas barras de erros. Ataque A - ácido clorídrico e sulfúrico: HCl + H ₂ SO ₄ . Ataque B - ácido clorídrico e nítrico: HCl + HNO ₃ . Ataque C - ácido sulfúrico e ácido nítrico: H ₂ SO ₄ + HNO ₃ . Ataque D - ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico: HCl + HNO ₃ + H ₂ SO ₄	26
Figura 8: Ângulos de contato medidos para a água destilada.	28
Figura 9: Ângulos de contato medidos para o etilenoglicol.	29
Figura 10: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras de controle.	30
Figura 11: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque A.	31
Figura 12: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque B.	32

Figura 13: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque C.....	33
Figura 14: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque D.....	34
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons secundários da superfície das amostras de controle para (a) Ti-35Nb-D, (b) Ti-42Nb-DE e (c) Ti-42Nb-2Sn-DE, as imagens são representativas das demais. As linhas indicam a direção de lixamento.....	36
Figura 16: Amostras de Ti-35Nb-2Sn submetidas ao ataque A (HCl e HNO ₃) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.....	36
Figura 17: Amostras de Ti-42Nb submetidas ao ataque A (HCl e HNO ₃) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.....	38
Figura 18: Amostras de Ti-42Nb-2Sn submetidas ao ataque A (HCl e HNO ₃) (a) deformada e (b) deformada e envelhecida.....	39
Figura 19: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies das amostras que foram submetidas ao ataque A. (a) Ti-35Nb-2Sn-D, (b) Ti-35Nb-2Sn-DE, (c) Ti-42Nb-D, (d) Ti-42Nb-DE, (e) Ti-42Nb-2Sn-D e (f) Ti-42Nb-2Sn-DE.....	39
Figura 20: Amostras de Ti-35Nb-2Sn submetidas ao ataque B (HCl e H ₂ SO ₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.....	40
Figura 21: Amostras de Ti-42Nb submetidas ao ataque B (HCl e H ₂ SO ₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.....	41
Figura 22: Amostras de Ti-42Nb-2Sn submetida ao ataque B (HCl e H ₂ SO ₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.....	42
Figura 23: Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras que foram submetidas ao ataque B. (a) Ti35Nb2Sn-D, (b) Ti35Nb2Sn-DE, (c) Ti42Nb-D, (d) Ti42Nb-DE, (e) Ti42Nb2Sn-D e (f) Ti42Nb2Sn-DE.....	43
Figura 24: Amostras de Ti-35Nb-2Sn submetidas ao ataque C (HNO ₃ e H ₂ SO ₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.....	44
Figura 25: Amostras de Ti-42Nb submetida ao ataque C (HNO ₃ e H ₂ SO ₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.....	45
Figura 26: Ti-42Nb-2Sn para o ataque C (HNO ₃ e H ₂ SO ₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.....	46
Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras que foram submetidas ao ataque C. (a) Ti-35Nb-2Sn-D, (b) Ti-35Nb-2Sn-DE, (c) Ti-42Nb-D, (d) Ti-42Nb-DE, (e) Ti-42Nb-2Sn-D e (f) Ti-42Nb-2Sn-DE.....	47

Figura 28: Amostras de Ti ₃₅ Nb ₂ Sn submetidas ao ataque D (HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄) nos aumentos 5500x e 15000x (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.	48
Figura 29: Amostras de Ti ₄₂ Nb submetidas ao ataque D (HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄) nos aumentos 5500x e 15000x (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.	49
Figura 30: Amostras de Ti ₄₂ Nb ₂ Sn submetidas ao ataque D (HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.	50
Figura 31: Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras que foram submetidas ao ataque D. (a) Ti ₃₅ Nb ₂ Sn-D, (b) Ti ₃₅ Nb ₂ Sn-DE, (c) Ti ₄₂ Nb-D, (d) Ti ₄₂ Nb-DE, (e) Ti ₄₂ Nb ₂ Sn-D e (f) Ti ₄₂ Nb ₂ SN-DE.	51

Sumário

1	Introdução.....	2
2	Objetivos.....	6
2.1	Objetivo Geral	6
2.2	Objetivos específicos.....	6
3	Fundamentação Teórica	7
3.1	Implante dentário.....	7
3.2	Titânio	7
3.3	Ligas de Titânio do tipo α	10
3.4	Ligas de Titânio do tipo $\alpha + \beta$	10
3.5	Ligas de Titânio do tipo β	10
3.6	Osseointegração	11
3.7	Ataque ácido	11
3.8	Molhabilidade	12
3.9	Gota séssil	13
3.10	Rugosidade	14
4	Revisão da literatura.....	14
4.1	Rugosidade	17
4.2	Molhabilidade e energia livre de superfície.....	17
5	Metodologia	19
5.2	Rugosidade	20
5.3	Molhabilidade	20
5.4	Cálculo de energia de superfície	22
5.5	Análise estatística	23
6	Resultados e discussões	24
6.1	Rugosidade	26
6.2	Molhabilidade	27
6.2	Energia Livre de Superfície	29
6.2.1	Sem ataque ácido.....	29
6.2.2	Ataque A.....	30
6.2.3	Ataque B.....	31
6.2.4	Ataque C.....	32
6.2.5	Ataque D.....	33

6.3	Análise microscópica de superfícies.....	34
6.3.1	Superfícies com ataque A (HCl e HNO ₃).....	36
6.3.2	Superfícies com ataque B (HCl e H ₂ SO ₄).....	40
6.3.3	Superfícies com ataque C (HNO ₃ e H ₂ SO ₄)	43
6.3.4	Superfícies com ataque D (HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄).....	47
7	Conclusões.....	58
8	Referências	60

1 Introdução

A utilização de implantes dentários é uma das soluções para a substituição de dentes perdidos, oferecendo uma alternativa acessível, duradoura e funcional. O sucesso desses implantes depende de diversos fatores, entre eles a biocompatibilidade do material utilizado, sua resistência à corrosão no ambiente corpóreo, e a capacidade de promover a osseointegração [1]. Entre os materiais disponíveis, o titânio e suas ligas se destacam entre variadas razões pelas suas excelentes propriedades e características quando se trata dessa aplicação. Ademais, a modificação da superfície dos implantes com a utilização de técnicas como o duplo ataque ácido se mostra uma rota promissora, desde que resulta na criação de uma topografia micro e nanoestruturada, favorecendo a adesão celular e estimulando a formação óssea ao redor do implante [2, 3].

A melhoria na osseointegração promovida pelo duplo ataque ácido possibilita uma fixação mais estável dos implantes, reduzindo a taxa de falhas e proporcionando uma recuperação mais rápida e eficiente aos pacientes. Além disso, a maior integração do implante com o tecido circundante resulta em melhor função e maior longevidade do procedimento, aumentando a qualidade de vida dos indivíduos que dependem desses dispositivos para recuperar sua funcionalidade [4].

Esses fatores devem esses resultados principalmente a parâmetros como a topografia, embora as propriedades mecânicas e físico-químicas das ligas também influenciam o fator de sucesso de uma implantodontia. Qualquer interação entre o material e os tecidos do corpo serão afetados por essas propriedades e suas possíveis mudanças afetarão outros parâmetros presentes [5, 6]. Porém, podemos também adiantar que nosso estudo, de caráter físico-químico inicial, não abrange a interação mecânica inicial.

O implante é rosqueado no tecido ósseo da mandíbula para suportar os demais elementos (Figura 1). Inicialmente, o próprio rosqueamento pode conferir a estabilidade mecânica inicial em curto prazo. Contudo, reações biológicas (como

reações inflamatórias) podem remodelar o tecido ósseo adjacente e inclusive formar tecidos finos, fibrosos, interfaciais, que podem desestabilizar o implante. Então a interrelação entre a superfície do implante e o tecido ósseo é importante, para que favoreça a formação de osteoblastos e mantenha a estabilidade em longo prazo.



Figura 1: Esquema de implante dentário com seus componentes: coroa, pilar e parafuso. Disponível em: <enleवादontologia.com.br/implantes-e-proteseѕ-dentarias-cuiaba/>. Acesso em: 17 de julho de 2025.

Nessa condição, a rugosidade superficial é um fator crítico, já que influencia as respostas de adesão celular, mas também a resposta do tecido circundante e a interação material-tecido ósseo. Superfícies rugosas aumentam a área de contato entre o tecido ósseo e o implante, promovendo uma fixação mecânica mais forte. Além disso, o crescimento ósseo pode ser mais rápido, favorecendo a estabilidade do

implante em curto prazo. Estudos [7, 10, 11] têm mostrado que superfícies rugosas podem estimular a expressão de marcadores osteogênicos em células osteoblásticas, acelerando o processo de integração óssea. Além disso, a rugosidade pode influenciar a distribuição e a direção das forças de compressão e tração aplicadas ao implante, contribuindo para a estabilidade e durabilidade do implante [8, 9].

O duplo ataque ácido é eficaz em criar uma topografia de superfície complexa com características tanto micro quanto nanoestruturadas. Estas micro e nanotexturas podem servir como sítios de ancoragem para osteoblastos e fibras de colágeno, facilitando a deposição de matriz óssea [10]. Além disso, a técnica de duplo ataque ácido pode alterar significativamente a molhabilidade das superfícies [11]. A alta molhabilidade é particularmente importante nos estágios iniciais de cicatrização após a implantação. Auxiliando no contato fluído e material, ela facilita a adsorção de proteínas além da adesão de células, que são essenciais para o início da formação óssea [12, 13].

Além do duplo ataque ácido, outro fator que influencia nas características do material são seus componentes constituintes, microestrutura e defeitos como bandas de deformação formadas na fabricação. Dentre as diferentes ligas de titânio, destaca-se as liga beta (β), amplamente estudadas para serem cada vez mais utilizadas na fabricação de implantes, apresentando uma combinação de propriedades mecânicas desejáveis. Dois estabilizadores beta (β) merecem destaque, o nióbio (Nb) e o estanho (Sn).

O nióbio e o estanho são frequentemente adicionados às ligas de titânio para melhorar suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade, exibindo uma combinação superior de resistência, tenacidade e ductilidade, o que pode ser obtido a depender das rotas de fabricação. Estas propriedades são particularmente vantajosas para implantes dentários que devem suportar cargas cíclicas e resistir à fadiga ao longo do tempo [14].

Além das melhorias nas propriedades mecânicas, estudos [5, 14] têm demonstrado que ligas de titânio contendo nióbio apresentam menor resposta

inflamatória e melhor adesão celular em comparação com ligas de titânio puras. A presença de nióbio na liga também pode contribuir para a formação de uma camada de óxido mais estável na superfície do implante, aumentando sua resistência à corrosão em ambientes biológicos, enquanto o estanho contribui para a estabilização da fase beta no titânio, ajudando a prevenir a formação de fases indesejadas, como a fase ômega (ω), que pode ser frágil e comprometer a integridade estrutural da liga [5, 14].

Neste estudo, as implicações do duplo ataque ácido nas propriedades das ligas Ti-Nb-Sn, com foco na melhoria da osseointegração, identificando parâmetros como topografia, rugosidade e molhabilidade. A análise foi fundamentada em experimentos conduzidos para avaliar a eficácia deste tratamento de superfície, fornecendo uma visão abrangente sobre os benefícios e desafios associados a essa técnica. Além disso, embora nosso estudo se limite a testes iniciais preparatórios para posteriores etapas de estudos *in vitro*, será abordada a relevância clínica dessas melhorias e como elas podem influenciar a prática odontológica atual e futura.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo do estudo é compreender e mensurar a influência do duplo ataque ácido em ligas de potencial uso para implantes dentários feitos a partir de ligas de Ti-Nb-Sn.

2.2 Objetivos específicos

- Comparar as soluções mais utilizadas no mercado de implantes, a fim de se observar a sua influência nos resultados e avaliar qual a solução e procedimento devem ser mais adequados para as ligas estudadas.

- Comparar as diferentes ligas de titânio utilizadas e seus tratamentos térmicos, para determinar quais ligas possuem maior potencial para uso em implantes, com base nas melhores respostas ao duplo ataque ácido.

- Correlacionar o efeito da porcentagem de nióbio e estanho em função dos melhores resultados do duplo ataque ácido.

3 Fundamentação Teórica

3.1 Implante dentário

Os implantes dentários são usados como substitutos artificiais para dentes a mais de cinquenta anos, e são responsáveis por devolver a funcionalidade e estética perdida. De modo geral, três características superficiais dos implantes devem ser destacadas no processo de formação óssea: a composição química, energia da superfície e a topografia superficial [15].

Dentre os implantes metálicos, destaca-se àqueles confeccionados a partir do titânio, devido a sua capacidade de osseointegrar nos tecidos presentes ao redor do implante. Este material sofreu mudanças consideráveis, desde que Branemark, Schroeder, Zarb, Albrektsson e outros o introduziram como implante dentário [2]. Ainda que novos materiais tenham sido descobertos e aplicados, implantes de titânio e suas ligas se mantêm em alta, seja pela sua já comprovada biocompatibilidade ou pela sua osseointegração [5, 16].

Ainda que o titânio por si só tenha uma boa resposta a utilização e integração com o corpo, a alteração da sua energia de superfície se tornou uma etapa válida e recorrente para a melhora da resposta biológica. Superfícies rugosas apresentam uma melhor adesão, colonização e proliferação das células responsáveis pelo crescimento ósseo [8, 17].

Os métodos de alteração da superfície podem variar desde procedimentos físicos, como recobrimento do implante por filmes de óxidos, a químicos, como o ataque ácido e a anodização. O fator chave é que em ambos se busca uma alteração na rugosidade, que promove um aumento na energia de superfície e conseqüentemente na atividade osteoblástica, gerando uma interface com o tecido ósseo [9, 18].

3.2 Titânio

O nome “titânio” foi dado em referência aos Titãs da mitologia grega, devido à sua força e resistência, quando foi descoberto em 1791 pelo químico britânico William Grego. No entanto, o material demonstrou propriedades além da força e resistência,

sendo destacável sua baixa densidade, da ordem de $4,5 \text{ g/cm}^3$, uma resistência a corrosão acima da média, além de módulo de elasticidade em torno de 103 GPa e resistência a tração entre 240 e 690 MPa [16, 19]. Essas características tornaram rapidamente o titânio um material bastante utilizado em aplicações nos setores de alimentos, petroquímicos, automobilísticos, aeronáutica e aeroespacial, e biomédicos [3, 14].

As ligas de titânio podem ter diferentes microestruturas, dependendo dos elementos químicos adicionados, do processamento e do tratamento térmico aplicado [55]. Essas transformações podem envolver a transformação alotrópica entre as fases alfa e beta conhecida como beta-transus, visto na Figura 2. Quando as ligas de titânio são aquecidas acima da temperatura e resfriadas, elas podem se transformar em várias fases em equilíbrio ou fora do equilíbrio como pode ser observado nos diagramas de equilíbrio da Figura 3, isso depende da taxa de resfriamento e da composição dos elementos de liga [7, 21].

A transição para estrutura hexagonal compacta (HC), fase alfa do titânio, a partir da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), fase beta, que ocorre a 882°C , envolve uma mudança significativa na simetria cristalina e no empacotamento atômico. A estrutura HC resulta em maior densidade atômica e menor número de sistemas de deslizamento, conferindo à fase alfa maior rigidez e menor ductilidade em temperatura ambiente. Em contrapartida, a estrutura CCC, apresenta mais planos e direções de deslizamento, favorecendo a deformação plástica e maior ductilidade, especialmente em altas temperaturas.

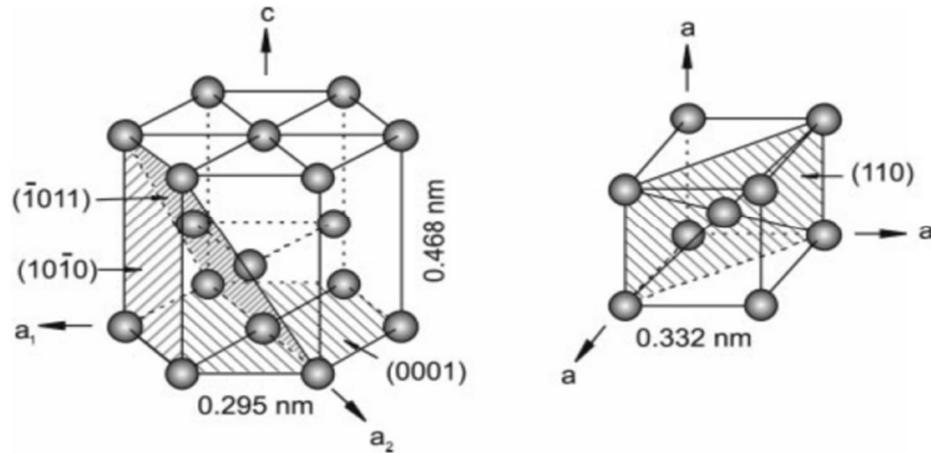


Figura 2: (a) Célula unitária da estrutura hexagonal compacta, presente no titânio fase alfa.
 (b) célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado, presente no titânio fase beta.
 (LÜTJERING, 2007).

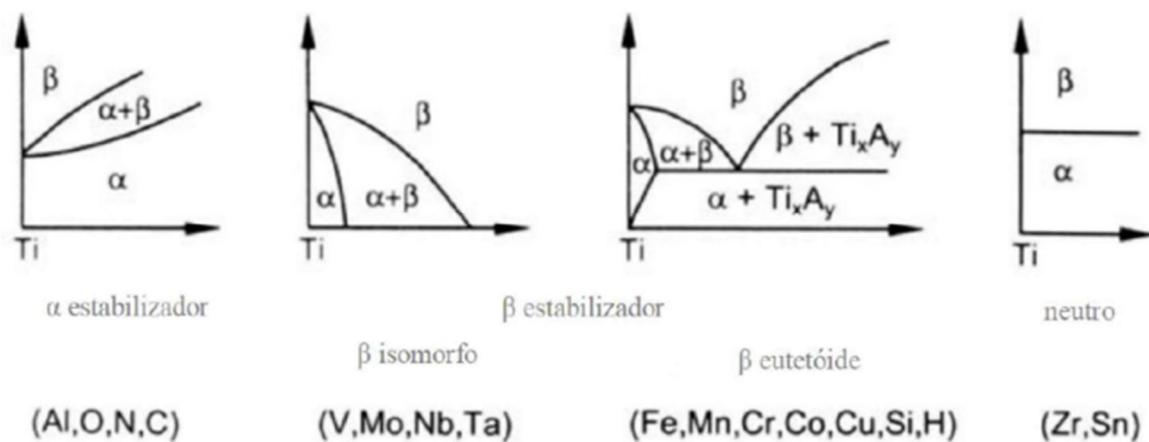


Figura 3: Efeito dos elementos de liga nos diagramas de fase para as ligas de titânio. Diagramas de equilíbrio que correlacionam a temperatura no eixo y e concentração em x, as linhas indicando os limites de transformação de fases. (LÜTJERING, 2007).

3.3 Ligas de Titânio do tipo α

As ligas de titânio α (alfa) são aquelas nas quais a fase predominante é a fase α , com estrutura hexagonal compacta (HCP). Essas ligas são estabilizadas com elementos que elevam a temperatura de transição alotrópica, tais como Al, O, N, C, ou seja, favorecem a manutenção da fase α mesmo em temperaturas mais elevadas. Apresenta características como boa resistência a fluência, bom desempenho em ambientes corrosivos, e boa soldabilidade as quais também são compartilhadas pelas ligas quase- α , que apresentam uma porcentagem baixa de fase β , de 1 a 2% do seu peso. Suas características as tornam bons materiais para aplicações de temperaturas extremas. Todavia, na estrutura hexagonal compacta, a resistência é menor em temperatura ambiente e normalmente não é aumentada por meio de processos de aquecimento. [16, 22]

3.4 Ligas de Titânio do tipo $\alpha + \beta$

Essas ligas apresentam propriedades mecânicas que variam de acordo com a quantidade presente das fases α e β , e contêm uma fração de fase β da ordem de 10 a 50% em seu volume. A liga Ti-6Al-4V é uma das principais ligas desta classe, sendo a mais utilizada comercialmente. Sua alta resistência e densidade a tornam uma das melhores em custo-benefício. Além disso, essa liga é extensivamente utilizada como biomaterial, principalmente em implantes ortopédicos, devido ao baixo custo e a alta resistência à corrosão, embora na sua composição há elementos considerados cancerígenos, o que leva a uma necessidade de substituição dela. [7, 22].

3.5 Ligas de Titânio do tipo β

A formação das ligas de titânio beta envolve a adição de elementos como molibdênio (Mo), nióbio (Nb), zircônio (Zr) e vanádio (V) ao titânio. Esses elementos atuam como estabilizadores promovendo a formação e retenção da estrutura cristalina beta na liga [13, 23]. A proporção e combinação específicas desses elementos de liga podem ser ajustadas para atingir diferentes propriedades e características desejadas, ao passo que esses estabilizadores acabam evitando a formação de fases intermetálicas [24]. Essas ligas apresentam uma alta resistência mecânica, boa

tenacidade, alta resistência à corrosão, além de serem relativamente mais biocompatíveis. Portanto, as ligas de titânio β são as principais em estudo atualmente no desenvolvimento de implantes biomédicos [9].

3.6 Osseointegração

Em 1977, Brånemark descreveu o processo de fixação de um implante sem uso de cementação, utilizando-se do contato direto do tecido ósseo e a superfície do implante, que veio a dar início ao que hoje conhecemos como osseointegração, a qual corresponde a capacidade do tecido ósseo de se integrar e fixar em uma superfície implantada [2]. Essa constatação levou a uma mudança paradigmática no tratamento direcionado às pessoas com perda dentária, tornando possível uma recuperação da capacidade mastigatória e melhora da fala [16, 25].

Nesse sentido, o titânio puro e suas ligas surgem como os principais materiais a serem utilizados na osseointegração devido à sua alta biocompatibilidade, resistência mecânica e módulo de elasticidade mais similar ao tecido ósseo cortical, se comparado aos outros materiais metálicos até então utilizados [25, 26].

A realização de estudos específicos e acompanhamentos clínicos de longo prazo da aplicação dos implantes de titânio conseguiram atestar sua eficiência e segurança, sendo capaz de proporcionar uma fixação segura e duradoura aos implantes, sem ocorrência de reações inflamatórias indesejadas e executando a função protética de maneira adequada [2, 27].

3.7 Ataque ácido

O duplo ataque ácido é um método utilizado para alterar a superfície de implantes de titânio. Esse processo consiste em submeter o implante a uma sequência de etapas de tratamento químico, envolvendo a imersão em ácidos fortes em duas etapas distintas ou se utilizando de dois ácidos em solução [9, 28].

Na utilização de duas etapas, primeiro o implante é imerso em uma solução ácida, geralmente ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido clorídrico (HCl), para remover a camada superficial de óxido de titânio e contaminantes da superfície. Esse ataque

ácido inicial funciona limpando a superfície do implante e cria as primeiras porosidades. Na segunda etapa, o implante é submetido a um segundo ataque ácido, utilizando uma solução ácida diferente, como uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF). Esse segundo ataque ácido promove maior formação de textura na superfície do implante, como porosidades e rugosidade controladas. Quando se utiliza os dois ácidos em solução, há maior rapidez no processo, com a remoção da camada e a formação de porosidades e aumento de rugosidade ocorrendo numa só etapa [4, 12].

Essa modificação da superfície do implante através do duplo ataque ácido tem o objetivo de aumentar a área de contato com o tecido ósseo e promover uma resposta biológica favorável. As microestruturas de superfície proporcionam um aumento na adesão celular, estimulando a formação óssea. A microestrutura de superfície que aqui definimos se refere a arquitetura da topografia, constituída de certa textura, rugosidade, poros ou pites. As técnicas de modificação de superfície têm sido utilizadas principalmente em implantes dentários e ortopédicos [11].

Há ainda a possibilidade de uma complementação do duplo ataque ácido, a aplicação de um terceiro banho de ácido, que visa ligas que possuem dificuldade na formação de uma topografia desejada para o caso de implantes.

3.8 Molhabilidade

A molhabilidade refere-se à capacidade de um líquido espalhar-se uniformemente sobre uma superfície sólida. Ela é medida pelo ângulo de contato, que é o ângulo formado entre a interface do líquido com a superfície do material [8]. O ângulo de contato é determinado pelas propriedades químicas e topográficas da superfície. A molhabilidade da superfície do implante pode afetar a adesão celular e a interação com os fluidos biológicos [29, 30].

A tensão superficial é uma propriedade física que determina a capacidade de um líquido se espalhar sobre uma superfície. Ela é causada pelas forças de coesão entre as moléculas do líquido. Uma tensão superficial mais baixa facilita o espalhamento do líquido sobre a superfície, enquanto uma tensão superficial mais alta

dificulta o espalhamento. Em implantes biomédicos, uma superfície com tensão superficial mais baixa é desejável, pois facilita a molhabilidade e a interação com o ambiente biológico [23]. Isso pode promover melhor adesão celular, uma resposta inflamatória reduzida e osseointegração mais eficaz [14, 31].

Para otimizar a molhabilidade e as propriedades da superfície do implante, técnicas de modificação de superfície, como tratamentos químicos, revestimentos que venham a formar diferentes microestruturas, podem ser utilizadas. Essas abordagens visam melhorar a interação biomaterial-tecido, promovendo uma osseointegração mais estável e bem-sucedida [29, 32].

3.9 Gota séssil

O método da gota séssil é uma técnica utilizada para medir o ângulo de contato entre uma gota de líquido e a superfície de um material sólido. Esse método fornece informações sobre a molhabilidade da superfície, ou seja, a capacidade do líquido de se espalhar uniformemente sobre o material [33, 34].

O procedimento envolve a queda de uma determinada altura de uma pequena gota de líquido na superfície do material e a observação do formato que a gota adquire ao estabilizar-se estaticamente sobre a superfície. O ângulo de contato é determinado medindo-se os ângulos formados entre a linha de contato da gota e a superfície sólida, tanto na parte líquida quanto na parte sólida. Esses ângulos são conhecidos como ângulo de contato do lado sólido e ângulo de contato do lado líquido, respectivamente [14, 28].

O ângulo de contato é influenciado pelas propriedades da superfície do material, como a tensão superficial e a rugosidade. Uma superfície hidrofílica, que possui afinidade com o líquido, apresentará um ângulo de contato baixo, abaixo de 90° [22]. Por outro lado, uma superfície hidrofóbica, que repele o líquido, terá um ângulo de contato alto, acima de 90° . Tendo em vista a aplicação, buscamos uma superfície hidrofílica, que tenha a capacidade de gerar a adesão celular, a interação com os fluidos biológicos e a osseointegração [8, 33].

3.10 Rugosidade

A rugosidade da superfície de implantes desempenha um papel muito importante no processo de união direta e funcional entre o osso e o implante. A rugosidade controlada da superfície do implante promove vários benefícios que auxiliam a formação óssea ao redor do implante e melhoram sua estabilidade. Quando a superfície do implante é rugosa, há uma maior área de superfície disponível para o contato direto com as células. Isso proporciona uma adesão mais eficiente e estimula a migração e a proliferação das células ósseas na superfície do implante [8].

A rugosidade também promove maior interação mecânica permitindo que as fibras ósseas se fixem mais profundamente, resultando em uma conexão mais estável e resistente entre o osso e o implante. Além disso, a rugosidade pode ajudar a distribuir as forças de cargas aplicadas ao implante de maneira mais uniforme, reduzindo assim a tensão localizada em áreas específicas [12, 35].

Diferentes técnicas e processos podem ser utilizados para controlar a rugosidade, como tratamentos químicos, jateamento abrasivo, anodização e revestimentos especiais [36]. A seleção adequada da rugosidade da superfície do implante, levando em consideração as características específicas do tecido ósseo e as condições de carga, é essencial para alcançar uma osseointegração satisfatória [17, 37].

4 Revisão da literatura

A osseointegração e estabilidade de vários tratamentos de superfície em implantes dentários foi avaliada por HAO *et al.* [38], que compararam especificamente quatro superfícies de implantes comumente usadas: SLA, SLActive, TiUnite e Osseotite®. Ambas as SLA são produzidas por jateamento seguido de ataque ácido, a TiUnite é uma superfície oxidada por uma célula galvânica e a Osseotite é a superfície de duplo ataque ácido (HCl + H₂SO₄). Os resultados mostraram que o tratamento da superfície influencia significativamente o desempenho dos implantes dentários, cuja TiUnite apresentou a melhor resposta, seguida pela Osseotite®, SLA,

e SLActive. Nesse aspecto, vale ressaltar que a Osseotite apresenta um bom desempenho em termos de estabilidade do implante durante a fase de cicatrização, além de ser dentre as opções a de menor custo de produção. Em outro estudo, Ko, *et al.* [39] investigaram como diferentes tratamentos de superfície de implantes afetam a fixação óssea. O estudo foi realizado em modelos de implantes *in vivo* em cobaias, onde os pesquisadores avaliaram a força de fixação dos implantes em diferentes compartimentos ósseos. Os implantes testados incluíam superfícies tratadas com diferentes técnicas, entre elas o duplo ataque ácido (DAA) [40]. Os autores usaram técnicas de microtomografia computadorizada (micro-CT) para analisar a microarquitetura óssea ao redor dos implantes e testes biomecânicos para medir a resistência da fixação [41]. Os resultados indicaram que a modificação da superfície do implante tem um impacto significativo na fixação do implante nos diferentes compartimentos ósseos. Os implantes com superfície tratada por DAA mostraram melhoria na osseointegração e estabilidade, especialmente nas fases iniciais de cicatrização.

Especificamente, o DAA foi eficaz em aumentar a rugosidade da superfície, o que promoveu maior área de contato entre o implante e o tecido ósseo. Isso resultou em melhor distribuição das cargas mecânicas e uma fixação mais forte e estável do implante. A análise biomecânica revelou que os implantes com DAA apresentaram maior resistência à tração comparados a outros tratamentos de superfície. Essas descobertas sugerem que o DAA é uma técnica promissora para melhorar a fixação dos implantes, o que pode levar a melhores resultados clínicos em aplicações de próteses ortopédicas e dentárias [18, 28].

Hotchkiss, Sowers e Olivares-Navarrete [42] avaliaram a resposta celular inicial a diferentes implantes dentários comerciais com modificações de superfície. Seis tipos de implantes foram testados: OsseoSpeed™, Osseotite®, TiUnite™, Ti-SLA®, Roxolid® (RXD-SLA) e RXD-SLActive®. Os métodos incluíram a medição de níveis de mRNA e proteínas de marcadores inflamatórios e osteogênicos em macrófagos e células-tronco mesenquimais (MSCs) [43]. Os resultados mostraram que os implantes hidrofílicos induziram o maior nível de fatores osteogênicos e anti-inflamatórios com

os menores níveis de fatores pró-inflamatórios, destacando a eficácia do duplo ataque ácido nesse contexto.

Giner *et. al.* [44] investigaram o uso do duplo ataque ácido como um método para tratar a superfície de implantes dentários. O objetivo principal do estudo foi melhorar a rugosidade da superfície dos implantes, promovendo melhor osseointegração. O tratamento resultou em uma rugosidade superficial significativamente maior comparada aos outros grupos. A maior rugosidade é benéfica para a osseointegração, pois facilita a adesão celular, além de apresentarem um menor ângulo de contato, indicando uma superfície mais hidrofílica, que pode contribuir para melhor interação entre a superfície do implante e os fluidos biológicos. Outrossim, a análise topográfica através do MEV mostrou que o duplo ataque ácido cria uma topografia mais complexa e heterogênea, com micro e nanoporosidades, o que pode favorecer o crescimento ósseo ao fornecer maior área de superfície. O estudo concluiu que o duplo ataque é uma técnica eficaz para modificar a superfície de implantes dentários, melhorando características como rugosidade e molhabilidade, que são cruciais para a osseointegração e o sucesso a longo prazo do implante.

No estudo de Santos Marino *et al.* [45] foi avaliado a taxa de sobrevivência e sucesso de implantes dentários com superfície tratada com duplo ataque ácido por até 10 anos. Foram incluídos 111 implantes em 78 pacientes. Os resultados mostraram uma taxa de sobrevivência de 99,1% e taxa de sucesso de 96,37%. A perda óssea marginal média foi de 0,552 mm. Concluiu-se que esses implantes apresentam excelentes taxas de sucesso clínico e previsibilidade em longo prazo.

No entanto, vale destacar que os estudos citados se concentram majoritariamente em ligas comerciais como Ti grau 4, Ti-6Al-4V ou outras ligas de titânio do tipo alfa + beta. Nenhum deles investigou diretamente as ligas experimentais Ti-35Nb-2Sn, Ti-42Nb e Ti-42Nb-2Sn com os tratamentos térmicos e ataques utilizados neste presente estudo. Isso reforça o ineditismo desta pesquisa, que avalia o comportamento dessas novas ligas beta com o uso de duplo ataque ácido, fornecendo informações pioneiras para o uso biomédico dessas composições.

4.1 Rugosidade

De acordo com a literatura, a rugosidade ideal para a osseointegração está entre 0,5 e 2,0 μm [46]. É necessário que a rugosidade apresente vales e picos compatíveis com o tamanho das proteínas que interagem com o implante durante a formação óssea. Por exemplo, rugosidades moderadas de 1 a 2 μm apresentam forte resposta óssea e tendência a melhores resultados do implante [15, 47].

No entanto, estudos realizados por Chhabra e Rajasekar [46, 48], concluem que implantes com excesso de rugosidade possuem uma alta incidência de peri-implantite, uma doença da cavidade oral causada pela presença de infecção devido à existência de biofilme, em indivíduos suscetíveis. Portanto, a presença de rugosidade excessiva na superfície dos implantes pode originar complicações futuras, sendo ideal manter uma rugosidade semelhante à observada em implantes consolidados no mercado, como SLA Straumann®, Osseotite® e Biomet, que se encontram em sua maioria abaixo de 1,5 μm [8].

4.2 Molhabilidade e energia livre de superfície

A molhabilidade de um implante dentário influencia diretamente a adsorção de proteínas e a adesão celular, fatores essenciais para a osseointegração. Estudos demonstram que superfícies hidrofílicas promovem melhor adesão de proteínas séricas, que são precursoras na formação da matriz extracelular necessária para a osseointegração. Além disso, células osteogênicas, como os osteoblastos, mostram maior adesão e proliferação em superfícies hidrofílicas, o que acelera o processo de cicatrização e integração óssea [29, 49].

Pesquisas indicam que implantes com superfícies hidrofílicas não apenas promovem a osseointegração mais rapidamente, mas também aumentam a resistência da interface osso-implante. Por exemplo, Buser *et al.* [2] relataram que implantes de titânio com tratamentos de superfície para reduzir o ângulo de contato apresentaram uma formação óssea mais robusta em comparação com implantes com superfícies hidrofóbicas.

A energia livre de superfície afeta a adsorção de proteínas e a adesão celular, que são críticas para a osseointegração [11, 17]. Implantes com alta energia livre de superfície tendem a ser mais favoráveis à adsorção de proteínas e adesão celular. Estudos sugerem que a modificação da superfície para aumentar a energia livre pode melhorar significativamente a biocompatibilidade do implante. Gittens *et al.* [50] mostraram que superfícies de titânio com alta energia livre de superfície promoveram maior adesão de proteínas e células osteogênicas, facilitando a osseointegração.

Além disso, a energia livre de superfície pode ser usada para prever a estabilidade a longo prazo dos implantes, os quais, quando possuem superfícies de alta energia, tendem a formar camadas de óxido mais estáveis e resistentes à corrosão, o que é crucial para a durabilidade e a segurança do implante dentário [49].

5 Metodologia

As ligas utilizadas no estudo foram Ti-35Nb-2,5Sn, Ti-42Nb e Ti-42Nb-2,5Sn somente laminadas a frio até 80% de deformação verdadeira e laminadas a frio e envelhecidas a 400 °C por 48 horas. Estas ligas foram fabricadas anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa, nos estudos de Lima e Figueiredo [51, 52].

Uma preparação metalográfica foi realizada para verificar a condição microestrutural das amostras, uma vez que a microestrutura pode impactar na energia de superfície e isto pode afetar os resultados. Essas ligas foram selecionadas para estudar o efeito de diferentes composições de ataque em novas ligas de titânio.

Cada grupo de determinada liga possui 15 amostras, sendo 3 para cada um dos respectivos ataques A, B, C e D, além da superfície de controle para as análises posteriores, totalizando 90 amostras com 5 mm de diâmetro. Todas foram embutidas através de procedimento a frio a fim de evitar alterações microestruturais que poderiam ocorrer no embutimento a quente, que atinge cerca de 180 graus, embora por um tempo pequeno, de cerca de 15 min. As amostras passaram pelo processo de lixamento com água partindo da lixa #80 até a #600 [53, 54].

A escolha de se utilizar uma superfície lixada antes do ataque ácido busca mimetizar uma superfície usinada, modo que é utilizado geralmente pelos fabricantes de implantes, e que seria a superfície inicial para qualquer tratamento posterior.

5.1 Ataque químico

O procedimento de duplo ataque ácido que foi utilizado no presente estudo foi estruturado da seguinte maneira: Após o material ser devidamente limpo é imerso em um béquer aquecido contendo o primeiro ácido a ser utilizado, ficando nesta solução por um determinado tempo, após remoção do material da solução, este foi novamente limpo e então submergido no segundo ácido a ser utilizado na mesma temperatura de outrora, ficando o tempo determinado. No triplo ataque ácido proposto, é adicionado um terceiro banho com outro ácido explicitado e seguindo os parâmetros anteriores.

Para o ataque ácido foi utilizado um comparativo de quatro combinações de ácidos apresentadas na literatura para o tratamento, as quais foram executadas na seguinte ordem de imersão conforme descrito no parágrafo anterior: (A) HCl seguido

de H₂SO₄, (B) HCl seguido de HNO₃, (C) H₂SO₄ seguido de HNO₃, (D) HCl seguido de HNO₃ e por fim imerso em H₂SO₄. O procedimento foi realizado com um banho de ácido por vez na temperatura de 80°C sobre uma placa aquecedora com monitoramento por termômetro, por um período de 30 minutos. Após cada banho, as amostras foram lavadas com água destilada, álcool 96% e secas, para neutralizar e remover qualquer possível resíduo, para só então passarem para o próximo banho com outro ácido distinto.

Uma nomenclatura simplificada para identificar as condições de fabricação das amostras foi utilizada, sendo a letra 'D' a representação do processo de deformação por laminação a frio até 80% de redução verdadeira e a letra 'E' a representação do envelhecimento das ligas a 400 °C por 48 horas. Estes processos de fabricação estão descritos nos estudos que originaram as ligas [51, 52] que serão usadas no presente estudo.

5.2 Rugosidade

A rugosidade das amostras foi medida através do rugosímetro (Mitutoyo SJ-410), com o objetivo de se mensurar a alteração que o duplo ataque ácido realizou na topografia das amostras. A rugosidade foi analisada através do parâmetro Ra, e nas amostras foram realizadas três medidas em cada, distribuídas aleatoriamente em sua superfície, sendo posteriormente calculada a média aritmética e desvio padrão.

5.3 Molhabilidade

Após a realização do duplo ataque ácido, foi utilizado o microscópio digital para a medição da molhabilidade através do método da gota séssil estática, mensurando o ângulo de contato aparente. O experimento foi realizado uma vez para cada uma das amostras, podendo ser repetido após um procedimento de secagem [28]. As amostras foram colocadas em uma superfície plana e foi utilizado um micropipetador de volume fixo de 5 µL para depositar a gota na superfície da amostra, ao passo que a medida foi instantaneamente feita após o molhamento da superfície, e a temperatura da sala foi mantida constante a 25°C. Os fluídos (de tensão superficial conhecida) foram: água destilada e etilenoglicol. As imagens microscópicas obtidas permitiram medir o ângulo adequadamente, com exatidão de 1°, através do software ImageJ, se utilizando do

plugin Drop Analysis, para medir o ângulo de gota sobre superfície. A figura 4 mostra exemplos de imagens utilizadas para a medição do ângulo. A Figura 5 mostra um exemplo da janela do programa e do método de medida do ângulo.

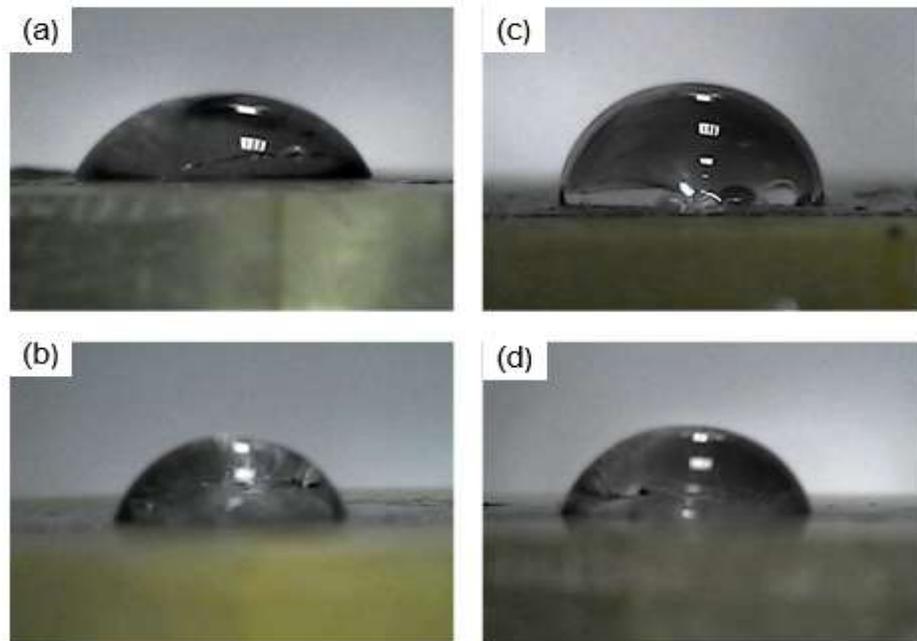


Figura 4: Fotos realizadas para a medição do ângulo de contato nas superfícies somente lixadas. Etilenoglicol em amostra de (a) Ti-35Nb-2Sn-D, (b) Ti-42Nb-2Sn-DE. (c) Água em amostra de Ti-42Nb-2Sn-DE. (d) Etilenoglicol em amostra de Ti-42Nb-D.

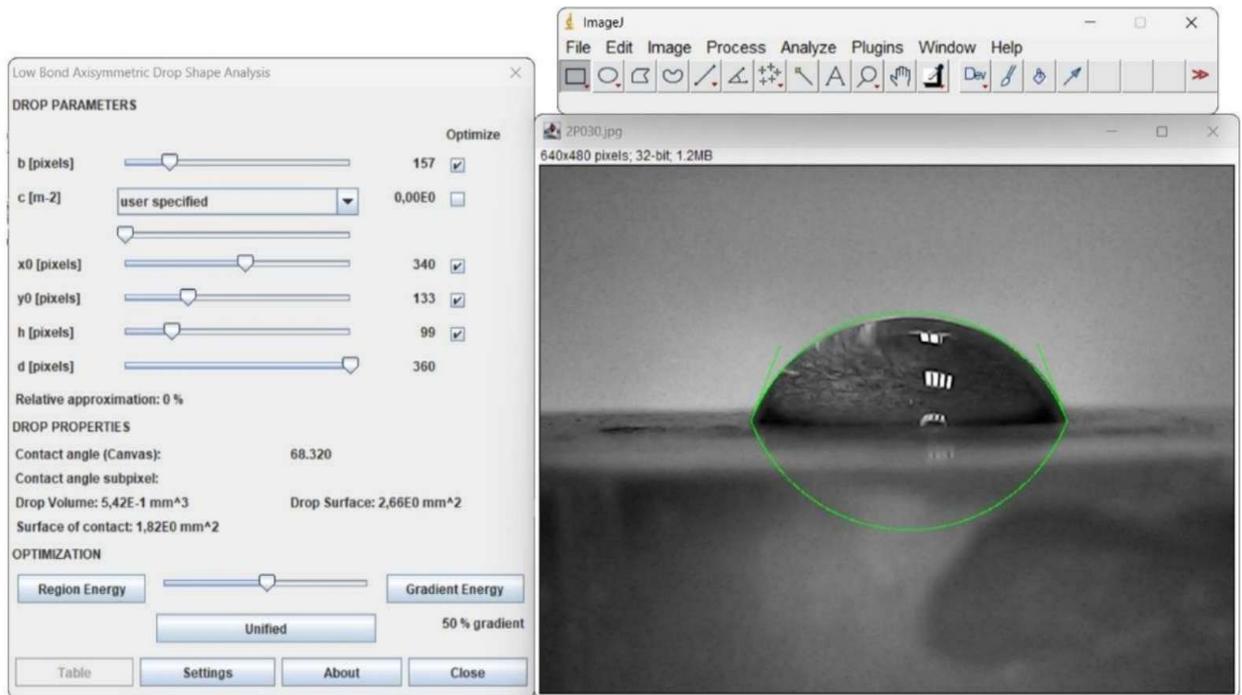


Figura 5: Exemplificação do procedimento de medida do ângulo utilizando o plugin Drop Analysis no ImageJ para a amostra de Ti-42Nb-2Sn-DE que foi somente lixada.

5.4 Cálculo de energia de superfície

O cálculo da energia livre de superfície pelo método Owens-Wendt é uma técnica utilizada para caracterizar as propriedades de molhabilidade e adesão de materiais sólidos. Esse método é baseado na medição dos ângulos de contato de líquidos de diferentes polaridades na superfície do material e na aplicação de um modelo teórico para separar a energia livre de superfície em componentes dispersivos e polares [55, 56]. A Equação 1 foi utilizada para este fim.

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p} \right) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

- γ_L : Energia livre superficial total;
- θ : Ângulo de contato do líquido sobre a superfície sólida;

- γ_S^d e γ_L^d : Componentes dispersivos da tensão superficial do sólido e do líquido, respectivamente;
- γ_S^p e γ_L^p : Componentes polares da tensão superficial do sólido e do líquido, respectivamente.

A Tabela 1 apresenta os líquidos que foram utilizados no ensaio de ângulo de contato da gota séssil, suas respectivas tensões superficiais e as respectivas componentes polares e dispersivas.

Tabela 1: Tensão superficial dos líquidos utilizados.

Líquido	Tensão superficial		
	Dispersiva	Polar	Total
Água	51	21.8	72.8
Etilenoglicol	16.8	30.9	47.7

5.5 Análise estatística

Os dados paramétricos obtidos foram analisados pela ferramenta de análise de variância com o objetivo de avaliar os impactos do duplo ataque ácido na superfície, e realizar as comparações entre grupos. A análise de variância (ANOVA) é uma técnica estatística utilizada para comparar as médias de três ou mais grupos, a fim de determinar se há diferenças estatisticamente significativas entre essas médias. Foi utilizada a ANOVA de dois fatores sem replicação (*Two-Way ANOVA Without Replication*) e o nível de significância adotado foi de $p \leq 0,05$ [59].

6 Resultados e discussões

As microestruturas das ligas Ti-35Nb-2Sn, Ti-42Nb e Ti-42Nb-2Sn estudadas, tanto as laminadas a frio quanto envelhecidas a 400 °C são apresentadas na figura 6. As ligas Ti-35Nb-2Sn deformadas a frio e envelhecidas apresentam microestruturas de grãos β e grande quantidade de fases martensíticas identificadas por agulhas no interior dos grãos beta, além de bandas de cisalhamento ao longo dos grãos. Todavia, devido à maior presença de elementos β -estabilizadores (Nb e Sn), as ligas Ti-42Nb e Ti-42Nb-2Sn deformadas a frio e envelhecidas apresentaram microestruturas predominantemente de grãos β e bandas de deformação da laminação.

Estes resultados microestruturais foram complementados por difração de raios-X (DRX), o que foi feito por Azevedo, 2017 [52], que revelaram a presença da matriz beta, além da fase martensítica α'' induzida por deformação e ômega em todos os tratamentos de todas as três ligas [23, 51]. Entretanto, observa-se que o menor teor de Nb favorece maior formação de fase martensítica, assim como percebido nas metalografias [51, 52]. Após o envelhecimento, as mesmas fases estavam presentes. Para as ligas com 42% de Nb para as quais houve aumento significativo da dureza no envelhecimento, foi observado pelo autor além das fases beta, α'' e ômega a presença também da fase alfa. Estudos mostram que precipitação de agulhas finas de fase alfa estão presentes quando ocorre a deformação a frio seguida de tratamento térmico adequado. Isso está relacionado à transformação da fase α'' para a fase α sob condições termodinamicamente favoráveis e à presença de elementos beta-estabilizadores [58].

A razão da utilização do envelhecimento nas amostras se deve ao fato deste tratamento térmico gerar uma precipitação de finas partículas de maneira homogênea, que nos leva a uma superfície propícia a formação de poros, ou pites, no caso de ataque ácido apropriado, o que é desejado para a aplicação em implantes com o objetivo de osseointegração [13].

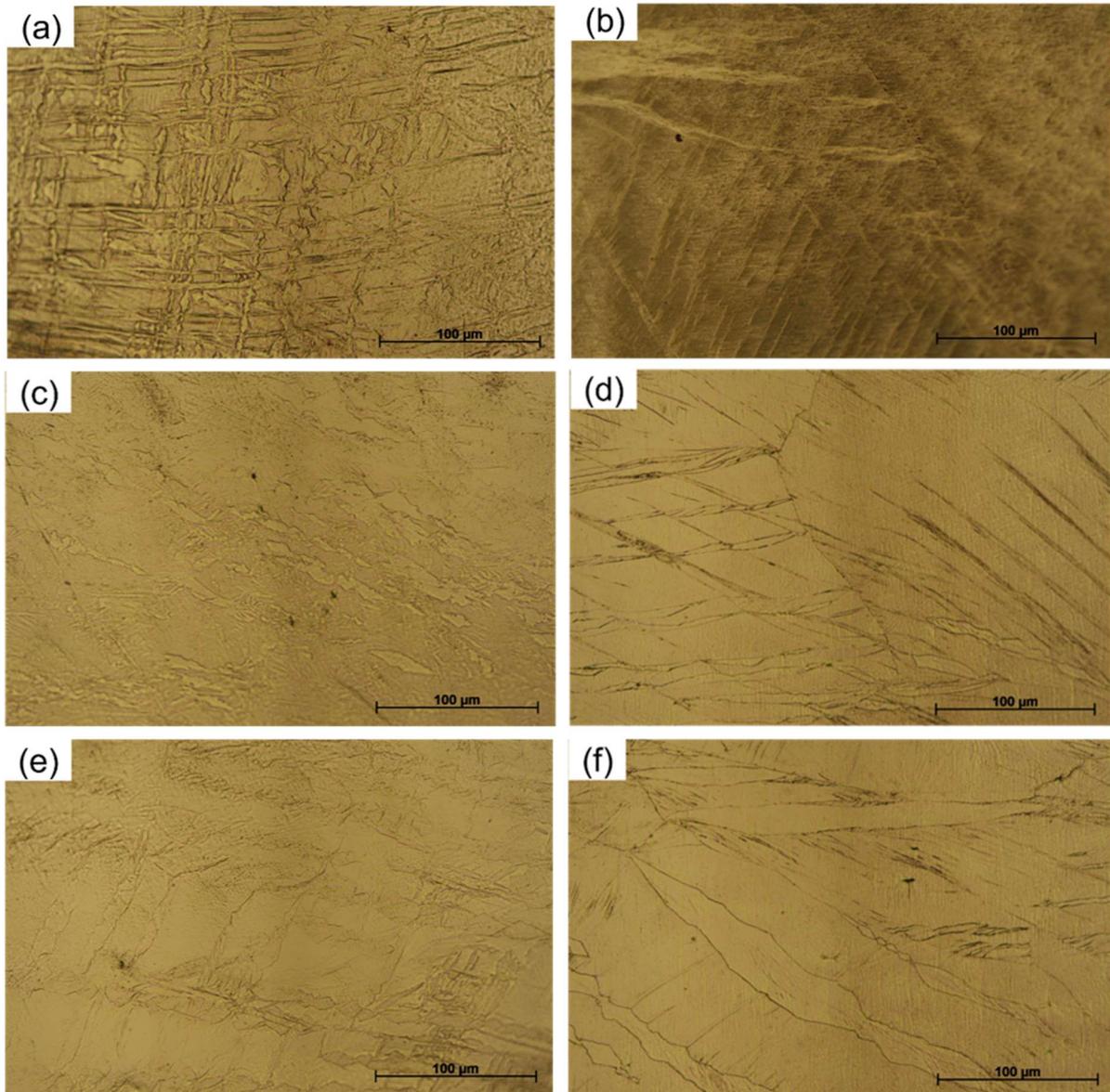


Figura 6: Microestruturas das ligas (a) Ti-35Nb-2Sn-D, (b) Ti-35Nb-2Sn-DE, (c) Ti-42Nb-D, (d) Ti-42Nb-DE, (e) Ti-42Nb-2Sn-D e (f) Ti42Nb2Sn-DE. A letra 'D' refere-se a liga laminada a frio até 80% de redução verdadeira e a sigla 'DE' refere-se a liga laminação a frio até 80% e envelhecida a 400 °C por 48 horas.

A rugosidade média das amostras foi avaliada tendo como parâmetro o grupo controle, o qual só foi submetido a lixamento na granulometria de #600. A medição da energia livre de superfície através do método Owens-Wendt se utilizando de dois

líquidos distintos, um polar e outro apolar - água destilada e etilenoglicol, respectivamente.

6.1 Rugosidade

A rugosidade foi analisada através do parâmetro Ra, que é obtido pela média aritmética entre picos e vales da superfície em relação a uma linha média. Os valores são apresentados na figura 7, os quais foram agrupados de acordo com as ligas estudadas.

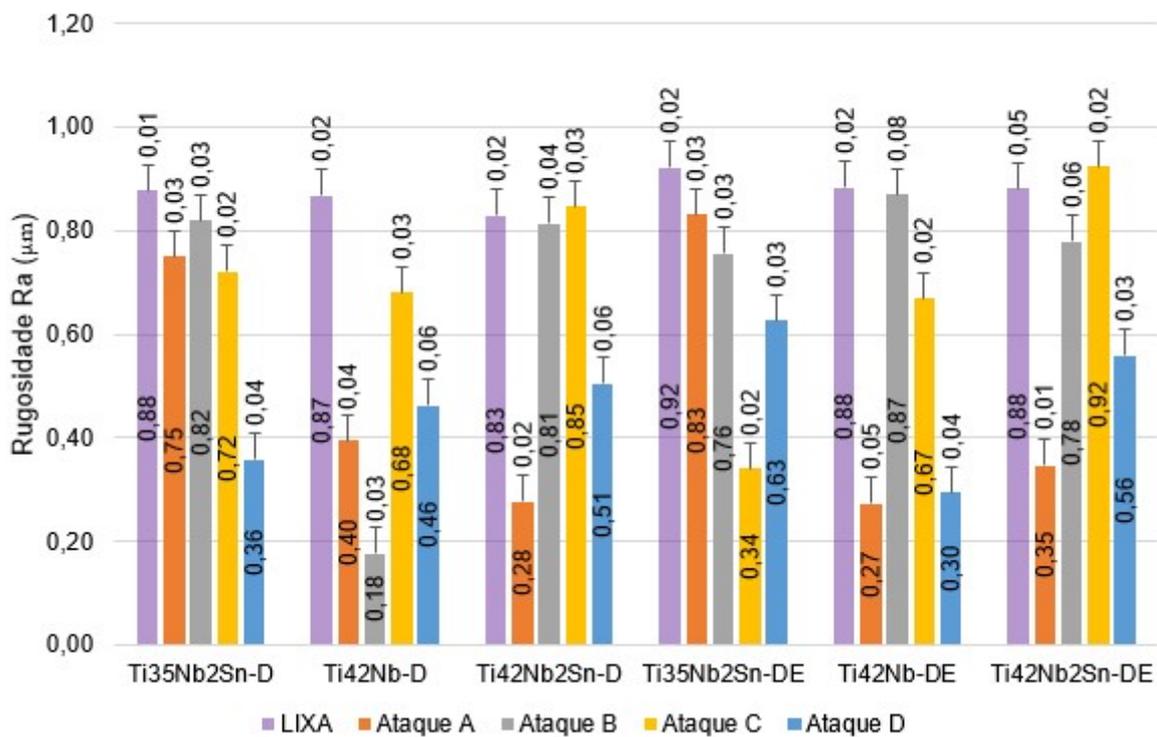


Figura 7: Rugosidade média das ligas Ti-35Nb-2Sn, Ti-42Nb e Ti-42Nb-2Sn respectivamente, para os 4 tratamentos de duplo ataque ácido e o grupo controle. A média é apresentada no interior das barras e o desvio padrão é apresentado nas barras de erros. Ataque A - ácido clorídrico e sulfúrico: HCl + H₂SO₄. Ataque B - ácido clorídrico e nítrico: HCl + HNO₃. Ataque C - ácido sulfúrico e ácido nítrico: H₂SO₄ + HNO₃. Ataque D - ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico: HCl + HNO₃ + H₂SO₄.

A rugosidade é uma das três características cruciais de uma superfície para o sucesso de uma implantodontia, seguida da molhabilidade e a sua topografia [63, 64]. A rugosidade influencia tanto na adesão, quanto na adsorção e diferenciação celular, passos imprescindíveis para a osseointegração [65].

Os resultados expostos na Figura 7 demonstram como o tratamento de duplo ataque ácido pode diminuir a rugosidade média, realizando um polimento químico que reduz picos e vales que poderiam servir de ancoragem para o crescimento do tecido ósseo, favorecendo a cicatrização mais rápida, além de fortalecer a estabilidade nos primeiros momentos da implantação [16]. Logo, o principal objetivo no que tange a rugosidade é um duplo ataque ácido que não reduza tanto o Ra da superfície, ficando na ordem de 1 a 2 micrometros.

No entanto, é importante salientar que apesar dos resultados da superfície que foi somente lixada se apresentarem satisfatórios, ela não possui as outras características buscadas para a utilização na implantodontia, como uma topografia favorável e uma energia livre de superfície baixa como será discutido posteriormente [57].

Conforme a análise estatística, ANOVA, o valor-P encontrado é significativo no que se trata da rugosidade dentre os diferentes tipos de ataques utilizados. Além de haver diferença significativa quando se compara as diferentes ligas utilizadas. Em geral, os ataques reduziram a rugosidade de todas as ligas, promovendo polimento ácido. Em primeira análise há diferença significativa de rugosidade em praticamente todas as ligas em relação ao grupo controle.

6.2 Molhabilidade

A figura 8 apresenta os ângulos de contato medidos na superfície das amostras com o uso da água destilada e a figura 9 com o uso do etilenoglicol. Podemos destacar o fato dos maiores ângulos expostos em ambas as tabelas serem as do grupo controle, cujas amostras foram somente lixadas, sem nenhum tratamento na superfície, salientando assim que não são as opções mais apropriadas se

comparadas às amostras que passaram pelo ataque ácido devido às características de energia de superfície.

De acordo com o valor-P para os ângulos medidos com a água, houve diferença significativa entre o mesmo material e ataques diferentes. Sendo dentre os valores da figura 8, o Ti-42Nb-D e o ataque A, foram os que obtiveram o menor ângulo médio. Para os ângulos medidos com o etilenoglicol houve diferença significativa se compararmos as diferentes ligas assim como a comparação entre os diferentes ataques.

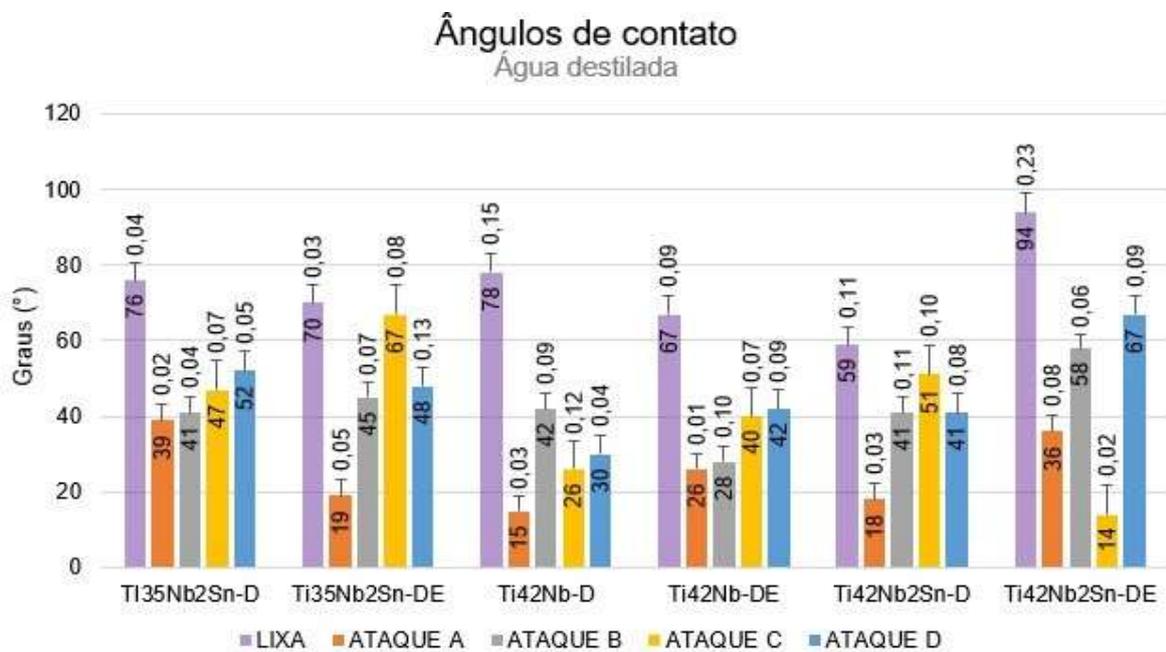


Figura 8: Ângulos de contato medidos para a água destilada.

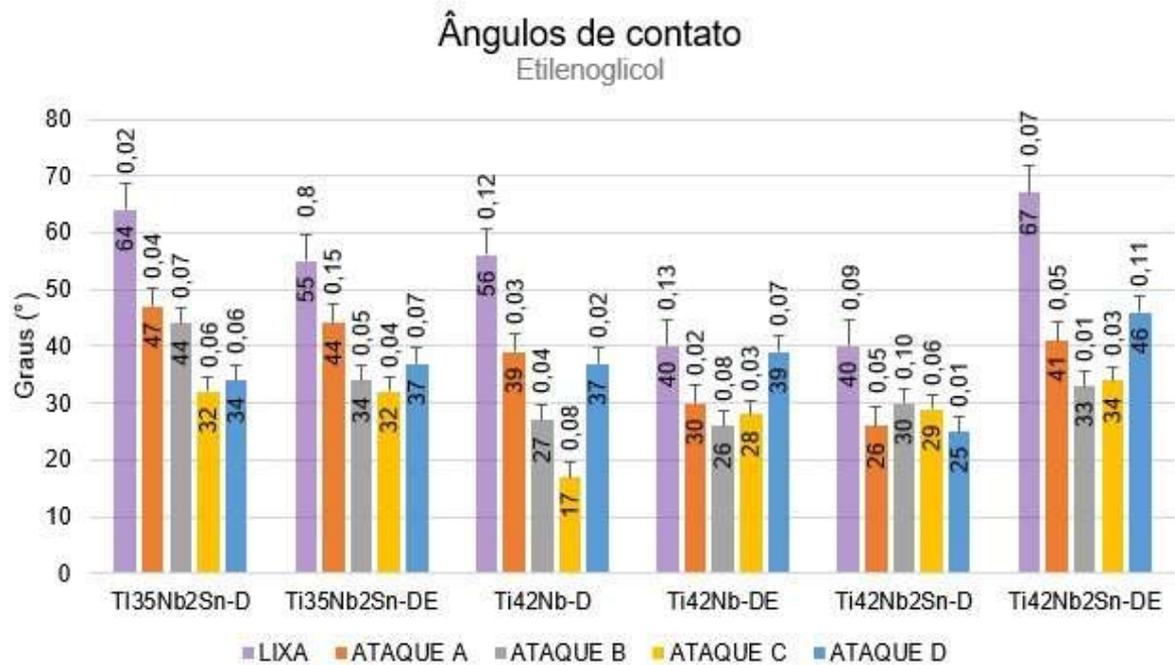


Figura 9: Ângulos de contato medidos para o etilenoglicol.

6.2 Energia Livre de Superfície

6.2.1 Sem ataque ácido

Na energia livre de superfície (Figura 10) foram as superfícies lixadas as que apresentaram os maiores componentes dispersivos, que segundo a literatura é o que contribui para a estabilidade inicial do implante, embora a componente polar tenha maior influência no quesito de absorção proteica e estabilidade do implante. Logo, para as superfícies tratadas se almeja uma maior componente polar em detrimento da dispersiva.

Na análise estatística para a energia de superfície foram as superfícies lixadas as que apresentaram a maior variância dentre as classes, e isso se deve ao fato de o procedimento de lixamento gerar maior rugosidade e, conseqüentemente, uma topografia mais variada e irregular.

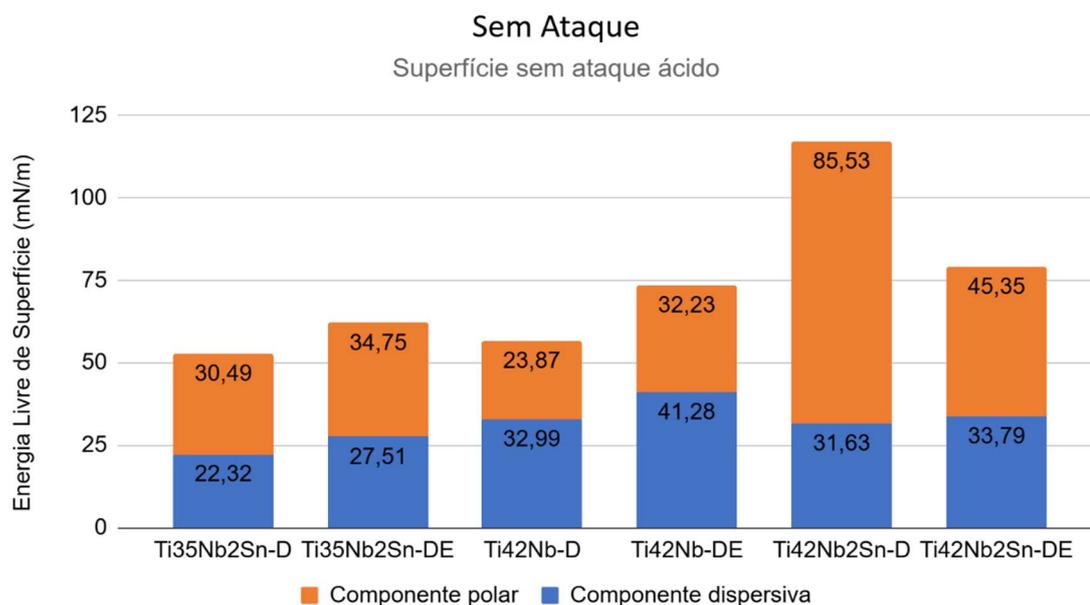


Figura 10: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras de controle.

6.2.2 Ataque A

O ataque A apresentou energias livres de superfície com componentes dispersivos diminuídos, com os componentes polares sendo majoritários em relação ao total (Figura 11).

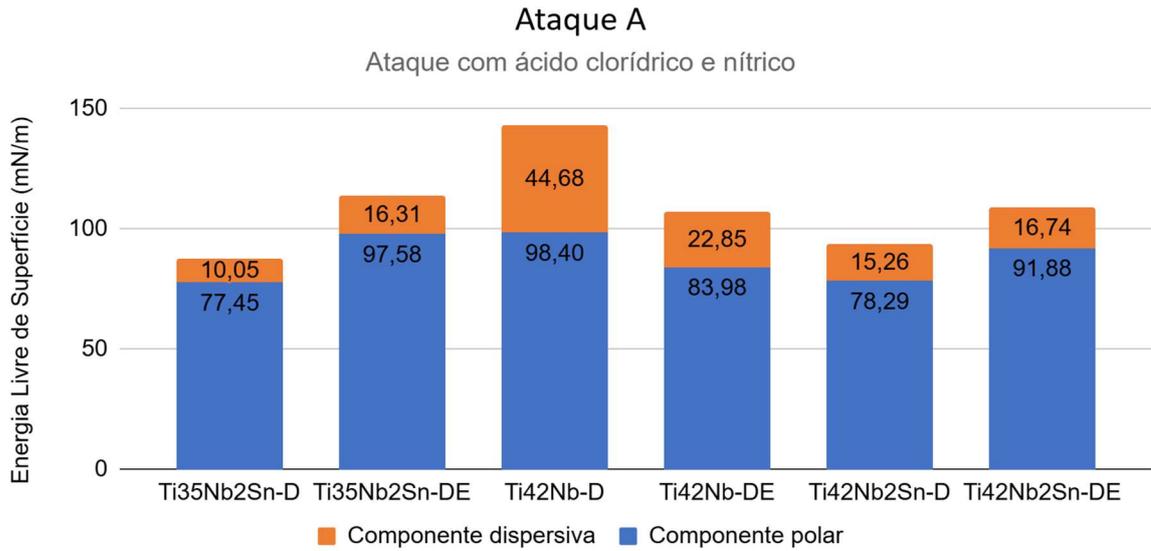


Figura 11: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque A.

O ataque A, com HCl e HNO₃, para todas as ligas apresentou resultados satisfatórios se analisarmos suas componentes.

6.2.3 Ataque B

No ataque B, as energias de superfície se apresentam mais equilibradas que no ataque A, sendo o grupo com a menor variância dentre as energias. O que é corroborado por Morigana e Nazarov [22, 66].

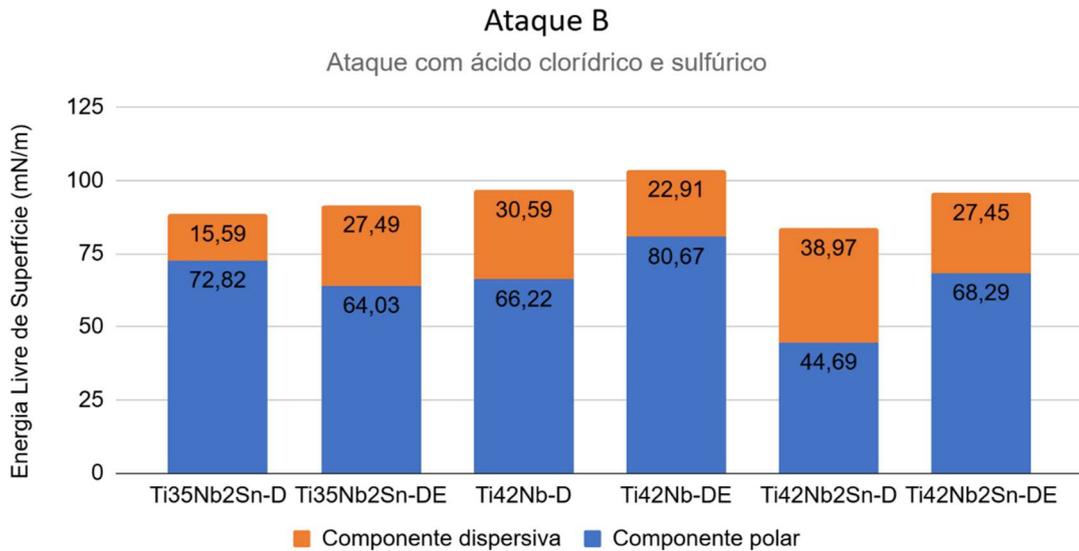


Figura 12: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque B.

6.2.4 Ataque C

A energia de superfície para o ataque C é a que mais varia se descartamos a superfície de controle sem ataque ácido. A componente polar das ligas de 42Nb é maior do que a componente das 35Nb, em média. Então este ataque parece ser melhor para as ligas 42Nb, em especial para as somente deformadas. Se compararmos este ataque aos outros, é comum nos anteriores que haja um aumento da componente polar, neste ataque C houve uma diminuição destas componentes para as ligas Ti-35Nb-2Sn, sendo um indicativo a falta de afinidade entre a liga e o ataque.

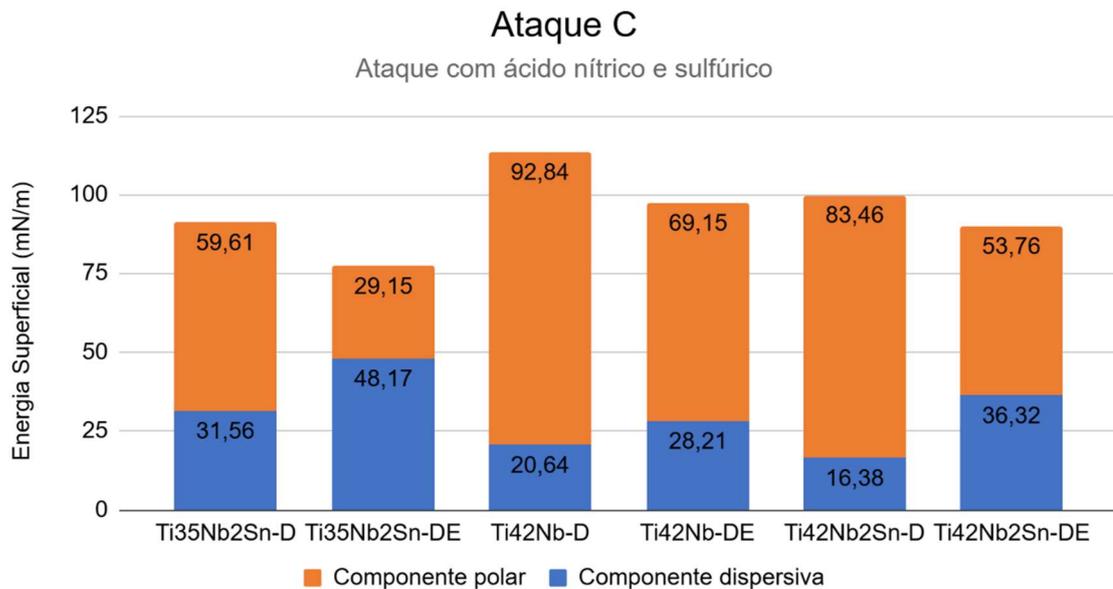


Figura 13: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque C.

6.2.5 Ataque D

Novamente as energias de superfície se mostram favoráveis pela elevação da componente polar, no entanto, devido as rugosidades apresentadas anteriormente, há indicativos de que o triplo ataque ácido não seria a melhor rota de ataque ácido para as ligas em questão.

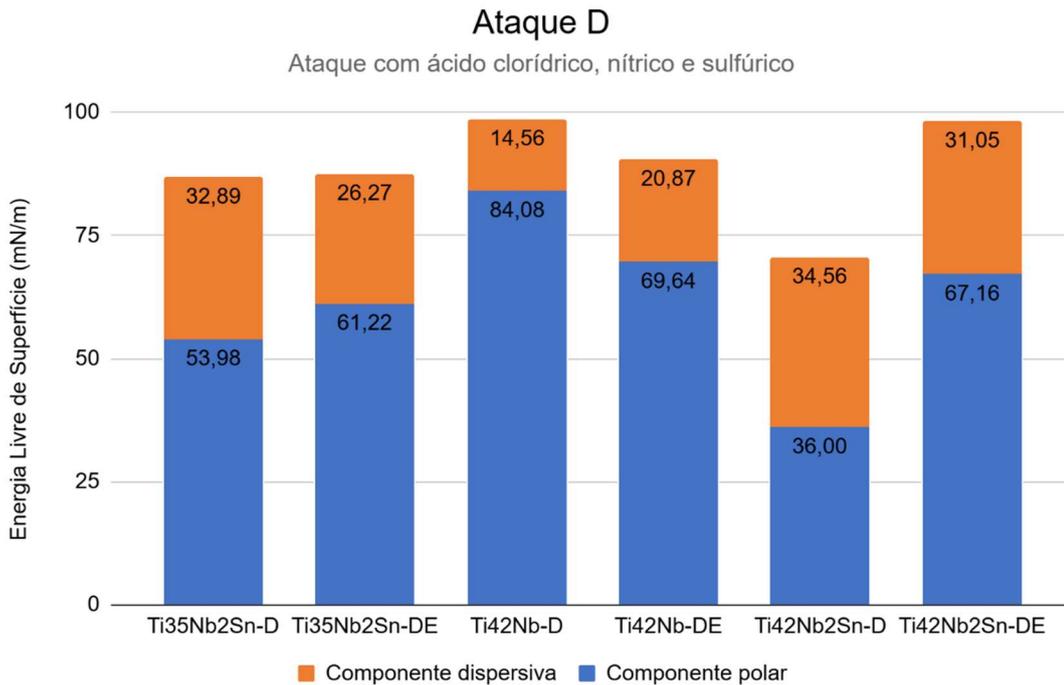


Figura 14: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque D.

6.3 Análise microscópica de superfícies

A topografia é um fator conhecido que pode afetar tanto as células quanto a adsorção das proteínas, o primeiro e essencial passo no processo de cicatrização, além de interferir na orientação, adesão, migração, proliferação, crescimento e diferenciação dos osteoblastos, em específico [9, 31]. De acordo com Gehrke (2019), a topografia é mais relevante nos aspectos de interação celular e cicatriciais do que a própria molhabilidade. Então, embora certas superfícies apresentem um ângulo de contato inferior e uma energia de superfície mais adequada, é necessário analisar os aspectos topográficos antes de qualquer conclusão [32, 47].

A figura 14 apresenta as imagens de MEV para as ligas controle, as quais mostram a presença das marcas de lixa, estas imagens foram incluídas para se ter um viés de comparação com as posteriores superfícies que serão observadas. Vale

lembrar que os maiores valores de ângulo de contato foram observados nestas amostras, o que já era esperado por não haver nenhum tratamento superficial [25].

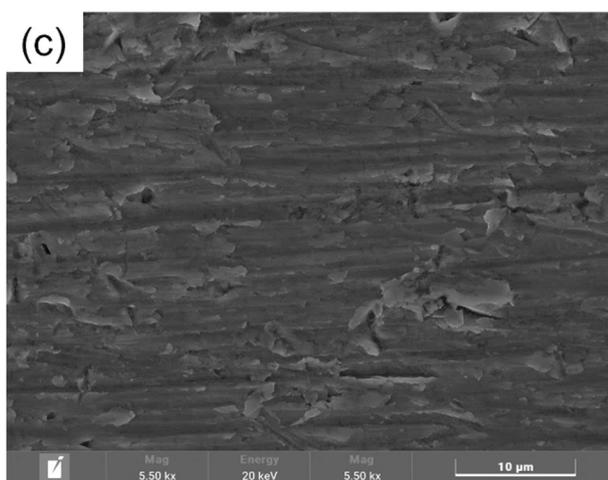
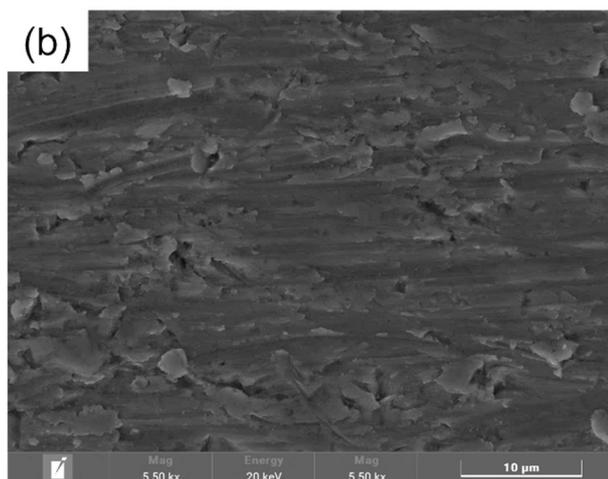
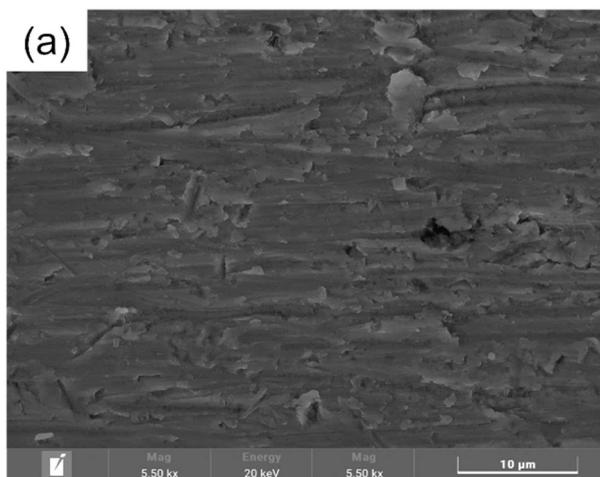


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons secundários da superfície das amostras de controle para (a) Ti-35Nb-D, (b) Ti-42Nb-DE e (c) Ti-42Nb-2Sn-DE, as imagens são representativas das demais. As linhas indicam a direção de lixamento.

6.3.1 Superfícies com ataque A (HCl e HNO₃)

Nas imagens obtidas para o Ti-35Nb-2Sn é possível observar a formação de uma topografia semelhante às que são apresentadas em ataques SLA em implantes, com a formação de microporos [55]. Para a liga que foi somente deformada, figura 16(a), é possível observar a formação desses poros seguindo a linha da laminação a qual foi submetida, o que não ocorre para a amostra que passou pelo processo de envelhecimento, figura 16(b), que apresenta poros de maneira distribuída mais uniforme e homogênea, e isso se deve ao fato do envelhecimento gerar uma distribuição mais homogênea das fases presentes, fazendo com que o ataque ácido ocorra de modo mais amplo e não somente em regiões ou fases específicas [67].

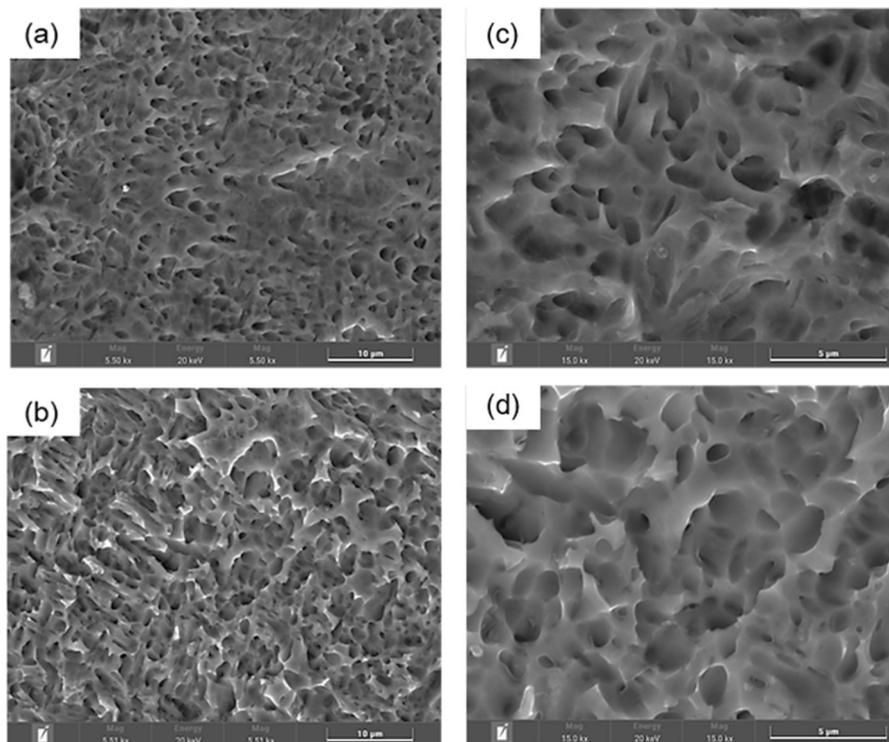


Figura 16: Amostras de Ti-35Nb-2Sn submetidas ao ataque A (HCl e HNO₃) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

Para o Ti-42Nb foi observado um ataque menos acentuado se comparado a liga anterior; embora houve a formação de uma rugosidade e até mesmo de poros, eles ficaram restritos a certas regiões não se apresentando continuamente na amostra. Para a amostra que foi deformada e envelhecida, figura 17(a), há uma rugosidade mais homogênea, e embora não seja a adequada por não ser homogênea na distribuição de poros se comparada a anterior, é semelhante a superfície do Q-implant apresentado em Sezin (2016), com uma superfície escamosa [26].

Já na figura 17(b), vemos que gerou uma microestrutura menos estável, atrelada a uma liga que foi somente deformada, ocasiona um ataque ácido focado em regiões específicas, tendo pontos de formação de poros e outros em que ocorreu somente uma retirada de pedaços, ou descamação, da superfície do material. A parte da microestrutura menos estável, tendo mais bandas de deformação e mais agulhas de martensita, será mais propensa ao ataque.

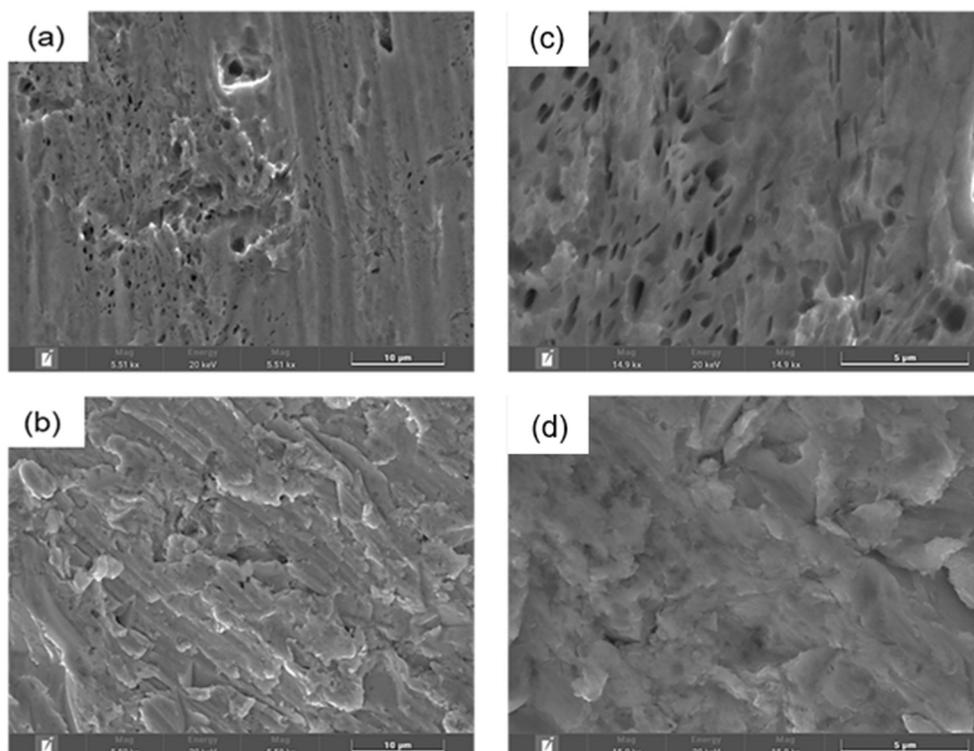


Figura 17: Amostras de Ti-42Nb submetidas ao ataque A (HCl e HNO₃) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

Ademais, o Ti-42Nb-2Sn para a superfície somente deformada, figura 18(a), apresentou melhores resultados com a adição de estanho e a maior presença de pontos de alta energia como interfaces entre as fases, que não é reproduzido nas medidas de Ra e de ângulos de contato, com a formação de poros e vales que parecem seguir as linhas formadas pelas bandas de deformação. O envelhecimento, figura 18(b), no entanto, provocou uma diminuição nas formações topográficas, podendo se observar áreas de desprendimento de material, com poros maiores e espalhados, apesar das fases para Ti-42Nb-2Sn não se alterarem com o envelhecimento, o tratamento térmico gera precipitações mais distribuídas, o que impactou na resposta topográfica gerada pelo ataque ácido. A permanência dos riscos do processo de lixamento indica que o ataque poderia ter sido mais efetivo se houvesse uma maior agressividade do mesmo, podendo então provocar uma maior amplitude na superfície, isso poderia ser alcançado, por exemplo, com um aumento do tempo de ataque.

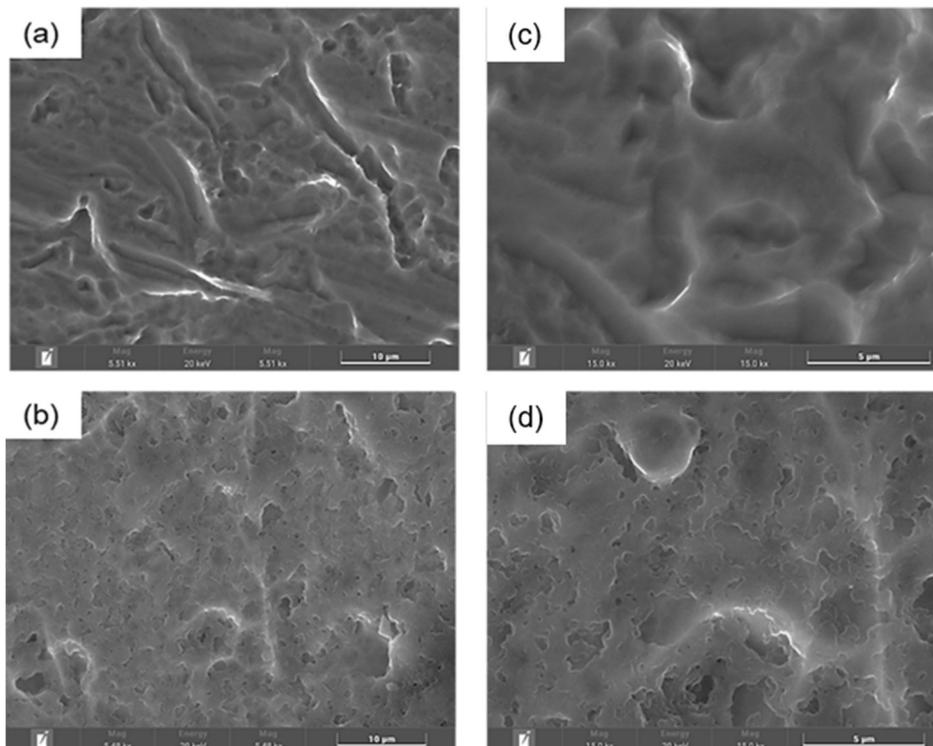


Figura 18: Amostras de Ti-42Nb-2Sn submetidas ao ataque A (HCl e HNO₃) (a) deformada e (b) deformada e envelhecida.

A Figura 19 expõe as topografias de todas as ligas atacadas com o ataque A. Percebe-se que as ligas Ti-35Nb-2Sn-D e Ti-35Nb-2Sn-DE foram as de melhor topografia em relação a homogeneidade e profundidade de ataque. Se compararmos os resultados em função de microestrutura, rugosidade, de molhabilidade e energia de superfície, para o ataque A houve uma predileção a superfície das ligas com 35Nb, microestrutura que contém mais agulhas de martensita, já que foram os melhores resultados de rugosidade, apresentando Ra acima de 0,60, além da componente polar alta e uma superfície desejável para o objetivo.

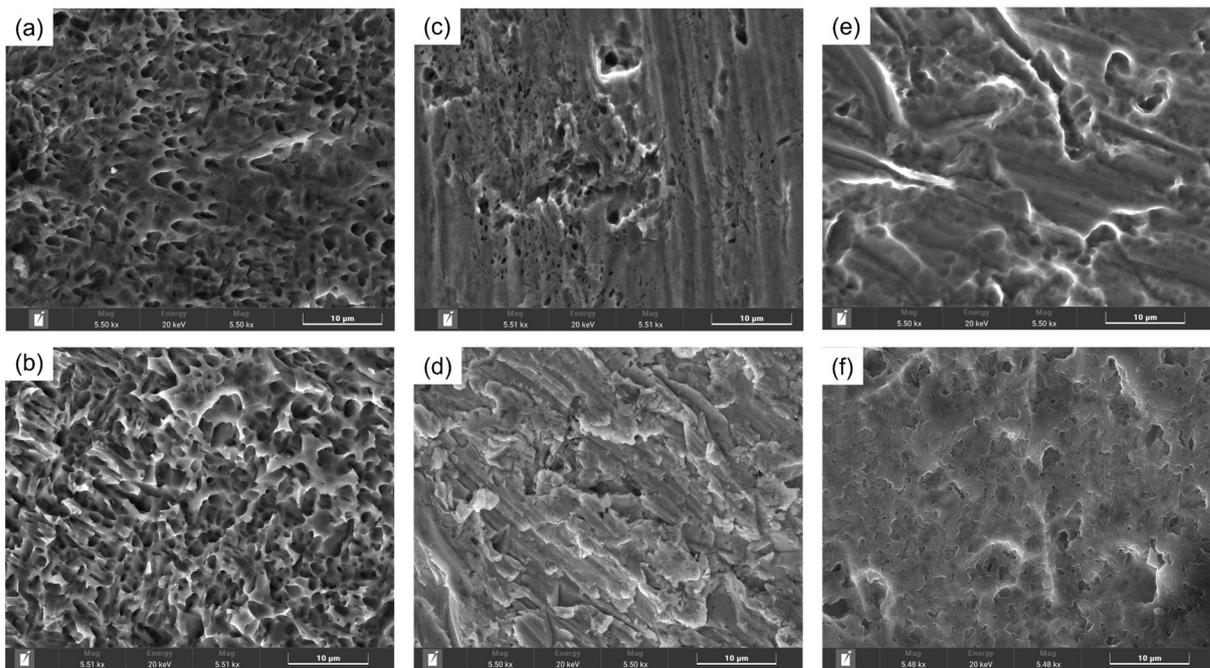


Figura 19: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies das amostras que foram submetidas ao ataque A. (a) Ti-35Nb-2Sn-D, (b) Ti-35Nb-2Sn-DE, (c) Ti-42Nb-D, (d) Ti-42Nb-DE, (e) Ti-42Nb-2Sn-D e (f) Ti-42Nb-2Sn-DE.

6.3.2 Superfícies com ataque B (HCl e H₂SO₄)

No ataque B, as superfícies apresentaram topografias mais semelhantes entre si. Para a Ti-35Nb-2Sn-D, figura 20(a), é visto a formação de uma topografia de dois níveis, com a presença de poros bem definidos de diâmetros diversos, características semelhantes aos implantes Osseotite de titânio grau 4, que também passam pelo duplo ataque ácido e apresentam rugosidade similar a encontrada [37]. O que se mantém na superfície deformada e envelhecida, figura 20(b), onde ocorre apenas uma diminuição de tamanho dos poros se comparada a somente deformada, consequências essas do processo de envelhecimento [55].

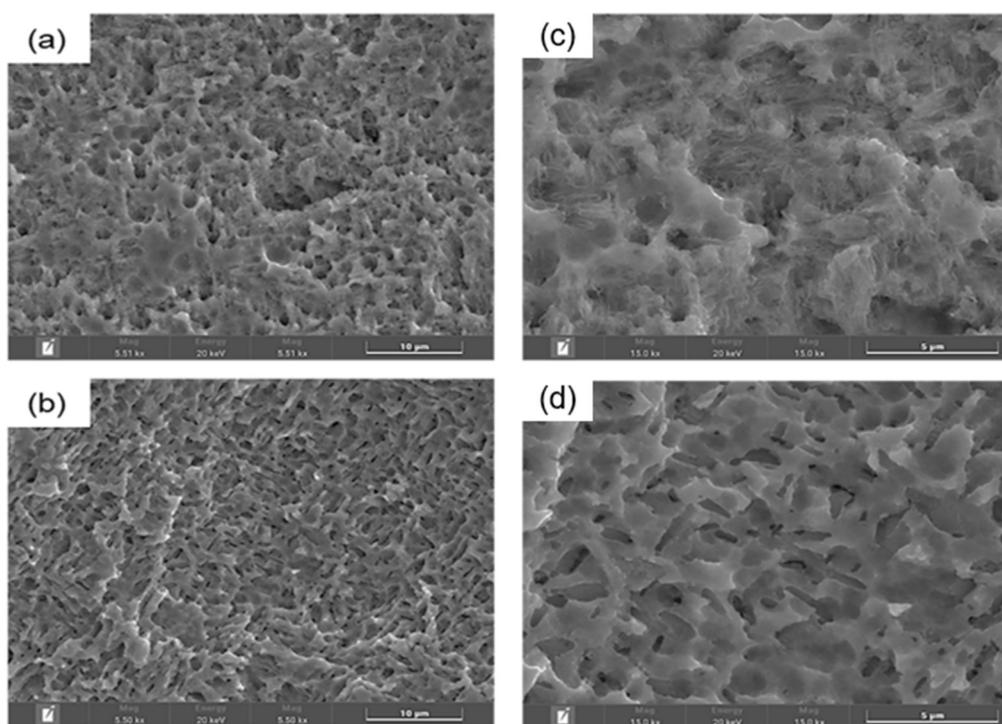


Figura 20: Amostras de Ti-35Nb-2Sn submetidas ao ataque B (HCl e H₂SO₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

Para o Ti-42Nb, figura 21(a), o aumento na quantidade de nióbio e a ausência de estanho fomenta uma diferenciação nas respostas ao ácido, uma superfície com poucas elevações aparentando não ter tido o tempo necessário para a criação de uma topografia almejada [68]. O que já não ocorre para a Ti-42Nb-DE, figura 21(b), que apresenta a formação de microporos com diâmetros distintos, além de vários níveis,

apesar do ataque priorizar as regiões das bandas de deformação onde há a formação de vincos mais profundos, diferença esse resultado do processo de envelhecimento.

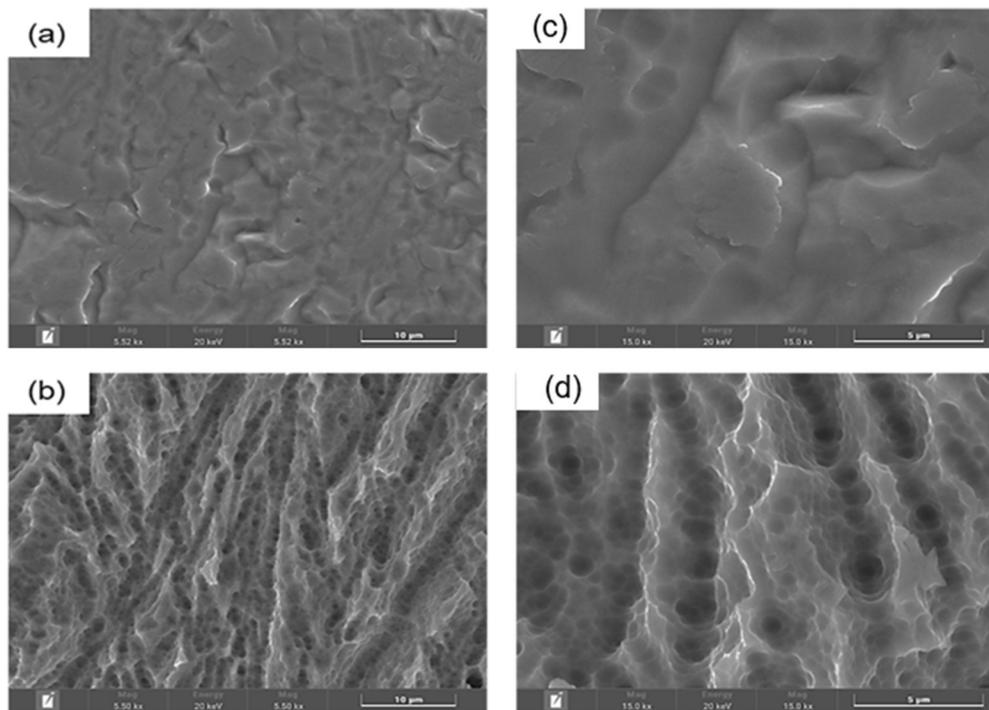


Figura 21: Amostras de Ti-42Nb submetidas ao ataque B (HCl e H₂SO₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

As superfícies da Ti-42Nb-2Sn são muito semelhantes às da Ti-35Nb-2Sn, com formações para ambas, por conseguinte, semelhantes às da superfície SLA, que passa por um tratamento de jateamento de areia que cria uma rugosidade prévia assim como o processo de lixamento, e após o duplo ataque ácido que também foi realizado [3, 52]. No entanto, para a Ti-42Nb-2Sn-DE na figura 22(b) o ataque não ocorreu de forma uniforme, desde que apresenta regiões sem nenhuma profundidade, e essas regiões de pouca reatividade são ilhas nas quais o ataque B não parece ter sido efetivo o necessário para gerar a topografia almejada por toda a superfície.

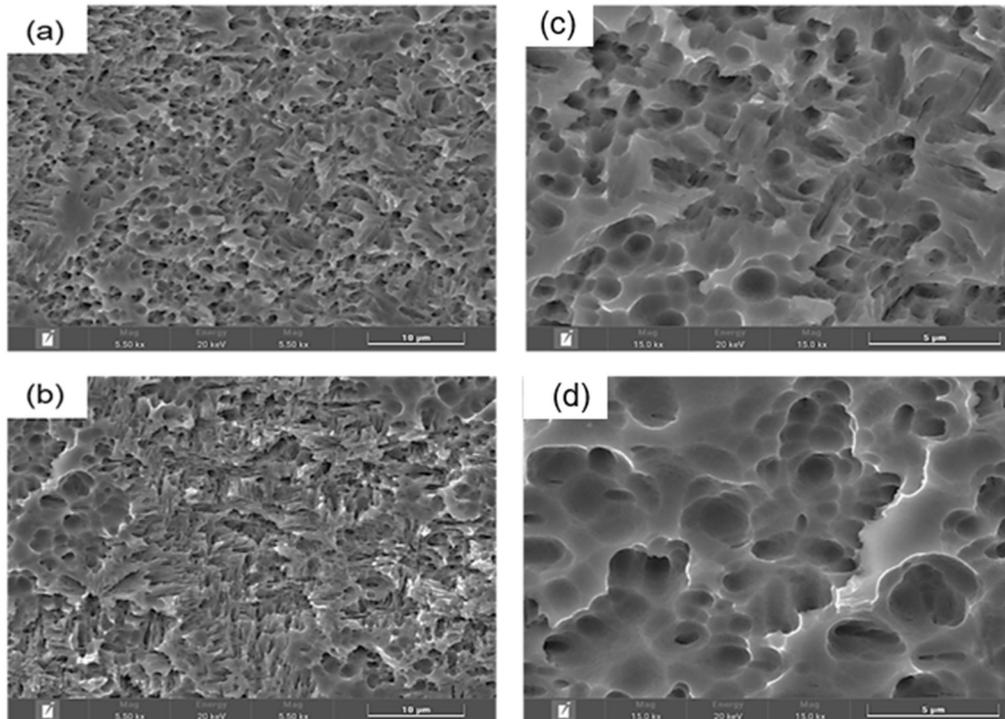


Figura 22: Amostras de Ti-42Nb-2Sn submetida ao ataque B (HCl e H₂SO₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

A Figura 23 mostra o conjunto das topografias do ataque B. Se compararmos os resultados em função de microestrutura, rugosidade, de molhabilidade e energia de superfície, nota-se que o ataque B houve uma maior distinção. Nos resultados que se trata de rugosidade, somente a liga Ti42Nb-D mostrou resultados insatisfatórios, com um Ra de 0,18 com desvio-padrão de 0,03, isso impactou na superfície final, após o ataque ácido, que apresentou os piores resultados em termos de topografia. Para a energia livre de superfície, Ti42Nb2Sn-D teve resultados baixos para a componente polar se comparado aos outros valores obtidos nos ataques anteriores, apesar de bons resultados topográficos. Todas as outras ligas apresentaram resultados favoráveis.

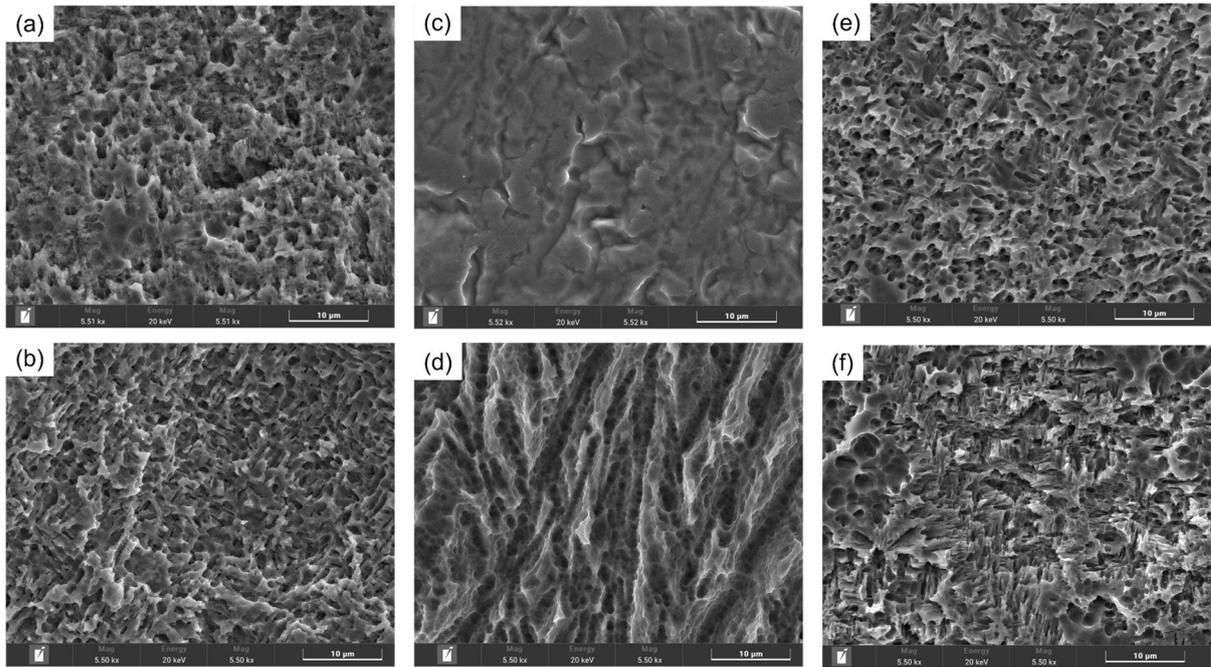


Figura 23: Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras que foram submetidas ao ataque B. (a) Ti35Nb2Sn-D, (b) Ti35Nb2Sn-DE, (c) Ti42Nb-D, (d) Ti42Nb-DE, (e) Ti42Nb2Sn-D e (f) Ti42Nb2Sn-DE.

6.3.3 Superfícies com ataque C (HNO_3 e H_2SO_4)

No ataque C, para a Ti-35Nb-2Sn-D, figura 24(a), há a formação de microporos de tamanhos similares e de diâmetros somente um pouco maiores se comparados aos outros ataques anteriores, além de uma superfície com menos variações de altura segundo o parâmetro de Ra, o que não ocorre para a Ti-35Nb-2Sn-DE, figura 24(b), que apresenta uma maior rugosidade topográfica, mas com a presença de placas.

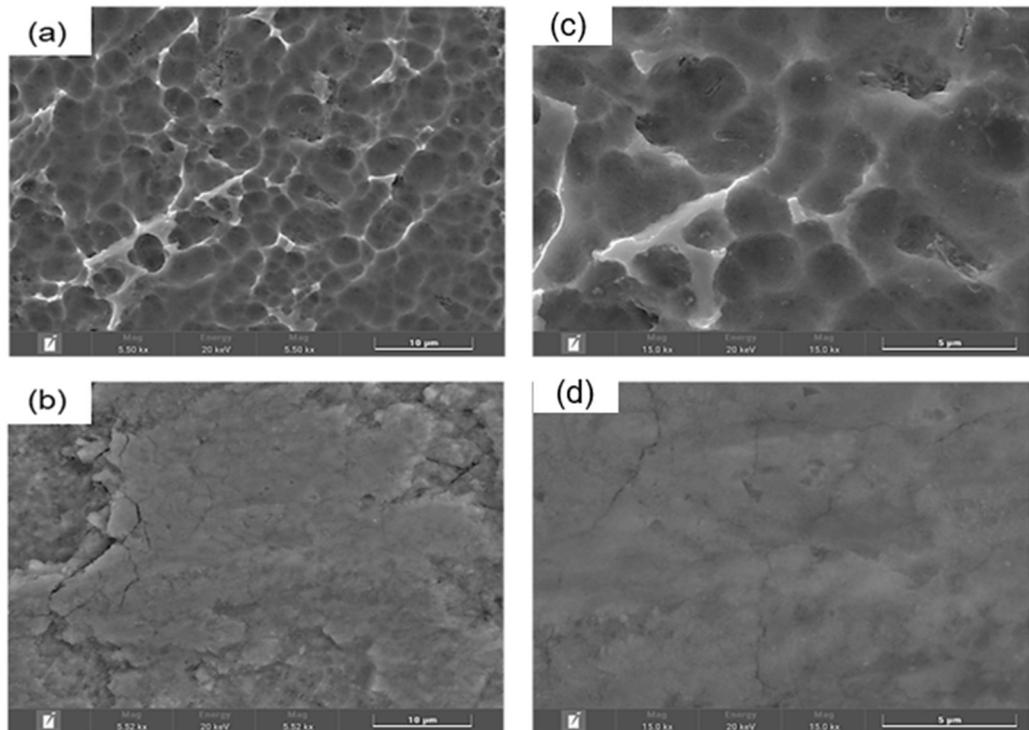


Figura 24: Amostras de Ti-35Nb-2Sn submetidas ao ataque C (HNO_3 e H_2SO_4) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

Para a Ti-42Nb, finalmente, se observa resultados favoráveis apesar da pouca profundidade. Nesse caso, para a figura 25(a) são observados poros de diferentes tamanhos espalhados uniformemente pela superfície, e na figura 25(b) tais poros são menores e mais concentrados em certas regiões.

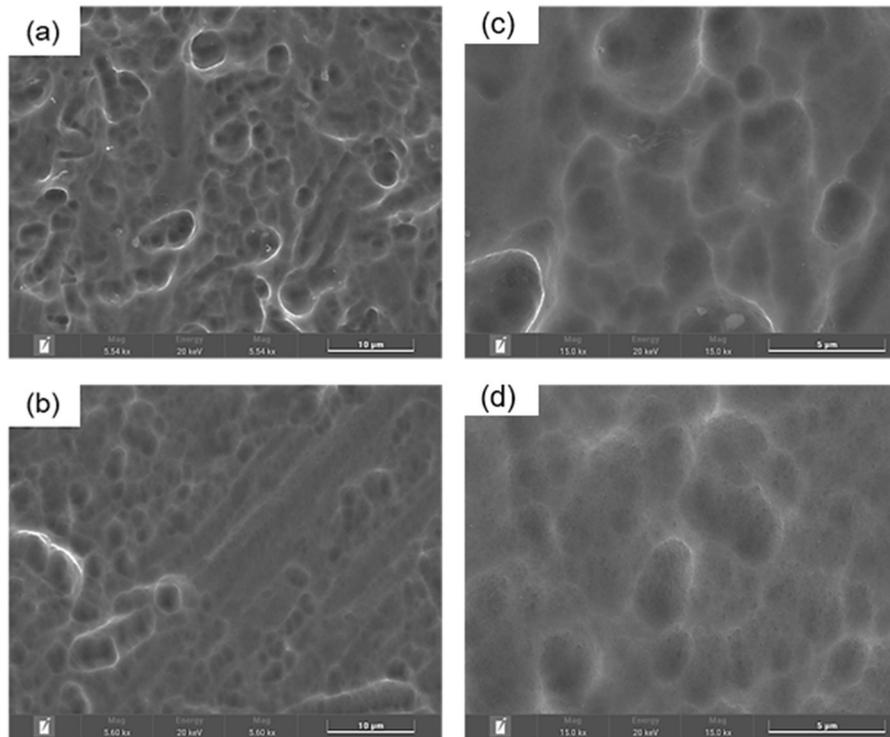


Figura 25: Amostras de Ti-42Nb submetida ao ataque C (HNO_3 e H_2SO_4) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

A superfície atacada da liga Ti-42Nb-2Sn-D exposta na figura 26(a) apresenta estruturas semelhantes a Ti-42Nb-2Sn-DE no ataque B, com poros e formações de certa profundidade conjugados as marcas do lixamento. Para a liga Ti-42Nb-2Sn-DE, na figura 26(a) observa-se uma superfície muito similar à já consolidada no ataque Roxolid Straumann, que difere por apresentar uma superfície com menos formações pontiagudas [31].

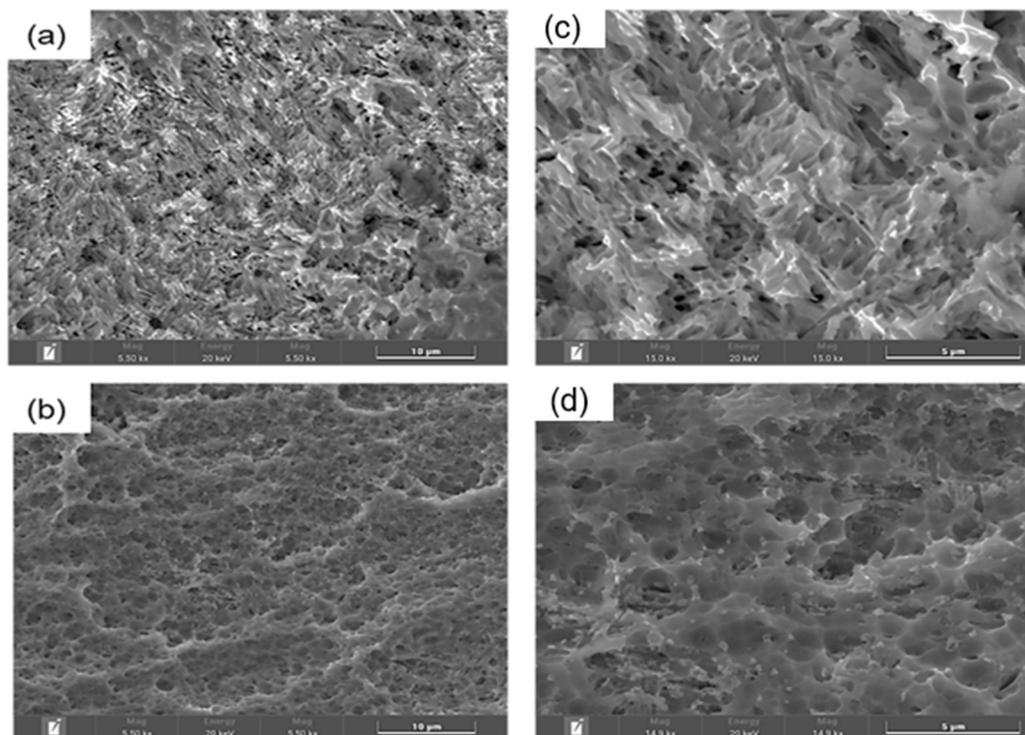


Figura 26: Ti-42Nb-2Sn para o ataque C (HNO_3 e H_2SO_4) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

A Figura 27 ilustra as topografias de todas as ligas atacadas através do ataque C. Se compararmos os resultados, houve uma predileção a superfície com 42Nb independentemente se somente deformadas ou deformadas e envelhecidas, já que foram os melhores resultados de rugosidade, apresentando Ra acima de 0,60, uma topografia desejável, além da componente polar alta. Para a Ti42Nb2Sn-DE que apresentou uma componente polar um pouco abaixo do esperado, não foi apresentado interferência nos seus outros resultados que se mostraram favoráveis. Para as ligas de Ti-35Nb houve uma diminuição na rugosidade, se comparada com o ataque A e B, uma menor energia livre, que veio a afetar sua performance, apresentando poucos ou nenhum poro, além de uma baixa profundidade nos que conseguem se formar, isso pode estar relacionado aos ácidos utilizados, já que tanto o ataque A e B usam do primeiro banho com HCl, enquanto no ataque C, houve substituição deste ácido pelo HNO_3 .

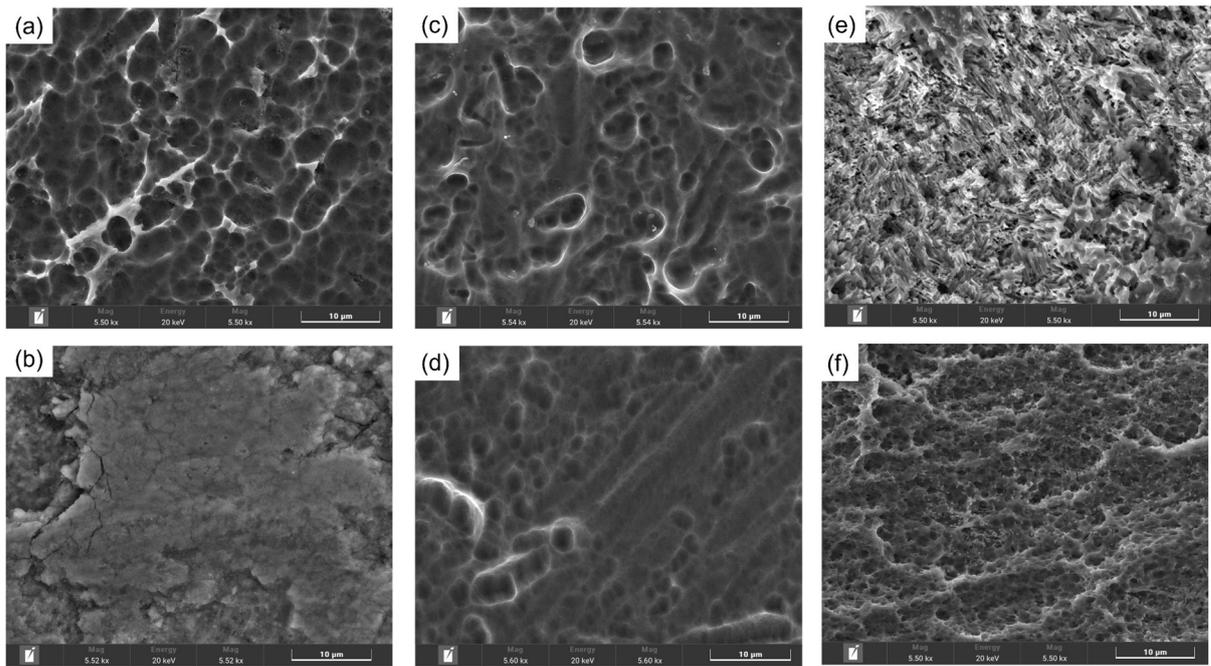


Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras que foram submetidas ao ataque C. (a) Ti-35Nb-2Sn-D, (b) Ti-35Nb-2Sn-DE, (c) Ti-42Nb-D, (d) Ti-42Nb-DE, (e) Ti-42Nb-2Sn-D e (f) Ti-42Nb-2Sn-DE.

6.3.4 Superfícies com ataque D (HCl, HNO₃ e H₂SO₄)

No triplo ataque ácido, ataque D, todas as superfícies apresentaram resultados desfavoráveis. Para a Ti35Nb2Sn-D aparenta ter ocorrido a formação de poros, mas a aplicação de um terceiro banho de ácido ocasionou retirada material da superfície, deixando o aspecto que pode ser observado na Figura 28(a). Na Ti35Nb2Sn-DE, figura 28(b), houve novamente o aparecimento de placas, com seus contornos sendo mais corroídos e apresentando uma maior profundidade, levando a conclusão de que as placas se formam quando o ataque ácido passa do ponto ideal e acaba por destruir as formações adequadas para esta aplicação.

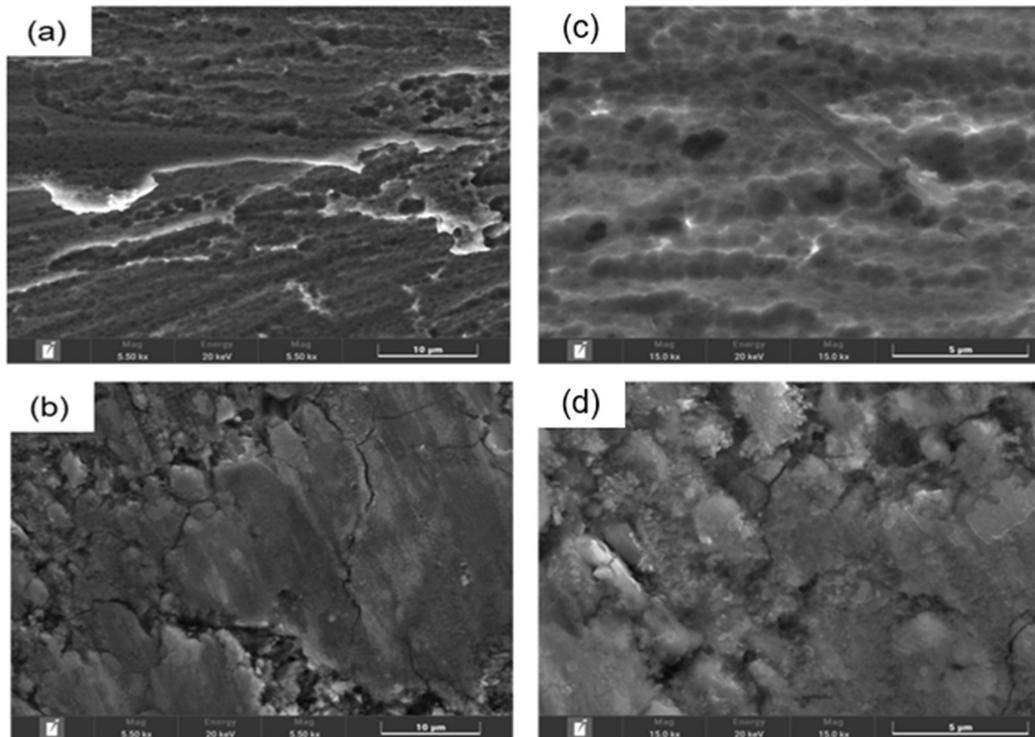


Figura 28: Amostras de Ti35Nb2Sn submetidas ao ataque D (HCl, HNO₃ e H₂SO₄) nos aumentos 5500x e 15000x (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

A figura 29 mostra que as ligas Ti42Nb, tanto na condição D quanto na DE apresentam poros, mas com grande dispersão, possuindo, ambas, superfície lisa a qual contém algum desprendimento de material, o que também ocorre com o Ti42Nb2Sn-DE, figura 29(b).

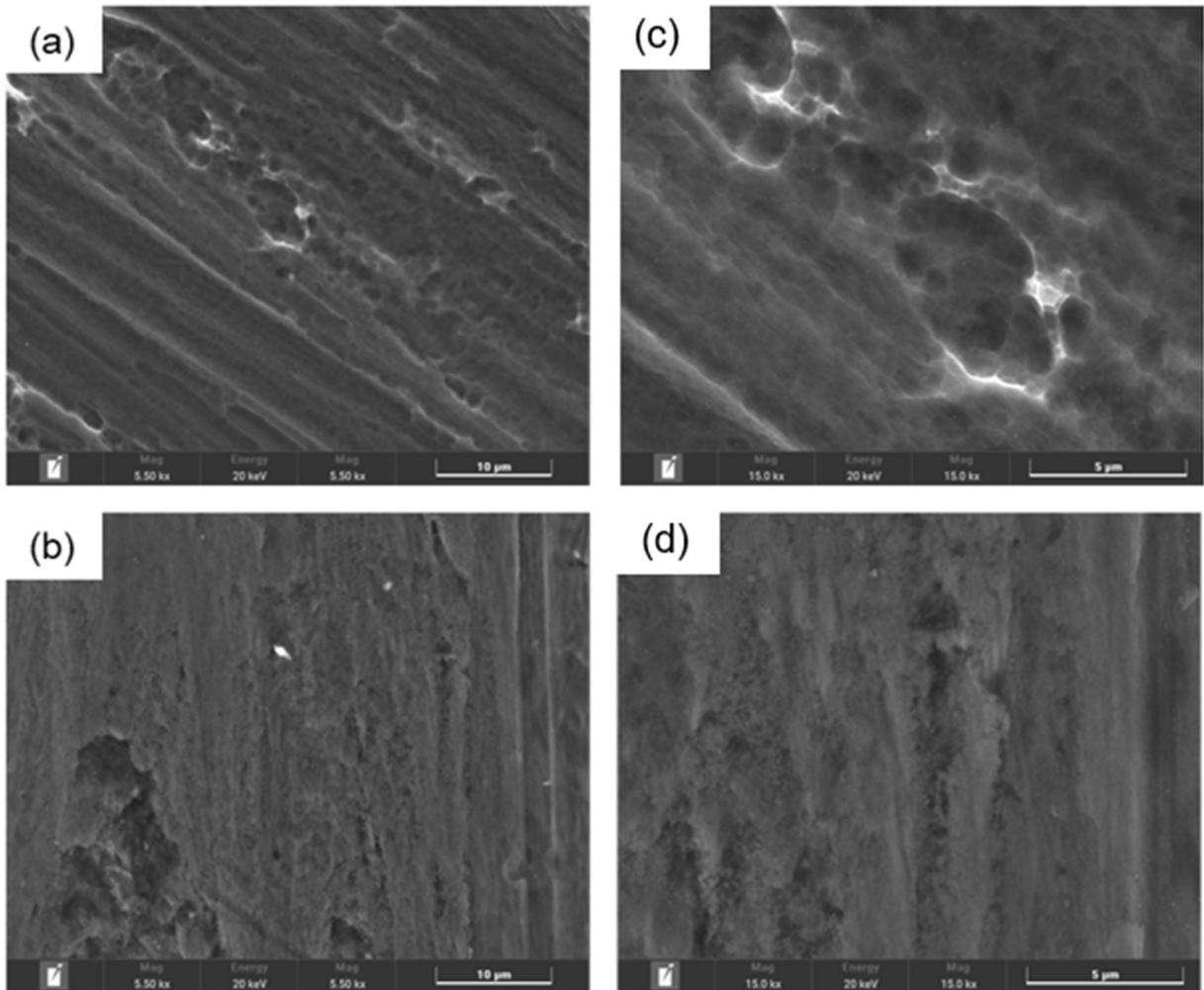


Figura 29: Amostras de Ti42Nb submetidas ao ataque D (HCl, HNO₃ e H₂SO₄) nos aumentos 5500x e 15000x (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

Para a liga Ti42Nb2Sn-D na figura 30(a) houve o aparecimento de poros, no entanto mal distribuídos e em uma superfície irregular, resultados esses que corroboram com a molhabilidade medida e sua rugosidade [62].

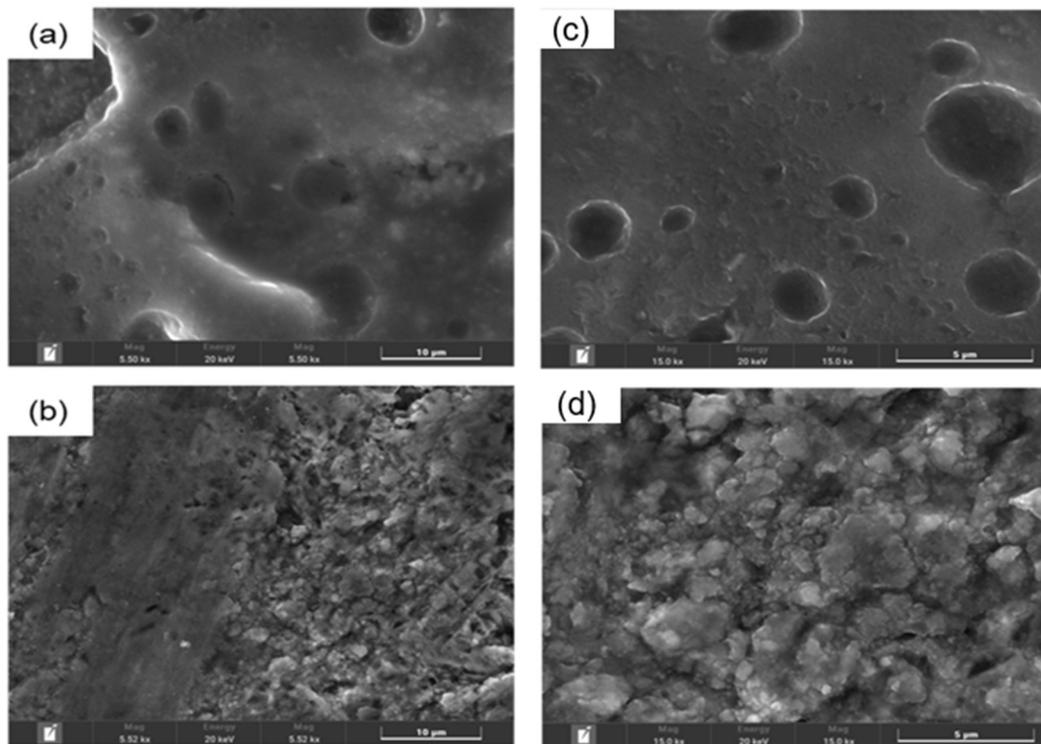


Figura 30: Amostras de Ti42Nb2Sn submetidas ao ataque D (HCl, HNO₃ e H₂SO₄) (a,c) deformada e (b,d) deformada e envelhecida.

A Figura 31 ilustra as topografias das superfícies atacadas através do ataque D. Comparando os resultados, para todas as ligas, nota-se que este ataque não apresentou resultados desejáveis. A rugosidade se apresentou muito baixa, com poucas elevações e profundidade. No caso da energia livre de superfície mesmo para os maiores valores, como as ligas Ti42Nb-D e Ti42Nb2Sn-DE com 84,08 e 67,16 mN/m, respectivamente, se observamos a topografia se devem a formações que não eram o objetivo do ataque.

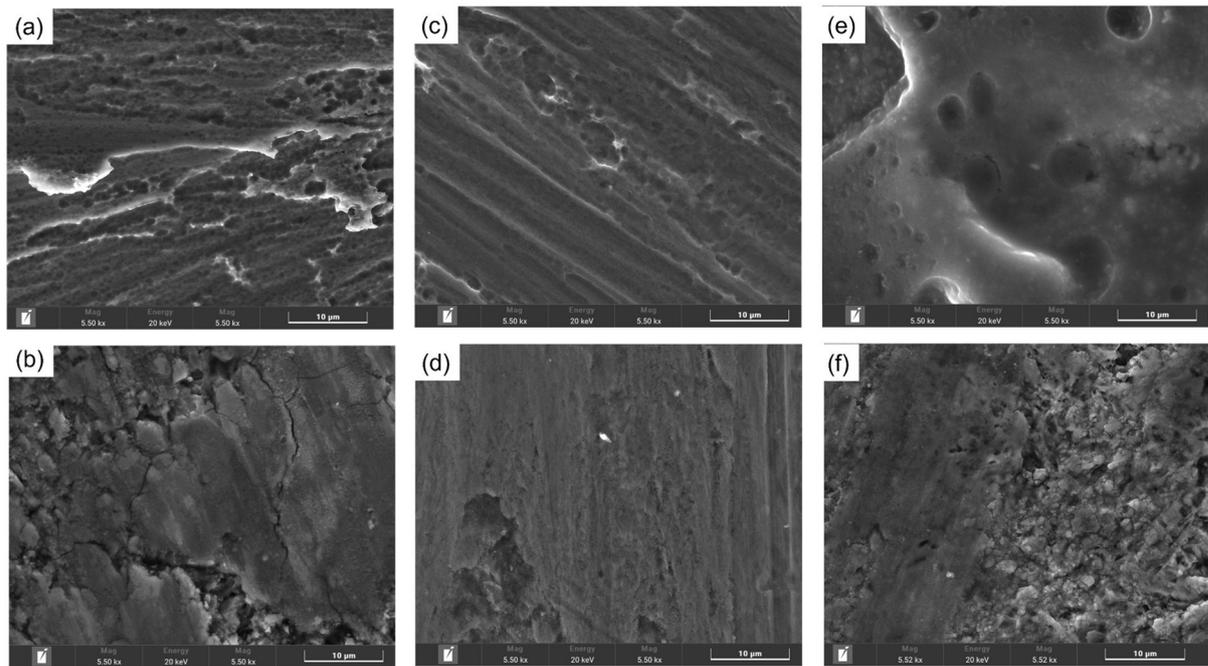


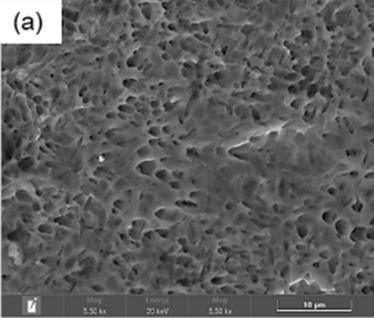
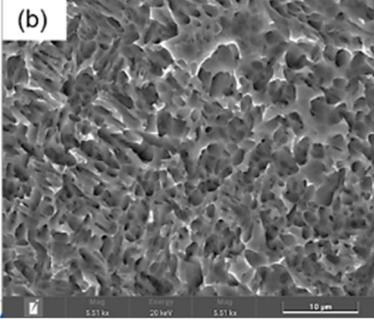
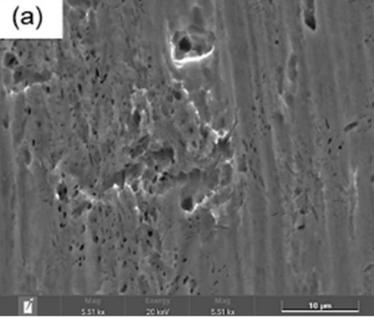
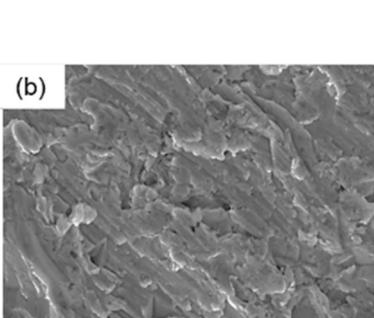
Figura 31: Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras que foram submetidas ao ataque D. (a) Ti35Nb2Sn-D, (b) Ti35Nb2Sn-DE, (c) Ti42Nb-D, (d) Ti42Nb-DE, (e) Ti42Nb2Sn-D e (f) Ti42Nb2Sn-DE.

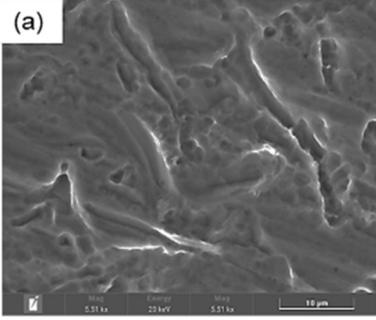
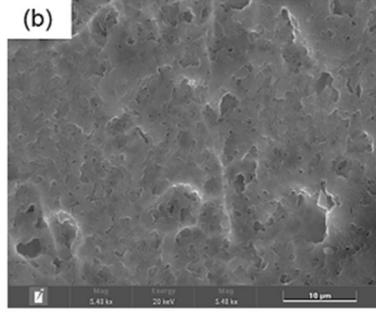
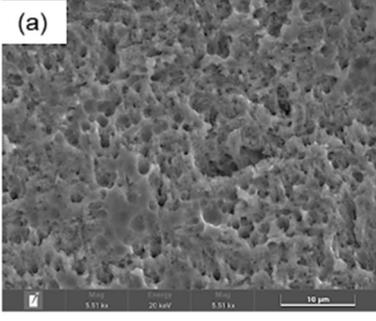
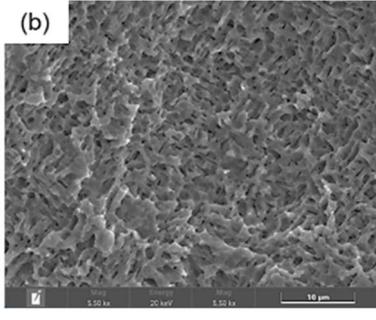
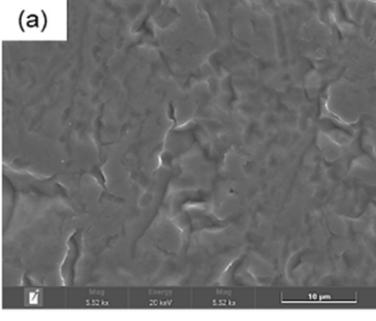
Os resultados observados na Figura 31 se devem à utilização do terceiro banho e de modo geral, verifica-se que a exposição exacerbada ao ácido e a temperatura, já que a exposição prolongada pode levar a uma suavização da superfície ao invés da criação de rugosidade como já constatado nos estudos encontrados na literatura [60, 61, 70]. A utilização de uma solução diluída, ao invés do ácido puro, pode ser benéfica [21, 69].

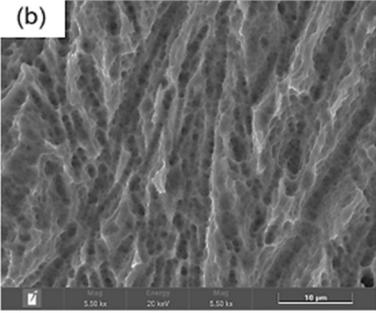
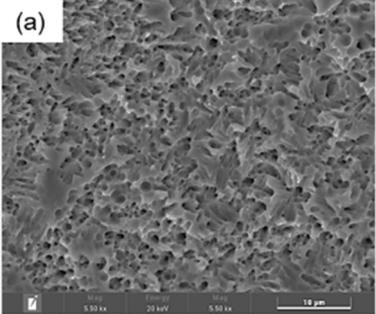
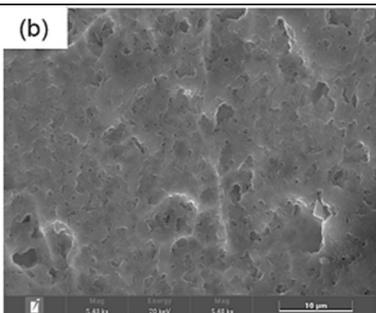
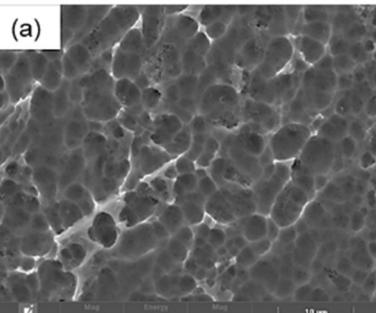
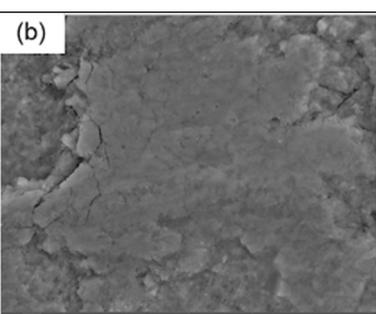
De modo geral, os resultados demonstram que a eficácia do duplo ataque ácido depende fortemente da interação entre a composição química da liga, sua microestrutura resultante do processamento mecânico e os parâmetros do tratamento químico. O ataque com HCl e HNO₃ mostrou-se mais adequado para a liga Ti-35Nb-2Sn. Já o ataque com HCl e H₂SO₄ apresentou o desempenho mais consistente para as ligas com 42% de nióbio, com características desejáveis para a fixação óssea, vascularização e proliferação osteoblástica, com contribuição positiva do estanho. O ataque com H₂SO₄ e HNO₃ exibiu comportamento intermediário e menos controlado,

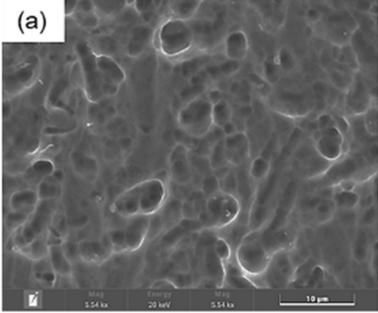
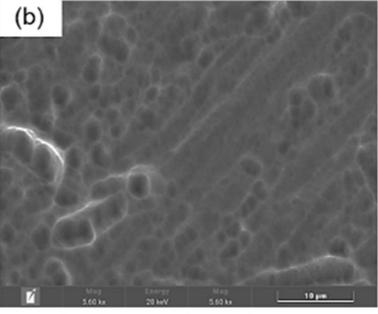
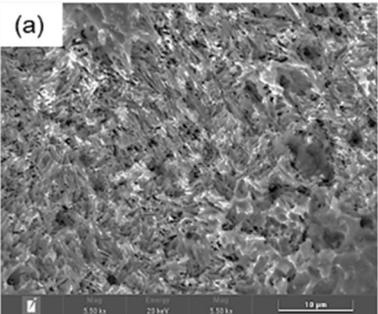
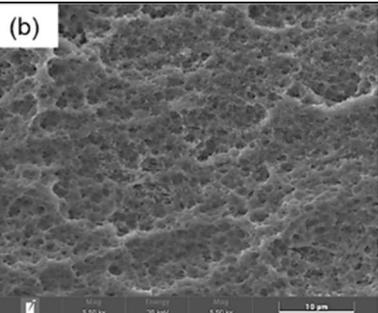
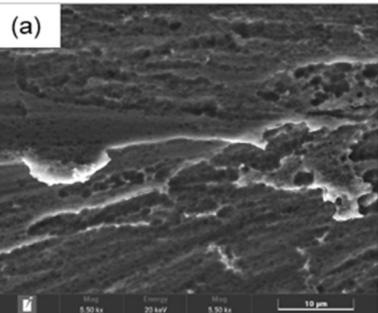
enquanto a combinação dos três ácidos resultou em sobre-ataque e perda da microtopografia, limitando seu potencial biológico. Assim, os resultados demonstrados na Tabela 2 reforçam a necessidade de estratégias de modificação superficial personalizadas, ajustadas à liga e às condições de processamento, para maximizar o desempenho biológico e a aplicabilidade clínica de ligas de titânio de nova geração para implantes.

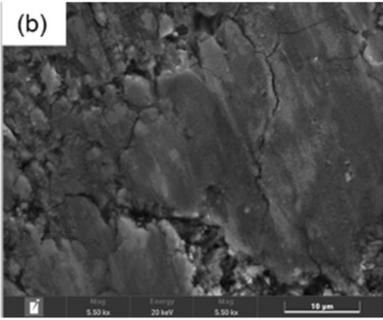
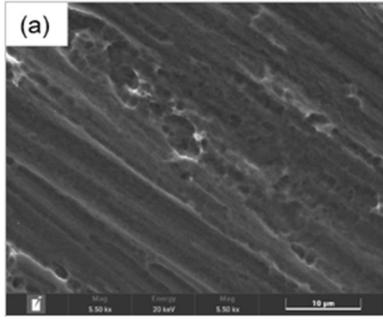
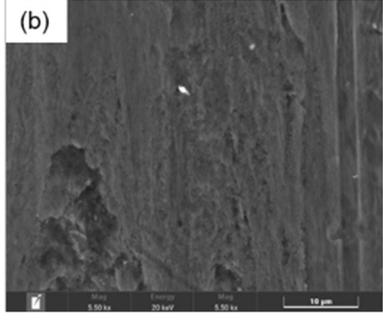
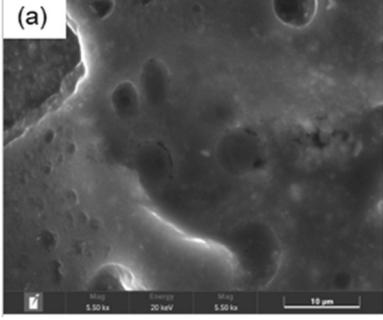
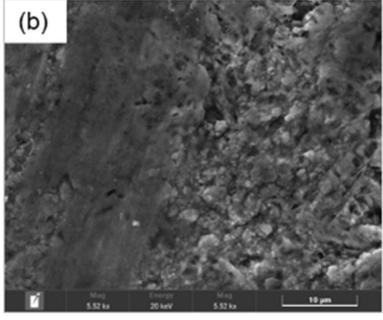
Tabela 2: Resultados do MEV, Rugosidade e Energia Livre de Superfície para cada uma das ligas.

Ataque	Liga	Superfície em MEV	Dados de rugosidade (Ra) com desvio-padrão e componente polar de energia (mN/m)
A (HCl e HNO ₃)	Ti-35Nb-2Sn-D		Ra = 0,75 (0,03); E _P = 77,45;
	Ti-35Nb-2Sn-DE		Ra = 0,83 (0,03); E _P = 97,58;
	Ti-42Nb-D		Ra = 0,40 (0,04); E _P = 98,40;
	Ti-42Nb-DE		Ra = 0,27 (0,05); E _P = 83,98;

A (HCl e HNO ₃)	Ti-42Nb-2Sn-D		$R_a = 0,28 (0,02);$ $E_P = 78,29;$
	Ti-42Nb-2Sn-DE		$R_a = 0,35 (0,01);$ $E_P = 91,88;$
B (HCl e H ₂ SO ₄)	Ti-35Nb-2Sn-D		$R_a = 0,82 (0,03);$ $E_P = 72,82;$
	Ti-35Nb-2Sn-DE		$R_a = 0,76 (0,03);$ $E_P = 64,03;$
	Ti-42Nb-D		$R_a = 0,18 (0,03);$ $E_P = 66,22;$

B (HCl e H ₂ SO ₄)	Ti-42Nb-DE		Ra = 0,87 (0,08); E _P = 80,67;
	Ti-42Nb-2Sn-D		Ra = 0,81 (0,04); E _P = 44,69;
	Ti-42Nb-2Sn-DE		Ra = 0,78 (0,06); E _P = 68,29;
C (HNO ₃ e H ₂ SO ₄)	Ti-35Nb-2Sn-D		Ra = 0,72 (0,02); E _P = 59,61;
	Ti-35Nb-2Sn-DE		Ra = 0,34 (0,02); E _P = 29,15;

C (HNO ₃ e H ₂ SO ₄)	Ti-42Nb-D		Ra = 0,68 (0,03); E _P = 92,84;
	Ti-42Nb-DE		Ra = 0,67 (0,02); E _P = 69,15;
	Ti-42Nb-2Sn-D		Ra = 0,85 (0,03); E _P = 83,46;
	Ti-42Nb-2Sn-DE		Ra = 0,92 (0,02); E _P = 53,76;
D (HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄)	Ti-35Nb-2Sn-D		Ra = 0,36 (0,04); E _P = 53,96;

D (HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄)	Ti-35Nb-2Sn-DE		Ra = 0,63 (0,03); E _P = 61,22;
	Ti-42Nb-D		Ra = 0,46 (0,06); E _P = 84,08;
	Ti-42Nb-DE		Ra = 0,30 (0,04); E _P = 59,64;
	Ti-42Nb-2Sn-D		Ra = 0,51 (0,06); E _P = 36,00;
	Ti-42Nb-2Sn-DE		Ra = 0,56 (0,03); E _P = 67,16;

7 Conclusões

A partir dos resultados obtidos é possível constatar as influências do duplo ataque e triplo ataque ácido sobre as ligas Ti-Nb-Sn com os percentuais de 35 e 42% para o nióbio e 0 e 2,5% para o estanho, tendo estas sido laminadas a frio com 80% de deformação verdadeira, ou laminadas a frio e envelhecidas para pico de dureza a 400 °C por 48 horas.

Através dos resultados e discussões, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- O Ataque 1 (HCl e HNO₃) foi a opção mais adequada para as ligas com menor teor de nióbio (Ti-35Nb-2Sn), devido à formação de bandas de deformação e martensita induzida por deformação. Essas características microestruturais intensificaram a ação localizada do ácido, gerando topografias microporosas semelhantes às de implantes tratados por SLA, que favorecem a osseointegração em estágios iniciais ao facilitar a adesão celular e a formação da matriz extracelular.
- O Ataque 2 (HCl e H₂SO₄) apresentou os resultados mais consistentes e favoráveis para as ligas contendo 42% de nióbio (Ti-42Nb e Ti-42Nb-2Sn). Essa combinação produziu uma topografia multinível bem definida, com microporos distribuídos homogeneamente, maior rugosidade superficial e componentes de energia de superfície equilibrados — características que promovem a fixação óssea, vascularização e proliferação de osteoblastos. A presença de estanho contribuiu ainda para a formação uniforme das estruturas topográficas, indicando seu efeito benéfico na resposta ao ataque ácido.
- O Ataque 3 (H₂SO₄ e HNO₃) resultou em respostas variadas de energia superficial, especialmente com aumento dos componentes dispersivos. Embora todas as ligas tenham apresentado morfologia superficial aceitável, a heterogeneidade na distribuição e forma dos poros, particularmente no Ti-42Nb, indicou um ataque inconsistente. Ainda assim, em alguns casos, esse ataque produziu redes porosas interconectadas favoráveis à infiltração celular e à neovascularização, sugerindo potencial quando controlado com maior precisão.

- O Ataque 4 (HCl, H₂SO₄ e HNO₃) apresentou os resultados menos favoráveis. A exposição excessiva aos três banhos ácidos na temperatura utilizada levou ao ataque excessivo, resultando em alisamento superficial ou em características de corrosão indesejadas. Apesar da energia de superfície ter permanecido em faixas aceitáveis, a perda de microtopografia definida limitou severamente seu potencial para melhorar a osseointegração. Isso destaca a necessidade de otimização dos parâmetros, como tempo de exposição reduzido ou concentrações ácidas diluídas, em estudos futuros.
- De modo geral, a eficácia do ataque ácido duplo está intrinsecamente ligada à interação entre a composição da liga, o processamento mecânico prévio (deformação a frio e envelhecimento) e os parâmetros do tratamento ácido. Estratégias personalizadas de modificação superficial são essenciais para maximizar o desempenho biológico e a aplicabilidade clínica dos materiais implantáveis de titânio de nova geração.

Sugestões de continuidade de estudos

- I. Avaliação do uso de fluidos dissolvidos em água como alternativa econômica e segura;
- II. Investigação do impacto de variações na temperatura e tempo de imersão no ataque ácido;
- III. Estudo da resposta biológica *in vitro* das células osteoblásticas às superfícies tratadas;
- IV. Estudo de danos as superfícies simulando as tensões de cisalhamento de rosqueamento, em amostras e protótipos do implante, junto a testes de rugosidade, energia superficial e MEV nas superfícies danificadas.
- V. Comparação com outras técnicas de modificação superficial como anodização ou jateamento;
- VI. Aplicação de triplo ataque com dosagens mais diluídas, visando evitar danos à superfície.

8 Referências

- [1] DELUCCHI, F., et al. "Peri-Implant Tissue Behaviour Next to Different Titanium Surfaces: 16-Year Post-Trial Follow-Up". *Applied Sciences*, 2021. DOI: 10.3390/app11209625.
- [2] BRANEMARK, P.I. "Osseointegration and its experimental background". *J Prosthet Dent.*, v.50, n. 3, 399–410, 1983.
- [3] TAN, T., ZHAO Q., KUWAE, H., UENO, T., et. al. "Surface Properties and Biocompatibility of Sandblasted and Acid-etched Titanium–zirconium Binary Alloys with Various Compositions". *Dental Materials Journal*, 2021-210, 2022.
- [4] LIU, Y., LUO, D., et al. "Evaluation of surface characteristics and biocompatibility of titanium dental implants after dual acid etching treatment". *Journal of Oral Rehabilitation*. v. 45, n. 5, 367-375, 2018.
- [5] ELIAS, C.N., "Titanium dental implant surfaces". *Matéria (Rio J.)*, v.15, n.2, 138-142, 2010.
- [6] BIJJARGI, S. P., et al. "Assessment of Static and Dynamic Load Tolerance of the Implant Mounts on its Particular Implant". *Journal of Pharmacy & Bioallied Sciences*, v. 15, supl. 2, p. S1129-S1131, 2023. DOI: 10.4103/jpbs.jpbs_192_23.
- [7] LÜTJERING, G.; "Titanium". 2nd edition; ISSN 1619-0181; 2007.
- [8] ALMEIDA, B.G.L., CARVALHO, Y.R., et al. "Surface modification of titanium alloys for dental implants: Effects of acid etching treatment on surface topography and implant fixation". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 33(1): 11, 2022.
- [9] LEE, J.H., HEO, S.J., et al. "Dual acid etching treatment on the surface of titanium implants enhances osteogenic activity and osseointegration". *Materials Science and Engineering*, v. 97, 120-126, 2019.
- [10] DIOMEDE, F., et al." Upregulation in Human Periodontal Ligament Stem Cells Seeded on Dual Acid Etched Titanium Disk". *Materials*, v. 13, p. 706, 2020. DOI: 10.3390/ma13030706.

- [11] RONG, M., LU, H., WAN, L., ZHANG, X, et. al. "Comparison of Early Osseointegration between Laser-treated/acid-etched and Sandblasted/acid-etched Titanium Implant Surfaces". *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, v.29, n.4, 43-6, 2018.
- [12] RUPP, F., et al. "Surface Characteristics of Dental Implants: A Review". *Dental Materials*, v.34, n.1, 40-57, 2018.
- [13] CLAROS, E., ADOLFO, C., CAMPANELLI, L.C., et. al. "Corrosion Behavior of Biomedical β -titanium Alloys with the Surface-modified by Chemical Etching and Electrochemical Methods". *Corrosion Science*, v. 188, 109544, 2021.
- [14] MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, M., et. al. "Roughness and Wettability of Titanium Implant Surfaces Modify the Salivary Pellicle Composition". *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, v. 109, n.7, 1017-028, 2021.
- [15] WANG, Y., QUAN, R., et al. "Effects of double acid-etching treatment on surface characteristics and osseointegration of titanium dental implants". *Journal of Prosthodontics*. v. 30, n. 2, 143-150, 2021.
- [16] BRUNETTE, D.M., TEXTOR, M., TENGVALL, P., et al. "Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical applications". Springer Edited. Berlin-Heidelberg: 2001.
- [17] LUQUE, M.F.J., ORTIZ-GARCÍA, I., GARRIDO, M., et. al. "Topographic evaluation of titanium implant surfaces". *Avances En Odontostomatología*, v. 34, n.3, 121-29, 2018.
- [18] BARFEIE, A., WILSON, J., REES, J. "Implant surface characteristics and their effect on osseointegration". *Br Dent J*. v. 218, n. 9, 2015;
- [19] LEYENS, C., PETERS, M. "Titanium and Titanium Alloys". *Fundamentals and Applications*. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, 2004.
- [20] LI, N., et al. "Micro/nanoscale multistructures of oxide layers on Ti6Al4V achieved by acid etching and induction heating for high osteogenic activity in vitro". *Surface and Coatings Technology*, v. 393, p. 125816, 2020. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125816.

- [21] KANG, L., YANG, C. "A Review on High-Strength Titanium Alloys: Microstructure, Strengthening, and Properties". *Adv. Eng. Mater.*, v. 21, 1801359, 2019.
- [22] MORIGANA, M. "Titanium Alloys. A Quantum Approach to Alloy Design". United States: Elsevier, 2018. *A Quantum Approach to Alloy Design*, 2018.
- [23] MANTRI, S.A., CHOUDHURI, D., ALAM, T., et. al. "Tuning the Scale of α Precipitates in β -titanium Alloys for Achieving High Strength". *Scripta Materialia*, v. 154, 139-44, 2018.
- [24] CORDEIRO, J. M., et al. "Characterization of chemically treated Ti-Zr system alloys for dental implant application". *Materials Science and Engineering: C*, v. 92, p. 849-861, 2018. DOI: 10.1016/j.msec.2018.07.046.
- [25] MISHRA, S.K., CHOWDHARY, R. "Evolution of dental implants through the work of per-Ingvar Branemark: A systematic review". *Indian J Dent Res.*, v. 31, 930-956, 2020.
- [26] ELIAS, C.N., MEIRELLES, L., "Improving osseointegration of dental implants". *Expert review of medical devices*, v. 7, n. 2, 241-256, 2010.
- [27] VELASCO-ORTEGA, E., et. al. "Comparison between Sandblasted Acid-Etched and Oxidized Titanium Dental Implants: In Vivo Study". *International Journal of Molecular Sciences*, v. 20, n.13, 3267, 2019.
- [28] DE JESUS, R., et. al. "Interfacial Biomechanical Properties of a Dual Acid-etched versus a Chemically Modified Hydrophilic Dual Acid-etched Implant Surface: An Experimental Study in Beagles". *International Journal of Implant Dentistry*, v. 4, n.1, 28-10, 2018.
- [29] DWIVEDI, S., et al. "Additive Texturing of Metallic Implant Surfaces for Improved Wetting and Biobiological Performance". *Journal of Materials Research and Technology*, v. 20, 2650-2667, 2022.
- [30] ELIAS, C. N., et al. "Titanium dental implant surfaces". *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 15, n. 2, p. 138-142, 2010.

- [31] REN, B., et. al. "Morphologically modified surface with hierarchical micro-/nano-structures for enhanced bioactivity of titanium implants". *J. Mater. Sci.*, v. 53, 12679–12691, 2018.
- [32] VELLOSO, G., MORASCHINI, V., BARBOZA, E.S. "Hydrophilic modification of sandblasted and acid-etched implants improves stability during early healing: a human double-blind randomized controlled trial". *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.*, v. 48, 684–690, 2019.
- [33] SILVA, J.S.P. "Estudo das características físico-químicas e biológicas pela adesão de osteoblastos em superfícies de titânio modificadas pela nitretação em plasma". Dissertação (Doutorado) Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (USP), 2008.
- [34] CHAU, T. T., et al. "A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice". *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 150, n. 2, p. 106-115, 2009. DOI: 10.1016/j.cis.2009.07.003.
- [35] BLATT, S., et. al. "Early cell response of osteogenic cells on differently modified implant surfaces: Sequences of cell proliferation, adherence and differentiation". *J. Cranio Maxillofac. Surg.*, v. 46, 453–460, 2018.
- [36] SEZIN, M.; CROHARE, Luis; IBANEZ, Juan. "Microscopic Study of Surface Microtopographic Characteristics of Dental Implants". *The Open Dentistry Journal*, v. 10, p. 139-147, 2016. DOI: 10.2174/1874210601610010139.
- [37] LOTZ, E.M., MICHAEL, B., BERGER, Z.S., et. al. "Regulation of Osteoclasts by Osteoblast Lineage Cells Depends on Titanium Implant Surface Properties." *Acta Biomaterialia* 68 (2018): 296-307. Web.
- [38] HAO, C., et al. "The osseointegration and stability of dental implants with different surface treatments in animal models: a network meta-analysis". *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, p. 1-11, 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-93307-4.
- [39] KO, F. C., et al. "Implant surface alters compartmental-specific contributions to fixation strength in rats". *Journal of Orthopaedic Research*, v. 39, n. 8, p. 1680-1689, 2021. DOI: 10.1002/jor.24561.

- [40] HAN, A., et al. "Bacterial adhesion mechanisms on dental implant surfaces and the influencing factors". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 69, p. 58-71, 2016. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2016.03.022.
- [41] WUBNEH, A.; TSEKOURA, E. K.; AYRANCI, C.; ULUDAĞ, H. "Current state of fabrication technologies and materials for bone tissue engineering". *Acta Biomater.*, v. 80, p. 1-30, 2018.
- [42] HOTCHKISS, K. M.; SOWERS, K. T.; OLIVARES-NAVARRETE, R. "Novel in vitro comparative model of osteogenic and inflammatory cell response to dental implants". *Dent Mater.*, v. 35, n. 1, p. 176-184, 2019. DOI: 10.1016/j.dental.2018.11.011.
- [43] PALAIOLOGOU, Archontia et al. "Altered cell motility and attachment with titanium surface modifications". *Journal of Periodontology*, v. 83, n. 1, p. 90-100, 2012. DOI: 10.1902/jop.2011.100733.
- [44] GINER, L., et al. "Double acid etching treatment of dental implants for enhanced biological properties". *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, v. 16, n. 2, p. 83-89, 2018. DOI: 10.5301/jabfm.5000376.
- [45] SANTOS MARINO, J., et al. "Clinical Evaluation of Dental Implants with a Double Acid-Etched Surface Treatment: A Cohort Observational Study with Up to 10-Year Follow-Up". *Materials (Basel, Switzerland)*, v. 14, n. 21, p. 6483, 2021. DOI: 10.3390/ma14216483.
- [46] CHHABRA, K.; RAJASEKAR, A. "Comparison of Roughness, Wettability, and SEM Features between Sandblasted Acid-Etched and Oxidized Titanium Dental Implants". *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants*, v. 34, n. 4, p. 57-63, 2024.
- [47] PIMENTA, J.; ARAMBURÚ, J. J.; DEDAVID, B. A.; GEHRKE, S. A.; SZMUKLER-MONCLER, S. "Physical Characterization and Osseointegration of 3 implants with distinct materials and surfaces". *Clinical Oral Implants Research*, 25 set. 2019.
- [48] PARK J.W., KIM Y.J., et al. "Dual acid-etched titanium implants with improved surface characteristics: An in vitro study". *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. v. 106, n. 11, 2821-2828, 2018.

- [49] BUSER, D.; JANNER, S. F.; WITTNEBEN, J. G.; BRÄGGER, U.; RAMSEIER, C. A.; SALVI, G. E. "10-year survival and success rates of zirconia implants in the anterior maxilla". *Clinical Oral Implants Research*, v. 28, n. 11, p. 1345-1352, 2017.
- [50] GITTENS, R. A., et al. "Implant osseointegration and the role of microroughness and nanostructures: lessons for spine implants". *Acta Biomaterialia*, v. 10, n. 8, p. 3363-3371, 2014.
- [51] LIMA, T. N. Estudo do comportamento de propagação de trincas por fadiga de ligas TiNbSn em função do teor de elementos de liga, deformação a frio e envelhecimento. 2017. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.
- [52] AZEVEDO, T. F., LIMA, T.N.,BLAS, J.G., et. al. "The Mechanical Behavior of TiNbSn Alloys According to Alloying Contents, Cold Rolling and Aging". *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 75, 33-40, 2017.
- [53] TORRES-SANCHEZ, C., et al. "Physico-chemical characterisation of Ti-Nb-Sn alloys surfaces and their osteogenic properties". *Surface and Coatings Technology*, Volume 403, 2020, 126439, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126439>.
- [54] TORRES-SANCHEZ, C., et al. "Addition of Sn to TiNb alloys to improve mechanical performance and surface properties conducive to enhanced cell activity". *Materials Science and Engineering: C*, Volume 115, 2020, 110839, ISSN 0928-4931, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110839>.
- [55] SALOU, L., HOORNAERT, A., LOUARN, G., et al., "Enhanced osseointegration of titanium implants with nanostructured surfaces: An experimental study in rabbits". *Acta Biomaterialia*, v. 11, 494-502, 2015.
- [56] WU, Y.; DONG, Y.; WANG, L.; GAO, W. "Surface energy of titanium implant materials with different surface roughness and its effect on the blood protein adsorption". *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, v. 8, n. 3, p. 453-460, 2018.

- [57] ZAREIDOOST, A.; YOUSEFPOUR, M.; GHASEME, B. et al. "The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium". *J Mater Sci: Mater Med.*, v. 23, p. 1479-1488, 2012. DOI: 10.1007/s10856-012-4611-9.
- [58] ZHAO, L.; MEI, S.; WANG, W.; CHU, P. K.; ZHANG, Y.; WU, Z. "The influence of hierarchical hybrid micro/nano-textured titanium surface with titania nanotubes on osteoblast functions and bone regeneration". *Biomaterials*, v. 35, n. 19, p. 4889-4901, 2020.
- [59] STHLE, L.; WOLD, S. "Analysis of variance (ANOVA)". *Chemom Intell Lab. Syst.*, 1989.
- [60] SU, Y. et al. "Synergistic effect of nanotopography and bioactive ions on peri-implant bone response". *Int J Nanomedicine.*, v. 12.
- [61] SMEETS, R., et al. "Impact of Dental Implant Surface Modifications on Osseointegration". *BioMed Research International*, 2016.
- [62] QINGHUA G., et al. "Aging response of the Ti–Nb system biomaterials with β -stabilizing elements". *Materials and Design*, v.31; pp - 4842–4846, 2010.
- [63] RYU, J.J., PARK, K., KIM, H.S., et al., "Effects of Anodized Titanium with RGD Peptide Immobilized Via Chemical Grafting or Physical Adsorption on Bone Cell Adhesion and Differentiation". *JOMI*, v. 28, n. 4, pp. 963-72, 2013.
- [64] LÓPEZ, B., GUIL, M., GARRIDO, M., et. al. "The osseointegration of titanium implants with different rough surfaces". *Avances En Odontoestomatología*, v. 34, n.3, 141-49, 2018.
- [65] CLIMENT, M., et al. "Influence of acid-etching after grit-blasted on osseointegration of titanium dental implants: In vitro and in vivo studies". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 24, 2013. DOI: 10.1007/s10856-013-4935-0.
- [66] NAZAROV, Denis V. et al. "Enhanced Osseointegrative Properties of Ultra-Fine-Grained Titanium Implants Modified by Chemical Etching and Atomic Layer Deposition". *ACS Biomaterials Science & Engineering*, v. 4, n. 9, p. 3268-3281, 2018. DOI: 10.1021/acsbmaterials.8b00342.

[67] LARIO, J., et al. "Surface Modification of Ti-35Nb-10Ta-1.5Fe by the Double Acid-Etching Process". *Materials*, v. 11, p. 494, 2018. DOI: 10.3390/ma11040494.

[68] LEMOS, A. B., et al. "Nanometric Deposition of Fluoride Ions on Titanium Alloys and its Influence on In Vitro Bacterial Adhesion and Viability". *Materials Research*, v. 24, n. 5, p. e20210147, 2021.

[69] ELIAS, C. N., et al. "Influence of implant shape, surface morphology, surgical technique and bone quality on the primary stability of dental implants". *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 16, p. 169-180, 2012. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2012.10.010.

[70] MARCONI, G. D. et al. "Human Periodontal Ligament Stem Cells Response to Titanium Implant Surface: Extracellular Matrix Deposition". *Biology*, v. 10, p. 931, 2021. DOI: 10.3390/biology10090931.