



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Obtenção e caracterização de filmes de  $\text{TiO}_2$  por tratamento eletroquímico anódico  
sobre a liga Ti-6Al-4V

Lorena de Azevedo Silva

Belo Horizonte

2017



Lorena de Azevedo Silva

Obtenção e caracterização de filmes de  $TiO_2$  por tratamento eletroquímico anódico  
sobre a liga Ti-6Al-4V

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de mestre.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Biomateriais

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Belo Horizonte

2017

S586o Silva, Lorena de Azevedo.  
Obtenção e caracterização de filmes de TiO<sub>2</sub> por tratamento eletroquímico anódico sobre a liga Ti-6Al-4V / Lorena de Azevedo Silva. - 2017.

112 f.: il.; tabs. ; grafs ; fotos.

Orientador: Sidney Nicodemos da Silva.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2017.

Bibliografia.

1. Anodização. 2. Eletroquímica. 3. Ligas de titânio. 4. Dióxido de titânio. I. Silva, Sidney Nicodemos da. II. Título.

CDD: 620.189322

Obtenção e caracterização de filmes de  $\text{TiO}_2$  por tratamento eletroquímico anódico  
sobre a liga Ti-6Al-4V

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de mestre.

Aprovada em:

---

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva - orientador  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

---

Profa. Dra. Ivete Peixoto Pinheiro  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

---

Prof. Dr. Wagner Sade  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

## AGRADECIMENTOS

Pelo apoio, agradeço à minha família, ao meu orientador professor Dr. Sidney Nicodemos da Silva, aos professores e colegas do CEFET-MG, e às empresas OTP Biomédica e Phosther Tecnologia.

*People say time changes things, but it's not true.*

*Doing things changes things. Not doing things leaves things exactly as they were.*

*House*

## RESUMO

O titânio e suas ligas são amplamente empregados na área biomédica como implantes e próteses ortopédicas devido às suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade. Em condições normais o titânio é recoberto por um filme de óxido natural de espessura de 1,5 a 10 nm, composto principalmente por  $TiO_2$ . A literatura descreve como o único metal que possui um óxido sobre sua superfície capaz de melhorar a biofuncionalidade, resultando em uma resposta biológica mais favorável do tecido circundante. No entanto, após alocação desses biomateriais metálicos no meio fisiológico, reações na interface entre o implante e o tecido podem causar efeitos locais ou sistêmicos devido às características como dureza, energia superficial, composição, estrutura de poros, rugosidade e topografia, bem como as condições locais do tecido com liberação de debris. Esse fenômeno pode ocorrer porque a resposta anatomo-fisiológica pode ser afetada, além das propriedades químicas superficiais, pela morfologia e rugosidade superficiais desse biomaterial metálico. Neste trabalho, a liga Ti-6Al-4V teve sua superfície modificada por processamento eletroquímico, com o objetivo de melhorar a resistência ao desgaste ou corrosão, elevando a biocompatibilidade por meio de aspectos externos, como por exemplo: espessura do filme de  $TiO_2$ , coeficiente de desgaste, microdureza e rugosidade, tornando mais eficaz a biofixação e aderência do biomaterial ao tecido ósseo. A caracterização físico-química e biológica envolveu a microscopia eletrônica de varredura, a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*electron diffraction spectroscopy - EDS*), difração de raios-X, fluorescência de raios-X, microdureza vickers, ensaio de desgaste à abrasão, rugosidade e citotoxicidade. Essa avaliação determinou a combinação de variáveis de processo que influenciam de forma positiva nas características do filme formado, com a finalidade de contribuir para que os produtos recobertos eletroquimicamente possam oferecer maior confiabilidade em sua aplicação.

**PALAVRA-CHAVE:** anodização; eletroquímica; oxidação anódica; Ti-6Al-4V;  $TiO_2$ ; técnicas eletroquímicas.

## ABSTRACT

Titanium and its alloys are widely used in the biomedical field as implants and orthopedic prostheses due to their behavior in terms of biocompatibility, corrosion resistance, as well as other mechanical properties. Under normal conditions the titanium is covered by a natural oxide film of 1.5 to 10 nm thickness, composed mainly of TiO<sub>2</sub>, which improves the biocompatibility property, resulting in a more favorable biological response of the surrounding tissue in relation to the prostheses of other metals. However, after allocation of the biomaterial in the physiological environment, reactions in this interface may cause local or systemic effects due to characteristics such as surface energy, composition, structure, roughness and topography, as well as local conditions of the tissue. This phenomenon can occur because the anatomic-physiological response can be affected, besides the superficial chemical properties, by the superficial morphology and roughness of the metallic biomaterial. In this work the Ti-6Al-4V alloy had its surface modified by electrochemical processing with the objective of improving the resistance to wear or corrosion, increasing the biocompatibility through external aspects, such as: TiO<sub>2</sub> film thickness, wear coefficient, microhardness and roughness, making it more effective to biofixation and adhesion of the biomaterial to the bone tissue. The physico-chemical and biological characterization involved scanning electron microscopy, electron diffraction spectroscopy (EDS), X-ray diffraction, X-ray fluorescence, micro-hardness vickers, abrasion, roughness and cytotoxicity, which is a requirement for biomedical application materials. This evaluation determined the combination of process variables that influence in a positive way the characteristics of the formed film, in order to contribute to the fact that the electrochemically coated products can offer greater reliability in its application.

**KEYWORD:** electrochemistry; anodic oxidation; Ti-6Al-4V; TiO<sub>2</sub>; electrochemical techniques

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos químicos presentes na interface metal/óxido .....	27
Figura 2 - Esquema de uma célula eletrolítica. Os sinais (+) e (-) indicam íons na solução.....	29
Figura 3 - - Exemplo de desgaste abrasivo por riscamento .....	31
Figura 4- Exemplo de desgaste abrasivo por rolamento ou desgaste abrasivo por três corpos .....	32
Figura 5- Representação esquemática do Caloteste .....	33
Figura 6 - Calota de desgaste .....	33
Figura 7 - Princípio do método de disco-difusão. ....	34
Figura 8 - Chapas da liga Ti-6Al-4V como recebidas e identificadas. ....	37
Figura 9- Micrografia do substrato (MO)- laudo do fornecedor.....	38
Figura 10 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	39
Figura 11 - Cuba e fonte utilizadas nos procedimentos. ....	42
Figura 12- Posicionamento do corpo de prova na cuba. ....	43
Figura 13 - Visão diagonal e frontal esquemática da montagem para a realização do processo de anodização .....	45
Figura 14 - Análise de FRX das amostras de Ti-6Al-4V.....	47
Figura 15 - Visão geral do equipamento de Caloteste .....	48
Figura 16- Equipamento do Caloteste em funcionamento .....	49
Figura 17 - Cepas utilizadas e uma das placas de teste. ....	52
Figura 18 - Micrografia do substrato (MEV) - liga Ti-6Al-4V como recebida. ....	53
Figura 19 - Difratoograma da liga Ti-6Al-4V como recebida .....	53
Figura 20 - Corpos de prova antes (esquerda) e após (direita) tratamento eletroquímico anódico. ....	56
Figura 21 - Micrografia da amostra da parte superior do corpo de prova (1) .....	57
Figura 22 - Micrografia da amostra da parte intermediária do corpo de prova (2).....	58
Figura 23 - Micrografia da amostra da parte inferior do corpo de prova (3) .....	58
Figura 24 - Gráfico de boxplot comparativo das espessuras de diferentes alturas do corpo de prova. ....	59
Figura 25- Gráfico de boxplot comparativo das espessuras do filme dos corpos de prova de cada ensaio de anodização eletroquímica .....	60

Figura 26 - Efeito do aumento do tempo de tratamento eletroquímico na micrografia da superfície do óxido dos CP3 e CP4.....	62
Figura 27 - Efeito do aumento da tensão na micrografia da superfície do óxido dos CP1 e CP5 .....	62
Figura 28 - Efeito do aumento da tensão na micrografia da superfície do óxido dos CP3 e CP7 .....	63
Figura 29 - Efeito do aumento da concentração do eletrólito na micrografia da superfície do óxido dos CP2 e CP4.....	64
Figura 30 - Efeito do aumento da concentração do eletrólito na micrografia da superfície do óxido dos CP6 e CP8.....	64
Figura 31 - Gráfico de DRX comparativo das composições do material como recebido e tratado eletroquimicamente .....	66
Figura 32 - Difratoograma da liga Ti-6Al-4V recoberta por anodização. ....	67
Figura 33 - Micrografia obtida pelo MEV da calota formada no CP5 pelo Caloteste. ....	68
Figura 34 - Imagem obtida por MEV da borda da calota formada no ensaio de desgaste por abrasão.....	70
Figura 35 - Boxplot de microdureza Vickers com carga baixa (25 gf) .....	71
Figura 36 - Rugosidade dos corpos de prova .....	73
Figura 37 - Placas de Petri do ensaio de difusão em ágar.....	74
Figura 38 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a resposta espessura do filme, considerando Nível de significância de 0,05.....	76
Figura 39 - Gráfico de efeitos principais para a espessura do filme - Médias Ajustadas .....	77
Figura 40 - Gráficos de Interação para espessura do filme - Médias ajustadas.....	78
Figura 41 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a resposta rugosidade do filme, considerando Nível de significância de 0,05.....	79
Figura 42 - Gráfico de efeitos principais para a rugosidade do filme - Médias Ajustadas .....	79
Figura 43 - Gráficos de Interação para rugosidade do filme - Médias ajustadas .....	80
Figura 44 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a resposta microdureza do filme, considerando Nível de significância de 0,05.....	81

Figura 45 - Gráfico de efeitos principais para a microdureza do filme - Médias Ajustadas.....	82
Figura 46 - Gráficos de Interação para microdureza do filme - Médias ajustadas.....	82
Figura 47 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a resposta Coeficiente de Desgaste à abrasão, considerando Nível de significância de 0,05. ....	83
Figura 48 - Gráficos de Resíduo para análise estatística da espessura. ....	97
Figura 49 - Gráficos de Resíduo para análise estatística da rugosidade .....	102
Figura 50 - Gráficos de Resíduo para análise estatística da microdureza .....	109
Figura 51 - Gráficos de Resíduo para análise estatística do coeficiente de desgaste à abrasão .....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise quantitativa por espectrometria de raios-X EDX 720 – (%massa/massa).....	37
Tabela 2 - Parâmetros analisados com respectivos valores de máximos (+) e mínimos (-).....	41
Tabela 3 - Matriz de planejamento fatorial completo 2 <sup>3</sup> com efeito combinado dos parâmetros de processamento.....	44
Tabela 4 - Microrganismos e materiais utilizados no ensaio de disco-difusão em ágar .....	51
Tabela 5 - Resultados de densidade de corrente obtidos durante o processo de anodização .....	54
Tabela 6 - Valores de corrente máxima ( $i_{m\acute{a}x}$ ) e tempo de estabilização da corrente ( $t_{(i=0)}$ ) no ensaio de recobrimento por anodização eletroquímica .....	55
Tabela 7- Matriz de planejamento fatorial associada à espessura do filme de TiO <sub>2</sub> .	61
Tabela 8 - Análise de FRX dos corpos de prova anodizados.....	65
Tabela 9 - Variáveis e resultados obtidos no Caloteste .....	69
Tabela 10 - Resultados de Microdureza Vickers obtidos no teste ( $HV_{0,025}$ ) .....	71
Tabela 11 - Parâmetros de processamento e resultados obtidos nos testes de caracterização .....	75
Tabela 12 - Análise estatística da espessura - Saída do modelo 1 .....	92
Tabela 13 - Análise estatística da espessura - Saída do modelo 2.....	93
Tabela 14 - Análise estatística da espessura - Saída do modelo 3.....	94
Tabela 15 - Coeficientes do modelo 3 e equação para o modelo ajustado para espessura.....	95
Tabela 16 - Análise estatística da rugosidade - Saída do modelo 1 .....	98
Tabela 17 - Análise estatística da rugosidade - Saída do modelo 2.....	99
Tabela 18 - Análise estatística da rugosidade - Saída do modelo 3.....	100
Tabela 19 - Coeficientes do modelo 3 e equação para o modelo ajustado para rugosidade.....	101
Tabela 20 - Análise estatística da microdureza- Saída do modelo 1 .....	104
Tabela 21 - Análise estatística da microdureza- Saída do modelo 2.....	105
Tabela 22 - Análise estatística da microdureza- Saída do modelo 3.....	106
Tabela 23 - Análise estatística da microdureza- Saída do modelo 4.....	107

Tabela 24 - Coeficientes do modelo 4 e equação para o modelo ajustado para microdureza.....	108
Tabela 25 - Análise estatística do coeficiente de desgaste à abrasão- Saída do modelo 1 .....	110
Tabela 26 - Coeficientes do modelo 1 e equação para o modelo ajustado para coeficiente de desgaste a abrasão.....	111

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA - Analysis of variance – Análise de variância

ANVISA - Agência nacional de vigilância sanitária

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATCC - American Type Culture Collection – Cepas padrão

CP - Corpo de prova

DRX - Difração de raios-X

EDS - *Electron diffraction spectroscopy* - Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

EDX - Espectrometria de raios-X

FRX - Fluorescência de raio-X

HV - Microdureza Vickers

NBR - Norma Brasileira

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MO - Microscopia Óptica

P.A. - Para análise - reagentes de alto grau de pureza e confiabilidade

SBF - Simulated Body Fluid – simulação do fluido corporal

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $\alpha$  - Alfa (Fase hexagonal compacta titânio)
- $\beta$  - Beta (Fase cúbica de corpo centrado titânio)
- A - Anatásio, forma mineral do dióxido de titânio
- Al - Alumínio
- $\text{Ca}^{2+}$  - Íon cálcio
- Gf - Gramas força
- GPa - Giga Pascal
- HF - Ácido fluorídrico
- $\text{HNO}_3$  - Ácido nítrico
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  - Ácido fosfórico
- $\text{H}_2\text{O}$  - Água
- K - Coeficiente de desgaste
- $\text{TiO}_2$  - dióxido de titânio
- $\text{OH}^-$  - Hidroxila
- P - Fósforo
- Ra - Rugosidade média
- $R^2$  - Coeficiente de determinação
- Si - Silício
- SiC - Carbetto de silício
- Ti - Titânio
- $\text{TiO}_2$  - Óxido de titânio
- V - Vanádio

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	17
2. OBJETIVOS .....	20
2.1 Objetivo geral .....	20
2.2 Objetivos específicos .....	20
2.3 Justificativa e relevância.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Aplicações biomédicas de titânio .....	22
3.2 Tratamento eletroquímico anódico .....	27
3.3 Desgaste abrasivo.....	30
3.4 Citotoxicidade (ensaio antimicrobiano).....	34
3.5 Estudo de processos utilizando o planejamento fatorial.....	35
4 MATERIAIS.....	37
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	39
5.1 Caracterização do substrato.....	40
5.2 Planejamento Fatorial.....	41
5.3 Processo de recobrimento por anodização eletroquímica.....	41
5.4 Caracterização físico química do filme de óxido .....	45
5.4.1 Caracterização metalográfica .....	45
5.4.2 Caracterização por FRX .....	47
5.4.3 Caracterização por DRX.....	47
5.5 Caracterização mecânica .....	48
5.5.1 Teste de desgaste por abrasão (Caloteste) .....	48
5.5.2 Microdureza Vickers .....	50
5.5.3 Rugosidade .....	50
5.6 Caracterização Biológica.....	51
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53

6.1 Caracterização do Substrato .....	53
6.2 Processo de recobrimento por anodização eletroquímica.....	54
6.3 Caracterização físico química do filme de óxido .....	56
6.3.1 Caracterização metalográfica .....	56
6.3.2 Caracterização por FRX.....	65
6.3.3 Caracterização por DRX.....	66
6.4 Caracterização mecânica .....	67
6.4.1 Teste de desgaste à abrasão .....	68
6.4.2 Microdureza Vickers .....	70
6.4.3 Rugosidade .....	72
6.5 Caracterização Biológica.....	74
6.6 Análise dos efeitos dos parâmetros por planejamento fatorial .....	74
6.6.1 Efeitos dos parâmetros de processamento na espessura do filme de óxido ....	76
6.6.2 Efeitos dos parâmetros de processamento na rugosidade.....	78
6.6.3 Efeitos dos parâmetros de processamento na microdureza.....	80
6.6.4 Efeitos dos parâmetros de processamento no desgaste à abrasão .....	83
6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES.....	85
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88
APÊNDICE A.....	91

## 1 INTRODUÇÃO

A importância das pesquisas no desenvolvimento de materiais para aplicação biomédica como próteses dentárias ou ortopédicas está inserida no atual contexto de envelhecimento populacional, acidentes, sobrepeso, desgaste físico ou perdas dentárias, bem como em casos de vítimas de doenças ósseas (má formação, artrites e neoplasias). Por essas razões, o foco das pesquisas em biomateriais destinados a implantes ósseos e dentários tem se direcionado ao desgaste, à resistência a fadiga e a biocompatibilidade em longo prazo.

O emprego de materiais sintéticos em próteses ósseas e dentárias tem sido de relevante aplicação, devido à maior praticidade e segurança desses em relação a transplantes de tecidos naturais. Em aplicações biomédicas, alguns materiais metálicos possuem propriedades desejadas como o módulo elástico próximo ao tecido ósseo, resistência à fadiga elevada e ausência de reações do sistema imunológico.

Durante algum tempo, o aço inoxidável e as ligas cromo-cobalto foram amplamente utilizados em aplicações como próteses, porém a partir da década de oitenta o titânio começou a se destacar, devido a algumas de suas propriedades como módulo de elasticidade mais próximo ao do tecido ósseo, menor tempo de repassivação ( $49 \times 10^{-3}$  s, enquanto o tempo de repassivação do aço 316L e da liga cromo-cobalto é superior a  $600 \times 10^{-3}$  s) e o potencial de corrosão de 2,4 V bem acima do valor de potencial para os fluidos corpóreos (0,4 V), o que torna o titânio considerado como bioinerte e biocompatível por não reagir com os tecidos que circundam o implante. Os valores de tempo de repassivação e potencial de corrosão foram informados nos trabalhos de Souza (SOUZA,2010, p.242).

Diferentemente do que ocorre com materiais potencialmente tóxicos que são encapsulados por camadas de tecido fibroso, o titânio pode favorecer a estabilidade da prótese devido ao crescimento do tecido ósseo muito próximo à superfície do material, de forma que a interface possui continuidade de material com elevada

resistência e favorece o intertravamento mecânico. Porém, o material possui alguns pontos negativos:

Apesar de materiais feitos de titânio serem atualmente amplamente utilizados no campo ortopédico, as infecções e instabilidade continuam sendo sérias complicações. Materiais a base de titânio são adequados para implantes ortopédicos devido às suas boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade, mas infecções por bactérias e afrouxamento mecânico podem ser sérios complicadores pós-operação. (CHANG, 2015, p.353)

Uma prótese pode durar cerca de 10 a 15 anos, e com o aumento da expectativa de vida, esse fato pode levar a necessidade de substituição da mesma, o que causaria a repetição de procedimentos complexos e sucessivo transtorno nas etapas de recuperação. Além disso, a utilização de próteses pode provocar o desgaste do tecido ósseo, o que poderia demandar procedimentos cirúrgicos adicionais para reconstituição do tecido que confere sustentação da prótese. Por isso, além de bioinerte e biocompatível, é necessário que o material possua propriedade de bioatividade, ou seja, a capacidade de indução de crescimento ósseo, de forma que haja conexão direta com os tecidos por meio de ligações químicas e biológicas.

Alguns parâmetros superficiais são determinantes na propriedade de osseointegração, como a porosidade, rugosidade, a estrutura cristalina, a composição química e o grau de cristalinidade do material. A combinação desses parâmetros se relaciona diretamente com a bioatividade, que induz a adesão de células precursoras e resultam na formação do tecido que permite a fixação do implante na região circunvizinha. Para obtenção dos parâmetros desejáveis, modificação superficial pode ser adotada.

Alguns estudos têm sido realizados com o objetivo de se desenvolver superfícies bioativas de titânio, ou seja, que favorecem a osseointegração. De acordo com Yang (2003, p.1003), algumas das pesquisas com esse objetivo envolvem tratamentos de anodização eletroquímica (que envolve múltiplas variáveis e ainda está em fase de

investigação, não existindo consenso sobre melhores condições de realização do processo produtivo).

Um aspecto importante é a respeito da caracterização da superfície após modificação da mesma. Esses estudos são essenciais devido aos possíveis danos a que a superfície pode ser submetida durante a manipulação cirúrgica e também devido aos esforços concentrados na interface. Desta forma, espera-se que a indução da bioatividade da superfície preserve ou aprimore as propriedades mecânicas da superfície como a dureza, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura, adesão e resistência ao risco.

O tratamento eletroquímico por oxidação anódica foi escolhido para um estudo mais aprofundado, dado o interesse que existe nessa técnica. Segundo Souza (2010), o processo de oxidação já é utilizado em escala produtiva para o tratamento de próteses. De acordo com Blackwood (2009, p.1551), é demonstrado que o tratamento de anodização da liga de titânio marginalmente aumenta a adesão de filmes de fosfato de cálcio.

A pesquisa se justifica pela busca em alcançar condições de contorno de processo de tratamento de anodização de próteses de titânio que permitam que sejam obtidas características desejáveis ao filme de óxido de titânio, como espessura, resistência mecânica e rugosidade que sejam adequadas aos esforços a que as próteses são submetidas.

A motivação para este trabalho surge de duas questões, primeiramente a necessidade de se investigar o potencial da técnica de tratamento de anodização para a obtenção de superfícies de titânio bioativas. Além disso, as superfícies modificadas devem oferecer além de condições para osseointegração, propriedades mecânicas e tribológicas adequadas para a aplicação em próteses.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral é modificar superficialmente a liga de titânio Ti-6Al-4V, por meio da técnica eletroquímica por oxidação anódica. Investigar seu potencial para obter superfícies bioativas e com comportamento mecânico e tribológico adequado para utilização como implante.

### 2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, podem ser relacionados os seguintes itens:

- Selecionar parâmetros que interferem no processo eletroquímico anódico, bem como limites inferiores e superiores desses parâmetros para o planejamento fatorial;
- Recobrir a liga Ti-6Al-4V com óxido de titânio por meio de tratamento de anodização, utilizando ácido fosfórico como solução eletrolítica, utilizando diferentes combinações de parâmetros de ensaio de acordo com o planejamento fatorial;
- Caracterizar físico quimicamente o filme de óxido formado;
- Caracterizar as superfícies quanto às propriedades mecânicas e tribológicas;
- Caracterizar o comportamento biológico;
- Associar as características do filme aos parâmetros operacionais do tratamento de anodização.

### 2.3 Justificativa e relevância

A aplicação da oxidação anódica no tratamento superficial de ligas de titânio visa aumentar a resistência a abrasão e capacidade de aderência, bem como a biocompatibilidade e conseqüentemente a osteointegração, de forma a criar melhores condições de recuperação após o implante, que também é favorecido por uma superfície porosa do biomaterial. A superfície porosa permite maior intertravamento mecânico entre a peça e o material ósseo. Adicionalmente, o filme de óxido de titânio

pode agregar íons que favorecem a osteoindução, um efeito sinérgico entre a combinação mecânica e bioquímica com o tecido que resulta em uma forte aderência.

A superfície de chapas da liga de Ti-6Al-4V para aplicação biomédica foi recoberta por um filme de óxido de titânio obtida, utilizando-se diferentes combinações de parâmetros de processamento, e em seguida foi realizada caracterização físico-química, mecânica e biológica dos corpo de prova correspondentes a cada processamento, de forma que fosse definida a condição de contorno que proporcionasse as características mais favoráveis à aplicação biomédica. Esse trabalho é justificado pela importância e complexidade da interface em aplicações biomédicas, pois devido a irregularidades e interações que ocorrem nesta região, não há modelos simples e verificáveis, no entanto, é a partir dela que ocorrem interações do sólido com o meio.

A partir dos resultados dos testes realizados foi obtida a relação entre os parâmetros como microestrutura e composição das fases formadas, espessura do filme, coeficiente de desgaste à abrasão, rugosidade e microdureza com os parâmetros de processamento eletroquímico anódico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aplicações biomédicas de titânio

Dentre os metais biocompatíveis, ou seja, que não provocam reações alérgicas ao organismo, o titânio é o que possui módulo de elasticidade mais baixo e, portanto, mais próximo aos valores determinados para o osso (titânio: 100 GPa; osso: 10 a 40 GPa), o que favorece melhor transferência de carga na interface dos materiais. Além do mais as ligas de titânio apresentam alta tenacidade à fratura e alta resistência à fadiga, características que fazem dele adaptável a aplicações envolvendo cargas.

No entanto, o titânio e suas ligas possuem características indesejáveis para esta aplicação, como exemplo a baixa resistência ao desgaste, que pode ocasionar na liberação de fragmentos e necessidade de substituição da prótese, um procedimento incômodo para o paciente. Em seus trabalhos, Hanawa (2004, p.745) explicou que o titânio liberado na forma de íons no organismo pode formar complexos com íons orgânicos como os aminoácidos, tornando-se possível fonte de toxicidade.

A recuperação do osso danificado por fraturas ou procedimentos cirúrgicos depende da solicitação de cargas a que o mesmo está submetido, de forma que a compatibilidade mecânica entre os tecidos e a prótese demanda atenção, pois a solicitação de carga mais baixa que o usual pode causar absorção do tecido ósseo ou a atrofia do mesmo.

Se a diferença entre os módulos de elasticidade do osso e do material implantado for elevada, a transmissão de cargas entre os dois materiais é dificultada e como consequência a concentração de tensões no entorno do implante é reduzida, podendo causar o efeito de reabsorção, atrofia óssea ou mesmo desprendimento da prótese. No caso da aplicação do titânio e a liga comumente utilizada Ti-6Al-4V, o módulo de elasticidade é baixo em comparação com outros materiais, sendo, portanto mais próximo ao módulo do osso.

Uma propriedade essencial dos materiais utilizados como implantes em aplicações biomédicas é a bioatividade, capacidade de induzir a osseointegração, o que reduz a necessidade de utilização de cimento cirúrgico e evita as implicações de seu uso, como necroses e desprendimento de cimento. Segundo Liu (2004, p.49), a bioatividade depende de características da interface entre o implante e o tecido e também de reações que ocorrem na superfície do biomaterial e sofrem a interferência das seguintes características: composição, energia de superfície, topografia e rugosidade.

O titânio, quando exposto a meios oxidantes, tem sua superfície recoberta por um filme em escala nanométrica de óxidos, cristalina ou amorfa, com estequiometria variada. Sua fina camada passiva previne que o material subjacente tenha ataques adicionais.

De acordo com Ionita (2011, p.327), a estabilidade do titânio em vários ambientes, como fluidos corpóreos, ocorre devido a um estrato passivo de dióxido de titânio, que é uma mistura de óxidos de titânio, sendo o predominante o  $TiO_2$  que pode ocorrer nas formas cristalográficas de rutílio (tetragonal), anatásio (tetragonal) e broquita (ortorrômbica). A presença desse filme de óxido promove a biocompatibilidade entre o tecido da interface e o titânio.

Corrosão em biolíquidos, como o plasma, é uma das propriedades decisivas para biocompatibilidade de um implante. Em meios oxidantes como água ou fluidos orgânicos com oxigênio dissolvido, o filme de óxido formado é termodinamicamente estável e responsável pela estabilidade química, resistência à corrosão, capacidade de repassivação do titânio e suas ligas, tornando-o considerado como bioinerte e sendo assim, biocompatível. Com essas propriedades, quando implantado no organismo, mesmo havendo formação de uma camada que encapsula o corpo estranho, essa camada é fina e permite que o tecido ósseo se recupere e cresça muito próximo do metal, mesmo não havendo ligação entre os dois materiais, devido à presença da membrana fibrosa na interface.

Segundo Xie (2011, p.144), “É conhecido que implantes de titânio com topografias em escala de microns ou submicrons são favoráveis para uma osseointegração bem sucedida”. A respeito desse mesmo assunto, Blackwood (2009, p.1551) afirmou em suas publicações que a microrugosidade da superfície das próteses pode contribuir para a habilidade de intertravamento mecânico com o osso adjacente.

Segundo Chang (2015, p.353) foi observado que a rugosidade superficial afeta a resistência da adesão superficial entre o filme e o substrato, com um filme mais aderente sendo formado sobre uma superfície rugosa.

O titânio por si só não pode fazer ligação com o osso, porém, ao tornar a superfície do titânio bioativa é possível promover a osseointegração, de forma a conectar o material implantado de forma estável. Ocorre formação de uma camada de apatita ao invés da camada grossa de fibras que encapsula a prótese.

As características superficiais dos biomateriais regulam a resposta celular e biofuncionalidade. Segundo Ionita (2011, p.327), “experimentos *in vitro* têm mostrado que a superfície do titânio confere um modelo favorável para crescimento das células ósseas.” O osso é um material compósito com uma matriz de fibras orgânicas preenchidas com material inorgânico, sendo que aproximadamente setenta por cento da fração mineral possui estrutura similar à hidroxiapatita, a fase estável do fosfato de cálcio no organismo, cuja fórmula é  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

De acordo com Blackwood (2009, p.1551), estudos têm revelado que filmes de fosfatos de cálcio em próteses metálicas melhoram o desenvolvimento do osso hospedeiro e estabilizam o implante no período inicial de implante. Kokubo (1991, p.155) afirmou em seus trabalhos que a formação desse composto é considerada como principal condição para a capacidade de osseointegração dos materiais.

Segundo Kokubo (1991, p.155), os materiais bioativos, como por exemplo, a hidroxiapatita, os biovidros e a vitro-cerâmica (apatita-wolastonita), além de promover

uma recuperação mais rápida da região lesionada e maior conexão com os tecidos ósseos, podem garantir biocompatibilidade em longo prazo, um fator importante a ser considerado, levando-se em conta a crescente expectativa de vida, bem como a corriqueira necessidade de utilização de implantes em pessoas jovens.

As cerâmicas bioativas e as vitro-cerâmicas são eficientes quando utilizadas na forma de pó ou revestimentos no reparo de ossos danificados, porém suas propriedades mecânicas são incompatíveis com as dos ossos, uma vez que o módulo de elasticidade desses materiais é muito superior ao valor dos ossos e a tenacidade à fratura, por sua vez, é mais baixa. Um implante inteiramente cerâmico não resistiria às cargas a que os ossos são submetidos. Além disso, de acordo com Kokubo (1998, p.2519), podem ocorrer problemas associados à liberação de fragmentos, que podem causar inflamações, aumento da temperatura devido ao atrito e desnaturação de proteínas.

Os atributos do titânio têm sido associados à bioatividade da hidroxiapatita na busca por materiais com propriedade mecânicas similares às dos ossos e bioativos, no entanto é explicitado por Hwang (2002, p.521), que a incompatibilidade mecânica entre o revestimento cerâmico e o substrato de metal pode levar a deficiências na adesão, o que pode causar trincas no material e levar ao desprendimento da prótese.

Estudos têm mostrado que é possível nuclear hidroxiapatita diretamente na superfície do titânio após colocação do implante. Segundo Kokubo (2004, p.99), essa formação é atribuída à alta energia de ativação para sua formação no fluido corpóreo, além da presença de grupos funcionais que favorecem essa nucleação a partir do consumo de cálcio e fosfatos presentes no fluido corporal.

No caso de filmes de óxido de titânio, ocorre formação do grupo funcional Ti-OH na presença de radicais hidroxila, bem como moléculas de água ligadas a cátions de titânio, que é efetivo para a nucleação e posterior osseointegração através de uma camada de fosfato de cálcio na fase de hidroxiapatita.

De acordo com Kokubo (2003, p.2161), o mecanismo consiste na atração eletrostática dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  pelos íons hidroxila ligados ao grupo Ti-OH, com posterior ligação dos íons fosfato atraídos pela carga positiva superficial, formando titanato de cálcio, que combinam com o fosfato, originando fosfato de cálcio que se cristaliza na forma de hidroxiapatita e incorpora outros íons disponíveis na solução, como sódio, magnésio e carbonato.

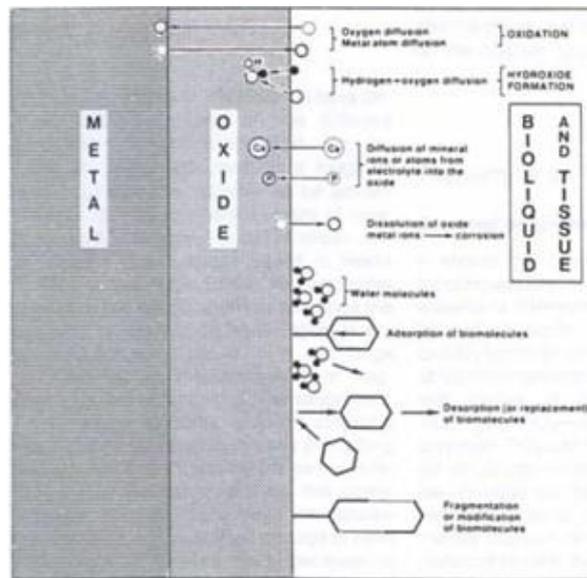
No entanto, a concentração de hidroxilas no óxido sobre o metal puro é muito baixa, gerando raros núcleos de fosfato de cálcio, que não chegam a produzir uma camada de hidroxiapatita com espessura suficiente para promover a osseointegração. Segundo Hanawa (2004, p.745), por esta razão o titânio puro é considerado um material bioinerte, porém não bioativo.

De acordo com Ionita (2011, p.327), existem métodos para aprimorar a bioatividade do titânio, sem que seja necessário adicionar outros componentes na superfície. Em seus trabalhos, Chang (2015, p.353) afirma que a modificação superficial tem sido amplamente adotada porque a superfície dos biomateriais pode ser funcionalizada seletivamente para fornecer diferentes exigências enquanto preserva atributos dos materiais.

Como exemplos desses tratamentos podem ser citados o tratamento de oxidação térmica, processo sol-gel, ataque ácido, tratamento alcalino, anodização e implantação iônica. Segundo Kokubo (1991, p.155), o aumento na capacidade de osseointegração que cada método pode proporcionar é possivelmente verificado com testes em solução que simula os íons do plasma sanguíneo (SBF – *Simulated Body Fluid*).

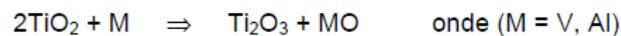
O principal mecanismo para o crescimento da camada de óxido é a difusão de átomos metálicos para a superfície do óxido, e a difusão do oxigênio iônico da superfície do óxido para a interface metal/óxido. A cama também pode crescer pela participação dos átomos de hidrogênio (prótons) pela formação de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e pela inclusão de íons minerais de cálcio e fósforo, como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Processos químicos presentes na interface metal/óxido



Fonte: Bento, 2000

A interface do filme do  $\text{TiO}_2$  sobre o metal (Ti-6Al-4V) envolve uma interação do  $\text{TiO}_2$  com o Al e V presentes no substrato de acordo com a seguinte reação:



Na literatura (Bento, 2000) é mostrado que a interação do Al com o  $\text{TiO}_2$  tendo um forte efeito sinérgico sobre o deslocamento do oxigênio, reduzindo o  $\text{TiO}_2$  e formando o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.2 Tratamento eletroquímico anódico

Vários métodos têm sido desenvolvidos para alterar a topografia de implantes de titânio. Entre eles, tem sido amplamente estudado tratamento eletroquímico anódico, que de acordo com Xie (2011, p.141), pode modificar implantes de titânio mesmo com geometria irregular, tanto na topografia como na química da superfície.

Anodização é um método comum de modificação superficial para materiais a base de titânio e especialmente adequados para implantes médicos com formato complexo. Segundo Liu (2004, p.49), possibilita tornar o titânio e suas ligas bioativos. Durante o

tratamento de eletroquímico anódico, o titânio atua como ânodo e é exposto a uma diferença de potencial.

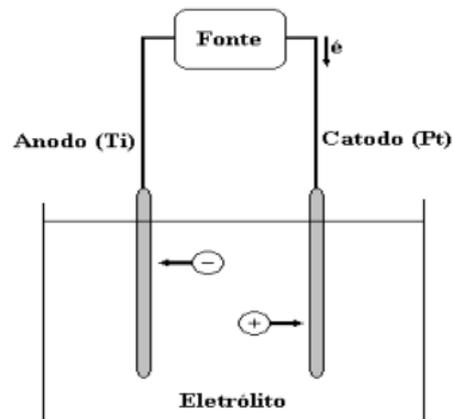
Segundo Chang (2015, p.345), o tratamento de eletroquímico anódico tem sido extensamente estudado devido à sua habilidade de formação de apatita e osteointegração, propriedade de intertravamento mecânico como o osso, boa resistência à corrosão e ligação resistente com o substrato.

A principal vantagem do tratamento eletroquímico do titânio é promover um filme que tenha adesividade adequada ao substrato, e também pode ser utilizado para conferir maior espessura do filme de óxido com o objetivo de melhorar o comportamento frente à corrosão, aumentar a porosidade, redução da liberação de íons, variar a coloração das superfícies (no caso de objetos de aplicação cirúrgica, é necessário que sejam foscos).

A célula eletroquímica corresponde a um dispositivo onde ocorrem reações de oxidação-redução, e permite que a energia elétrica seja convertida em energia química. Essa célula é composta por dois eletrodos, podendo ser inertes ou não, ligados a uma fonte e imersos numa solução eletrolítica.

O cátodo é o eletrodo onde ocorre a redução e o ânodo onde ocorre a oxidação, e a fonte realiza trabalho removendo os elétrons do ânodo e transferindo-os ao cátodo, além disso, as superfícies metálicas carregadas superficialmente reagem com os íons presentes no eletrólito. A célula eletroquímica está representada na figura 2.

Figura 2 - Esquema de uma célula eletrolítica. Os sinais (+) e (-) indicam íons na solução.



Fonte: TORRES (2013)

As células eletroquímicas podem ser classificadas em dois tipos: célula eletrolítica e célula galvânica. Em uma célula galvânica a reação ocorre de forma espontânea, e o produto da reação é o trabalho elétrico. Porém na célula eletrolítica o processo não é espontâneo, e neste caso a energia elétrica é utilizada para produzir uma reação química.

De acordo com Santos Jr. (2005), a oxidação pode ocorrer de duas formas em uma célula eletroquímica: modo galvanostático e modo potencioestático. O modo galvanostático está relacionado à oxidação com corrente ou densidade de corrente constantes. O modo potencioestático, por sua vez, está relacionado à oxidação realizada sob potencial constante.

Quando a diferença de potencial é abaixo de 100 V, um amorfo e compacto filme de óxido é usualmente fabricado, enquanto uma diferença de potencial mais alta tende a produzir um centelhamento devido ao colapso local levando a formação de um filme de óxido poroso (CHANG, 2015, p.353).

Existem algumas variáveis que influenciam no processo de oxidação, entre elas estão a temperatura da solução eletrolítica e a velocidade de agitação do banho. Segundo Santos Jr., (2005), quando a temperatura aumenta, a taxa de crescimento do óxido

diminui com a tensão anódica e a tensão de formação do filme. Isso ocorre devido ao fato de a reação de oxidação ser exotérmica e com variação de entalpia negativa.

Segundo Souza (2010), a bioatividade não é observada em superfícies oxidadas em regime normal, mas apenas quando sua formação ocorre no regime de ruptura dielétrica, mesmo que ambos os processos formem o óxido na forma de anatásio.

No caso de tensões superiores à tensão de ruptura dielétrica, o óxido formado não possui resistência suficiente para impedir a passagem da corrente elétrica para sua superfície, ocasionando centelhamento e, conseqüentemente, o filme resultante é mais poroso. Segundo Souza (2010), esse processo é conhecido como Oxidação por micro arco "*Micro Arc Oxidation (MAO)*" e resulta em filmes com adesividade, microdureza e resistência ao desgaste superior aos dos filmes obtidos pelo regime normal.

As características do filme formado dependem de parâmetros do processo de tratamento eletroquímico, que influencia na densidade e tamanho dos poros. De acordo com Souza (2010), uma opção interessante é a utilização de eletrólitos que contenham fósforo e cálcio.

Durante a oxidação anódica com formação de centelhas ou por microarco, além de óxido de titânio nas formas de rútilo e anatásio, obtém-se pequena quantidade de hidroxiapatita no filme, nesse caso a bioatividade está relacionada aos radicais hidroxila e à liberação de cálcio no fluido corpóreo, que favorece a formação de hidroxiapatita por elevar o pH e a atividade iônica.

### 3.3 Desgaste abrasivo

Corpos sólidos submetidos a contato mecânico com movimento relativo entre as partes estão sujeitos ao desgaste, de forma que quaisquer componentes mecânicos em movimento que possuam contato entre as partes ou ainda materiais implantados

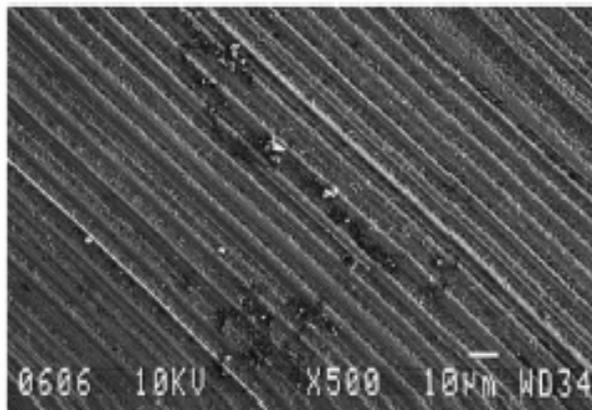
no corpo humano estão sob ação de desgaste, devido ao deslizamento relativo dos seus componentes (SANTOS, 2009).

Uma das definições de desgaste é dada pela norma ASTM G77-05 de 2010, como sendo “o dano em uma superfície sólida, envolvendo perda progressiva de massa, devido ao movimento relativo entre a superfície e o contato com outro material ou materiais”, sendo, desta forma, associado à combinação de movimento e contato.

O contato entre as partículas abrasivas e a superfície que sofre desgaste pode ser classificado da seguinte forma:

1. Desgaste abrasivo por riscamento ou desgaste abrasivo por dois corpos: Caracterizado por marcas de desgaste geradas por partículas abrasivas na superfície do corpo de prova, de forma que a superfície apresenta ranhuras paralelas entre si. Esse modo de desgaste é semelhante à ação de uma lixa sobre a superfície. O desgaste abrasivo por riscamento encontra-se representado na figura 3.

Figura 3 - - Exemplo de desgaste abrasivo por riscamento



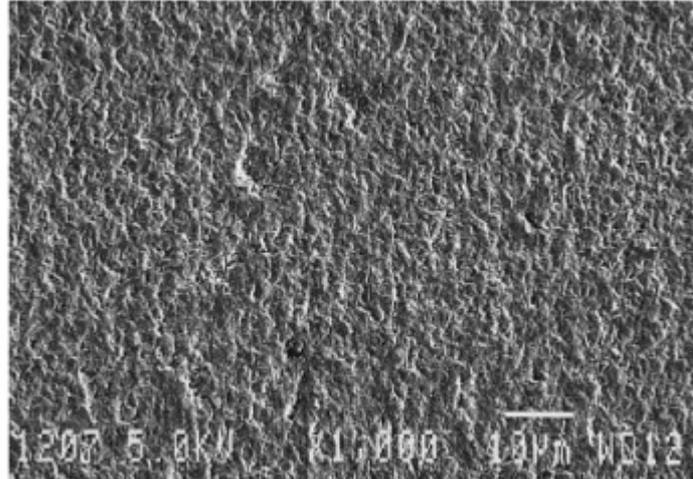
Fonte: (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999)

No exemplo da figura 3, a superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de diamante.

2. Desgaste abrasivo por rolamento ou desgaste abrasivo por três corpos: nesse caso, as marcas de desgaste geradas pelas partículas abrasivas não possuem um padrão, ou seja, ficam dispostas aleatoriamente, uma vez que se encontram livres entre as

duas superfícies de contato, chamado também de desgaste abrasivo por rolamento. Essa forma de desgastes está representada na figura 4.

Figura 4- Exemplo de desgaste abrasivo por rolamento ou desgaste abrasivo por três corpos



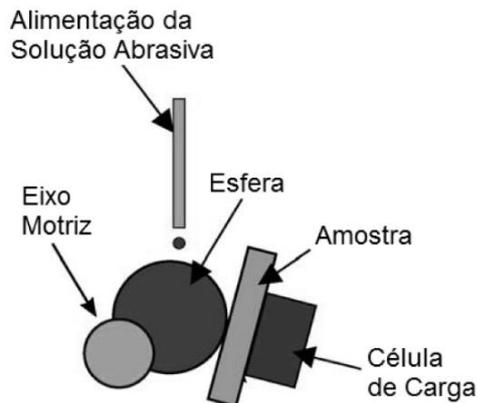
Fonte: (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999)

No exemplo da figura 4, a superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de SiC.

Com o objetivo de se analisar os efeitos do desgaste abrasivo nas superfícies de materiais de interesse, pode ser utilizado o teste de esfera rotativa (Caloteste), desenvolvido inicialmente para medir a espessura de revestimento de superfícies recobertas.

O funcionamento do Caloteste consiste em posicionar uma esfera de aço cromo (ABNT 52100), apoiado simultaneamente sobre um eixo ligado a um motor elétrico e sobre a superfície da amostra a ser desgastada. O funcionamento do teste encontra-se esquematizado na figura 5:

Figura 5- Representação esquemática do Caloteste

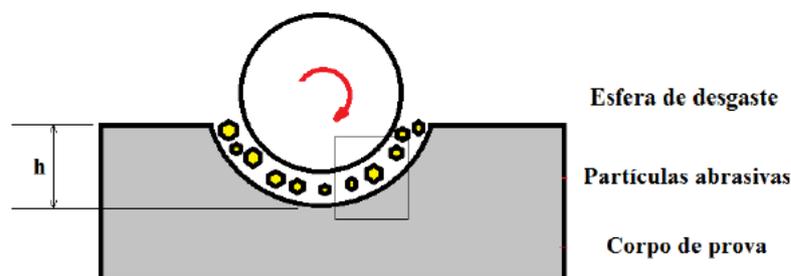


Fonte: (SANTOS, 2015)

Durante o experimento, uma suspensão abrasiva é gotejada próxima ao ponto de contato entre a esfera e o corpo de prova, geralmente composta por um pó abrasivo e água destilada.

A esfera que promove o desgaste exerce uma força normal ( $N$ ) sobre o corpo de prova, que durante o movimento relativo entre as superfícies dos componentes do sistema gera uma cratera de desgaste na superfície do corpo de prova testado. A geometria da cratera formada é uma calota esférica conforme ilustrado na figura 6, cujo diâmetro juntamente com outros parâmetros de teste possibilita determinar a resistência ao desgaste do material.

Figura 6 - Calota de desgaste



Fonte: (ANICÉSIO, 2015)

A resistência ao desgaste abrasivo depende de parâmetros do ensaio e microestruturais, sendo também influenciada por propriedades como dureza e

tenacidade à fratura. Em um teste de desgaste abrasivo, as seguintes variáveis interferem diretamente no resultado: Força Normal, rotação e diâmetro da esfera de desgaste, distância de deslizamento entre a esfera e o corpo de prova, concentração e vazão da suspensão abrasiva bem como características das partículas que a compõem (dureza, forma e tamanho).

### 3.4 Citotoxicidade (ensaio antimicrobiano)

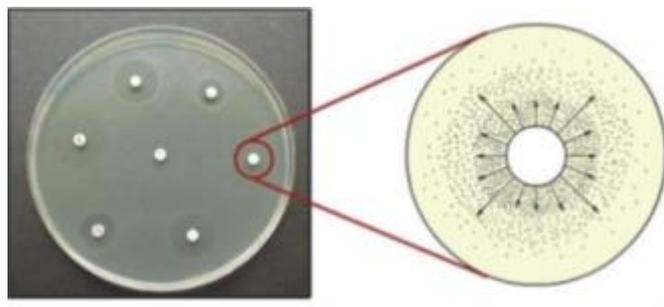
O ensaio antimicrobiano consiste em um teste de sensibilidade indicado, segundo a ANVISA, para testar substâncias que apresentam atividade antimicrobiana contra organismos responsáveis por infecções que demandam tratamento antimicrobiano.

Existem inúmeros testes laboratoriais para mensurar a sensibilidade *in vitro* destes microrganismos, sendo amplamente empregado o método de disco-difusão em ágar, por testar patógenos usuais e de rápido crescimento (ANVISA M2-A8).

Os agentes antimicrobianos são fármacos empregados que desencadeiam a inibição ou morte de determinado patógeno em crescimento. Estes agentes se originam de substâncias desenvolvidas pelos próprios microrganismos e podem ser de origens vegetais ou sintéticas.

O método de disco-difusão em ágar tem princípios na dispersão do agente antimicrobiano em meio de cultura sólido, inoculado com diferentes patógenos. Desta forma, é formado um halo devido à inibição do crescimento deste patógeno no local da amostra posicionada conforme ilustrado na figura 7.

Figura 7 - Princípio do método de disco-difusão.



O emprego de antibióticos conhecidos é essencial para inibir o crescimento destes microrganismos, e para serem utilizados como comparação (controles) dos halos com as amostras analisadas. É uma técnica que apresenta uma série de benefícios, como baixo custo, fácil interpretação e reprodução, e ainda possibilita flexibilidade na escolha de antimicrobianos e não demanda equipamentos específicos, além disso de possibilitar testes com diferentes condições do agente antimicrobiano em uma mesma placa de cultivo (LAIA, 2015).

### 3.5 Estudo de processos utilizando o planejamento fatorial

O planejamento fatorial é usualmente aplicado em pesquisas sobre influência de variáveis em processos, devido à vantagem de ser um método experimental do tipo simultâneo, que possibilita que todas as variáveis de interesse sejam verificadas ao mesmo tempo.

Barros Neto (2003) explica em seu livro que para realizar um planejamento fatorial, são definidas as variáveis de interesse e as respostas e a serem mensuradas. Para tal é necessário conhecimento básico sobre o processo analisado, para escolha adequada das variáveis e das respostas de interesse. Após definição das variáveis de interesse (fatores) e respostas, o objetivo do estudo é definido, ou seja, qual informação se deseja obter ao término do experimento.

Existem vários tipos de planejamentos fatoriais. A escolha da aplicação mais adequada a cada situação deve ser feita baseada no objetivo de estudo e no número de ensaios envolvidos, para que o máximo de informações seja obtido com a realização de um mínimo de experimentos.

Os valores dos fatores em estudo (níveis) também devem ser definidos. De acordo com Barros Neto (2003), é chamada matriz de planejamento o conjunto que contém todas as combinações possíveis entre os diferentes níveis de fatores. No caso desses fatores serem avaliados em dois níveis, é comum utilizar a codificação arbitrária +1 e -1 para os níveis superiores e inferiores, respectivamente. Essa codificação não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados. Quando os

fatores são explorados em três níveis é usado +1 para o nível alto (maior), 0 para o intermediário, e -1 para o nível baixo (menor).

Realizados os experimentos e após coleta das respostas, são aplicadas técnicas de regressão múltipla e superfície de resposta para avaliar quantitativamente a influência das mudanças nos valores dos fatores sobre as respostas e o nível de interação entre eles, possibilitando identificar quais fatores realmente influenciam a resposta medida e em qual grau de significância. A metodologia de superfície de resposta consiste em um grupo de técnicas usadas no estudo empírico das relações entre uma ou mais respostas e as variáveis estudadas.

Esta metodologia torna possível responder as perguntas: Como uma resposta é influenciada por um determinado conjunto de variáveis em um determinado intervalo experimental e quais são as condições experimentais que irão resultar em um produto com determinadas especificações.

A metodologia de superfície de resposta é um método para aperfeiçoar uma resposta que sofre a interferência de algumas variáveis independentes, com base em planejamentos fatoriais que possibilitam identificar o impacto de cada uma das variáveis, as interações entre as mesmas e as contribuições quadráticas.

Planejamentos fatoriais completos consistem naqueles em que a matriz de planejamento comporta as combinações entre os níveis dos fatores em análise e podem ser representados por  $b^k$ , onde os números de fatores e de níveis são representados pelas letras  $k$  e  $b$ , respectivamente. Os planejamentos completos a dois níveis são usados em situações em que é necessária a realização de uma triagem de fatores ou avaliação da influência de variáveis sobre uma ou mais respostas.

#### 4 MATERIAIS

Para este trabalho foram utilizadas chapas da liga Ti-6Al-4V (ASTM F136 ELI), fornecidas pela empresa OTP Biomédica, que foram cortadas em nove corpos de prova de chapas de 2,00 mm de espessura, nas medidas de 20,0 mm por 270 mm. As chapas foram identificadas previamente à caracterização do substrato e encontram-se na figura 8.

Figura 8 - Chapas da liga Ti-6Al-4V como recebidas e identificadas.



Fonte: Elaboração própria

O laudo do fornecedor informa a composição química da tabela 1, obtida por meio de espectrometria de Fluorescência de Raios-X – EDX 720.

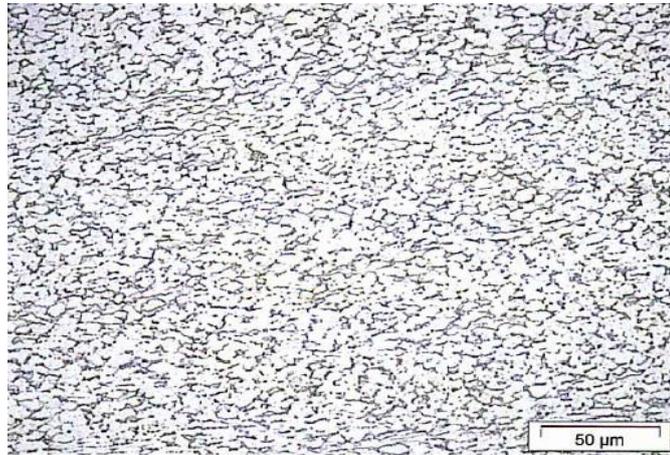
Tabela 1 - Análise quantitativa por espectrometria de raios-X EDX 720 – (%massa/massa)

Elementos	Al	Fe	V	Ti
Especificado (NBR 5832-3)	5,5 a 6,75	0,3 máx	3,5 a 4,5	-
Especificado (ASTM F 136)	5,5 a 6,5	0,25 máx	3,5 a 4,5	-
Obtido	5,95	0,13	4,07	Base

Fonte: Grupo Labmat

Conforme laudo do fabricante (Titanium), essa liga tem a composição dentro das especificações permitidas pela norma ASTM F136 ELI (Extra low intersticial), indicada para uso medicinal. A micrografia apresentada no laudo encontra-se na figura 9.

Figura 9- Micrografia do substrato (MO)- laudo do fornecedor.



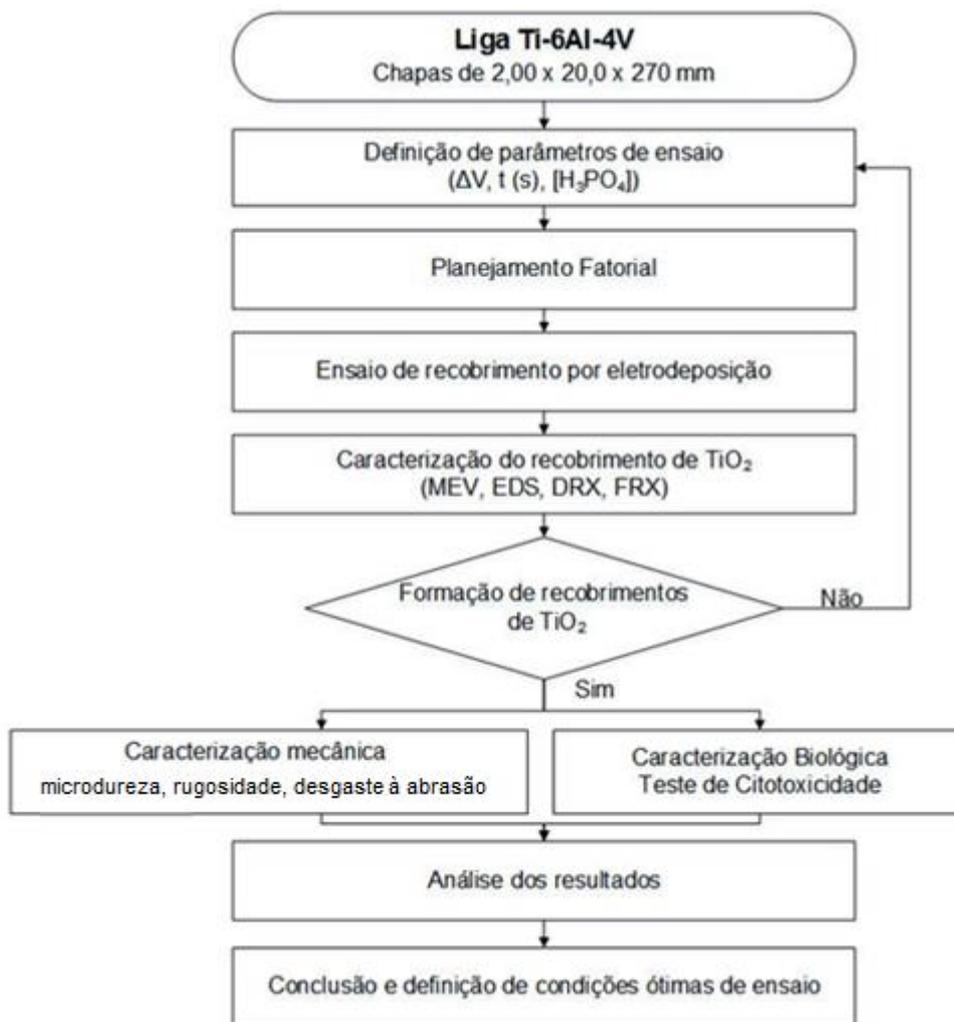
Fonte: Laudo da empresa Labmat

A microestrutura da figura 9 foi obtida por microscopia óptica, com a apresentação das certificações exigidas pela Anvisa. O laudo da empresa descreveu a liga como sendo composta por fase globular  $\alpha+\beta$ , finamente dispersas, tipicamente de uma liga de titânio. A microestrutura é especificada pelas normas ASTM F 136-O8 e NBR ISO 5832-3 de 1997 e apresentam conformidade com as normas para aplicações como biomateriais.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os métodos experimentais encontram-se esquematizados no fluxograma dos procedimentos experimentais da figura 10:

Figura 10 - Fluxograma dos procedimentos experimentais



Fonte: Elaboração própria

A definição dos parâmetros de processamento - tensão elétrica ou diferença de potencial (V), tempo de processamento (s) e concentração da solução de ácido fosfórico (mol/L) - foi baseada em estudos anteriores do grupo de pesquisa, objetivando avaliar a microestrutura e propriedades do filme obtido (espessura do filme de  $\text{TiO}_2$ , coeficiente de desgaste, microdureza, rugosidade e citotoxicidade).

## 5.1 Caracterização do substrato

Para caracterização metalográfica, o material recebido foi higienizado com água e detergente, seco com papel toalha, cortado e embutido em baquelite. O embutimento foi realizado de forma a possibilitar a visualização da face perpendicular à superfície da chapa.

A amostra foi preparada em lixas granulométricas de carbeto de silício nas granulometrias de 180, 220, 320, 400, 500 e 600 mesh. Em sequência, foi realizado polimento de acabamento em feltro com pasta de diamante de granulometria de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

Para o ataque metalográfico foi utilizada solução de Kroll (6 mL ácido nítrico e 3 mL de ácido fluorídrico adicionados a 91 mL de água destilada). O tempo de ataque químico foi de 30 segundos e em seguida a amostra foi lavada com água e álcool etílico e seca com secador.

Em seguida, a amostra foi observada no microscópio óptico para análise da qualidade da superfície e determinação se o tempo de ataque químico foi adequado, o que foi confirmado. O Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG disponibiliza de um microscópio marca Fortel para essa visualização prévia da amostra atacada metalograficamente.

Em sequência foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X no microscópio modelo Shimadzu – SSX 550, do Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

Essa técnica é de fundamental importância no estudo de superfícies, uma vez que permite visualização da morfologia com simultânea análise química pontual de

microconstituintes de maior interesse por EDS. Foram realizadas também análises de DRX e FRX para complementar a caracterização.

## 5.2 Planejamento Fatorial

Previamente ao processo de recobrimento por eletrodeposição, os parâmetros que podem interferir diretamente no processo de anodização foram determinados por meio de pesquisas bibliográficas.

Após esse levantamento a respeito dos parâmetros, foram definidos valores de máximos (+) e mínimos (-) de acordo com as condições praticadas atualmente. Esses valores encontram-se na tabela 2:

Tabela 2 - Parâmetros analisados com respectivos valores de máximos (+) e mínimos (-)

Variáveis	Níveis		
	(-)	0	(+)
Tensão (V)	160	170	180
[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] (mol/L)	0,2	0,6	1
t (s)	30	45	60

Fonte: Elaboração própria.

Definidos os parâmetros a serem avaliados e os valores de mínimos e máximos de cada um, foi elaborado planejamento fatorial por meio do software Minitab, com o objetivo de se determinar as combinações de parâmetros de ensaio correspondente a cada ensaio.

## 5.3 Processo de recobrimento por anodização eletroquímica

Os procedimentos de anodização foram realizados nas instalações da empresa OTP Biomédica, que forneceu os equipamentos e materiais para esse trabalho.

A montagem do sistema consistiu em uma fonte de tensão constante (WG Retificadores), ligada a uma cuba de aproximadamente 20 L de capacidade, com duas

chapas paralelas e interligadas em lados opostos que servem de cátodo. A figura 11 corresponde a cuba e a fonte utilizadas no procedimento:

Figura 11 - Cuba e fonte utilizadas nos procedimentos.



Fonte: Elaboração própria

O corpo de prova foi fixado no centro da cuba, em posição vertical, imerso na solução e apoiado no fundo da cuba, abrangendo toda a altura do recipiente. As ligações foram efetuadas com plugues, positivo nas chapas laterais e negativo na amostra de titânio.

Os ensaios foram realizados no modo potenciostático (tensão constante) e em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A cada ensaio o valor de tensão foi selecionado e a corrente instantânea foi obtida durante todo o ensaio, valores com os quais foi calculada a densidade de corrente.

A montagem para realização dos ensaios de tratamento de anodização eletroquímica encontra-se na figura 12. Devido à necessidade de obtenção de simetria entre o material e a cuba, de forma que as condições a que a chapa do corpo de prova ficaria exposta fossem as mais uniformes possíveis, foram confeccionadas peças metálicas para apoio do corpo de prova no centro da cuba, de forma estável.

Figura 12- Posicionamento do corpo de prova na cuba.



Fonte: Elaboração própria

Durante todos os ensaios os valores de corrente foram registrados para posterior cálculo de densidade de corrente. Com esse mesmo objetivo foi medida a altura do filme formado em cada um dos corpos de prova com o paquímetro, para cálculo da área exposta da chapa. Foi registrado também o tempo decorrido até que a corrente se estabilizasse, para posterior comparação.

Com relação ao eletrólito, foi utilizada solução de ácido fosfórico por conter íons cálcio e fósforo, conhecidos por apresentarem resultados satisfatórios para aplicação biomédica.

A solução foi preparada com água deionizada e ácido fosfórico P.A. (85% em massa) inicialmente com a concentração de 0,2 mol/L, para ensaio dos corpos de provas correspondentes aos processamentos dos corpos de prova de números 1, 2, 5 e 6. Para obtenção da solução com a concentração desejada de 0,2 mol/L, foram diluídos 200 mL da solução de ácido fosfórico 85% em massa em 14,8 L de água deionizada.

Após o ensaio de cada corpo de prova, os mesmos foram limpos com álcool etílico, secos com secador e armazenados para os testes posteriores.

Em seguida foi adicionado à cuba 400 mL de ácido fosfórico concentrado para obtenção da solução a 0,6 mol/L, considerando a correção de volume necessária.

Para essa correção foram necessários 328 g de água. Em seguida foi conduzido o ensaio do corpo de prova correspondente ao ponto central (CP9). Nesse ensaio para os parâmetros de processamento foram utilizados valores intermediários, de acordo com a matriz de planejamento fatorial que se encontra na tabela 3.

Tabela 3 - Matriz de planejamento fatorial completo  $2^3$  com efeito combinado dos parâmetros de processamento

CP	Valores codificados			Valores reais			Efeito
	T	C	V	T	C	V	
1	-1	-1	-1	30	0,2	160	-
2	1	-1	-1	60	0,2	160	+
3	-1	1	-1	30	1	160	+
4	1	1	-1	60	1	160	-
5	-1	-1	1	30	0,2	180	+
6	1	-1	1	60	0,2	180	-
7	-1	1	1	30	1	180	-
8	1	1	1	60	1	180	+
9	0	0	0	45	0,6	170	

Fonte: Elaboração própria

Na tabela 3, o tempo de ensaio é determinado por (T), e os valores listados foram medidos em segundos. A concentração da solução eletrolítica de ácido fosfórico é apresentada por (C), medida em molar ou mol/L. A tensão selecionada na fonte é representada por (V), em volts.

Os valores de máximos e mínimos foram determinados de acordo com os dados da literatura, como no caso do tempo de ensaio e da concentração da solução eletrolítica de ácido fosfórico. Porém, no caso da tensão, os valores de máximos e mínimos foram determinados de acordo com as restrições dos equipamentos utilizados.

Posteriormente foi adicionado 500 mL da solução concentrada de ácido fosfórico e mais 1256 mL (1256 g) de água para elevação da concentração para 1 mol/L e ensaio dos corpos de prova 3, 4, 7 e 8.

Após cada um dos ensaios, os corpos de prova foram higienizados com álcool etílico, secos com secador e armazenados para os testes seguintes, em embalagens para conservação do filme formado.

#### 5.4 Caracterização físico química do filme de óxido

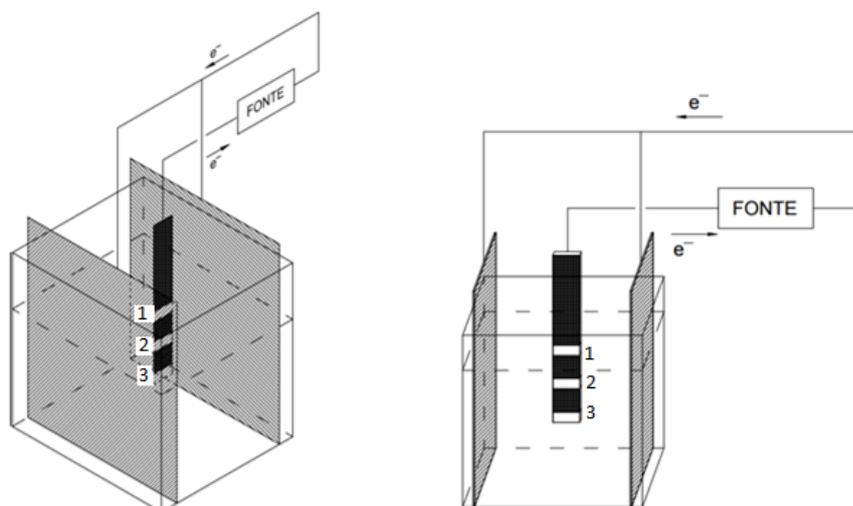
Para a caracterização físico química do filme de óxido, foram utilizadas técnicas de caracterização metalográfica e testes de fluorescência e difração de raios-x.

##### 5.4.1 Caracterização metalográfica

Foi realizada caracterização preliminar em um corpo de prova aleatório para uma análise de variação das propriedades do filme ao longo da altura, com o objetivo de definir a localização mais conveniente do revestimento para testes posteriores, ou seja, a localização em que as medições realizadas resultam em valores mais significativos.

Para isso o corpo de prova em questão foi dividido em 3 amostras, conforme figura 13, cada uma representando uma altura em relação a parte imersa no banho eletrolítico (amostras 1, 2, 3).

Figura 13 - Visão diagonal e frontal esquemática da montagem para a realização do processo de anodização



Fonte: Elaboração própria

Cada uma dessas amostras foi cortada e embutida de forma que a seção perpendicular ficasse exposta. As faces foram lixadas em lixas de carbetto de silício de até 600 mesh, e polidas em panos recobertos por pasta de diamante de granulometrias de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

O ataque químico da amostra foi realizado com a solução Kroll (3 mL HF + 6 mL HNO<sub>3</sub> + 91 mL H<sub>2</sub>O) por 30 segundos para revelar a microestrutura. Em seguida as amostras foram lavadas com etanol e secas com o secador.

Na análise por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas medidas aleatoriamente em localizações em que a espessura estava visualmente uniforme, e os dados obtidos foram tratados estatisticamente para análise da diferença de espessuras relativa à localização no corpo de prova.

Após a avaliação preliminar e definição de localização mais adequada do corpo de prova para o corte das amostras, foram preparados os corpos de prova restantes. Cada chapa foi cortada e uma parte reservada para o embutimento, que foi realizado de forma a possibilitar a visualização da face com a seção transversal ao revestimento.

As amostras foram preparadas em lixas de carbetto de silício nas granulometrias de 180, 220, 320, 400, 500, 600 e 1000 mesh, e posteriormente foi realizado polimento de acabamento em feltro com pasta de diamante de granulometria de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Para o ataque metalográfico foi utilizada solução de Kroll (6 mL ácido nítrico e 3 mL de ácido fluorídrico adicionados a 91 mL de água destilada). Em seguida, as amostras foram observadas no microscópio ótico para análise preliminar da qualidade da superfície.

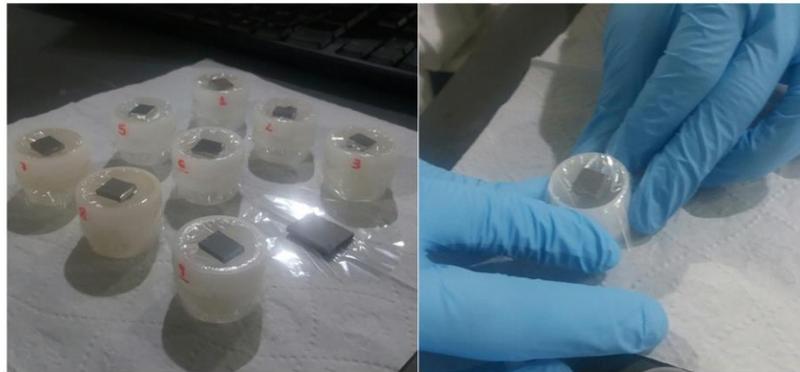
Após polimento e ataque químico, foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) modelo Shimadzu – SSX 550, do Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

#### 5.4.2 Caracterização por FRX

Para avaliação da composição do filme de óxido, foi realizada análise de FRX dos corpos de prova no equipamento de FRX Shimadzu, do modelo EDX 720, de que dispõe o laboratório de caracterização de materiais.

Para isso cada corpo de prova foi cortado em amostras de 10 mm<sup>2</sup>, que foram posicionadas no equipamento FRX para análise da composição química elementar da face recoberta de óxido, conforme figura 14.

Figura 14 - Análise de FRX das amostras de Ti-6Al-4V.



Fonte: Elaboração própria

Na FRX buscou-se identificar contaminantes e a composição dos filmes obtidos.

#### 5.4.3 Caracterização por DRX

Para avaliação das fases formadas em cada corpo de prova, foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X (DRX). O Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG dispõe de um equipamento de DRX do modelo Shimadzu XRD 7000. O software conectado ao equipamento gera a difratografia e a identificação das fases cristalinas é obtida por comparação com os arquivos JPDS: titânio (PDF no 44-1294) e anatásio (PDF no 21-1271).

Para isso cada corpo de prova foi cortado em amostras de 10 mm<sup>2</sup> e as mesmas foram posicionadas no equipamento de DRX para identificação estrutural da natureza das fases formadas na superfície pelos tratamentos de anodização realizados.

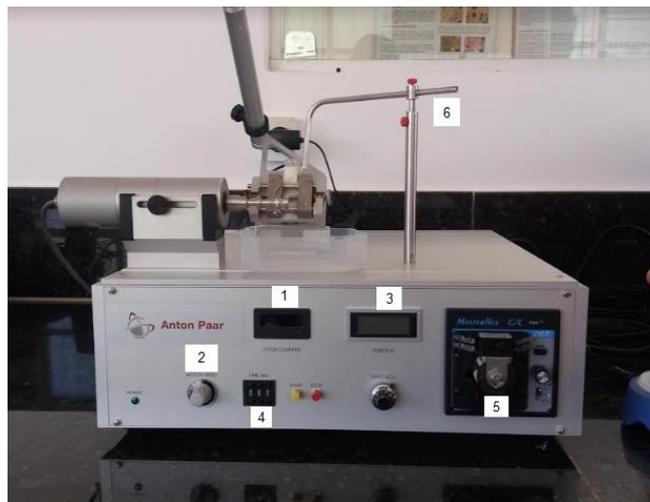
## 5.5 Caracterização mecânica

Para caracterização mecânica dos corpos de prova e posterior comparação das propriedades, foram avaliados o desgaste por abrasão e a microdureza Vickers.

### 5.5.1 Teste de desgaste por abrasão (Caloteste)

Para analisar a resistência ao desgaste abrasivo dos corpos de prova da liga Ti-6Al-4V recobertas por óxido de titânio por tratamento eletroquímico, foram realizados testes utilizando o equipamento Calowear da marca Anton Paar, do Laboratório de Materiais, Tribologia e Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica do CEFET-MG. A visão geral do equipamento encontra-se ilustrado na figura 15.

Figura 15 - Visão geral do equipamento de Caloteste



Fonte: Elaboração própria

Na figura 15, encontram-se enumerados os elementos listados a seguir:

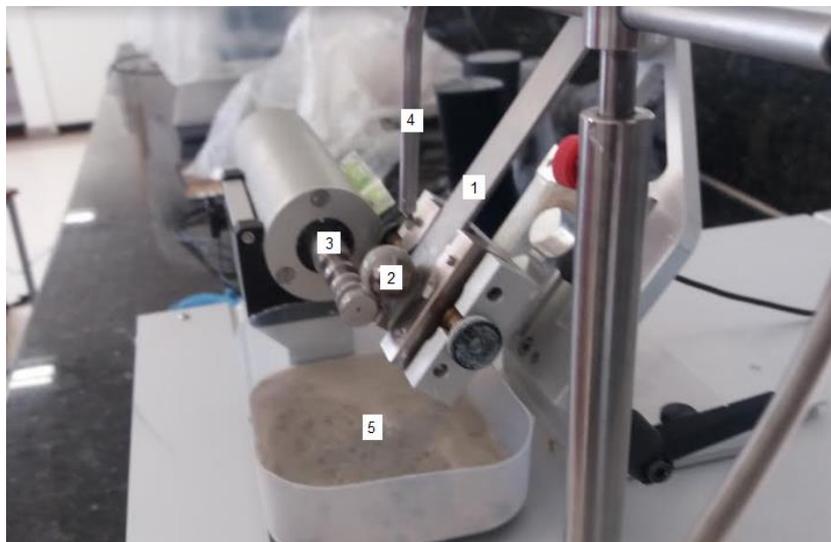
1. Contador de ciclos;
2. Dispositivo de ajuste da velocidade do eixo;
3. Visor dos valores de força;
4. Contador de tempo de teste;
5. Bomba para suspensão abrasiva;
6. Suporte para mangueira com a suspensão abrasiva.

Previamente ao teste, a suspensão abrasiva foi preparada pesando-se 40g de carbeto de silício em balança analítica, com posterior mistura em 100 mL de água destilada. Essa suspensão foi mantida em um agitador magnético com a finalidade de evitar a deposição do abrasivo no fundo do recipiente. A mangueira de transporte da suspensão foi conectada ao suporte do equipamento de caloteste, encaixada em volta da bomba.

Em seguida foram selecionados o tempo de ensaio, a velocidade do eixo, a concentração de abrasivos em suspensão e a inclinação do corpo de prova na montagem, que influencia diretamente na força a que o mesmo está submetido, que é uma variável de resposta assim como o número de ciclos que é estimado de acordo com a rotação do eixo.

Definidos os parâmetros, foram posicionados o corpo de prova e a esfera escolhida conforme a montagem da figura 16.

Figura 16- Equipamento do Caloteste em funcionamento



Fonte: Elaboração própria

Na figura 16 encontram-se enumerados os elementos listados a seguir:

1. Corpo de prova;
2. Esfera de desgaste;
3. Eixo de acionamento;
4. Mangueira com suspensão abrasiva;

## 5. Coletor para a suspensão abrasiva.

Todos os corpos de prova foram testados em posições similares para eliminar a interferência da variação da espessura do filme ao longo da altura de cada CP. A esfera de 20 mm foi escolhida por ser a de menor diâmetro, que proporciona menor força de abrasão para o estudo do filme de óxido de dimensão micrométrica. Esse critério também foi utilizado na escolha do ângulo do corpo de prova.

A suspensão utilizada foi o Carbetto de Silício, na proporção de 40 g para 100 mL de suspensão, quantidade limitada devido às restrições operacionais em questão, principalmente devido ao diâmetro da mangueira que possui histórico de entupimento e agitação pouco eficiente da suspensão. A manutenção da estabilidade da suspensão foi de fundamental importância para a continuidade entre os testes e minimizar interferência de recursos limitados nos resultados.

Após o teste, cada corpo de prova foi posicionado para visualização e medição da circunferência da calota de desgaste na lupa e no MEV. A circunferência da calota formada foi utilizada para o cálculo do coeficiente de desgaste de cada corpo de prova.

### 5.5.2 Microdureza Vickers

Para avaliar a microdureza Vickers (HV), foi utilizado o equipamento do modelo HMV da marca Shimadzu, disponibilizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

Foram realizadas 10 medições em cada amostra, em uma das superfícies recobertas pelo óxido. Para comparação, também foram efetuadas medições no material sem tratamento superficial. Foi utilizada a carga de 25 gf por 15 segundos, com o objetivo de se avaliar somente o filme de óxido.

### 5.5.3 Rugosidade

Para avaliar a rugosidade, foi utilizado o equipamento modelo Rugosurf da marca Tesa Technology, disponibilizado pelo Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

Primeiramente foram realizadas 3 medições no sentido longitudinal (do comprimento da chapa) em cada corpo de prova, sendo uma medição central e uma em cada extremidade do corpo de prova, para verificação de variação de rugosidade. Esse procedimento foi repetido para cada uma das 9 amostras tratadas superficialmente, bem como no material como recebido para comparação. O mesmo procedimento foi realizado no sentido transversal do corpo de prova (correspondente a largura da chapa).

## 5.6 Caracterização Biológica

Para o teste de disco-difusão em ágar, realizado nas instalações do Laboratório de Biomateriais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, foram utilizados as linhagens de microorganismos, os meios de cultura, e os discos de antibióticos representados na tabela 4.

Tabela 4 - Microorganismos e materiais utilizados no ensaio de disco-difusão em ágar

Microorganismo	Linhagem	Meio de cultura	Disco de antibiótico
<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC 6538	Ágar Mueller Hinton	Tetraciclina (30 mcg)
<i>Escherichia coli</i>	ATCC 11229	Ágar Mueller Hinton	Ampicilina (10 mcg)
<i>Candida albicans</i>	ATCC 10239	Ágar Sabouraud Dextrose	Anfotericina B (100 mcg)

Fonte: Elaboração própria.

A preparação das amostras consistiu no corte de cada um dos 9 corpos de prova em amostras de 10 mm<sup>2</sup> em triplicata, esterilizados em autoclave por vapor saturado de óxido de etileno (ETO), previamente à distribuição em cada uma das 3 placas de petri de 150 x 30 mm.

A montagem das placas consistiu no preenchimento de cada uma com respectivo tipo de ágar e distribuição das amostras de cada um dos 9 corpos de prova nas três placas, seguido de inoculação das culturas para armazenagem na estufa.

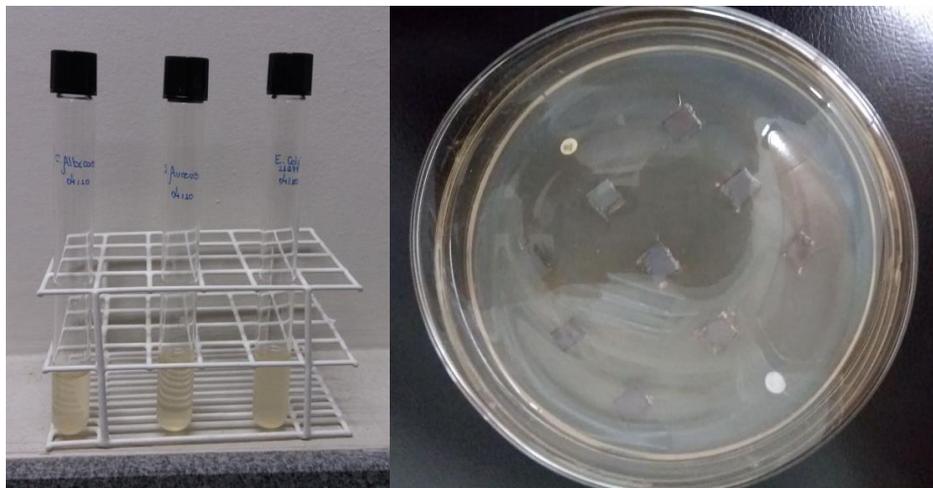
Para a análise da atividade antimicrobiana, foram inoculadas cepas da cultura líquida de cada microorganismo na fase de crescimento exponencial e distribuído nas três placas de petri, contendo o meio de cultura sólido adequado. Esse procedimento foi

realizado em duplicata para certificar que toda a área das placas foi recoberta com a cultura microbiana.

Em seguida, cada uma, discos de antibióticos (Controle +) e discos embebidos em solução tampão fosfato (Controle -) foram cuidadosamente colocados na superfície de cada placa de cultivo.

Na figura 17 estão ilustrados os tubos com as cepas utilizadas, bem como uma das placas com uma amostra de cada corpo de prova da liga de titânio tratada superficialmente.

Figura 17 - Cepas utilizadas e uma das placas de teste.



Fonte: Elaboração própria.

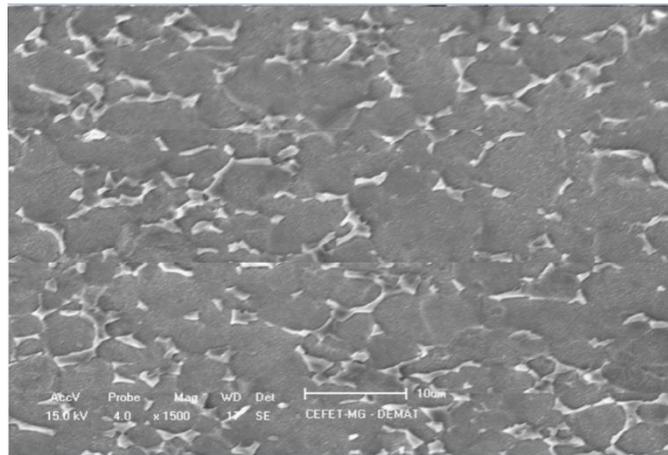
Em seguida, cada uma das placas foi incubada em estufa à 36°C por 18 h, para verificação da existência de halos de inibição.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização do Substrato

A micrografia do substrato obtida por MEV encontra-se na figura 18.

Figura 18 - Micrografia do substrato (MEV) - liga Ti-6Al-4V como recebida.

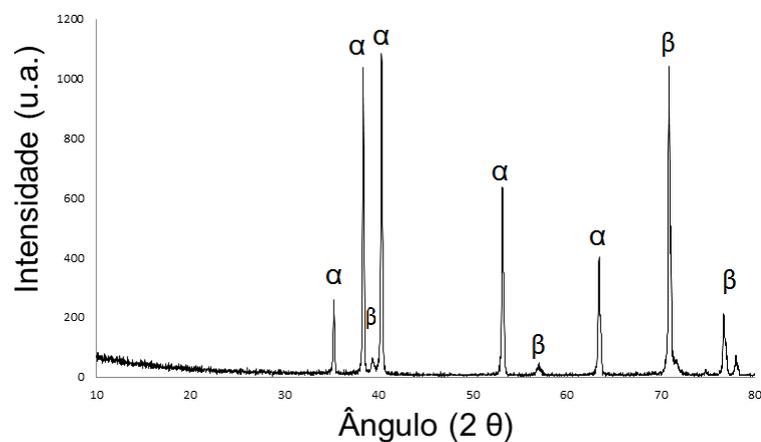


Fonte: Elaboração própria

A partir da análise da micrografia da figura 18, é possível visualizar a presença de duas fases da liga, tipicamente do material  $\alpha$  e  $\beta$ , as quais foram reveladas pelo ataque químico como sendo a fase  $\alpha$  na região clara e a fase  $\beta$  e na região escura.

Para identificação das fases formadas foi realizada análise de DRX do material, apresentada no gráfico da figura 19.

Figura 19 - Difratoograma da liga Ti-6Al-4V como recebida



Fonte: Elaboração própria

O difratograma da figura 19 confirmou a análise da microestrutura da liga binária, com as fases representadas pelos picos de Ti-6Al-4V fase  $\alpha$  (PDF 89-5009) e Ti-6Al-4V fase  $\beta$  (PDF 89-4913).

## 6.2 Processo de recobrimento por anodização eletroquímica

Os dados obtidos de densidade de corrente para cada um dos ensaios, bem como os parâmetros de ensaio utilizados encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 - Resultados de densidade de corrente obtidos durante o processo de anodização

CP	Valores codificados			Valores reais			Densidade de corrente J (mA/cm <sup>2</sup> )
	T	C	V	T	C	V	
1	-1	-1	-1	30	0,2	160	90
2	1	-1	-1	60	0,2	160	101
3	-1	1	-1	30	1	160	182
4	1	1	-1	60	1	160	121
5	-1	-1	1	30	0,2	180	102
6	1	-1	1	60	0,2	180	106
7	-1	1	1	30	1	180	234
8	1	1	1	60	1	180	168
9	0	0	0	45	0,6	170	103

Fonte: Elaboração própria

Na tabela 5, o tempo de ensaio é determinado por (T), e os valores listados foram medidos em segundos. A concentração da solução eletrolítica de ácido fosfórico é apresentada por (C), medida em molar ou mol/L. A tensão selecionada na fonte é representada por (V), em volts.

Como é possível observar na tabela 5, os ensaios que apresentaram maior densidade de corrente foram os correspondentes aos corpos de prova 3, 4, 7 e 8, nos quais foi utilizada solução eletrolítica de maior concentração de ácido fosfórico (1 mol/L).

Quanto à corrente máxima atingida em cada ensaio, notou-se um padrão de similaridade entre os ensaios de igual concentração de ácido fosfórico. O tempo em que o valor de corrente chega à zero, ou o tempo de estabilização da corrente, também seguiu um padrão de acordo com a concentração do ácido, sendo essas duas

observações um indício de que a variável de maior influência nesses ensaios seja a concentração do ácido.

Esse comportamento é expresso na tabela 6.

Tabela 6 - Valores de corrente máxima ( $i_{m\acute{a}x}$ ) e tempo de estabilização da corrente ( $t_{(i=0)}$ ) no ensaio de recobrimento por anodização eletroquímica

CP	1	2	5	6	9	3	4	7	8
$i_{max}$ (A)	12,5	12,6	14,6	15	17,5	20,8	24,7	27,7	29
$t_{(i=0)}$ (s)	9	9	12	11,5	30,5	30	59	30,5	60
C	0,2				0,6	1			
V	160	160	180	180	170	160	160	180	180
T	30	60	30	60	45	30	60	30	60

Fonte: Elaboração própria

Nessa tabela, o tempo de ensaio é determinado por (T), e os valores listados foram medidos em segundos. A concentração da solução eletrolítica de ácido fosfórico é apresentada por (C), medida em molar ou mol/L. A tensão selecionada na fonte é representada por (V), em volts.

Além de apresentarem um padrão na corrente máxima atingida durante o ensaio, e no tempo de estabilização da corrente, notou-se também o aquecimento da solução e desprendimento de gás durante o processamento com a solução eletrolítica mais concentrada.

Quanto à análise visual dos corpos de prova após o recobrimento por óxido, foi possível verificar que os mesmos apresentaram colorações distintas (diferentes tonalidades de cinza), conforme figura 20.

A coloração do óxido produzido por anodização é um indicativo da espessura do filme. Além da relação entre a cor e a espessura do óxido formado, o estado de oxidação do titânio no óxido e conseqüentemente sua estequiometria, também dependem da natureza do eletrólito utilizado (KUROMOTO, 2007).

Figura 20 - Corpos de prova antes (esquerda) e após (direita) tratamento eletroquímico anódico.



Fonte: Elaboração própria

As cores apresentadas pelo filme é resultado da interferência da luz sobre o mesmo, dependendo da espessura. Sendo assim existe uma relação entre a cor e a espessura.

### 6.3 Caracterização físico química do filme de óxido

Para a caracterização físico química do filme de óxido, foram utilizadas técnicas de caracterização metalográfica e testes de fluorescência e difração de raios-x, cujos resultados se encontram descritos a seguir.

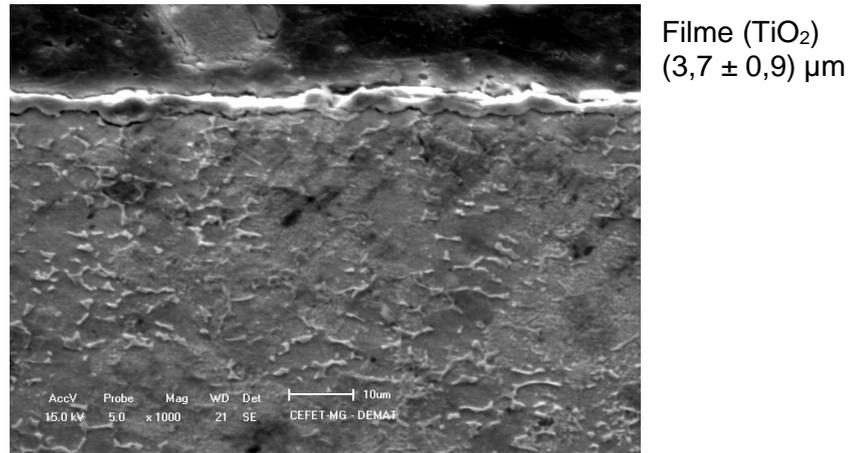
#### 6.3.1 Caracterização metalográfica

A caracterização metalográfica foi realizada para avaliação da espessura do filme de óxido de titânio, bem como avaliação qualitativa da interferência dos parâmetros na porosidade do óxido.

##### Espessura do filme de $\text{TiO}_2$

A respeito da análise metalográfica preliminar para verificar a variação do filme ao longo do corpo de prova, realizado para definir qual posição dos corpos de provas são mais adequados para terem a espessura de seu filme analisado, ou seja, as posições em que as medições de espessura de filmes são mais representativas, as micrografias obtidas encontram se nas figuras 21, 22, e 23.

Figura 21 - Micrografia da amostra da parte superior do corpo de prova (1)



Fonte: Elaboração própria

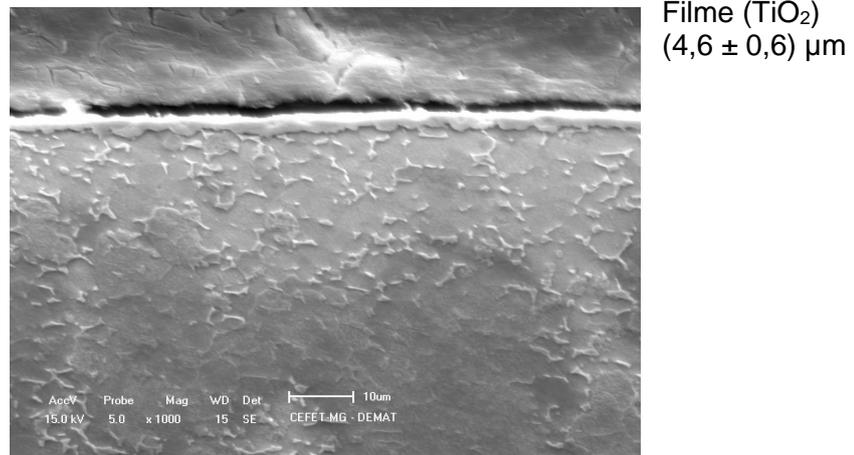
A amostra 1, correspondente à parte do corpo de prova que fica submersa superiormente à solução eletrolítica, ou seja, próxima à “linha d’água”, obteve menores e mais dispersos valores de espessura de filme.

Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que nessa região, próxima à superfície entre o ar e a solução eletrolítica, a solução é mais aerada e possui maior quantidade de gases dissolvidos. Uma vez que as reações de formação do filme envolvem o oxigênio, essa região sofre interferência no processo que levou à formação de um filme de espessura menos uniforme nessa região.

Dessa forma, para que sejam obtidas medições mais representativas e com menor variação, não é ideal que os corpos de prova sejam analisados nessa região.

A micrografia da amostra 2, correspondente à região intermediária do corpo de prova, se encontra na figura 22.

Figura 22 - Micrografia da amostra da parte intermediária do corpo de prova (2)

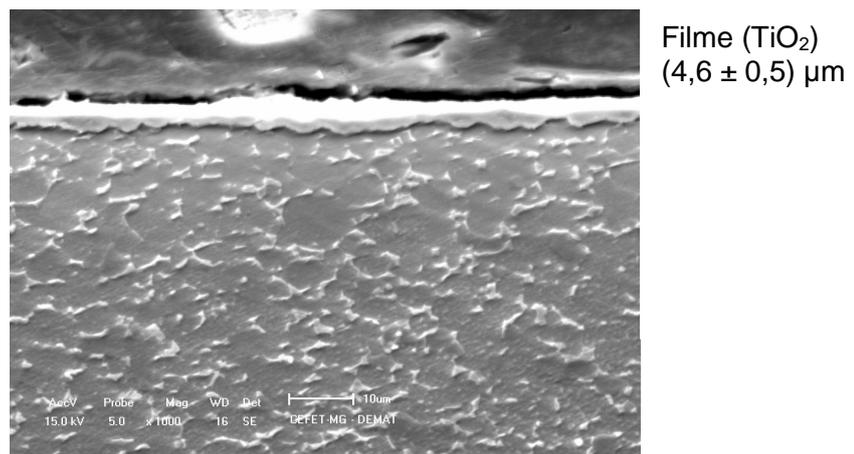


Fonte: Elaboração própria

As medições de espessura do filme de óxido de titânio realizadas nessa amostra intermediária indicaram uma média de 4,6 µm, superior aos valores obtidos na amostra 1. As medições também apresentaram menor variação (desvio padrão de 0,6 µm).

A micrografia da amostra 3, correspondente à região da extremidade do corpo de prova, se encontra na figura 23.

Figura 23 - Micrografia da amostra da parte inferior do corpo de prova (3)

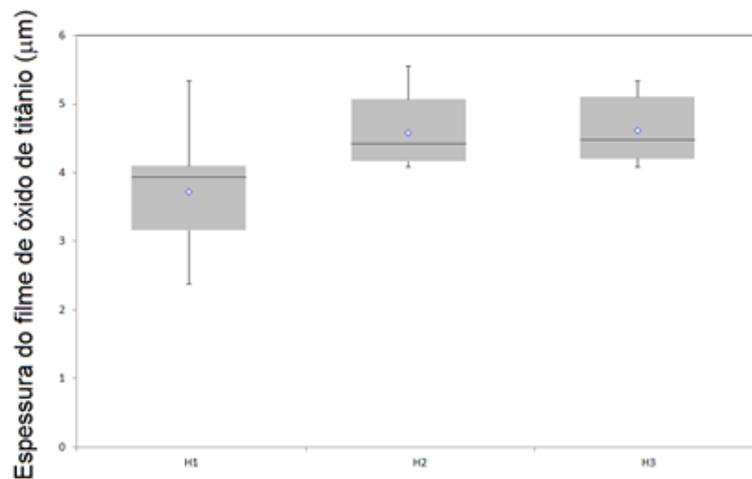


Fonte: Elaboração própria

Para que fosse eliminada a interferência da geometria da montagem na comparação dos resultados de cada ensaio de anodização, foi determinado que as amostras para a mesma finalidade fossem cortadas em posições equivalentes dos corpos de prova.

Para obtenção de maior representatividade nos valores de espessura do filme de óxido, foram realizadas 50 medições de espessura e os resultados podem ser visualizados no gráfico de boxplot da figura 24.

Figura 24 - Gráfico de boxplot comparativo das espessuras de diferentes alturas do corpo de prova.



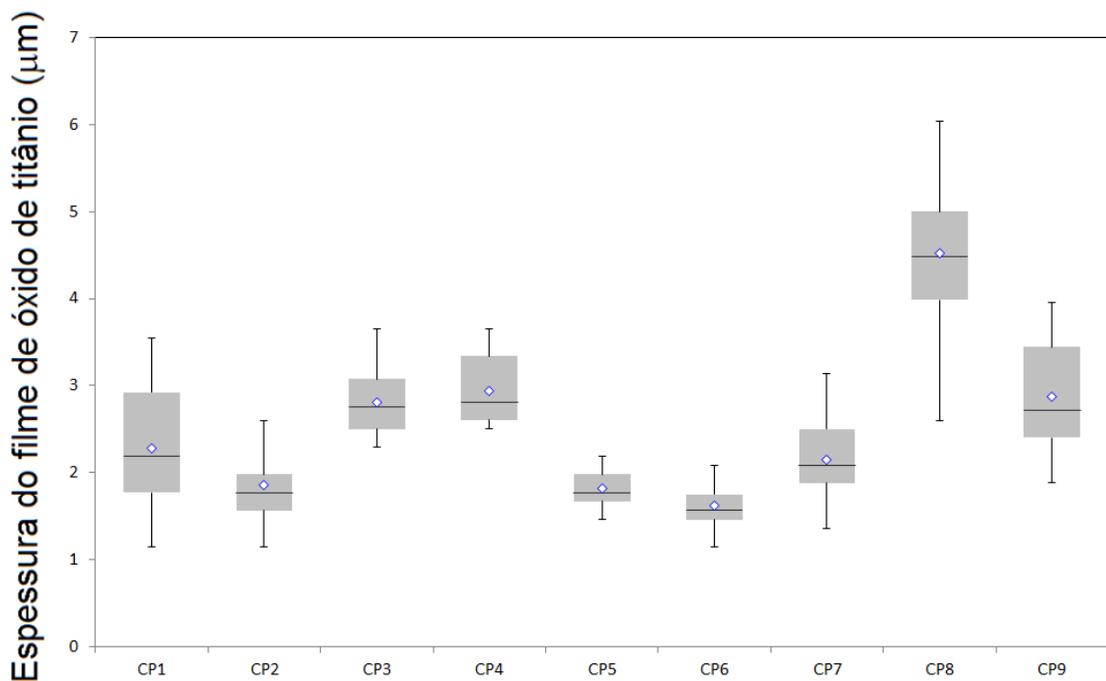
Fonte: Elaboração própria

Com base nesses resultados, foi escolhida a localização inferior (amostra 3). Essa posição apresentou filme com espessura mais uniforme, conforme é possível aferir pelo boxplot da figura 24. Além disso, a escolha dessa posição para análise dos corpos de prova apresenta a vantagem de eliminar a interferência do corte, sendo aparentemente a situação geométrica mais favorável.

Foi realizado tratamento estatístico dos dados obtidos nessas medições por análise de variância (ANOVA). O resultado do método utilizado nessa caracterização apresentou valores significativos com  $p > 0,05$ . Esta análise estatística revelou que não há diferença significativa entre as espessuras de óxido medidas, de forma que a localização da amostra no Corpo de prova ensaiado não interfere nos resultados de forma significativa.

Da mesma forma que na análise metalográfica preliminar, para comparação das medidas das espessuras do filme de óxido de cada um dos corpos de prova, foram realizadas medidas por MEV em pontos aleatórios em localizações onde a espessura estava visualmente uniforme, e os valores dos dados obtidos foram tratados estatisticamente. Os resultados de espessura do filme de óxido obtidos encontram-se na figura 25.

Figura 25- Gráfico de boxplot comparativo das espessuras do filme dos corpos de prova de cada ensaio de anodização eletroquímica



Fonte: Elaboração própria

A partir do gráfico é possível aferir que as amostras correspondentes aos corpos de prova 3, 4, 7 e 8 apresentaram valores de espessura média do filme de óxido significativamente maiores, sendo que o CP8 apresentou a maior espessura média do filme ( $4,5 \pm 0,8$ )  $\mu\text{m}$ .

Os resultados das espessuras correspondentes a cada ensaio com os respectivos parâmetros de ensaio da matriz de planejamento fatorial encontram-se na tabela 7.

Tabela 7- Matriz de planejamento fatorial associada à espessura do filme de TiO<sub>2</sub>

CP	Valores codificados			Valores reais			Espessura (µm)
	T	C	V	T	C	V	
1	-1	-1	-1	30	0,2	160	2,3±0,6
2	1	-1	-1	60	0,2	160	1,9±0,5
3	-1	1	-1	30	1	160	2,8±0,4
4	1	1	-1	60	1	160	2,9±0,4
5	-1	-1	1	30	0,2	180	1,8±0,2
6	1	-1	1	60	0,2	180	1,6±0,2
7	-1	1	1	30	1	180	2,1±0,4
8	1	1	1	60	1	180	4,5±0,8
9	0	0	0	45	0,6	170	2,9±0,6

Fonte: Elaboração própria

Na tabela 7, o tempo de ensaio é determinado por (T), e os valores listados foram medidos em segundos. A concentração da solução eletrolítica de ácido fosfórico é apresentada por (C), medida em molar ou mol/L. A tensão selecionada na fonte é representada por (V), em volts.

Assim como para determinação da interferência da altura na espessura do filme de óxido do corpo de prova, foi realizado tratamento estatístico dos dados obtidos nessas medições por análise de variância (ANOVA). O resultado do método utilizado nessa caracterização apresentou valores significativos com  $p < 0,05$ , de forma que esta análise estatística revelou que há diferença significativa entre as espessuras de óxido.

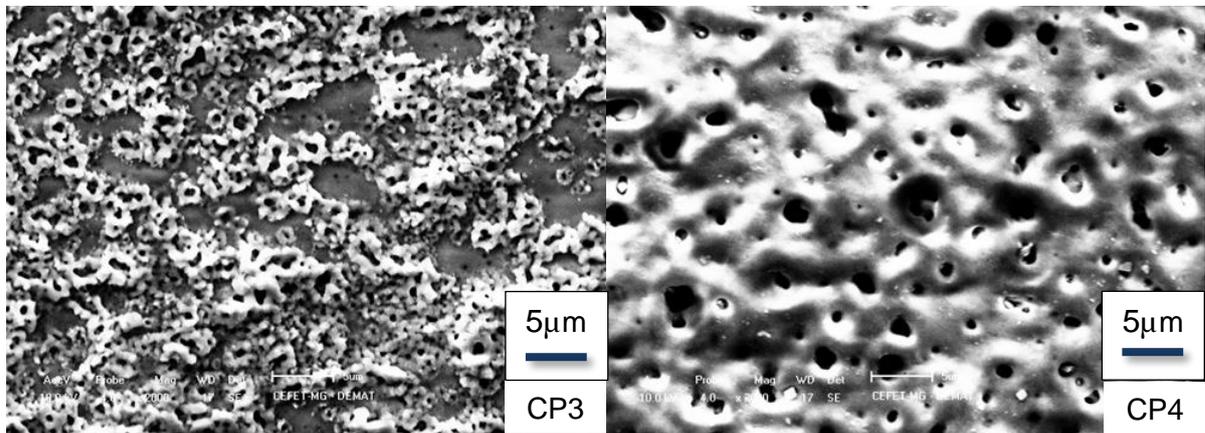
#### Porosidade do filme de TiO<sub>2</sub>

Como complementação da análise metalográfica, foi realizada avaliação qualitativa da porosidade superficial dos filmes de óxido. Foi verificado como o aumento de cada um dos parâmetros de processo interfere na aparência da superfície dos corpos de prova:

Para avaliação do efeito do aumento tempo de tratamento eletroquímico de 30 segundos para 60 segundos na micrografia da superfície do óxido, foram

primeiramente comparadas as micrografias dos corpos de prova CP3 e CP4 na figura 26.

Figura 26 - Efeito do aumento do tempo de tratamento eletroquímico na micrografia da superfície do óxido dos CP3 e CP4.

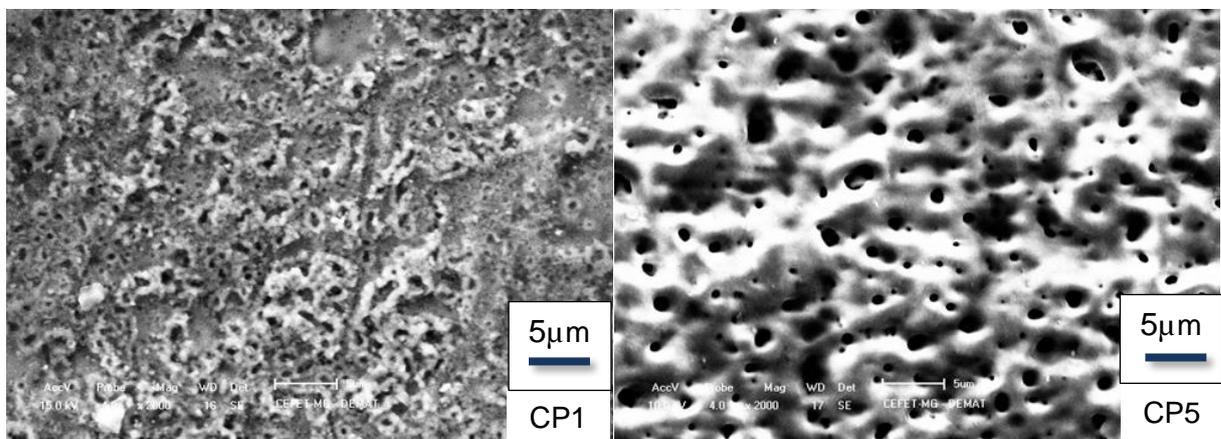


Fonte: Elaboração própria

É possível observar na figura 26, com micrografias de mesmo aumento, que o aumento do tempo de tratamento eletroquímico, utilizando-se tensão de 160 V e concentração de  $H_3PO_4$  de 1 mol/L, resultou em um aumento de porosidade do filme.

Para avaliação do efeito do aumento da tensão de 160 para 180 volts na micrografia da superfície do óxido, foram comparadas as micrografias dos corpos de prova CP1 e CP5 na figura 27.

Figura 27 - Efeito do aumento da tensão na micrografia da superfície do óxido dos CP1 e CP5

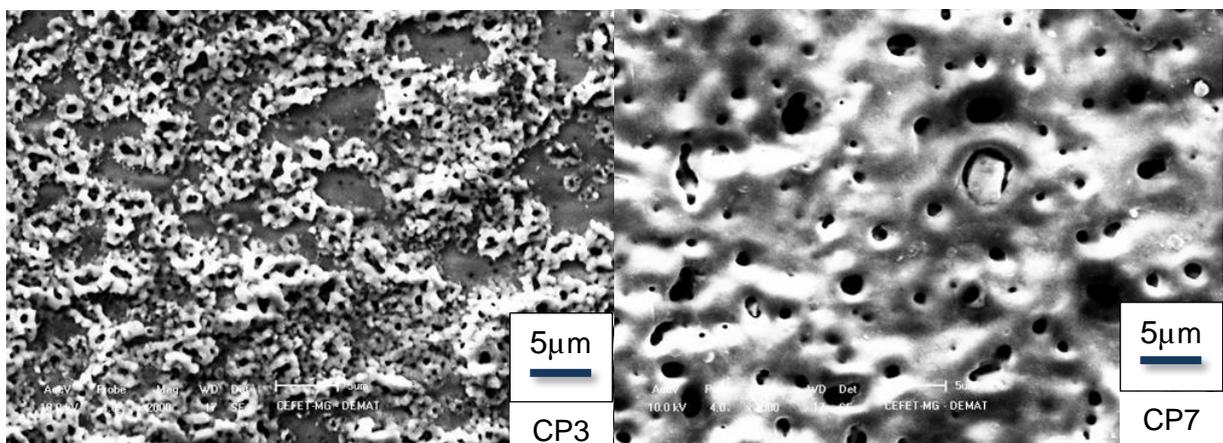


Fonte: Elaboração própria

É possível observar na figura 27, com micrografias de mesmo aumento, que o aumento da tensão, utilizando-se concentração de  $H_3PO_4$  de 0,2 mol/L durante 30 segundos de processamento, resultou em um aumento de porosidade do filme.

O mesmo efeito foi observado para as amostras em que foram utilizadas concentração de ácido fosfórico de 1 mol/L, conforme figura 28, porém os poros formados tem maior variação de diâmetro.

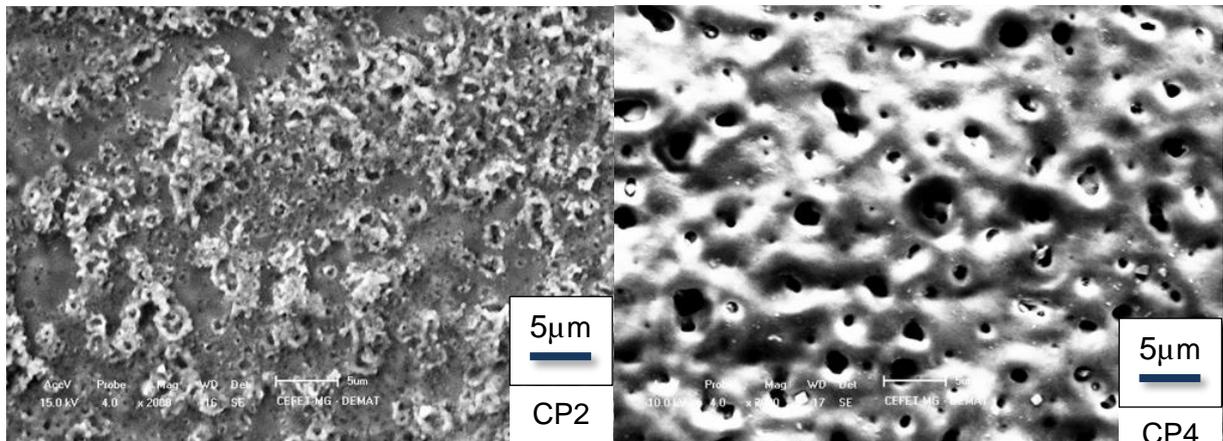
Figura 28 - Efeito do aumento da tensão na micrografia da superfície do óxido dos CP3 e CP7



Fonte: Elaboração própria

Para avaliação do efeito do aumento da concentração da solução eletrolítica de 0,2 mol/L para 1 mol/L na micrografia da superfície do óxido, foram comparadas as micrografias dos corpos de prova CP2 e CP4 na figura 29.

Figura 29 - Efeito do aumento da concentração do eletrólito na micrografia da superfície do óxido dos CP2 e CP4

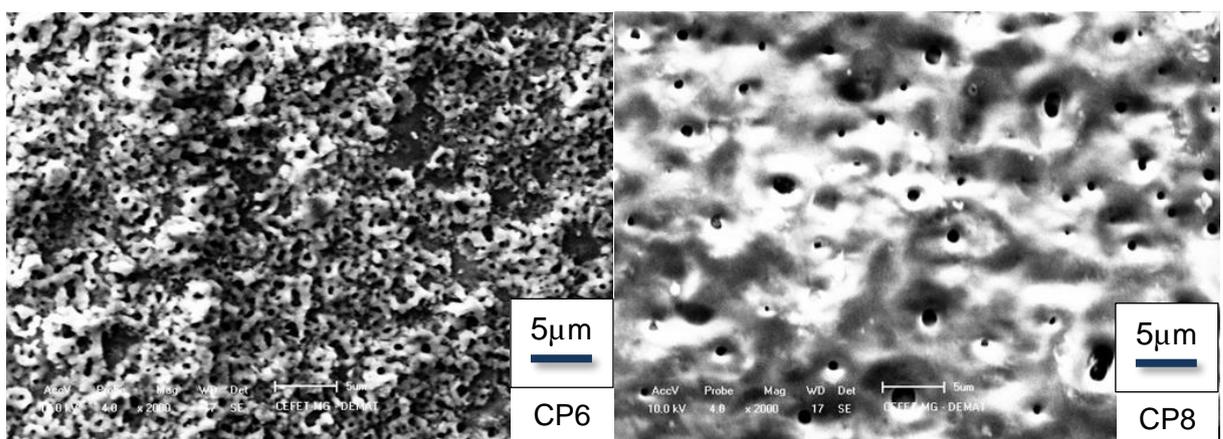


Fonte: Elaboração própria

É possível observar na figura 29, com micrografias de mesmo aumento, que o aumento da concentração da solução de  $H_3PO_4$ , utilizando-se tensão de 160 volts e 30 segundos de processamento, resultou em um aumento de porosidade do filme.

O mesmo efeito foi observado ao aumentar a concentração da solução de  $H_3PO_4$ , para os corpos de prova tratados por 60 segundos a 180 volts, porém no ultimo caso os poros formados têm menor diâmetro comparativamente à situação anterior.

Figura 30 - Efeito do aumento da concentração do eletrólito na micrografia da superfície do óxido dos CP6 e CP8



Fonte: Elaboração própria

Dessa forma, aparentemente um aumento na concentração do eletrólito, tempo de processamento ou tensão resultam em superfícies mais porosas, mesmo que em

diferentes aspectos. A porosidade é fundamental para a osteointegração, por fornecer maior área superficial para a fixação das células.

### 6.3.2 Caracterização por FRX

Os resultados obtidos nas análises de FRX encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 - Análise de FRX dos corpos de prova anodizados

CP	Valores codificados			FRX				
	T	C	V	Ti	Al	P	V	Si
1	-1	-1	-1	89,7	3	2,7	4	0,3
2	1	-1	-1	89,6	3,1	2,7	4	0,3
3	-1	<b>1</b>	-1	87	2,3	<b>6</b>	3,8	0,5
4	1	<b>1</b>	-1	84,8	3,1	<b>7,6</b>	3,6	0,6
5	-1	-1	1	89,2	2,9	3,5	3,9	0,3
6	1	-1	1	88,8	2,9	3,7	4,1	0,4
7	-1	<b>1</b>	1	86,6	2,2	<b>6,5</b>	3,8	0,6
8	1	<b>1</b>	1	86,1	2,2	<b>7,5</b>	3,6	0,5
9	0	0	0	87,1	2,3	6	3,8	0,5

Fonte: Elaboração própria

Nessa tabela, o tempo de ensaio é determinado por (T), e os valores listados foram medidos em segundos. A concentração da solução eletrolítica de ácido fosfórico é apresentada por (C), medida em molar ou mol/L. A tensão selecionada na fonte é representada por (V), em volts.

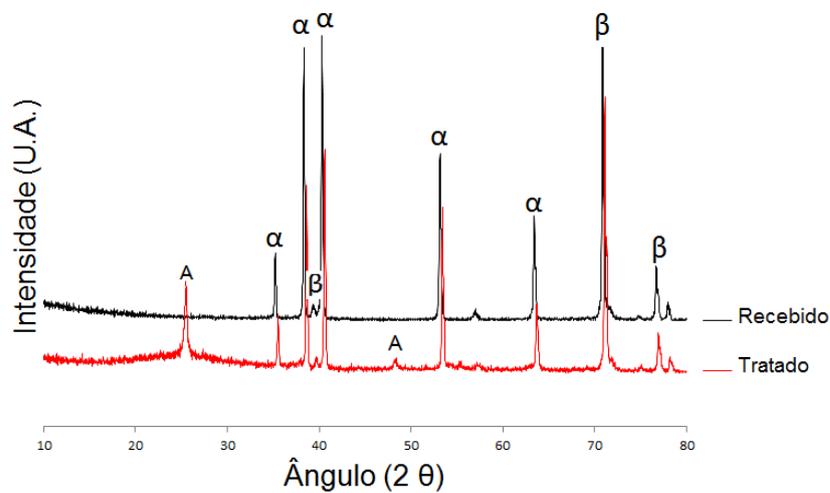
A respeito dos resultados de FRX da tabela 8, é possível observar maior inclusão de fósforo nos corpos de prova 3, 4, 7 e 8, correspondentes aos ensaios em que foi utilizada solução eletrolítica com maior concentração de ácido fosfórico (1 mol/L).

Deve-se salientar a importância da inclusão do fósforo no filme de óxido, para aplicação em biomateriais, por ser um dos componentes que formam a substância que promove a osteointegração.

### 6.3.3 Caracterização por DRX

O ensaio de DRX foi realizado na liga como recebida e após o procedimento de tratamento eletroquímico de anodização para comparação. O CP escolhido para essa comparação foi o CP8, devido aos resultados de medição de espessura do filme terem-se mostrado mais significativos. O resultado encontra-se na figura 31.

Figura 31 - Gráfico de DRX comparativo das composições do material como recebido e tratado eletroquimicamente

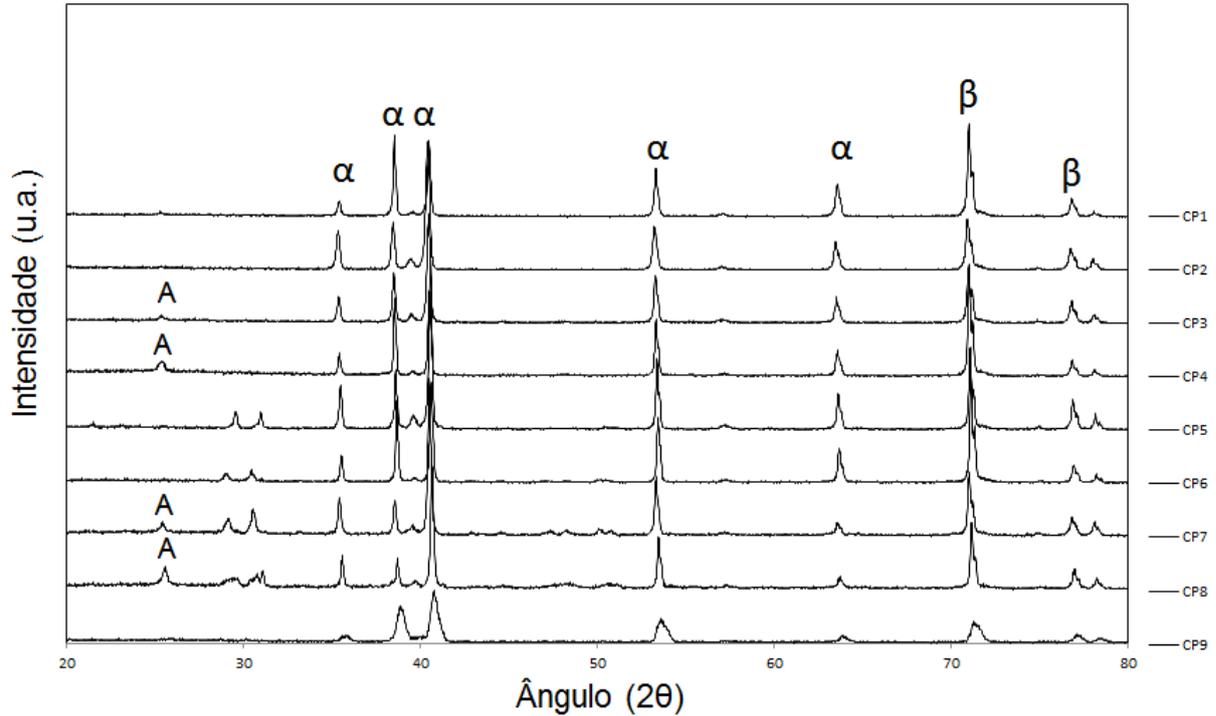


Fonte: Elaboração própria

O difratograma da figura 31 permitiu a identificação, na curva correspondente à amostra tratada por anodização, da formação do óxido de titânio na estrutura cristalina de anatásio (PDF 21-1272), representado por A no difratograma, nos ângulos 25 e 47°.

As curvas também apresentaram certa diferença entre os ângulos de 20 a 30°, correspondente a uma fração amorfa (álamo amorfo). Na figura 32 encontra-se o difratograma dos corpos de prova para comparação e identificação das fases.

Figura 32 - Difratoograma da liga Ti-6Al-4V recoberta por anodização.



Fonte: Elaboração própria

Houve formação de óxido de titânio na forma de anatásio em praticamente todos os corpos de prova, sendo mais evidente no ângulo de  $25^\circ$  nos corpos de prova CP3, CP4, CP7 e CP8. No CP3 o pico correspondente é estreito, possivelmente a fase é cristalina e em seu estágio inicial.

No CP4 a formação do anatásio ocorreu em maior quantidade e com grande porção de fase amorfa, notadamente pelo alargamento da base do pico. Nos CPs7 e 8, a fase amorfa ocorre em menor quantidade.

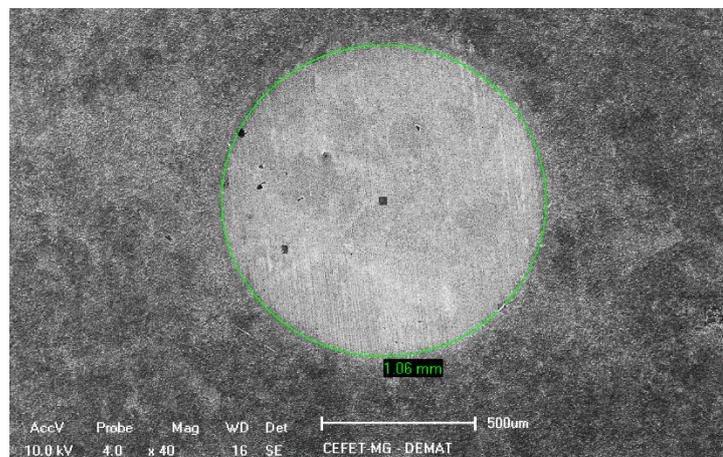
#### 6.4 Caracterização mecânica

Para a caracterização das propriedades mecânicas dos corpos de prova ensaiados, bem como comparação com o material como recebido, foram realizados os testes de desgaste à abrasão e de microdureza Vickers. Os resultados encontram-se detalhados a seguir.

#### 6.4.1 Teste de desgaste à abrasão

Durante a execução do Caloteste foram medidas as variáveis de interesse para cálculo posterior dos coeficientes de abrasão de cada um dos corpos de prova. A medição das circunferências das calotas formadas durante o teste foi realizada por MEV, uma das calota medidas, correspondente ao corpo de prova CP5 encontra-se na micrografia da figura 33.

Figura 33 - Micrografia obtida pelo MEV da calota formada no CP5 pelo Caloteste.



Fonte: Elaboração própria

Os demais dados obtidos no Caloteste encontram na tabela 9, juntamente com os valores calculados de coeficiente de abrasão para cada um dos CP.

Tabela 9 - Variáveis e resultados obtidos no Caloteste

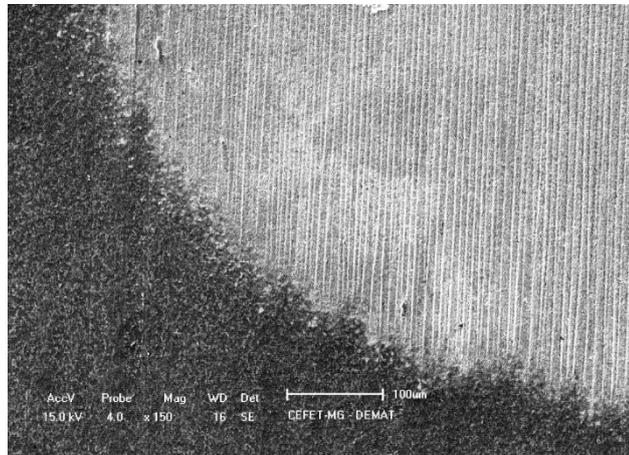
CP	Nº de ciclos	Ø calota (µm)	Força (N)	Distância (mm)	K (m <sup>2</sup> /N)
1	1417	932	0,21	89033	1,98E-13
2	1423	1010	0,22	89410	2,60E-13
3	1424	1050	0,21	89473	3,18E-13
4	1422	1180	0,23	89347	4,63E-13
5	1427	1060	0,20	89661	3,46E-13
6	1427	997	0,23	89661	2,35E-13
7	1423	900	0,22	89410	1,64E-13
8	1421	1080	0,21	89284	3,56E-13
9	1427	767	0,23	89661	8,24E-14
Ti-6Al-4V	1425	1230	0,22	89535	5,70E-13

Fonte: Elaboração própria

O coeficiente K representa o volume removido (mm<sup>3</sup>) por unidade de deslocamento (m), por unidade de carregamento normal (N), logo, menores valores de K indicam menor perda de material em condições equivalentes. O corpo de prova do material como recebido apresentou valor de coeficiente de desgaste de 5,70E-13 m<sup>2</sup>/N, ou seja, o tratamento eletroquímico diminuiu o coeficiente de desgaste em todas as situações. Esse efeito é desejável para aplicação clínica do material, uma vez que partículas podem causar fibrose nos tecidos.

Na análise por MEV foi verificado também um padrão desgaste abrasivo por riscamento, com uma direção preferencial entre os sulcos, conforme ilustrado na figura 34.

Figura 34 - Imagem obtida por MEV da borda da calota formada no ensaio de desgaste por abrasão



Fonte: Elaboração própria

Esse padrão de desgaste abrasivo por riscamento é característico do deslizamento entre dois corpos, conforme descrito na revisão bibliográfica.

#### 6.4.2 Microdureza Vickers

Por se tratar de um filme de espessura em escala micrométrica, as medidas de microdureza sofrem inúmeras incertezas, principalmente devido a penetração do indentador até alcançar o metal de base. Para avaliar essa situação, foram realizadas medições com baixas cargas, de 25 gf por 15 segundos.

Cálculos com a geometria do indentador mostraram que a penetração foi na média de 2,1µm, ou seja, somente a microdureza do filme foi medida, ainda que com interferência da base. Os resultados encontram-se na tabela 10.

Tabela 10 - Resultados de Microdureza Vickers obtidos no teste ( $HV_{0,025}$ )

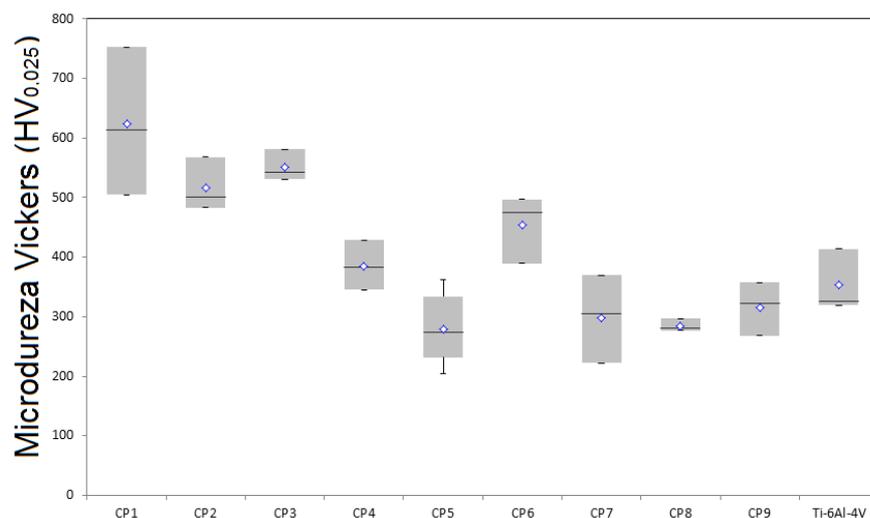
CP	Valores codificados			Valores reais			Microdureza ( $HV_{0,025}$ )
	T	C	V	T	C	V	
1	-1	-1	-1	30	0,2	160	624±86
2	1	-1	-1	60	0,2	160	517±34
3	-1	1	-1	30	1	160	552±20
4	1	1	-1	60	1	160	385±28
5	-1	-1	1	30	0,2	180	280±45
6	1	-1	1	60	0,2	180	454±43
7	-1	1	1	30	1	180	298±51
8	1	1	1	60	1	180	285±08
9	0	0	0	45	0,6	170	316±32

Fonte: Elaboração própria

Na tabela 10, o tempo de ensaio é determinado por (T), e os valores listados foram medidos em segundos. A concentração da solução eletrolítica de ácido fosfórico é apresentada por (C), medida em molar ou mol/L. A tensão selecionada na fonte é representada por (V), em volts

Com os valores de microdureza Vickers obtidos na tabela 10, plotou-se o boxplot da figura 35.

Figura 35 - Boxplot de microdureza Vickers com carga baixa (25 gf)



Fonte: Elaboração própria

As amostras que apresentaram valores mais baixos de microdureza foram as correspondentes aos corpos de prova CP5, CP7 e CP8 que, de acordo com a análise metalográfica, apresentaram superfície porosa. Porém o corpo de prova numero 9 não apresentou superfície porosa e apresentou microdureza baixa, sendo um indício de que essa metodologia pode não ser adequada para essa aplicação, devido a inúmeras incertezas envolvidas como rugosidade e irregularidade da superfície.

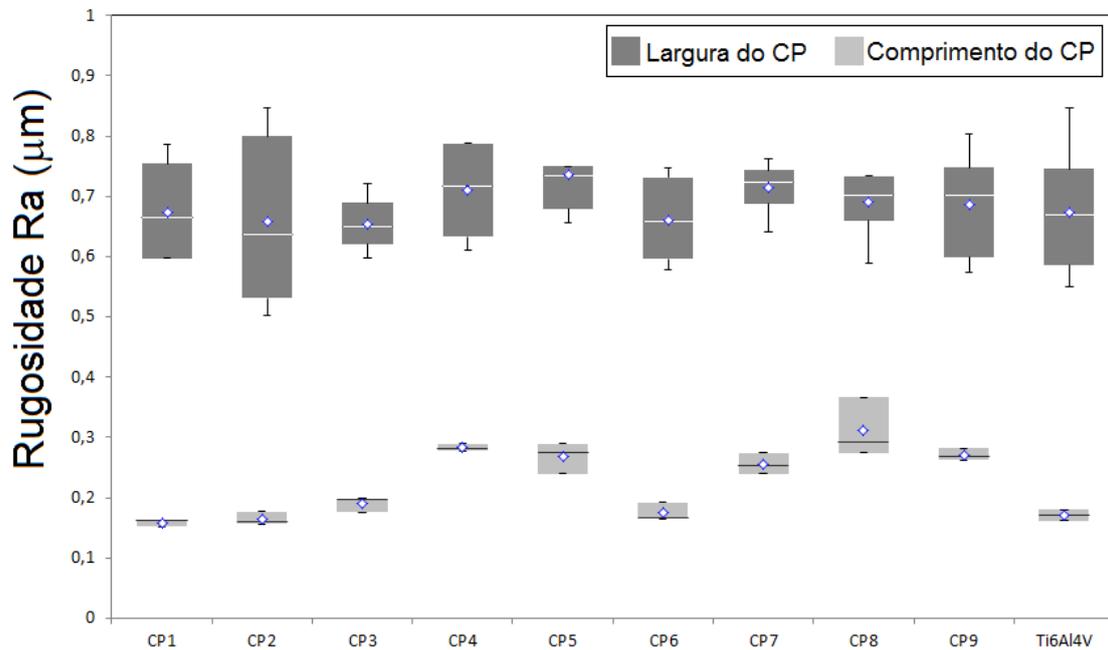
Assim como para tratamento estatístico dos dados relacionados à espessura do filme de óxido do corpo de prova, foi realizado o mesmo procedimento com os dados obtidos nessas medições por análise de variância (ANOVA). O resultado do método utilizado nessa caracterização mecânica apresentou valores significativos com  $p < 0,05$ , de forma que esta análise estatística revelou que há diferença significativa entre as medições de microdureza Vickers dos corpos de prova.

A respeito do material como recebido, as medições prévias ao tratamento superficial dos corpos de prova forneceram o resultado de microdureza vickers de  $508 \pm 53 \text{ HV}_{0,2}$ . De acordo com a literatura, a microdureza vickers  $\text{HV}_{0,2}$  da liga Ti6Al4V é de  $437 \pm 19,1$  (Bauer, 2007).

#### 6.4.3 Rugosidade

Os valores obtidos de rugosidade média (Ra) nos sentidos longitudinal e transversal dos corpos de prova, ou seja, no comprimento e largura da chapa, encontram-se no boxplot da figura 36.

Figura 36 - Rugosidade dos corpos de prova



Fonte: Elaboração própria

Os resultados mostram que a rugosidade é maior no sentido de largura da chapa, o que também ocorre no material como recebido, sendo, portanto, uma consequência do processamento mecânico da chapa, que é laminada.

Foi realizada análise de variância dos resultados, mostrou que, considerando o sentido transversal (largura), o resultado do método utilizado nessa caracterização mecânica apresentou valores significativos com  $p > 0,05$ , de forma que esta análise estatística revelou que não há diferença significativa entre as medições, sendo aceita a hipótese de igualdade entre os grupos.

No entanto a análise de variância dos resultados obtidos no sentido longitudinal (comprimento), o resultado apresentou valores com  $p < 0,05$ , sendo rejeitada a hipótese de igualdade entre os grupos, de forma a se concluir que há diferença significativa entre a rugosidade dos corpos de prova nesse sentido.

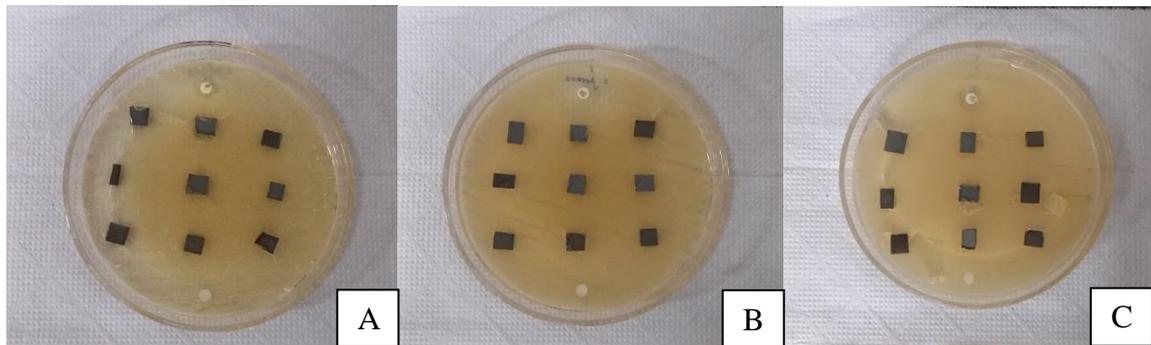
Dessa forma, é possível que as variáveis de processamento tenham interferência na rugosidade dos corpos de prova, logo as medições de rugosidade dos corpos de prova no sentido do comprimento dos corpos de prova serão analisadas por planejamento

fatorial, a fim de se verificar possíveis interferências dos parâmetros de processamento.

### 6.5 Caracterização Biológica

Não foram visualizados halos de inibição em nenhuma das três placas de microorganismos. As fotos das placas encontram-se na figura 37.

Figura 37 - Placas de Petri do ensaio de difusão em ágar.



Fonte: Elaboração própria

Nas fotos das placas, é possível verificar a ausência do halo de inibição nas culturas de *Candida albicans*, placa A, *Staphylococcus aureus*, placa B, e *Escherichia coli*, placa C, indicando que o material testado não apresenta nenhuma atividade antimicrobiana conforme era esperado.

### 6.6 Análise dos efeitos dos parâmetros por planejamento fatorial

Os parâmetros de processamento utilizados como variáveis de entrada, bem como os resultados obtidos utilizados como variáveis de resposta, encontram-se na tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros de processamento e resultados obtidos nos testes de caracterização

CP	Parâmetros de processamento			Resultados obtidos			
	T (s)	C (mol/L)	V (V)	E ( $\mu\text{m}$ )	D ( $\text{m}^2/\text{N}$ )	M (HV)	R ( $\mu\text{m}$ )
1	30	0,2	160	2,3 $\pm$ 0,6	1,98E-13	624 $\pm$ 86	0,159 $\pm$ 0,004
2	60	0,2	160	1,9 $\pm$ 0,5	2,60E-13	517 $\pm$ 34	0,165 $\pm$ 0,008
3	30	1	160	2,8 $\pm$ 0,4	3,18E-13	552 $\pm$ 20	0,190 $\pm$ 0,01
4	60	1	160	2,9 $\pm$ 0,4	4,63E-13	385 $\pm$ 28	0,283 $\pm$ 0,004
5	30	0,2	180	1,8 $\pm$ 0,2	3,46E-13	280 $\pm$ 45	0,268 $\pm$ 0,019
6	60	0,2	180	1,6 $\pm$ 0,2	2,35E-13	454 $\pm$ 43	0,175 $\pm$ 0,012
7	30	1	180	2,1 $\pm$ 0,4	1,64E-13	298 $\pm$ 51	0,256 $\pm$ 0,012
8	60	1	180	4,5 $\pm$ 0,8	3,56E-13	285 $\pm$ 08	0,311 $\pm$ 0,037
9	45	0,6	170	2,9 $\pm$ 0,6	8,24E-14	316 $\pm$ 32	0,271 $\pm$ 0,008

Fonte: Elaboração própria

Estão representados na tabela 11: (T): tempo de processamento; (C): concentração da solução eletrolítica de ácido fosfórico; (V): tensão selecionada na fonte; (E): espessura do filme de óxido; (D) coeficiente de desgaste, (M): microdureza Vickers e (R): rugosidade.

O efeito das variáveis de entrada, ou parâmetros de processamento, nas variáveis de saída, em cada um dos resultados obtidos, foi analisado por meio do software Minitab. A descrição detalhada dos modelos utilizados encontra-se no Apêndice A.

O método de avaliação adotado foi a inclusão da interação entre os três fatores possíveis e utilizado o nível de significância de 0,05. A escolha do método foi feita por meio da análise do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que leva em consideração os graus de liberdade envolvidos, mede o relacionamento entre os fatores e cada variável resposta e serve como um indicativo do desempenho do método. O  $R^2$  é, na prática, a proporção da variável resposta que é explicada pelos fatores envolvidos.

A análise dos efeitos encontra-se descrita separadamente para cada resposta obtida nos testes.

### 6.6.1 Efeitos dos parâmetros de processamento na espessura do filme de óxido

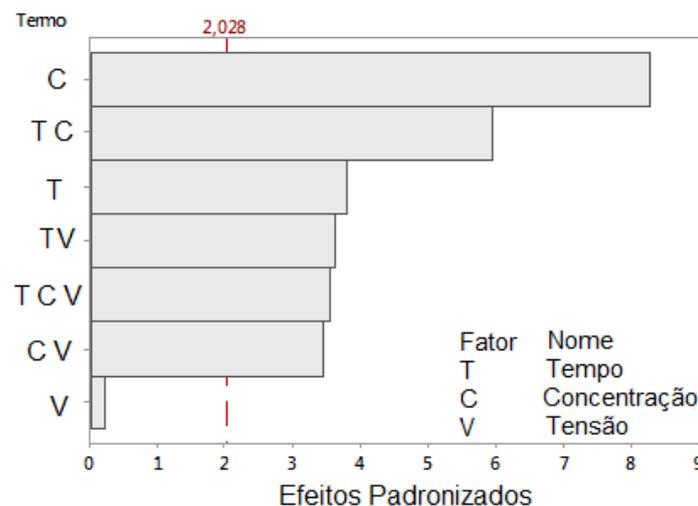
O modelo ajustado deu indícios de que, ao nível de 5% de significância todas as interações mostraram-se significativas para a explicação da variável espessura do filme de óxido, inclusive a interação entre os três fatores.

Os efeitos da concentração da solução eletrolítica e o tempo de processamento resultaram em valores crescentes, ou seja, quanto maior tempo de processamento e quanto maior a concentração da solução, maior é a espessura do filme de óxido.

A interação entre o tempo de processamento e a concentração da solução eletrolítica mostrou-se mais impactante do que o efeito do tempo, bem como os demais efeitos. O efeito da tensão, entretanto, mostrou-se não significativo, embora suas interações com outros efeitos sejam significativas.

Ademais, entre os efeitos principais, a concentração da solução eletrolítica demonstrou-se exercer maior impacto na variação da espessura do filme. O gráfico da figura 38 mostra uma dimensão sobre a magnitude da significância dos efeitos de Pareto do modelo. O ponto de corte adotado é 2,028 (distribuição t com  $\frac{\alpha}{2} = 0,025$  e 44 graus de liberdade).

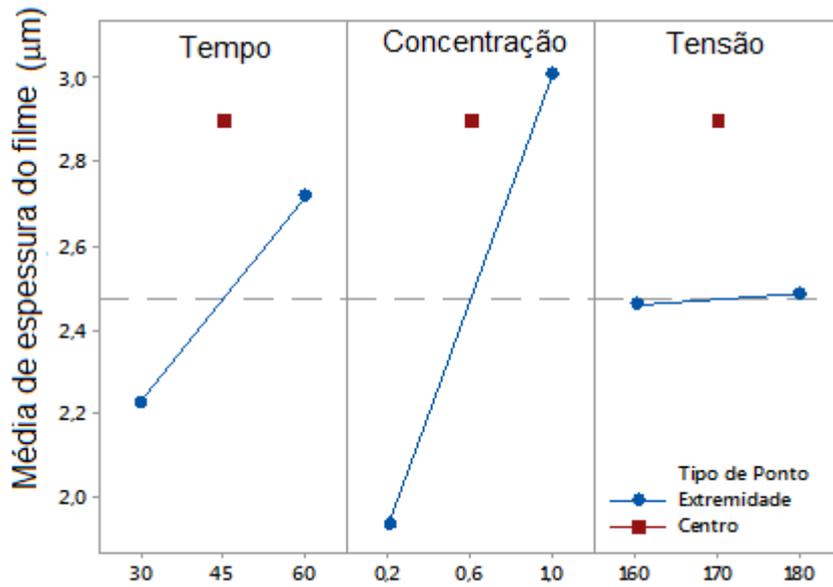
Figura 38 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a resposta espessura do filme, considerando Nível de significância de 0,05.



Fonte: Elaboração própria

O comportamento dos fatores também é ilustrado nos gráficos da figura 39 e complementam a análise anterior.

Figura 39 - Gráfico de efeitos principais para a espessura do filme - Médias Ajustadas

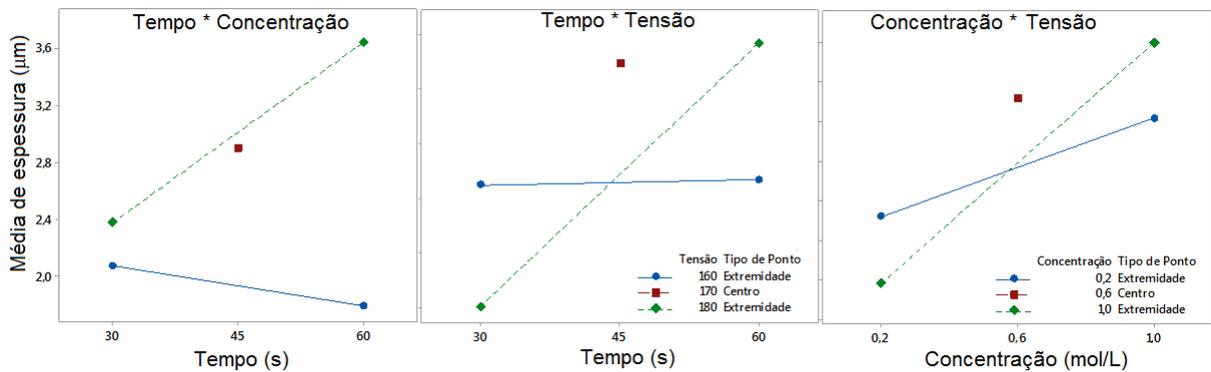


Fonte: Elaboração própria

No gráfico da figura 39, a inclinação acentuada do fator concentração da solução eletrolítica indica a influência desse parâmetro na variação da espessura do filme, enquanto a insignificância do impacto da tensão na espessura do filme é representada pelo quase nivelamento da reta que representa esse fator.

A análise do comportamento das interações entre os fatores encontra-se ilustrado no gráfico da figura 40.

Figura 40 - Gráficos de Interação para espessura do filme - Médias ajustadas



Fonte: Elaboração própria

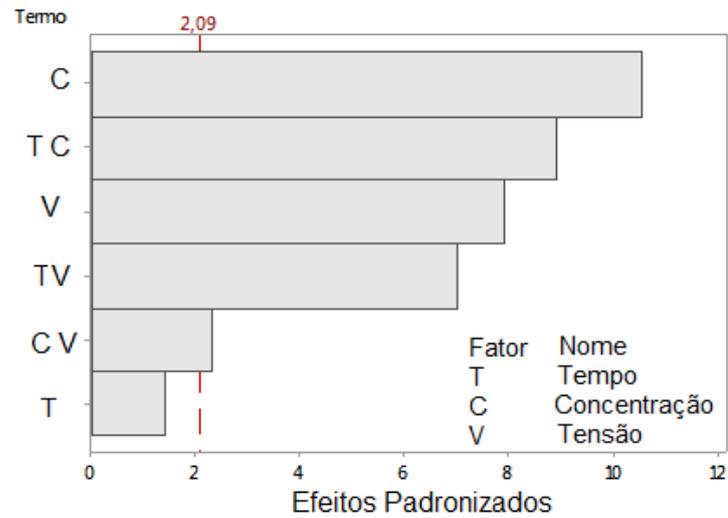
O gráfico da figura 40 mostra o comportamento das interações. Se as mesmas fossem independentes, os fatores as retas deveriam ser aproximadamente paralelas, o que permitiria que a distância entre os níveis fossem constante, o que não ocorre em nenhuma das três interações.

#### 6.6.2 Efeitos dos parâmetros de processamento na rugosidade

O modelo ajustado deu indícios de que, ao nível de 5% de significância, todos os efeitos resultam valores crescentes, ou seja, quanto maior o valor de concentração da solução eletrolítica e a tensão empregada no processamento, maior é o valor de Rugosidade.

O efeito do tempo de processamento, entretanto, mostrou-se não significativo, embora suas interações com outros efeitos sejam significativas. Esse comportamento encontra-se ilustrado no gráfico da figura 41.

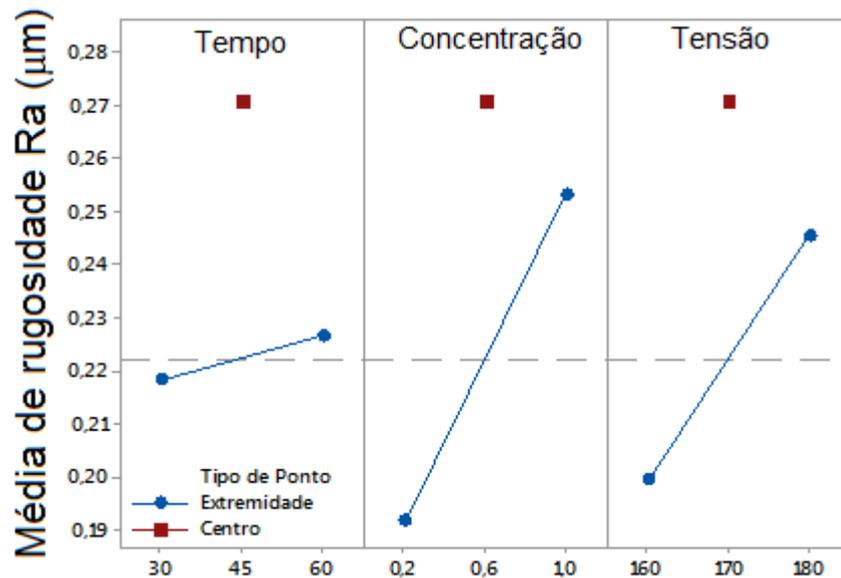
Figura 41 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a resposta rugosidade do filme, considerando Nível de significância de 0,05.



Fonte: Elaboração própria

O comportamento dos fatores também é verificado nos gráficos da figura 42 e complementam a análise anterior.

Figura 42 - Gráfico de efeitos principais para a rugosidade do filme - Médias Ajustadas



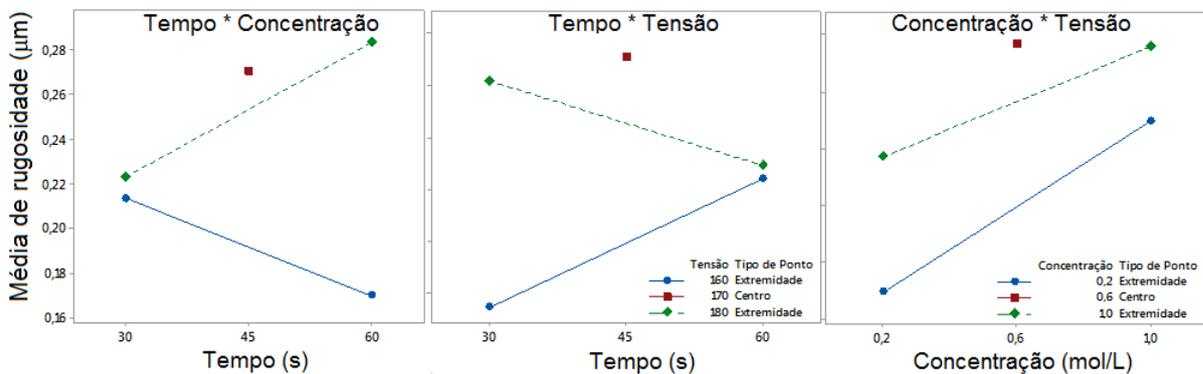
Fonte: Elaboração própria

No gráfico da figura 42, a inclinação acentuada do fator concentração da solução eletrolítica e da tensão indica a influência desses parâmetros na variação da

rugosidade do filme, enquanto a insignificância do impacto do tempo de processamento na rugosidade do filme é representada pelo quase nivelamento da reta que representa esse fator.

A análise do comportamento das interações entre os fatores encontra-se ilustrado no gráfico da figura 43.

Figura 43 - Gráficos de Interação para rugosidade do filme - Médias ajustadas



Fonte: Elaboração própria

O gráfico da figura 43 mostra o comportamento das interações. Se as mesmas fossem independentes, os fatores as retas deveriam ser aproximadamente paralelas, o que permitiria que a distância entre os níveis fossem constante, o que não ocorre em nenhuma das três interações.

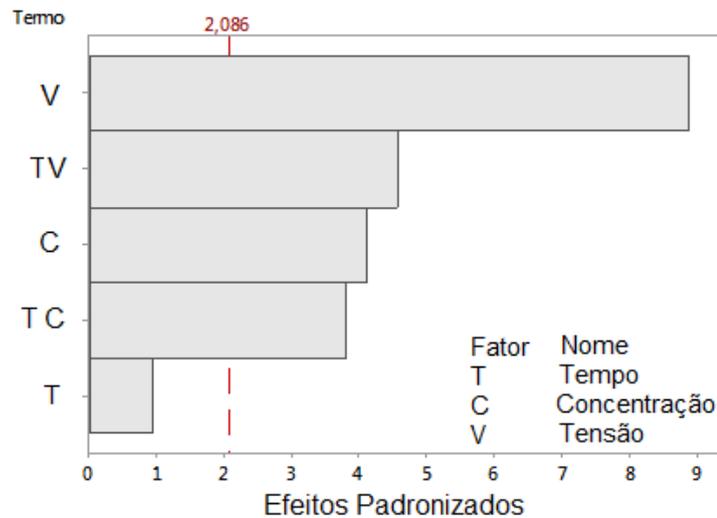
### 6.6.3 Efeitos dos parâmetros de processamento na microdureza

O modelo ajustado deu indícios de que, ao nível de 5% de significância, todos os efeitos resultam valores decrescentes, ou seja, quanto maior o valor de concentração da solução eletrolítica e a tensão empregada no processamento, menor é o valor da microdureza.

Ademais, entre os efeitos principais, a tensão demonstrou-se ser o parâmetro mais impactante para a explicação da microdureza do filme. O efeito do tempo de processamento, entretanto, mostrou-se não significativo, embora suas interações com outros efeitos sejam significativas.

O gráfico da figura 44 mostra uma dimensão sobre a magnitude da significância dos efeitos de Pareto do modelo. O ponto de corte adotado é 2,086 (distribuição t com  $\frac{\alpha}{2} = 0,025$  e 26 graus de liberdade).

Figura 44 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a resposta microdureza do filme, considerando Nível de significância de 0,05.

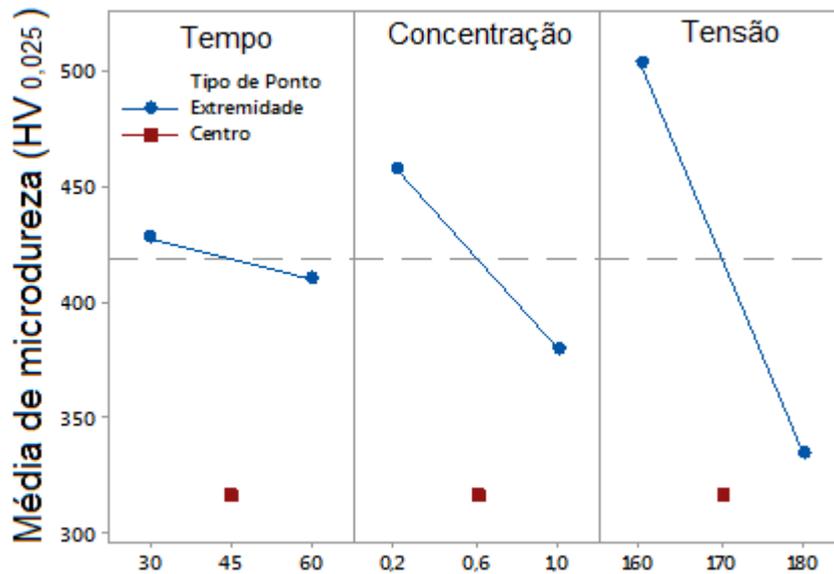


Fonte: Elaboração própria

O gráfico da figura 44 mostra que, além do parâmetro de maior efeito na microdureza do filme de óxido ser a tensão, até mesmo a interação entre o tempo de processamento e a tensão mostrou-se mais impactante do que o efeito da concentração da solução eletrolítica, bem como os demais efeitos.

O comportamento dos fatores também é ilustrado nos gráficos da figura 45 e complementam a análise anterior.

Figura 45 - Gráfico de efeitos principais para a microdureza do filme - Médias Ajustadas

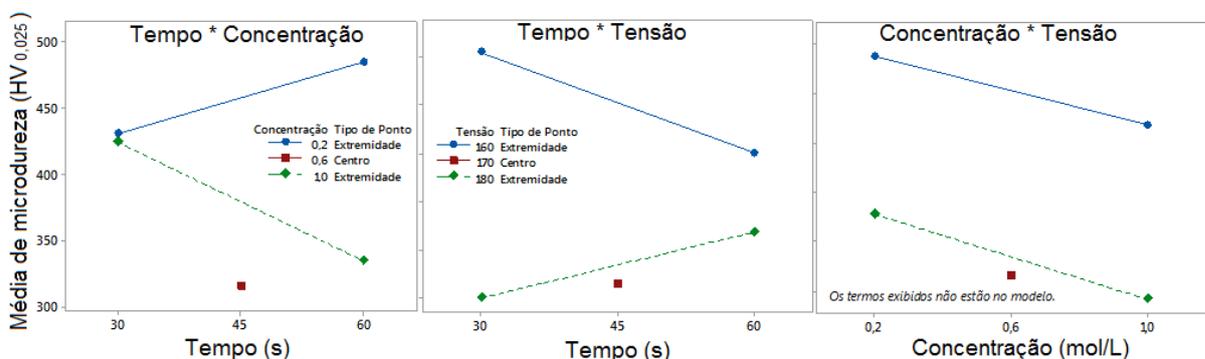


Fonte: Elaboração própria

No gráfico da figura 45, a inclinação acentuada do fator tensão indica a significativa influência desse parâmetro na variação da microdureza do filme, enquanto a insignificância do impacto do tempo de processamento na microdureza é representada pelo quase nivelamento da reta que representa esse fator.

A análise do comportamento das interações entre os fatores encontra-se ilustrado no gráfico da figura 46.

Figura 46 - Gráficos de Interação para microdureza do filme - Médias ajustadas



Fonte: Elaboração própria

O gráfico a figura 46 mostra o comportamento das interações. Se as mesmas fossem independentes, os fatores as retas seriam aproximadamente paralelas, o que

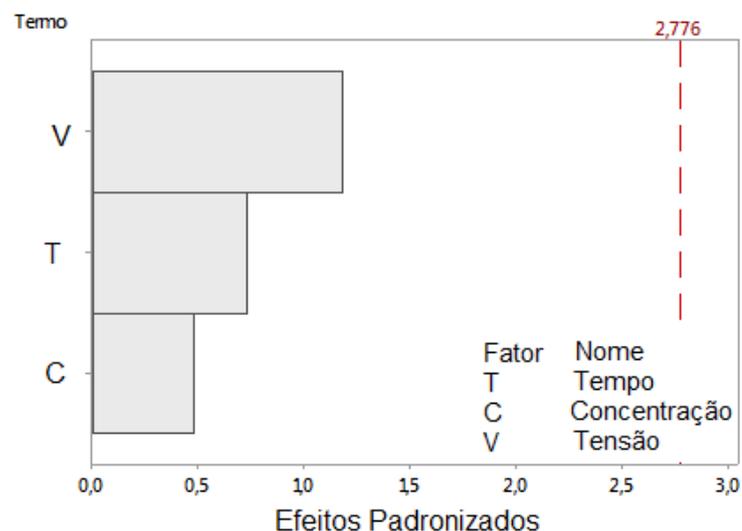
permitiria que a distância entre os níveis fossem constante, o que ocorre apenas na interação entre a concentração a tensão.

#### 6.6.4 Efeitos dos parâmetros de processamento no desgaste à abrasão

O modelo ajustado mostrou indícios de que, ao nível de 5% de significância, nenhuma das variáveis se mostrou significativa. As variáveis possuem coeficiente de determinação ( $R^2$ ) ajustado de 0% mostrando que de fato não são significativas para a explicação da variação do coeficiente de desgaste à abrasão. Conforme explicado no subitem 6.6, o coeficiente de determinação mede o relacionamento entre os fatores e cada variável resposta e serve como um indicativo do desempenho do método.

O gráfico da figura 47 mostra uma dimensão sobre a magnitude da significância dos efeitos de Pareto do modelo. O ponto de corte adotado é 2,776 (distribuição t com  $\frac{\alpha}{2} = 0,025$  e 8 graus de liberdade).

Figura 47 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a resposta Coeficiente de Desgaste à abrasão, considerando Nível de significância de 0,05.



Fonte: Elaboração própria

O gráfico da figura 47 mostra que todos os efeitos de parâmetros se demonstraram não significativos para a resposta coeficiente de desgaste, de forma que não faria sentido uma análise de interação entre efeitos.

Uma justificativa para esse resultado é que todos os valores de coeficiente de desgaste a abrasão foram muito parecidos e, além disso, como não houve réplica do teste, não ocorreu variabilidade entre os dados, não permitindo associação dos valores de coeficiente aos parâmetros de processamento anódico.

## 7 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

Caracterização por FRX mostrou maior inclusão de fósforo nos corpos de prova correspondentes aos processamentos em que foi utilizada solução eletrolítica com maior concentração de ácido fosfórico (1 mol/L), o que é uma condição desejável para aplicação em biomateriais; os mesmos corpos de prova apresentaram formação significativa de óxido de titânio na forma de anatásio na caracterização por DRX, porém com grande fração amorfa, o que possivelmente diminui a microdureza.

A caracterização metalográfica dos corpos de prova mostrou que em cada corpo de prova não há diferença significativa entre as espessuras de óxido medidas, ou seja, a espessura do óxido em cada corpo de prova é uniforme;

Quando avaliada a espessura do filme no conjunto de corpos de prova tratado, a análise estatística revelou que há diferença significativa entre as mesmas. O planejamento fatorial foi utilizado para análise da interferência dos parâmetros de processamento na espessura do filme de óxido e mostrou indícios de que aumentos na concentração e tempo de processamento resultam em filmes mais espessos, porém a influência da tensão não é significativa.

A avaliação da Rugosidade mostrou variação significativa no sentido longitudinal dos corpos de prova, ou seja, no sentido do comprimento da chapa de origem. Os corpos de prova que apresentaram maior rugosidade também apresentaram aparência porosa na análise metalográfica. Quanto a análise estatística realizada por planejamento fatorial, o modelo mostrou indícios de que aumentos na concentração e na tensão resultam em elevação da rugosidade do filme de óxido, não ocorrendo interferência significativa no tempo de processamento para essa resposta.

Os resultados obtidos por meio do teste de Microdureza Vickers apresentaram oscilação dos valores medidos em relação ao material recebido. Essa incerteza pode ser reflexo da porção amorfa de óxido verificada nas análises de DRX. Quanto à análise estatística dos resultados obtidos por planejamento fatorial, o mesmo indicou que, ao contrário da rugosidade, aumentos na concentração e na tensão resultam em diminuição da rugosidade do filme de óxido, não ocorrendo interferência significativa no tempo de processamento para essa resposta.

Já em relação ao teste de desgaste à abrasão, os resultados obtidos indicaram melhora no comportamento do material tratado em relação a liga como recebida, porém os valores foram muito próximos e sem um padrão aparente. O teste apresentou muitas incertezas e dificuldades na sua execução e por isso não foram feitas réplicas, o que interferiu na análise estatística por planejamento fatorial, cujo resultado não indicou efeito dos parâmetros no coeficiente de desgaste à abrasão do filme de óxido.

Por último, mas não menos importante, a caracterização biológica comprovou não ocorrer comportamento antibactericida (toxicidade) em nenhum dos corpos de prova utilizados nesse trabalho.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliação de outros tipos de eletrólitos, tensões e tempo de imersão;

Realizar anodização com controle de temperatura e agitação da solução eletrolítica;

Avaliar a adesividade do filme de óxido e medir da porosidade por softwares de tratamento de imagens;

Tratamento superficial dos corpos de prova previamente à anodização para obtenção de filmes mais uniformes;

Realizar ensaios *in vivo* para avaliar a biocompatibilidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANICÉSIO, T.M.F. **Avaliação da resistência ao desgaste microabrasivo da liga Ti-12Cr revestida por filmes finos de TiN e CrN**. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) – Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2003.
- BENTO, C.A.S. **Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO<sub>2</sub> por microscopia eletrônica de varredura**. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- BLACKWOOD, D.J et al. Influence of anodization on the adhesion of calcium phosphate coatings on titanium substrates. **Journal of Biomedical Materials Research**, Singapore, v.93,n.1, p.1551, dec.2009.
- CHANG, C. et al. High-current anodization: a novel strategy to functionalize titanium-based biomaterials. **Electrochimica Acta**, Taiyuan, v. 173, n.1, p. 345–353, may 2015.
- HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. **Materials Science and Engineering**, Tokyo, v. 24, p. 745-752, aug.2004.
- HWANG, K. S., et al. Effect of annealing titanium on in vitro bioactivity. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, Gwangju, v.14, p. 521-529, aug.2002.
- IONITA, D. et al. Aspects relating to stability of modified passive stratum on TiO<sub>2</sub> Nanostructure. **Met. Mater. Int.**, Bucharest, v. 17, n. 2, p. 321-327, july 2010.
- KOKUBO, T. Bioactive glass-ceramics: properties and applications. **Biomaterials**, Kyoto, v. 12, p. 155-163, aug. 1991.
- KOKUBO, T. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment. **Acta Materialia**, Kyoto. v. 46, n. 7, p. 2519-2527, mar.1998.
- KOKUBO, T., KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Journal of Materials Science: Materials in medicine**, Kyoto, v.24, p. 2161-2175, june, 2003.
- KOKUBO, T. et al. T. Bioactive Metals: preparation and properties. **Journal of Materials Science: Materials in medicine**, Aichi, v. 15, p. 99-107, feb. 2004.
- KUROMOTO, N. K.; SIMÃO, R. A.; SOARES, G.A. Titanium Oxide Films Produced os Commercially Pure Titanium by Anodic Oxidation With Different Voltages. **Materials Characterizations**, v. 58, p. 114-121, 2007

LAIA, A. G. S. **Estudo de filmes e hidrogéis a base de alginato e goma gelana visando aplicações na regeneração de discos intervertebrais**. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2015.

LIU, X. et al, C. Surface modification of titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, Shanghai, v.47, p. 49-121, nov. 2004.

SANTOS, A.C.S. **Estudo de modificações superficiais para implantes de titânio e avaliação superficial por cultura de células-tronco mesenquimais**. 2008. 141f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SANTOS, W,C. et al. Desenvolvimento de dispositivo e estudo do comportamento ao microdesgaste abrasivo do aço AISI 420 temperado e revenido. **Revista Matéria**, Sorocaba, v.20, p. 304-315, mar. 2015

SANTOS Jr, E. **Caracterização e avaliação in vitro de titânio comercialmente puro anodizado em diferentes soluções eletrolíticas**. 2005. Xf. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SOUZA, G.B. **Caracterizações Físicas, Químicas e de bioatividade de superfícies de titânio modificadas para aplicação biomédica**. 2010. 242 f. Tese (Doutorado) – Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SCHAEFFER, A. **Protótipos de implantes dentários a base de titânio obtidos pelo processo de moldagem por injeção de pós metálicos: estudo *in vivo***. 2007. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS, Porto Alegre, 2007.

TORRES, D, L. **Caracterização eletroquímica de filmes eletroquímicos de Titânio grau 2 visando aplicação biomédica**. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v. 225-229, p. 205–214, abr. 1999.

XIE, L. et al. A facile one-step anodization treatment to prepare multi-level porous titania layer on titanium. **Materials Letters**, Chengdu, v. 72, n.1, p. 141–144, dec.2010.

YANG, B. et al. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. **Biomaterials**, Sichuan, v.25, p. 1003-1010, july 2003.

YANG, Y. et al. A novel electrochemical strategy for improving blood compatibility of titanium-based biomaterials. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Xiamen, v. 79, n.1, p. 309-313, apr. 2010

## APÊNDICE A

### Análise Estatística por Planejamento Fatorial

#### 1. Espessura

Primeiramente realizou-se uma amostragem aleatória sem reposição no conjunto no banco de dados enviado, a fim de que as 9 combinações tivessem o mesmo número de réplicas. Desta forma, foram obtidas 5 réplicas de cada. Com o intuito de utilizar o experimento fatorial  $2^3$  com ponto central, definiu-se as hipóteses do teste para a média dos fatores:

$\mu_1$ : Tempo

$\mu_2$ : Concentração

$\mu_3$ : Tensão

#### Hipóteses

$$\begin{cases} H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \\ H_1 : \text{Pelo menos uma média é diferente de 0} \end{cases}$$

Foi utilizado o nível de significância de 0,05. Primeiramente, foi ajustado um modelo levando-se em consideração apenas os efeitos principais e o ponto central. As saídas obtidas estão expostas na tabela 12.

## Modelo 1

Tabela 12 - Análise estatística da espessura - Saída do modelo 1

<b>Regressão Fatorial: Espessura versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>					
Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	14,8605	3,7151	8,01	0,000
Linear	3	14,0624	4,6875	10,11	0,000
Tempo	1	2,4453	2,4453	5,27	0,027
Concentração	1	11,6101	11,6101	25,04	0,000
Tensão	1	0,0070	0,0070	0,02	0,903
Curvatura	1	0,7981	0,7981	1,72	0,197
Erro	40	18,5500	0,4638		
Falta de ajuste	4	12,4524	3,1131	18,38	0,000
Erro Puro	36	6,0977	0,1694		
Total	44	33,4105			
	S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)	
	0,680992	44,48%	38,93%	29,61%	

Fonte: Elaboração própria

De acordo com a tabela 12, o modelo ajustado deu indícios de que, ao nível de 5% de significância, tanto a variável Tempo quanto a variável Concentração se mostraram significativas para a explicação da variável Espessura. A variável Tensão, por outro lado mostrou-se estatisticamente igual a zero.

Neste modelo, a curvatura mostrou-se não significativa, dando indícios que a superfície de resposta seria, a princípio, plana. No que se refere ao erro, foi detectado que o erro estaria superestimado por falta de ajuste no modelo, o representou um indício de que possíveis interações relevantes entre os níveis dos fatores foram omitidas, de forma que tal fato levantou a suspeita de que os níveis dos fatores poderiam não ser independentes, uma vez que a dependência dos níveis dos fatores para a explicação da Espessura implicaria na necessidade de avaliar cada uma das interações por nível separadamente. Assim, novas hipóteses auxiliares para o teste foram testadas:

Hipóteses:

$$\begin{cases} H_0 : \text{Os níveis dos fatores são independentes} \\ H_1 : \text{Os níveis dos fatores são dependentes} \end{cases}$$

O método de avaliação adotado foi a inclusão das interações possíveis no Modelo 1. Os resultados obtidos para o modelo 2 estão expostos na tabela 13.

## Modelo 2

Tabela 13 - Análise estatística da espessura - Saída do modelo 2

<b>Regressão Fatorial: Espessura versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>						
Análise de Variância						
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P	
Modelo	7	25,1645	3,5949	16,13	0,000	
Linear	3	14,0624	4,6875	21,03	0,000	
Tempo	1	2,4453	2,4453	10,97	0,002	
Concentração	1	11,6101	11,6101	52,09	0,000	
Tensão	1	0,0070	0,0070	0,03	0,860	
Interações de 2 fatores	3	10,3040	3,4347	15,41	0,000	
Tempo*Concentração	1	6,0140	6,0140	26,98	0,000	
Tempo*Tensão	1	2,2515	2,2515	10,10	0,003	
Concentração*Tensão	1	2,0385	2,0385	9,15	0,005	
Curvatura	1	0,7981	0,7981	3,58	0,066	
Erro	37	8,2460	0,2229			
Falta de ajuste	1	2,1483	2,1483	12,68	0,001	
Erro Puro	36	6,0977	0,1694			
Total	44	33,4105				
	S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)		
	0,472086	75,32%	70,65%	63,21%		

Fonte: Elaboração própria

De acordo com a tabela 13, a adição das interações entre dois fatores representou um salto no  $R^2$  ajustado de 38,93% de explicação da variável resposta pelo conjunto de fatores no Modelo 1 para um  $R^2$  ajustado de 70,65%, o que representou um aumento significativo.

Ademais, todas as três possíveis interações mostraram-se significativas para a explicação da variável Espessura. Todavia, foi detectado no Modelo 2 que o erro estaria sendo superestimado por falta de ajuste, o representou um indício de que possíveis interações relevantes entre os níveis dos fatores foram omitidas, de forma que tal fato levanta a suspeita de que as interações entre os níveis dos fatores podem não ser independentes do fator restante, uma vez que a dependência dos níveis dos fatores para a explicação da Espessura implicaria na necessidade de avaliar a interação entre os três fatores. Assim, novas hipóteses auxiliares para o teste foram testadas.

Hipóteses:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 : \text{As interações entre os níveis de dois fatores são independentes} \\ \quad \text{dos níveis do terceiro fator} \\ H_1 : \text{As interações entre os níveis de dois fatores são dependentes} \\ \quad \text{dos níveis do terceiro fator} \end{array} \right.$$

O método de avaliação adotado foi a inclusão da interação entre os três fatores possíveis Modelo 2. Os resultados obtidos para o modelo 3 estão expostos na tabela 14.

Modelo 3

Tabela 14 - Análise estatística da espessura - Saída do modelo 3

<b>Regressão Fatorial: Espessura versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>						
Análise de Variância						
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P	
Modelo	8	27,3128	3,4141	20,16	0,000	
Linear	3	14,0624	4,6875	27,67	0,000	
Tempo	1	2,4453	2,4453	14,44	0,001	
Concentração	1	11,6101	11,6101	68,54	0,000	
Tensão	1	0,0070	0,0070	0,04	0,840	
Interações de 2 fatores	3	10,3040	3,4347	20,28	0,000	
Tempo*Concentração	1	6,0140	6,0140	35,51	0,000	
Tempo*Tensão	1	2,2515	2,2515	13,29	0,001	
Concentração*Tensão	1	2,0385	2,0385	12,04	0,001	
Interações de 3 fatores	1	2,1483	2,1483	12,68	0,001	
Tempo*Concentração*Tensão	1	2,1483	2,1483	12,68	0,001	
Curvatura	1	0,7981	0,7981	4,71	0,037	
Erro	36	6,0977	0,1694			
Total	44	33,4105				
	S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)		
	0,411558	81,75%	77,69%	71,48%		

Fonte: Elaboração própria

De acordo com a tabela 14, a adição das interações entre os três fatores representou um salto no  $R^2$  ajustado de 70,65% de explicação da variável resposta pelo conjunto de fatores no Modelo 2 para um  $R^2$  ajustado de 77,69%, o que representou um aumento razoável.

Ademais, a interação entre os três fatores mostrou-se estatisticamente significativa. Para este modelo, a curvatura também se demonstrou significativa. Embora a variável

Tensão não seja propriamente significativa, todas as suas interações com os outros fatores mostraram-se significativas.

A análise dos três modelos forneceu uma indicação clara de que o Modelo 3 foi superior aos outros modelos para o relacionamento das variáveis. Foram determinantes para esta conclusão o aumento significativo do  $R^2$ , os altos erros devido à falta de ajuste nos Modelos 1 e 2 e a dependência dos níveis dos fatores.

Na tabela 15 estão representados os coeficientes do Modelo 3, bem como a respectiva equação para o modelo ajustado.

Tabela 15 - Coeficientes do modelo 3 e equação para o modelo ajustado para espessura

Sumário do Modelo							
S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)				
0,411558	81,75%	77,69%	71,48%				
Coeficientes Codificados							
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P	VIF	
Constante		2,4722	0,0651	37,99	0,000		
Tempo	0,4945	0,2472	0,0651	3,80	0,001	1,00	
Concentração	1,0775	0,5388	0,0651	8,28	0,000	1,00	
Tensão	0,0265	0,0133	0,0651	0,20	0,840	1,00	
Tempo*Concentração	0,7755	0,3878	0,0651	5,96	0,000	1,00	
Tempo*Tensão	0,4745	0,2373	0,0651	3,65	0,001	1,00	
Concentração*Tensão	0,4515	0,2257	0,0651	3,47	0,001	1,00	
Tempo*Concentração*Tensão	0,4635	0,2318	0,0651	3,56	0,001	1,00	
Pt Ct		0,424	0,195	2,17	0,037	1,00	

Fonte: Elaboração própria

Equação de regressão em unidades não codificadas (utilizar os valores reais, ex: tempo = 60. Os coeficientes abaixo diferem dos coeficientes da fórmula porque não foi utilizada codificação -1, 0 e 1 nos fatores. Embora o programa calcule o quadro anterior utilizando a codificação, ele fornece a fórmula em valores reais).

$$\begin{aligned}
 \text{Espessura} = & 2,57 + 0,103 \times \text{Tempo} + 18,39 \times \text{Concentração} + 0,0006 \\
 & \times \text{Tensão} - 0,592 \times \text{Tempo} \times \text{Concentração} - 0,000736 \times \text{Tempo} \\
 & \times \text{Tensão} - 0,1174 \times \text{Concentração} \times \text{Tensão} + 0,00386 \times \text{Tempo} \\
 & \times \text{Concentração} \times \text{Tensão} + 0,424 \times \text{Pt Ct}
 \end{aligned}$$

A equação de regressão em unidades codificadas pode ser escrita como (utilizar a codificação):

$$\begin{aligned}
 \text{Espessura} = & 2,4722 + 0,2472 \times \text{Tempo} + 0,5388 \times \text{Concentração} + 0,0133 \\
 & \times \text{Tensão} - 0,3878 \times \text{Tempo} \times \text{Concentração} - 0,2373 \times \text{Tempo} \\
 & \times \text{Tensão} - 0,2257 \times \text{Concentração} \times \text{Tensão} + 0,2318 \times \text{Tempo} \\
 & \times \text{Concentração} \times \text{Tensão} + 0,424 \times \text{Pt Ct}
 \end{aligned}$$

Utilizando a escala correta, ambas as fórmulas chegam ao mesmo resultado. Interpretação dos coeficientes da equação em unidades não codificadas: Para o intercepto, a interpretação é padrão:

- 2,57 é o valor que a Espessura assumiria se Tempo, Concentração e Tensão fossem zero;

Para as demais variáveis, como ocorre interação, a interpretação é realizada tomando-se a derivada em relação à covariável de interesse:

- $0,103 - 0,592 \times \text{Concentração} - 0,000736 \times \text{Tensão} + 0,00386 \times \text{Concentração} \times \text{Tensão}$  : é o acréscimo à Espessura esperada ao se adicionar uma unidade ao Tempo e manter todas as outras variáveis fixas.

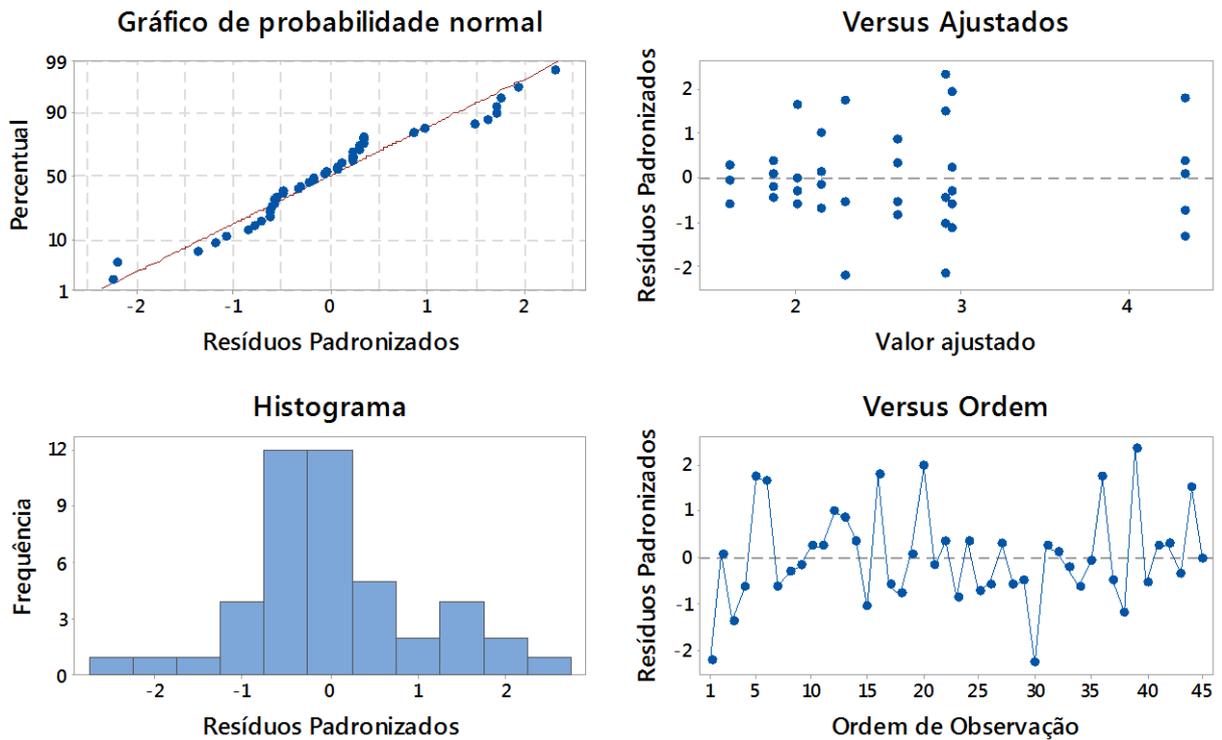
- $18,39 - 0,592 \times \text{Tempo} - 0,1174 \times \text{Tensão} + 0,00386 \times \text{Tempo} \times \text{Tensão}$  : é o acréscimo à Espessura esperada ao se adicionar uma unidade à Concentração e manter todas as outras variáveis fixas.

- $0,0006 - 0,000736 \times \text{Tempo} - 0,1174 \times \text{Concentração} + -0,00386 \times \text{Tempo} \times \text{Concentração}$  : é o acréscimo à Espessura esperada ao se adicionar uma unidade à Tensão e manter todas as outras variáveis fixas.

- 0,424 : é o valor acrescido à Espessura quando trata-se do ponto central.

Os gráficos da figura 48 apresentam a análise de resíduos para o modelo ajustado.

Figura 48 - Gráficos de Resíduo para análise estatística da espessura.



Fonte: Elaboração própria

Os gráficos à esquerda, isto é QQ-Plot e Histograma indicam que não parece absurdo assumir que os resíduos se ajustam à uma distribuição Normal com média aproximadamente 0. O gráfico de Valores ajustados mostra que os resíduos parecem ter variância aproximadamente constante, pois embora os resíduos mais à esquerda pareçam um pouco menores que os demais, em geral não parece ocorrer grandes flutuações na variância do resíduo. O gráfico de resíduo vs ordem não deixa aparente tendência por ordem de coleta, o que descarta correlação temporal. Assim, as suposições do modelo estão satisfeitas e o modelo é considerado válido.

## 2. Rugosidade

Para Rugosidade, foram obtidas 3 réplicas de cada. Com o intuito de utilizar o experimento fatorial  $2^3$  com ponto central, foram definidas as hipóteses do teste para a média dos fatores.

$\mu_1$ : Tempo

$\mu_2$ : Concentração

$\mu_3$ : Tensão

Hipóteses:

$$\begin{cases} H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \\ H_1 : \text{Pelo menos uma média é diferente de 0} \end{cases}$$

Foi utilizado o nível de significância de 0,05. Primeiramente, foi ajustado um modelo levando-se em consideração apenas os efeitos principais e o ponto central. As saídas obtidas estão expostas na tabela 16.

Modelo 1:

Tabela 16 - Análise estatística da rugosidade - Saída do modelo 1

<b>Regressão Fatorial: Rugosidade versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>					
Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	0,042357	0,010589	7,43	0,001
Linear	3	0,036138	0,012046	8,45	0,001
Tempo	1	0,000425	0,000425	0,30	0,591
Concentração	1	0,022878	0,022878	16,05	0,001
Tensão	1	0,012834	0,012834	9,00	0,007
Curvatura	1	0,006219	0,006219	4,36	0,049
Erro	22	0,031356	0,001425		
Falta de ajuste	4	0,027925	0,006981	36,62	0,000
Erro Puro	18	0,003431	0,000191		
Total	26	0,073713			
	S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)	
	0,0377531	57,46%	49,73%	38,51%	

Fonte: Elaboração própria

De acordo com a tabela 16, o modelo ajustado dá indícios de que, ao nível de 5% de significância, tanto a variável Concentração quanto a variável Tensão se mostraram significativas para a explicação da variável Rugosidade. A variável Tempo, por outro lado mostrou-se estatisticamente igual a zero.

Neste modelo, a curvatura mostrou-se significativa, dando indícios que a superfície de resposta teria alguma curvatura. No que se refere ao erro, foi detectado que o erro estaria superestimado por falta de ajuste no modelo, o representa um indício de que possíveis interações relevantes entre os níveis dos fatores foram omitidas, de forma que tal fato levanta a suspeita de que os níveis dos fatores podem não ser

independentes, uma vez que a dependência dos níveis dos fatores para a explicação da Rugosidade implicaria na necessidade de avaliar cada uma das interações por nível separadamente. Assim, novas hipótese auxiliares para o teste devem ser testada.

Hipóteses:

$$\begin{cases} H_0 : \text{Os níveis dos fatores são independentes} \\ H_1 : \text{Os níveis dos fatores são dependentes} \end{cases}$$

O método de avaliação adotado foi a inclusão das interações possíveis no Modelo 1. Os resultados obtidos estão expostos na tabela 17.

Modelo 2:

Tabela 17 - Análise estatística da rugosidade - Saída do modelo 2

<b>Regressão Fatorial: Rugosidade versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>					
Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	7	0,069840	0,009977	48,94	0,000
Linear	3	0,036138	0,012046	59,09	0,000
Tempo	1	0,000425	0,000425	2,08	0,165
Concentração	1	0,022878	0,022878	112,22	0,000
Tensão	1	0,012834	0,012834	62,96	0,000
Interações de 2 fatores	3	0,027483	0,009161	44,94	0,000
Tempo*Concentração	1	0,016276	0,016276	79,84	0,000
Tempo*Tensão	1	0,010127	0,010127	49,68	0,000
Concentração*Tensão	1	0,001080	0,001080	5,30	0,033
Curvatura	1	0,006219	0,006219	30,51	0,000
Erro	19	0,003873	0,000204		
Falta de ajuste	1	0,000442	0,000442	2,32	0,145
Erro Puro	18	0,003431	0,000191		
Total	26	0,073713			
	S	R2	R2(aj)	R2(pred)	
	0,0142780	94,75%	92,81%	89,45%	

Fonte: Elaboração própria

De acordo com o quadro acima, a adição das interações entre dois fatores representou um salto no  $R^2$  ajustado de 49,73% de explicação da variável resposta pelo conjunto de fatores no Modelo 1 para um  $R^2$  ajustado de 92,81%, o que representa um aumento significativo.

Ademais, todas as interações mostraram-se significativas para a explicação da variável Rugosidade. Ademais, a falta de ajuste detectada no modelo não foi significativa, o que não justifica a inclusão de mais interações. De toda forma, o Modelo 3, cuja saída se encontra na tabela 18, apresenta o modelo completo.

### Modelo 3

Tabela 18 - Análise estatística da rugosidade - Saída do modelo 3

<b>Regressão Fatorial: Rugosidade versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>					
Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	8	0,070282	0,008785	46,09	0,000
Linear	3	0,036138	0,012046	63,19	0,000
Tempo	1	0,000425	0,000425	2,23	0,153
Concentração	1	0,022878	0,022878	120,01	0,000
Tensão	1	0,012834	0,012834	67,33	0,000
Interações de 2 fatores	3	0,027483	0,009161	48,06	0,000
Tempo*Concentração	1	0,016276	0,016276	85,38	0,000
Tempo*Tensão	1	0,010127	0,010127	53,12	0,000
Concentração*Tensão	1	0,001080	0,001080	5,67	0,029
Interações de 3 fatores	1	0,000442	0,000442	2,32	0,145
Tempo*Concentração*Tensão	1	0,000442	0,000442	2,32	0,145
Curvatura	1	0,006219	0,006219	32,62	0,000
Erro	18	0,003431	0,000191		
Total	26	0,073713			
Sumário do Modelo					
	S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)	
	0,0138069	95,35%	93,28%	89,53%	

Fonte: Elaboração própria

É possível notar que a inclusão da interação com três fatores agrega muito pouco ao  $R^2$  ajustado em relação ao Modelo 2 e a interação incluída sequer é significativa, tornando este um modelo inferior ao anterior.

A análise dos três modelos nos dá uma indicação clara de que o Modelo 2 é superior aos outros modelos para o relacionamento das variáveis. Foram determinantes para esta conclusão o alto  $R^2$ , os altos erros devido à falta de ajuste no Modelo 1 e a dependência dos níveis dos fatores e a não significância das interação tripla.

Os coeficientes do Modelo 3 estão apresentados tabela bem como a respectiva equação para o modelo ajustado.

Tabela 19 - Coeficientes do modelo 3 e equação para o modelo ajustado para rugosidade

Sumário do Modelo						
S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)			
0,0142780	94,75%	92,81%	89,45%			
Coeficientes Codificados						
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		0,22238	0,00291	76,30	0,000	
Tempo	0,00842	0,00421	0,00291	1,44	0,165	1,00
Concentração	0,06175	0,03088	0,00291	10,59	0,000	1,00
Tensão	0,04625	0,02312	0,00291	7,93	0,000	1,00
Tempo*Concentração	0,05208	0,02604	0,00291	8,94	0,000	1,00
Tempo*Tensão	-0,04108	-0,02054	0,00291	-7,05	0,000	1,00
Concentração*Tensão	-0,01342	-0,00671	0,00291	-2,30	0,033	1,00
Pt Ct		0,04829	0,00874	5,52	0,000	1,00

Fonte: Elaboração própria

#### Equação de Regressão em Unidades Não codificadas (usar valores reais)

$$\begin{aligned}
 \text{Rugosidade} = & -1,331 + 0,02096 \times \text{Tempo} + 0,167 \times \text{Concentração} \\
 & + 0,00948 \times \text{Tensão} + 0,004340 \times \text{Tempo} \times \text{Concentração} \\
 & - 0,000137 \times \text{Tempo} \times \text{Tensão} - 0,001677 \times \text{Concentração} \times \text{Tensão} \\
 & + 0,04829 \times \text{Pt Ct}
 \end{aligned}$$

#### Equação de Regressão em Unidades Codificadas (usar valores codificados)

$$\begin{aligned}
 \text{Rugosidade} = & 0,22238 + 0,00421 \times \text{Tempo} + 0,03088 \times \text{Concentração} \\
 & + 0,02312 \times \text{Tensão} + 0,02604 \times \text{Tempo} \times \text{Concentração} - 0,02054 \\
 & \times \text{Tempo} \times \text{Tensão} - 0,00671 \times \text{Concentração} \times \text{Tensão} \\
 & + 0,04829 \times \text{Pt Ct}
 \end{aligned}$$

Utilizando a escala correta, ambas as fórmulas chegam ao mesmo resultado. Interpretação dos coeficientes da equação em unidades não codificadas: Para o intercepto, a interpretação é padrão:

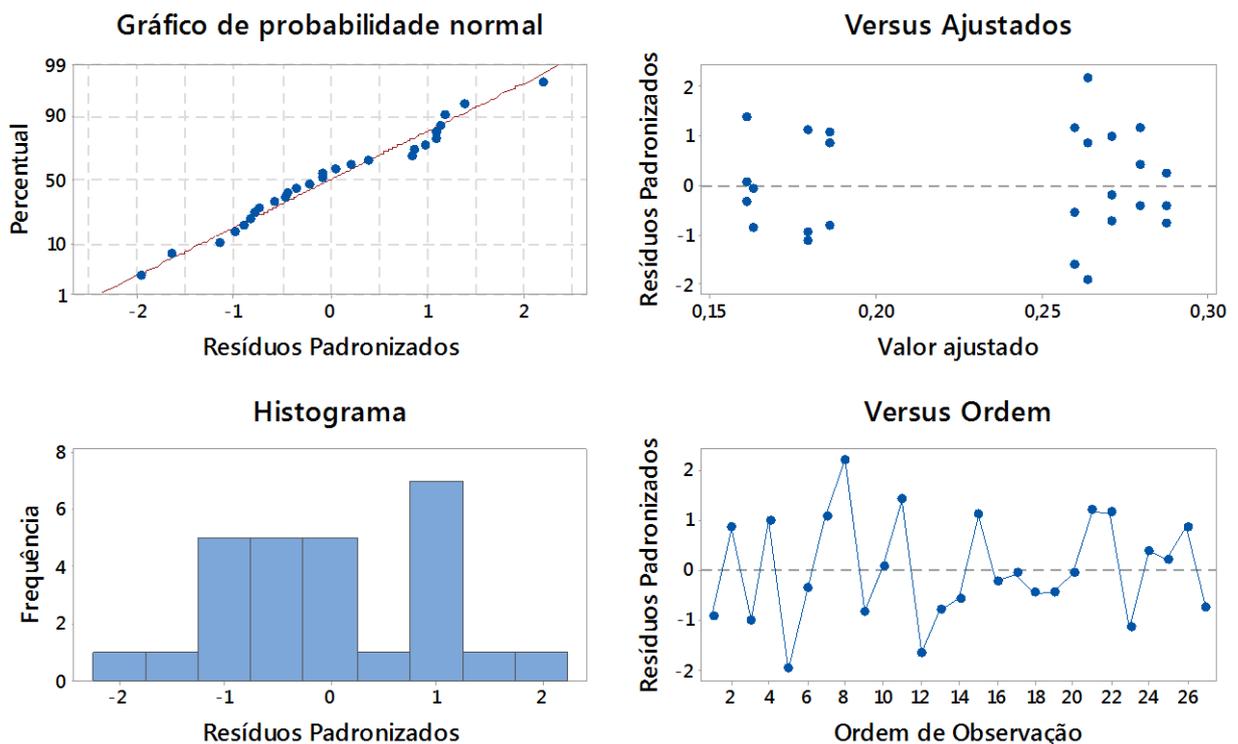
- -1,331 é o valor que a Rugosidade assumiria se Tempo, Concentração e Tensão fossem zero;

Para as demais variáveis, como temos interação, a interpretação é realizada tomando-se a derivada em relação à covariável de interesse:

- $0,02096 + 0,004340 \times \text{Concentração} - 0,000137 \times \text{Tensão}$  é o acréscimo à Rugosidade esperada ao se adicionar uma unidade ao Tempo e manter todas as outras variáveis fixas.
- $0,167 + 0,004340 \times \text{Tempo} - 0,001677 \times \text{Tensão}$  é o acréscimo à Rugosidade esperada ao se adicionar uma unidade à Concentração e manter todas as outras variáveis fixas.
- $0,00948 - 0,000137 \times \text{Tempo} - 0,001677 \times \text{Concentração}$  é o acréscimo à Rugosidade esperada ao se adicionar uma unidade à Tensão e manter todas as outras variáveis fixas.
- $0,04829$  é o valor acrescido à Rugosidade quando trata-se do ponto central.

Os gráficos da figura 49 apresentam a análise de resíduos para o modelo ajustado.

Figura 49 - Gráficos de Resíduo para análise estatística da rugosidade



Fonte: Elaboração própria

Os gráficos à esquerda, isto é, QQ-Plot e Histograma, indicam que não parece absurdo assumir que os resíduos se ajustam à uma distribuição Normal com média aproximadamente 0, ainda que o histograma apresente um curioso comportamento bimodal, o que pode ser devido à variação amostral e tamanho amostral reduzido. O

gráfico de Valores ajustados mostra que os resíduos parecem ter variância aproximadamente constante. O gráfico de resíduo vs ordem não deixa aparente tendência por ordem de coleta, o que descarta correlação temporal. Assim, as suposições do modelo estão satisfeitas e o mesmo é considerado válido.

### 3. Microdureza

Para Microdureza, foram obtidas 3 réplicas de cada. Com o intuito de utilizar o experimento fatorial  $2^3$  com ponto central, define-se as hipóteses do teste para a média dos fatores:

$\mu_1$ : Tempo

$\mu_2$ : Concentração

$\mu_3$ : Tensão

Hipóteses

$$\begin{cases} H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \\ H_1 : \text{Pelo menos uma média é diferente de } 0 \end{cases}$$

Foi utilizado o nível de significância de 0,05. Primeiramente, foi ajustado um modelo levando-se em consideração apenas os efeitos principais e o ponto central. As saídas obtidas estão expostas a seguir.

## Modelo 1

Tabela 20 - Análise estatística da microdureza- Saída do modelo 1

<b>Regressão Fatorial: Microdureza versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>					
Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	237546	59386	10,95	0,000
Linear	3	209186	69729	12,86	0,000
Tempo	1	1926	1926	0,36	0,557
Concentração	1	36738	36738	6,78	0,016
Tensão	1	170522	170522	31,45	0,000
Curvatura	1	28359	28359	5,23	0,032
Erro	22	119266	5421		
Falta de ajuste	4	77212	19303	8,26	0,001
Erro Puro	18	42055	2336		
Total	26	356812			
S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)		
73,6287	66,57%	60,50%	50,95%		

Fonte: Elaboração própria

De acordo com a tabela 20, o modelo ajustado dá indícios de que, ao nível de 5% de significância, tanto a variável Concentração quanto a variável Tensão se mostraram significativas para a explicação da variável Microdureza. A variável Tempo, no entanto, mostrou-se estatisticamente igual a zero.

Neste modelo, a curvatura mostrou-se significativa, dando indícios que a superfície de resposta teria alguma curvatura. No que se refere ao erro, foi detectado que o erro estaria superestimado por falta de ajuste no modelo, o representa um indício de que possíveis interações relevantes entre os níveis dos fatores foram omitidas, de forma que tal fato levanta a suspeita de que os níveis dos fatores podem não ser independentes, uma vez que a dependência dos níveis dos fatores para a explicação da Microdureza implicaria na necessidade de avaliar cada uma das interações por nível separadamente. Assim, novas hipóteses auxiliares para o teste devem ser testadas.

Hipóteses:

$$\begin{cases} H_0 : \text{Os níveis dos fatores são independentes} \\ H_1 : \text{Os níveis dos fatores são dependentes} \end{cases}$$

O método de avaliação adotado foi a inclusão das interações possíveis no Modelo 1. Os resultados obtidos estão expostos na tabela 21.

Tabela 21 - Análise estatística da microdureza- Saída do modelo 2

<b>Regressão Fatorial: Microdureza versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>						
Análise de Variância						
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P	
Modelo	7	314127	44875	19,97	0,000	
Linear	3	209186	69729	31,04	0,000	
Tempo	1	1926	1926	0,86	0,366	
Concentração	1	36738	36738	16,35	0,001	
Tensão	1	170522	170522	75,90	0,000	
Interações de 2 fatores	3	76581	25527	11,36	0,000	
Tempo*Concentração	1	31176	31176	13,88	0,001	
Tempo*Tensão	1	44980	44980	20,02	0,000	
Concentração*Tensão	1	425	425	0,19	0,668	
Curvatura	1	28359	28359	12,62	0,002	
Erro	19	42685	2247			
Falta de ajuste	1	630	630	0,27	0,610	
Erro Puro	18	42055	2336			
Total	26	356812				
	S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)		
	47,3981	88,04%	83,63%	75,87%		

Fonte: Elaboração própria

De acordo com a tabela 21, a adição das interações entre dois fatores representou um salto no  $R^2$  ajustado de 60,50% de explicação da variável resposta pelo conjunto de fatores no Modelo 1 para um  $R^2$  ajustado de 83,63%, o que representa um aumento significativo.

Ademais, apenas a interação Concentração x Tensão mostrou-se não significativa para a explicação da variável Microdureza. Adicionalmente, a falta de ajuste detectada no modelo não foi significativa, o que não justifica a inclusão de mais interações. De toda forma, o Modelo 3 apresenta o modelo completo, enquanto o Modelo 4 apresenta o restante o modelo removendo a interação entre Concentração e Tensão.

## Modelo 3

Tabela 22 - Análise estatística da microdureza- Saída do modelo 3

<b>Regressão Fatorial: Microdureza versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>						
Análise de Variância						
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P	
Modelo	8	314757	39345	16,84	0,000	
Linear	3	209186	69729	29,84	0,000	
Tempo	1	1926	1926	0,82	0,376	
Concentração	1	36738	36738	15,72	0,001	
Tensão	1	170522	170522	72,99	0,000	
Interações de 2 fatores	3	76581	25527	10,93	0,000	
Tempo*Concentração	1	31176	31176	13,34	0,002	
Tempo*Tensão	1	44980	44980	19,25	0,000	
Concentração*Tensão	1	425	425	0,18	0,675	
Interações de 3 fatores	1	630	630	0,27	0,610	
Tempo*Concentração*Tensão	1	630	630	0,27	0,610	
Curvatura	1	28359	28359	12,14	0,003	
Erro	18	42055	2336			
Total	26	356812				
Sumário do Modelo						
	S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)		
	48,3360	88,21%	82,98%	73,48%		

Fonte: Elaboração própria

É possível notar que a inclusão da interação com três fatores onera um pouco de  $R^2$  ajustado em relação ao Modelo 2 e a interação incluída sequer é significativa, tornando este um modelo inferior ao anterior.

## Modelo 4

O Modelo 4 agrega um pouco ao  $R^2$  ajustado em relação ao Modelo 2 alcançando 84,29% e é um modelo mais parcimonioso, uma vez que retiramos a interação que não era significativa. As saídas correspondentes a esse modelo encontram-se na tabela 23.

Tabela 23 - Análise estatística da microdureza- Saída do modelo 4

<b>Regressão Fatorial: Microdureza versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>						
Análise de Variância						
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P	
Modelo	6	313702	52284	24,26	0,000	
Linear	3	209186	69729	32,35	0,000	
Tempo	1	1926	1926	0,89	0,356	
Concentração	1	36738	36738	17,04	0,001	
Tensão	1	170522	170522	79,11	0,000	
Interações de 2 fatores	2	76156	38078	17,67	0,000	
Tempo*Concentração	1	31176	31176	14,46	0,001	
Tempo*Tensão	1	44980	44980	20,87	0,000	
Curvatura	1	28359	28359	13,16	0,002	
Erro	20	43110	2156			
Falta de ajuste	2	1055	528	0,23	0,800	
Erro Puro	18	42055	2336			
Total	26	356812				
Sumário do Modelo						
	S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)		
	46,4274	87,92%	84,29%	77,99%		

Fonte: Elaboração própria

Para este modelo, a curvatura também demonstrou-se significativa. Embora a variável Tempo não seja propriamente significativa, todas as suas interações com os outros fatores mostraram-se significativas.

A análise dos quatro modelos nos dá uma indicação clara de que o Modelo 4 é superior aos outros modelos para o relacionamento das variáveis. Foram determinantes para esta conclusão o alto  $R^2$ , os altos erros devido à falta de ajuste no Modelo 1 e a dependência dos níveis dos fatores e a não significância das interação tripla e da interação de Concentração e Tensão.

Na tabela 24 são apresentados de coeficientes do Modelo 4, bem como a respectiva equação para o modelo ajustado.

Tabela 24 - Coeficientes do modelo 4 e equação para o modelo ajustado para microdureza

Sumário do Modelo						
S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)			
46,4274	87,92%	84,29%	77,99%			
Coeficientes Codificados						
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		419,13	9,48	44,23	0,000	
Tempo	-17,92	-8,96	9,48	-0,95	0,356	1,00
Concentração	-78,25	-39,12	9,48	-4,13	0,001	1,00
Tensão	-168,58	-84,29	9,48	-8,89	0,000	1,00
Tempo*Concentração	-72,08	-36,04	9,48	-3,80	0,001	1,00
Tempo*Tensão	86,58	43,29	9,48	4,57	0,000	1,00
Pt Ct		-103,1	28,4	-3,63	0,002	1,00

Fonte: Elaboração própria

#### Equação de Regressão em Unidades Não codificadas (usar valores reais)

##### *Microdureza*

$$\begin{aligned}
 &= 3983 - 46,1 \times \text{Tempo} + 172,5 \times \text{Concentração} - 21,42 \times \text{Tensão} \\
 &- 6,01 \times \text{Tempo} \times \text{Concentração} + 0,2886 \times \text{Tempo} \times \text{Tensão} \\
 &- 103,1 \times \text{Pt Ct}
 \end{aligned}$$

#### Equação de Regressão em Unidades Codificadas (usar valores codificados)

##### *Microdureza*

$$\begin{aligned}
 &= 419,13 - 8,96 \times \text{Tempo} - 39,12 \times \text{Concentração} \\
 &- 84,29 \times \text{Tensão} - 36,04 \times \text{Tempo} \times \text{Concentração} \\
 &+ 43,29 \times \text{Tempo} \times \text{Tensão} - 103,1 \times \text{Pt Ct}
 \end{aligned}$$

Utilizando a escala correta, ambas as fórmulas chegam ao mesmo resultado. Intepretação dos coeficientes da equação em unidades não codificadas: Para o intercepto, a intepretação é padrão.

- 3983 é o valor que a Microdureza assumiria se Tempo, Concentração e Tensão fossem zero;

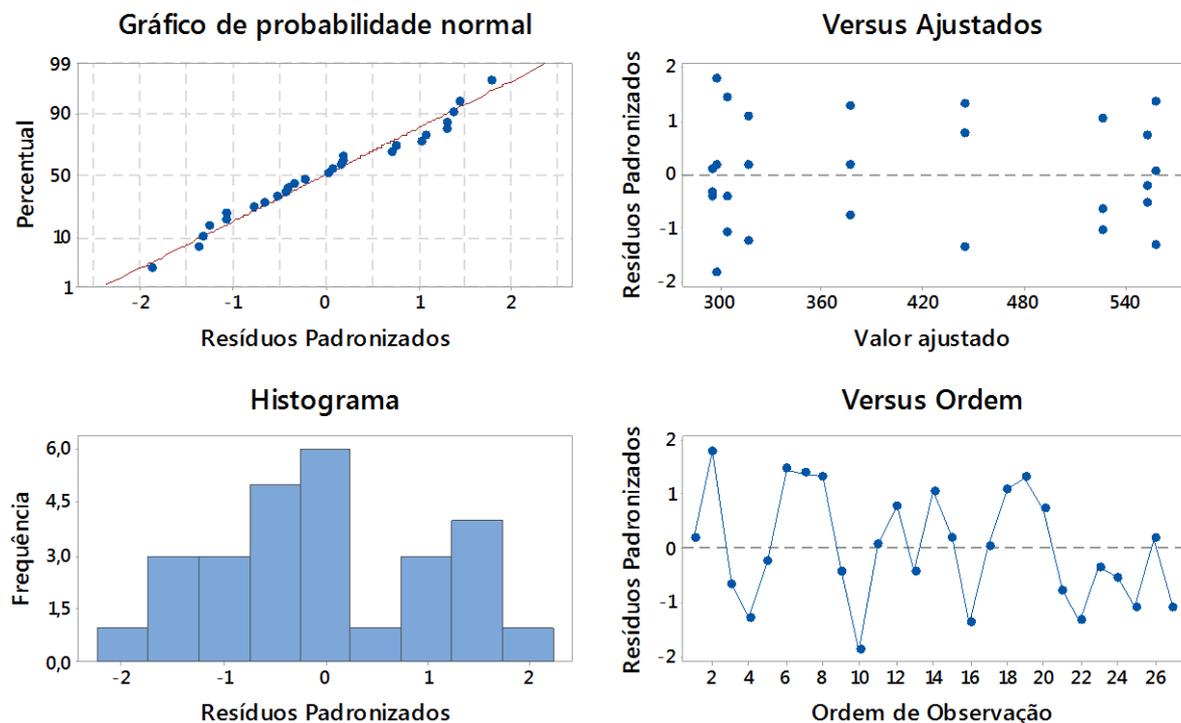
Para as demais variáveis, como temos interação, a interpretação é realizada tomando-se a derivada em relação à covariável de interesse:

- $46,1 + 6,01 \times \text{Concentração} - 0,2886 \times \text{Tensão}$  é o decréscimo à Microdureza esperada ao se adicionar uma unidade ao Tempo e manter todas as outras variáveis fixas.

- $172,5 - 6,01 \times Tempo$  é o acréscimo à Microdureza esperada ao se adicionar uma unidade à Concentração e manter todas as outras variáveis fixas.
- $21,42 - 0,2886 \times Tempo$  é o decréscimo à Microdureza esperada ao se adicionar uma unidade à Tensão e manter todas as outras variáveis fixas.
- 103,1 é o valor deduzido da Microdureza quando trata-se do ponto central.

Os gráficos da figura 50 apresentam a análise de resíduos para o modelo ajustado.

Figura 50 - Gráficos de Resíduo para análise estatística da microdureza



Fonte: Elaboração própria

Os gráficos à esquerda, isto é, QQ-Plot e Histograma, indicam que não parece absurdo assumir que os resíduos se ajustam à uma distribuição Normal com média aproximadamente 0, ainda que o histograma apresente um curioso comportamento bimodal, o que pode ser devido à variação amostral e tamanho amostral reduzido. O gráfico de Valores ajustados mostra que os resíduos parecem ter variância aproximadamente constante. O gráfico de resíduo vs ordem não deixa aparente tendência por ordem de coleta, o que descarta correlação temporal. Assim, as suposições do modelo estão satisfeitas e o modelo é considerado válido.

#### 4. Coeficiente de desgaste à abrasão

Para Coeficiente de desgaste à abrasão, tivemos 1 réplica de cada. Como os valores são extremamente pequenos, foi necessário transformá-los através da função logarítmica. Com o intuito de utilizar o experimento fatorial  $2^3$  com ponto central, definiu-se as hipóteses do teste para a média dos fatores:

$$\begin{aligned} \mu_1 &: \text{Tempo} \\ \mu_2 &: \text{Concentração} \\ \mu_3 &: \text{Tensão} \end{aligned}$$

Hipóteses:

$$\begin{cases} H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \\ H_1 : \text{Pelo menos uma média é diferente de 0} \end{cases}$$

Foi utilizado o nível de significância de 0,05. Primeiramente, foi ajustado um modelo levando-se em consideração apenas os efeitos principais e o ponto central. As saídas obtidas estão expostas na tabela 25.

Modelo 1

Tabela 25 - Análise estatística do coeficiente de desgaste à abrasão- Saída do modelo 1

<b>Regressão Fatorial: Desgaste versus Tempo; Concentração; Tensão; PtCentral</b>					
Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	0,84094	0,21024	0,65	0,656
Linear	3	0,70077	0,23359	0,72	0,588
Tempo	1	0,17257	0,17257	0,54	0,505
Concentração	1	0,07564	0,07564	0,23	0,653
Tensão	1	0,45256	0,45256	1,40	0,302
Curvatura	1	0,14017	0,14017	0,43	0,546
Erro	4	1,28953	0,32238		
Total	8	2,13047			
Sumário do Modelo					
	S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)	
	0,567788	39,47%	0,00%	*	

Fonte: Elaboração própria

De acordo com o quadro acima, o modelo ajustado dá indícios de que, ao nível de 5% de significância, nenhuma das variáveis se mostrou significativa. Neste caso, não há

sentido em prosseguir com a análise criando outros modelos, pois não há qualquer variável significativa entre as mesmas. As variáveis possuem  $R^2$  ajustado de 0% mostrando que de fato não são significativas para a explicação do coeficiente de desgaste à abrasão.

Na tabela 26 estão representados os coeficientes do Modelo 1, bem como a respectiva equação para o modelo ajustado.

Tabela 26 - Coeficientes do modelo 1 e equação para o modelo ajustado para coeficiente de desgaste a abrasão.

Sumário do Modelo						
S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)			
0,567788	39,47%	0,00%	*			
Coeficientes Codificados						
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		-29,089	0,201	-144,91	0,000	
Tempo	-0,294	-0,147	0,201	-0,73	0,505	1,00
Concentração	0,194	0,097	0,201	0,48	0,653	1,00
Tensão	-0,476	-0,238	0,201	-1,18	0,302	1,00
Pt Ct		0,397	0,602	0,66	0,546	1,00

Fonte: Elaboração própria

A fórmula fornecida pelo software está explicitada a seguir.

Equação de Regressão em Unidades Não codificadas (usar valores reais)

$$\text{Desgaste} = -24,75 - 0,0098 \times \text{Tempo} + 0,243 \times \text{Concentração} - 0,0238 \times \text{Tensão} + 0,397 \times \text{Pt Ct}$$

Equação de Regressão em Unidades Codificadas (usar valores codificados)

$$\text{Desgaste} = -29,089 - 0,147 \times \text{Tempo} + 0,097 \times \text{Concentração} - 0,238 \times \text{Tensão} + 0,397 \times \text{Pt Ct}$$

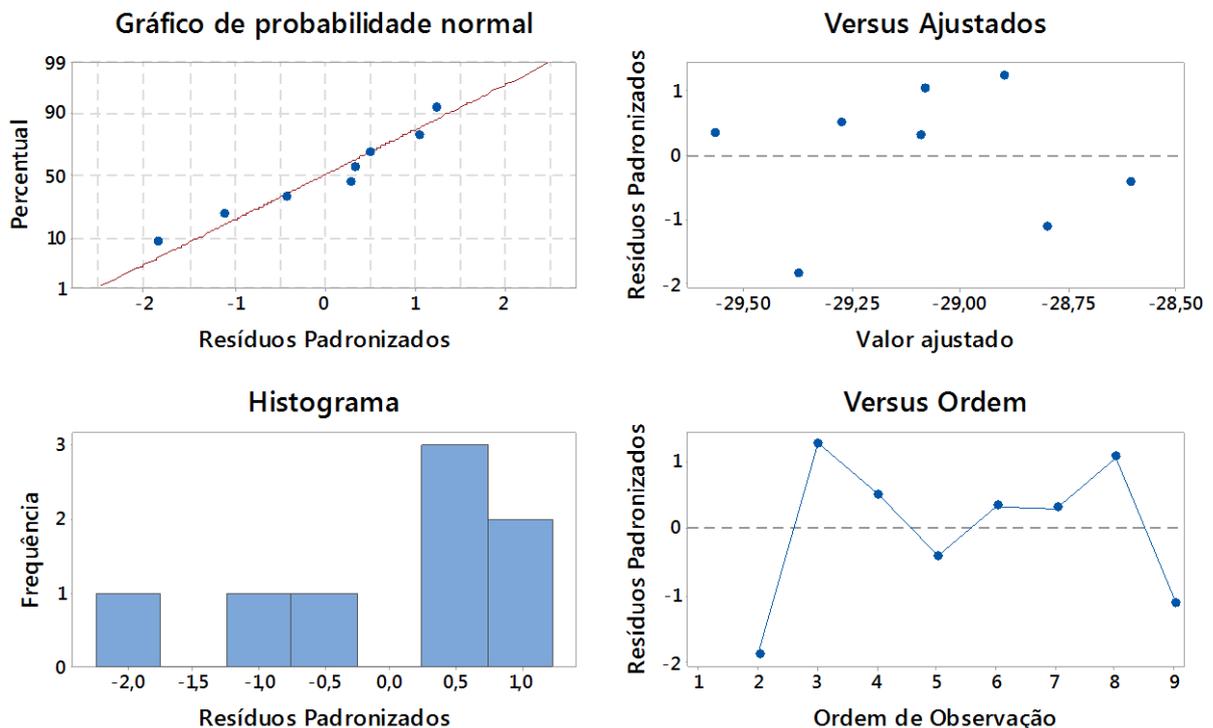
Utilizando a escala correta, ambas as fórmulas fornecem o mesmo resultado.

Intepretação dos coeficientes da equação em unidades não codificadas: Para o intercepto, a intepretação é padrão:

- $-24,75$  é o valor que o logaritmo do coeficiente de desgaste à abrasão assumiria se Tempo, Concentração e Tensão fossem zero;
- $0,0098$  é o decréscimo ao logaritmo do coeficiente de desgaste à abrasão esperado ao se adicionar uma unidade ao Tempo e manter todas as outras variáveis fixas.
- $0,243$  é o acréscimo ao logaritmo do coeficiente de desgaste à abrasão esperado ao se adicionar uma unidade à Concentração e manter todas as outras variáveis fixas.
- $0,0238$  é o decréscimo ao logaritmo do coeficiente de desgaste à abrasão esperado ao se adicionar uma unidade à Tensão e manter todas as outras variáveis fixas.
- $0,397$  é o valor acrescido ao logaritmo do coeficiente de desgaste à abrasão quando trata-se do ponto central.

Os gráficos da figura 51 apresentam a análise de resíduos para o modelo ajustado.

Figura 51 - Gráficos de Resíduo para análise estatística do coeficiente de desgaste à abrasão



Fonte: Elaboração própria

O gráfico à esquerda, isto é, QQ-Plot, indica que não parece absurdo assumir que os resíduos se ajustam à uma distribuição Normal. Já o histograma não apresenta nenhum padrão identificável, o que pode ser devido ao tamanho amostral reduzido

O gráfico de Valores ajustados mostra que os resíduos parecem ter variância aproximadamente constante. O gráfico de resíduo vs ordem não deixa aparente tendência por ordem de coleta, o que descarta correlação temporal. Assim, as suposições do modelo estão satisfeitas, mas não há modo de classificar o modelo como válido sendo que o modelo mostrou-se nulo.