

Desenvolvimento de filmes de TiO₂ produzidos por tratamento eletroquímico sobre a liga Ti6Al4V: sua caracterização físico-química e mecânica

Development of TiO₂ layer produced by electrochemical treatment on Ti6Al4V alloy: its physicochemical and mechanical characterization

Marcus Vinícius Marques Hott¹, Lorena de Azevedo Silva¹,
Sidney Nicodemos da Silva¹

¹ Departamento de Engenharia de Materiais, POSMAT/CEFET-MG, Av. Amazonas, n. 5253, CEP: 30421-169, Belo Horizonte, MG, Brasil.

e-mail: marcushott@yahoo.com.br, lorenadeazevedo@gmail.com, sidneynicodemos@yahoo.com.br

RESUMO

Os biomateriais metálicos à base de titânio e suas ligas são largamente aplicados em implantes nas áreas de odontologia e medicina. Dentre os diversos fatores favoráveis à sua ampla utilização na medicina regenerativa, destacam-se suas propriedades mecânicas e, sobretudo, físico-químicas. Essas últimas, além de serem inerentes à superfície desse material, conferem biocompatibilidade ao mesmo em meio fisiológico. De acordo com a literatura, o composto responsável por essas propriedades é o filme de dióxido de titânio (TiO₂) passivado naturalmente em sua superfície. Com o intuito de melhorar a biofuncionalidade dessa superfície, a comunidade científica vem estudando formas de ativar a camada passivada de TiO₂ através de tratamento eletroquímico anódico. Neste trabalho, a liga Ti6Al4V teve as características de seu filme de TiO₂ modificadas através desse processamento com o objetivo de se verificar aspectos como espessura e morfologia do filme formado, sua microdureza e sua rugosidade. No processo eletroquímico anódico, foram controlados os parâmetros de tempo de processamento, concentração do eletrólito e diferença de potencial. A caracterização físico-química envolveu análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS), Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX). A caracterização mecânica envolveu avaliação da Microdureza Vickers, rugosidade, medição de espessura e porosidade da camada formada. Essas avaliações mostraram que filmes mais espessos e porosos foram obtidos sob maiores concentrações do eletrólito e maior tempo de processamento. A rugosidade também sofreu maior influência com o aumento da concentração eletrolítica e com o aumento da diferença de potencial. Já a Microdureza Vickers sofreu influência inversamente proporcional a esses parâmetros.

Palavras-chave: Filme de TiO₂, Ti6Al4V, Tratamento eletroquímico anódico.

ABSTRACT

The biomaterials based on titanium and their respective alloys are still widely applied as implants in dentistry and medicine fields. Among the many factors propitious to its wide use in regenerative medicine, its mechanical and, above all, its physicochemical properties are highlighted. The latter, besides being inherent to surface of this material, confer biocompatibility to it in physiological environment. According to the literature, the compound responsible for these properties is the naturally passivated titanium dioxide (TiO₂) layer on its surface. In order to improve the bio-functionality of this surface, the scientific community has been studying ways to activate the passivated TiO₂ layer through anodic electrochemical treatment. In this work, Ti6Al4V alloy had the characteristics of its TiO₂ film modified through this processing in order to verify aspects such as the thickness of the formed layer, its porosity, its micro-hardness and its roughness. In the anodic electrochemical process, parameters of processing time, electrolyte concentration and voltage were controlled. The physicochemical characterization involved Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes with Energy Dis-

persive Spectroscopy (EDS), X Ray Diffraction (XRD) and X Ray Fluorescence (FRX). The mechanical characterization involved evaluation of Vickers Micro-hardness, roughness, thickness and porosity measurement of the formed layer. These evaluations showed that thicker and porous films were obtained under higher electrolyte concentrations and longer processing time. Roughness was also influenced by increasing electrolyte concentration and the voltage increase. Vickers Micro-hardness, on the other hand, was influenced inversely proportional to these parameters.

Keywords: TiO₂ layer, Ti6Al4V, Anodic electrochemical treatment.

1. INTRODUÇÃO

O envelhecimento populacional, desgaste físico, doenças, sobrepeso e acidentes apontam o quão grande é a importância das pesquisas no desenvolvimento de materiais aplicáveis a próteses ortopédicas e dentárias. Entre os anos de 2000 e 2015 a população mundial passou a viver 5 anos a mais [1]. No Brasil, um estudo com cerca de 380 motociclistas envolvidos em acidentes mostra que 95% das lesões nos membros inferiores necessitam de tratamento cirúrgico [2].

No desenvolvimento de próteses dentárias ou ortopédicas os materiais metálicos são amplamente utilizados. Dentre esses materiais o titânio (Ti) e suas ligas ganham maior destaque devido à suas propriedades mecânicas e físico-químicas, sendo essas últimas inerentes à superfície do material e, também, responsáveis por sua biocompatibilidade em meio fisiológico. O dióxido de titânio (TiO₂) formado naturalmente na superfície do Ti é o composto responsável pela sua biocompatibilidade. Contudo, a busca pela bioatividade é o grande alvo das pesquisas. Dentro desse contexto, parâmetros como porosidade, rugosidade, estrutura cristalina e composição química da superfície desse metal vêm sendo estudados e modificados com o intuito de se melhorar a osteointegração entre osso e implante [3, 4].

Com o intuito de se modificar a superfície do Ti para favorecer sua bioatividade, pode-se empregar o uso do tratamento eletroquímico de oxidação anódica, também conhecido como anodização. Esse processo proporciona o aumento da espessura da camada de TiO₂, melhorando a resistência à corrosão do material, aumentando sua porosidade e reduzindo a liberação de íons em meio fisiológico [5]. Outro ponto importante é que esse tipo de tratamento favorece a adesão de filmes de fosfato de cálcio, bastante importantes no processo de integração óssea [6].

Neste trabalho, a liga Ti6Al4V teve as características de seu filme superficial de TiO₂ modificadas através da oxidação anódica com o objetivo de se verificar aspectos como espessura e morfologia do filme formado, sua microdureza e sua rugosidade, correlacionando-os com os parâmetros do processo de anodização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características mecânicas do titânio

Dentre os metais biocompatíveis a liga Ti6Al4V é uma das que possui o módulo de elasticidade (E) mais baixo ($E_{Ti6Al4V} \approx 100$ GPa) e mais próximo à faixa do osso ($10 \text{ GPa} \leq E_{osso} \leq 40$ GPa) [7, 8]. Isso favorece uma melhor transferência de carga na interface osso / implante evitando uma concentração de tensão nessa região e consequentemente, o *stress shielding*, que pode levar ao desprendimento precoce da prótese [8]. Alguns estudos mostram que uma forma de abaixar mais o módulo de elasticidade nas ligas de Ti é através da adição de nióbio e tântalo. Com esses elementos pode-se conseguir um módulo $E \approx 55$ GPa [9-11].

As ligas de titânio também apresentam boa resistência à fadiga e elevada tenacidade à fratura, além de uma densidade ($\rho_{Ti} \approx 4,5 \text{ g/cm}^3$) cerca de 45% mais baixa que a do seu concorrente aço inox AISI 316L ($\rho_{316L} \approx 8,0 \text{ g/cm}^3$). Dessa forma, encontra-se no titânio um material leve, com boa relação resistência peso e com características próximas à do osso.

2.2 Características físico-químicas do TiO₂

A principal característica físico-química do filme naturalmente passivado de dióxido de titânio (TiO₂) sobre o titânio e suas ligas é a sua elevada resistência à corrosão [12]. Esse filme possui energia livre de Gibbs bastante negativa e é termodinamicamente estável em diversos meios oxidantes, inclusive em fluidos corpóreos [5].

Além de prevenir o material subjacente de ataques adicionais, essa camada passivada promove a biocompatibilidade entre tecido e implante quando estimulado o seu crescimento e porosidade. Experimentos in vitro mostram que a superfície do titânio apresenta características favoráveis ao crescimento de células ósseas [13, 14]. Alguns trabalhos têm demonstrado que estruturas microporosas (< 20 μm) de TiO₂ produzidas na

superfície do titânio e suas ligas podem favorecer a osteointegração e prevenir a falha precoce do implante. De acordo com esses trabalhos, isso ocorre devido ao espaço que esses poros proporcionam às células ósseas, o que favorece à vascularização e crescimento do tecido ósseo, levando ao travamento mecânico entre prótese e osso [11].

KOKUBO e YAMAGUCHI [15] propuseram em seu trabalho que a formação de apatita sobre o implante ocorrerá, em meio fisiológico, em função do potencial Zeta na sua superfície. Esse potencial será positivo ou negativo em função do pH ácido ou alcalino (respectivamente) da solução eletrolítica utilizada para o processamento superficial da prótese. A carga superficial positiva, provinda de um tratamento em solução ácida, irá atrair os íons PO_4^{3-} , que por sua vez atrairão os íons Ca^{+2} . Dessa forma, na superfície do implante se formará fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) que se cristalizará posteriormente em hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). Em superfícies não tratadas, o potencial Zeta será neutro, levando à formação de uma camada muito fina de apatita, com menor capacidade de osteointegração quando comparada às superfícies tratadas [15, 16].

2.3 Oxidação anódica

A oxidação anódica é um dos procedimentos mais eficazes de se promover e estimular o crescimento do filme de TiO_2 , aumentando sua espessura e porosidade sobre o substrato de titânio e suas ligas. Com essa técnica pode-se modificar a topografia e a química de superfície de implantes à base de titânio mesmo que esse implante tenha geometria irregular [17]. Quando realizada com eletrólitos à base de fósforo (P) e cálcio (Ca), esses elementos podem se incorporar à superfície durante o tratamento e favorecer significativamente a indução da osteogênese, promovendo a biocompatibilidade dos implantes à base de Ti com o tecido ósseo circundante [18, 19].

Esse processo conta com uma cuba eletrolítica em que o ânodo é o eletrodo de titânio a ser oxidado e o cátodo é o eletrodo a ser reduzido. Como o processo não é espontâneo o ânodo é ligado ao polo positivo de uma fonte de corrente contínua. A oxidação pode ocorrer de duas formas: o modo galvanostático em que a corrente é mantida constante e o modo potenciostático em que a diferença de potencial é mantida constante [4].

A literatura apresenta a diferença de potencial, o tempo de processamento, a concentração do eletrólito e a temperatura / velocidade do banho eletrolítico como os principais parâmetros a serem controlados a fim de que o processo ocorra de forma a se obter filmes porosos e espessos de TiO_2 [3]. Dentre esses fatores a diferença de potencial tem grande importância no processo. Abaixo do regime de ruptura dielétrica, o óxido formado apresenta uma morfologia mais compacta. Contudo, acima desse regime haverá a formação de uma camada mais espessa e porosa de dióxido de titânio com propriedades bioativas [8, 20].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação do material

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas como substrato chapas da liga Ti6Al4V ELI (*Extra Low Interstitial*) [21] com 2,0 mm de espessura, cortadas em nove corpos de provas nas medidas de 20,0 mm por 270,0 mm. A composição química da liga pode ser vista através do resultado de Fluorescência de Raios X (FRX) (Shimadzu Corporation, EDX-720) na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química da liga Ti6Al4V.

COMPOSIÇÃO (%m/m)	Al	V	Ti
Especificado (ASTM F136)	5,5 a 6,5	3,5 a 4,5	Balanço
Obtido por FRX	6,0	4,1	

O material recebido foi higienizado com água, detergente e seco em papel toalha. Posteriormente, uma amostra desse material, foi embutida para preparação metalográfica inicial. Essa amostra foi lixada em lixas de carbo de silício nas granulometrias de 180, 220, 320, 400, 500 e 600 *mesh*. Na sequência foi realizado polimento em feltro com pasta diamantada nas granulometrias de 9, 3 e 1 μm . Para o ataque metalográfico foi utilizada solução de Kroll (HNO_3 6%; HF 3%; H_2O 91%). O tempo de ataque foi de 30 segundos e em seguida a amostra foi lavada com água, álcool etílico e seca com ar quente.

Para avaliação da espessura da camada anodizada, amostras cortadas dos corpos de prova foram embutidas de forma a possibilitar a visualização da face perpendicular à superfície anodizada. Na sequência da

preparação foram seguidos os mesmos procedimentos descritos no parágrafo anterior. Outras amostras foram cortadas dos corpos de prova após os ensaios para demais avaliações e caracterizações. As amostras para a mesma finalidade foram cortadas em posições equivalentes dos corpos de prova (Fig. 1). Sempre ao término de cada ensaio essas amostras eram lavadas em álcool etílico, secas com ar quente e armazenadas em embalagens para conservação do filme formado.

3.2 Preparação do aparato de anodização

A montagem do aparato consistiu de uma fonte de corrente contínua (RG Retificadores, 0 - 180 V) e uma cuba de 20 L contendo duas placas metálicas paralelas e interligas em lados opostos dessa cuba para a função de cátodo. O corpo de prova (ânodo) foi fixado entre essas placas no centro da cuba, na posição vertical e imerso na solução eletrolítica. As regiões 1, 2 e 3 em cada corpo de prova são referentes às porções de amostras retiradas dos mesmos (Fig. 1).

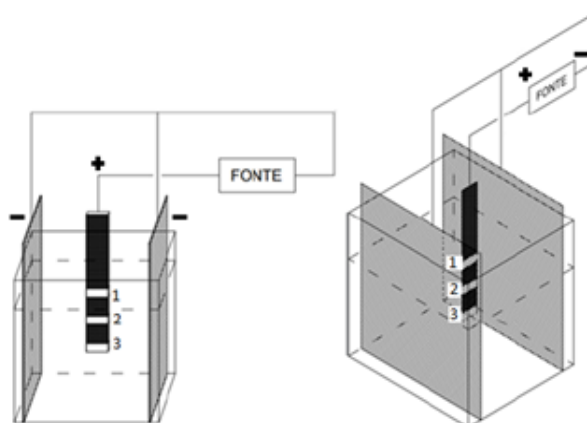


Figura 1: Esquema de montagem da cuba eletrolítica.

3.3 Parâmetros de anodização

O processo de anodização foi realizado no modo potenciostático (sob diferença de potencial constante) e em temperatura ambiente aproximada de 25 °C. Foram adotadas 3 diferenças de potencial para o trabalho: 160 V, 170 V e 180 V.

A solução eletrolítica foi preparada com ácido fosfórico (H_3PO_4 85% m/m P.A.) e água deionizada. Foram adotadas 3 concentrações de solução: 0,2 mol/L, 0,6 mol/L e 1 mol/L.

O tempo de anodização foi definido em 30 s, 45 s e 60 s. Após definição de todos os parâmetros, foi elaborado um planejamento fatorial completo via software Minitab com o intuito de se determinar as combinações de ensaios possíveis. A sigla CP corresponde a corpo de prova, T corresponde ao tempo, C corresponde à concentração da solução eletrolítica e DDP corresponde à diferença de potencial ou tensão (Tabela 2).

Tabela 2: Matriz de planejamento fatorial completo 2^3 com efeito combinado dos parâmetros de processamento.

CP	VALORES REAIS			VALORES CODIFICADOS			EFEITO
	T	C	DDP	T	C	DDP	
1	30 s	0,2 mol/L	160 V	-1	-1	-1	-
2	60 s	0,2 mol/L	160 V	1	-1	-1	+
3	30 s	1,0 mol/L	160 V	-1	1	-1	+
4	60 s	1,0 mol/L	160 V	1	1	-1	-
5	30 s	0,2 mol/L	180 V	-1	-1	1	+
6	60 s	0,2 mol/L	180 V	1	-1	1	-
7	30 s	1,0 mol/L	180 V	-1	1	1	-
8	60 s	1,0 mol/L	180 V	1	1	1	+
9	45 s	0,6 mol/L	170 V	0	0	0	

3.4 Caracterizações físico-químicas do filme de TiO₂

Caracterização metalográfica: a caracterização metalográfica teve o intuito de avaliar a microestrutura do material conforme recebido e medir a espessura do filme formado após o procedimento de anodização. Após a preparação das amostras, já descrita no item 3.1 desse trabalho, tanto a estrutura do material quanto a espessura do filme formado foram avaliadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) (Shimadzu Corporation, SSX-550).

Caracterização química elementar: foi avaliada a composição química das amostras antes do processo eletroquímico e a composição química do filme formado após o processamento. Para tanto, foi utilizado o equipamento de FRX (Shimadzu Corporation, EDX-720).

Identificação das fases formadas: foi utilizado o equipamento de Difração de Raios X (DRX) (Shimadzu Corporation, XRD-7000) com o intuito de identificar as fases formadas no filme de TiO₂ após o procedimento de anodização, bem como as fases do substrato da liga Ti6Al4V antes do mesmo procedimento. Os resultados foram obtidos por comparação com as seguintes fichas cristalográficas: PDF n° 21-1272 (TiO₂ - anatásio), PDF n° 89-5009 (Ti6Al4V - α) e PDF n° 89-4913 (Ti6Al4V - β).

3.5 Caracterizações mecânicas do filme de TiO₂

Ensaio de microdureza Vickers (HV): nesse ensaio foi utilizado um microdurômetro (Shimadzu Corporation, HMV) com carga de 25 gf por 15 segundos sobre o filme anodizado. Realizou-se também o ensaio sobre o material sem tratamento superficial para comparação.

Ensaio de Rugosidade: para a medida da rugosidade utilizou-se o rugosímetro (Tesa Technology, Rugosurf) no sentido longitudinal (comprimento da chapa) e transversal (largura da chapa) do corpo de prova tratado superficialmente. A rugosidade também foi medida no material como recebido para fins de comparação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Identificação das fases do substrato de Ti6Al4V e do filme de TiO₂

Através da caracterização por DRX foi possível identificar as fases α e β do substrato. Esse resultado vai ao encontro do resultado obtido na caracterização elementar por FRX apresentado na Tabela 1 no item 3.1 deste trabalho. Após a oxidação anódica já se identifica o TiO₂ na sua forma cristalina de anatásio, representado pela letra A no difratograma, nos ângulos de 25° e 47° (Fig. 2a). A Figura 2b mostra o difratograma de todos os corpos de prova recobertos por TiO₂.

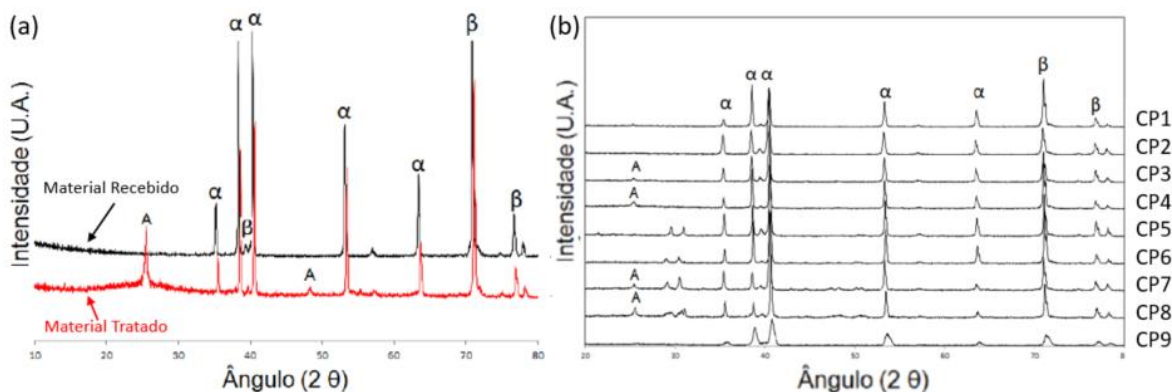


Figura 2: Difratograma da liga Ti6Al4V: (a) comparativo entre material recebido e anodizado, (b) todos os corpos de prova recobertos por TiO₂.

4.2 Morfologia do filme formado por TiO₂

Após o processo de recobrimento os corpos de prova se mostraram com colorações distintas, o que caracteriza a produção do filme e sua espessura conforme a tonalidade mais escura ou mais clara apresentada. Geralmente tonalidades mais escuras correspondem a filmes mais espessos [22] (Fig. 3a). Na Figura 3b é possível identificar a camada de óxido formada (faixa branca) sobre o substrato da liga $\alpha+\beta$ de Ti6Al4V.

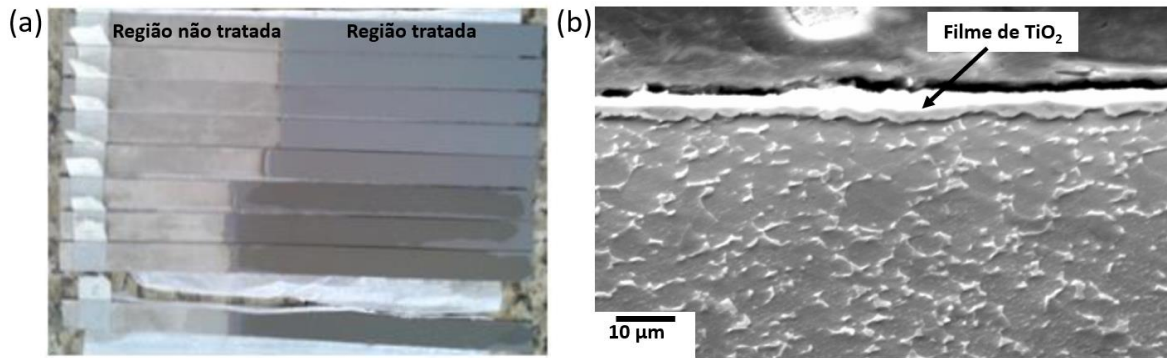


Figura 3: (a) diferentes tonalidades do óxido formado, (b) óxido formado sobre o substrato de Ti6Al4V.

Após os ensaios a espessura da camada de óxido produzida foi medida através de MEV e verificou-se que as maiores espessuras foram obtidas nos corpos de prova 3, 4, 7 e 8, sendo esse último com maior espessura média de filme ($4,5 \pm 0,8$) µm (Fig. 4). Os corpos de prova citados foram ensaiados com a maior concentração molar da solução eletrolítica (1 mol/L). A Figura 4b mostra que o fator que mais contribuiu no aumento da espessura é a concentração molar seguida do tempo de ensaio. Ambos parâmetros interferem diretamente nesse resultado.

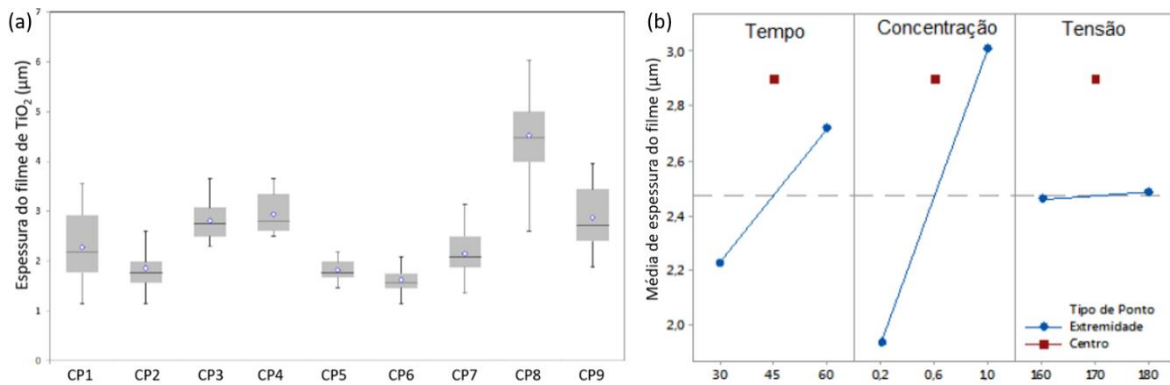


Figura 4: (a) comparativo das espessuras em cada condição de ensaio, (b) gráfico de efeitos principais para espessura do filme (médias ajustadas).

Foi também realizada uma avaliação qualitativa da porosidade dos filmes formados através da interferência individual de cada parâmetro do processo. Verificou-se que o aumento em cada parâmetro (T; C e DDP) reflete em um aumento visual no tamanho dos poros (Fig. 5). Estudos indicam que recobrimentos com tamanhos de poros maiores tendem a favorecer uma maior atividade / proliferação celular quando comparado a superfícies com poros menores [23]. Além disso, nas superfícies com poros maiores, há a tendência dos mesmos se interconectarem internamente à camada oxidada, o que pode ser mais favorável à adesão e fixação celular em implantes ancorados. Porém, sob essas condições a camada de óxido formada pode se tornar mais frágil e se soltar mais facilmente do substrato [24].

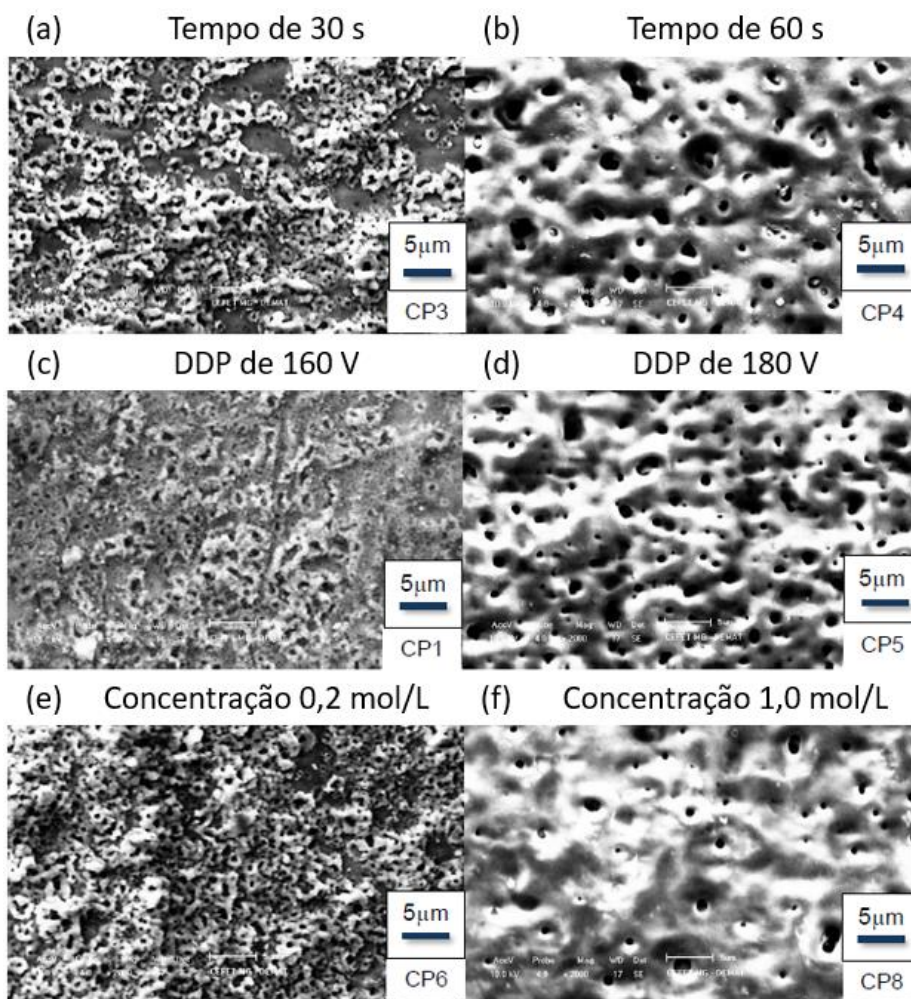


Figura 5: Porosidade qualitativa: (a; b) efeito do aumento do tempo, (c; d) efeito do aumento da diferença de potencial, (e; f) efeito do aumento da concentração do eletrólito.

4.3 Microdureza Vickers (HV) do filme de TiO₂

As superfícies que apresentaram menor microdureza foram referentes aos corpos de prova 5, 7, 8 e 9 (Fig. 6a). As análises morfológicas dessas superfícies se mostraram mais porosas na visualização realizada por MEV. O fator que mais impactou essa propriedade foi a tensão utilizada na anodização seguida da concentração do eletrólito (Fig. 6b).

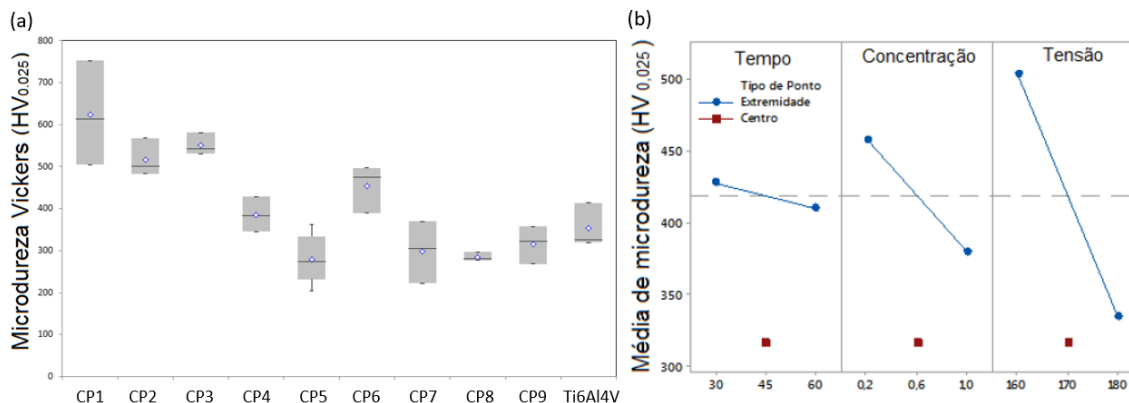


Figura 6: (a) comparativo da microdureza em cada condição de ensaio, (b) gráfico de efeitos principais para microdureza do filme (médias ajustadas).

4.4 Rugosidade do filme de TiO₂

A rugosidade média (Ra) no sentido da largura da chapa se mostrou maior que a medida no sentido do comprimento (Fig. 7a). Isso pode ser uma consequência do processo de fabricação do material, que é laminado. Pela análise da variância dos resultados, no sentido da largura da chapa, apresentou-se $p > 0,05$, o que leva à aceitação da hipótese de igualdade entre os grupos. O mesmo não ocorreu com os resultados das medições no sentido do comprimento, o que levou à análise por planejamento fatorial. Nessas condições, notou-se que a concentração do eletrólito e a diferença de potencial interferem diretamente do resultado de rugosidade do filme formado (Fig. 7b).

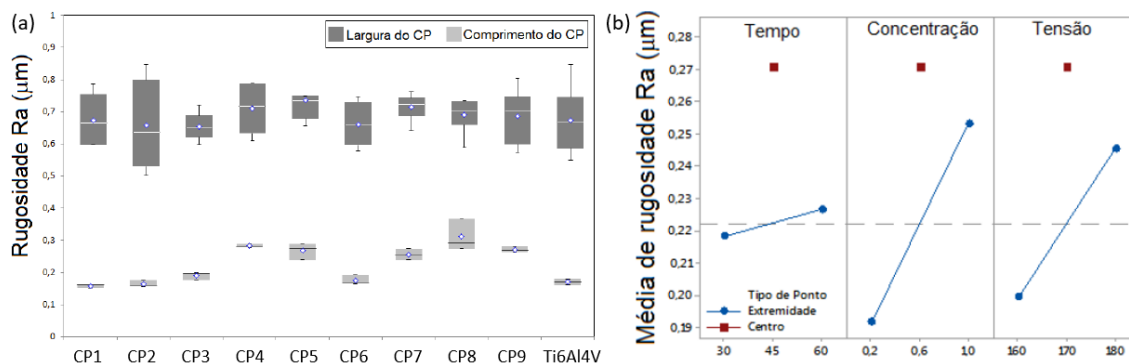


Figura 7: (a) comparativo da rugosidade em cada condição de ensaio, (b) gráfico de efeitos principais para rugosidade do filme (médias Ajustadas).

5. CONCLUSÕES

O estudo mostrou que os três parâmetros avaliados (tempo, concentração e diferença de potencial) são de grande importância no desenvolvimento de filmes porosos de TiO₂ sobre o substrato da liga Ti6Al4V. A espessura do óxido formado se mostrou uniforme ao longo dos corpos de prova e sua análise estatística revelou indícios de que um aumento na concentração da solução eletrolítica e no tempo de processamento resultam em filmes mais espessos. Porém, a influência da diferença de potencial não é significativa para essa característica. Em uma avaliação visual qualitativa, o aumento dos três parâmetros de processamento se mostrou favorável à obtenção de poros maiores, contudo não se pode afirmar a influência desse aumento na alteração do número de poros e uma análise quantitativa deverá ser realizada para essa medição. As superfícies que se mostraram com aparência mais porosa também apresentaram os maiores valores de rugosidade. Dentre as variáveis de processamento, o tempo foi o que menos influenciou no resultado dessa rugosidade. Já a concentração molar do eletrólito e a diferença de potencial interferiram de maneira direta nesse resultado. A microdureza Vickers apresentou um resultado inverso ao da rugosidade, ou seja, um aumento na concentração e na diferença de potencial levou a uma queda no valor da microdureza. Esse comportamento pode ser explicado devido à maior porosidade das superfícies mais rugosas, como mostrado anteriormente.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CEFET-MG pelo apoio no que diz respeito a toda estrutura laboratorial para o desenvolvimento dessa pesquisa, bem como a bolsa de mestrado concedida durante o período deste trabalho. Nossos agradecimentos ao CNPq e CAPES pela aquisição dos equipamentos e insumos para a pesquisa e aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais pelo auxílio prestado.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] ONU / OMS, <https://nacoesunidas.org/oms-expectativa-de-vida-sobe-5-anos-de-2000-a-2015-no-mundo-mas-desigualdades-persistem/>, acessado em janeiro de 2019.
- [2] MIZIARA, I.D., *et al.*, "Acidentes de Motocicletas e sua relação com o trabalho: revisão da literatura", *Saúde, Ética & Justiça.*, v. 19, n. 2, pp. 52–59, dezembro de 2014.
- [3] SOUZA, G.B., *Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies de titânio modificadas para aplicação biomédica*, Tese de D.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2010.
- [4] SILVA, L.A., *Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ por tratamento eletroquímico anódico sobre a liga Ti-6Al-4V*, Tese de M.Sc., CEFET, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2017.
- [5] LIU, X., CHU, P.K., DING, C., "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", *Materials Science and Engineering*, v. 47, n. 3-4, pp. 49-121, November 2004.

- [6] BLACKWOOD, D.J., SEAH, K.H.W., "Influence of anodization on the adhesion of calcium phosphate coatings on titanium substrates", *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, v. 93, n. 4, pp. 1151-1156, December 2009.
- [7] SZESZ, E.M., *et al.*, "Improved tribo-mechanical behavior of CaP-containing TiO₂ layers produced on titanium by shot blasting and micro-arc oxidation", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 25, n. 10, pp. 2265-2275, May 2014.
- [8] DE LIMA, G.G., *et al.*, "Mechanical properties of anodic titanium films containing ions of Ca and P submitted to heat and hydrothermal treatment", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 64, pp. 18-30, July 2016.
- [9] TADDEI, E.B., *et al.*, "Age-hardening of Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for orthopaedic implants", *Materials Research*, v. 10, n. 3, pp. 289-292, June 2007.
- [10] NIINOMI, M., "Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 1, n. 1, pp. 30-42, August 2007.
- [11] DA Silva, R.S., RIBEIRO, A.A., "Characterization of Ti-35Nb alloy surface modified by controlled chemical oxidation for surgical implant applications", *Revista Matéria*, v. 24, n. 3, pp. 10-15, Fevereiro 2019.
- [12] NARAYANAN, R., SESHADRI, S.K., "Structure and corrosion of high voltage anodic oxide coatings on Ti6Al4V biomaterial", *Transactions of Indian Institute of Metals*, v. 71, n. 9, pp. 2275-2283, July 2018.
- [13] IONITA, D., *et al.*, "Aspects relating to stability of modified passive stratum on TiO₂ nanostructure", *Metals and Materials International*, v. 17, n. 2, pp. 321-327, April 2011.
- [14] KHOKHLOVA, M., *et al.*, "Oxide thin films as bioactive coatings", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 31, n. 3, pp 1-10, December 2018.
- [15] KOKUBO, T., YAMAGUCHI, S., "Bioactive titanate layers formed on titanium and its alloys by simple chemical and heat treatments", *The Open Biomedical Engineering Journal*, v. 9, n. Suppl 1-M2, pp. 29-41, January 2015.
- [16] PATTANAYAK, D.K., *et al.*, "Apatite-forming ability of titanium in terms of pH of the exposed solution", *Journal of Royal Society Interface*, v. 9, n. 74, pp. 2145-2155, March 2012.
- [17] XIE, L., *et al.*, "A facile one-step anodization treatment to prepare multi-level porous titania layer on titanium", *Materials Letters*, v. 72, pp. 141-144, January 2012.
- [18] LI, G., *et al.*, "Enhanced osseointegration of hierarchical micro/nanotopographic titanium fabricated by microarc oxidation and electrochemical treatment", *ACS Applied Materials Interfaces*, v. 8, n. 6, pp. 3840-3852, January 2016.
- [19] LAURINDO, C.A.H., *et al.*, "Mechanical and tribological properties of Ca/P-doped titanium dioxide layer produced by plasma electrolytic oxidation: effects of applied voltage and heat treatment", *Tribology Transactions*, v. 61, n. 4, pp. 733-741, January 2018.
- [20] CHANG, C., *et al.*, "High-current anodization: A novel strategy to functionalize titanium-based biomaterials", *Electrochimica Acta*, v. 173, pp. 345-353, May 2015.
- [21] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "ASTM F136-13: Standard specification for wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) alloy for surgical implant applications (UNS R56401)", *Annual Book of ASTM Standards*, West Conshohocken, PA, United States, pp. 1-5, 2015.
- [22] KUROMOTO, N.K., SIMÃO, R.A., SOARES, G.A., "Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages", *Materials Characterization*, v. 58, n. 2, pp. 114-121, January 2007.
- [23] DOS SANTOS, A., *Óxido de titânio produzido por oxidação anódica a microarco para superfície de implantes*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.
- [24] SANTOS, E., *et al.*, "Effect of anodizing time on the mechanical properties of porous titania coatings formed by micro-arc oxidation", *Surface and Coatings Technology*, v. 309, pp. 203-211, November 2016.

ORCID

Marcus Vinícius Marques Hott <https://orcid.org/0000-0003-4934-3760>
Lorena de Azevedo Silva <https://orcid.org/0000-0003-1125-173X>
Sidney Nicodemos da Silva <https://orcid.org/0000-0002-4431-6651>