

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,
o texto completo desta dissertação
será disponibilizado somente a partir
de 25/01/2020.

DANIELLE DUQUE DOMINGUES

**Incorporação de óxido de ferro em superfície nanoporosa de TiO_2 crescida sobre a liga
 $\text{Ti}_{10}\text{Mo}_8\text{Nb}$ visando aplicação biomédica**

Danielle Duque Domingues

Incorporação de óxido de ferro em superfície nanoporosa de TiO_2 crescida sobre a liga $\text{Ti}_{10}\text{Mo}_8\text{Nb}$ visando aplicação biomédica

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula Rosifini Alves Claro

D671i Domingues, Danielle Duque
Incorporação de óxido de ferro em superfície nanoporosa de TiO₂ crescida sobre a liga Ti10Mo8Nb visando aplicação biomédica / Danielle Duque Domingues – Guaratinguetá, 2019.
93 f : il.
Bibliografia: f. 83-91

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019.
Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Co-Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Ana Paula Rosifini Alves Claro

1. Materiais biomédicos. 2. Ligas de titânio. 3. Óxido de ferro.
I. Título.

CDU 620.1(043)

DANIELLE DUQUE DOMINGUES

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

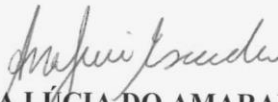


Prof. Dr. Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Orientador / UNESP-FEG



Dra. ANA LÚCIA DO AMARAL ESCADA
UNESP/FEG

Participou por V.C

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO
UNESP/FEB

DADOS CURRICULARES

DANIELLE DUQUE DOMINGUES

NASCIMENTO	11.06.1990 – Pindamonhangaba / SP
FILIAÇÃO	Manoel Wagner Guedes Domingues Maria Wilza Gonçalves Duque Domingues
2010/2016	Curso de Graduação Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
2017/2019	Curso de Pós-Graduação Engenharia Mecânica, nível de Mestrado Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Dedico este trabalho aos meus pais por todo o apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador *Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil* por todo o incentivo e apoio;
à minha coorientadora *Prof^a. Dr^a. Ana Paula Rosifini Alves Claro* pela motivação e dedicação;

aos amigos do Grupo de Biomateriais pelo apoio e ajuda;

ao Departamento de Materiais e Tecnologia - UNESP/FEG, especialmente aos técnicos, pela dedicação e colaboração na realização das etapas deste trabalho;

ao *Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões* por toda a ajuda durante o desenvolvimento do trabalho;

ao *Prof. Dr. João Paulo Barros Machado* do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais pela colaboração nas caracterizações e auxílio na discussão dos resultados;

ao mestre *Luis Felipe de Paula Santos* pela realização do TG;

ao Departamento de Engenharia de Materiais da USP/EEL pela realização do DRX;

aos alunos de pós-graduação *Reginaldo Toshihiro Konatu* e *João Pedro Aquiles Carobolante* pela colaboração no processamento da liga;

aos meus amigos da pós-graduação *Adelvam Pereira Junior* e *Celso Bortolini Júnior* pelo companheirismo e suporte durante o mestrado;

ao grupo do *Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho* da Faculdade de Ciências – UNESP/Campus Bauru pela colaboração na funcionalização da superfície das amostras;

à mestre *Bruna Pimentel* da Faculdade de Odontologia – UNESP/ Campus Araraquara pela colaboração na avaliação biológica das amostras;

à CAPES pela bolsa de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

“A persistência é o menor caminho do êxito.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

O titânio e as suas ligas são utilizados em aplicações biomédicas devido às suas excelentes propriedades, tais como resistência mecânica e biocompatibilidade. As técnicas de modificação de superfície são utilizadas nestas ligas para alterar as propriedades de superfície, aumentar a osseointegração e evitar falhas em implantes. Além destas técnicas, a incorporação de nanopartículas na superfície do implante têm sido grande aliada dos biomateriais, em especial às do óxido de ferro, devido às suas propriedades físico-químicas, sua biocompatibilidade e biodegradabilidade. O objetivo dessa dissertação foi propor método de incorporação de óxido de ferro na superfície nanoporosa da liga experimental Ti10Mo8Nb modificada por oxidação anódica, visando aplicações biomédicas. Os lingotes da liga experimental Ti10Mo8Nb foram obtidos a partir da fusão dos metais puros em forno a arco voltaico. A anodização foi realizada para obtenção das nanoestruturas de TiO₂ (tensão de 20 V por 3 h), resultando em diâmetro interno dos nanoporos igual a aproximadamente 24 nm. A síntese do óxido de ferro foi realizada usando o método dos precursores poliméricos, sendo avaliado o comportamento reológico (viscosidade de 22,65 mPa.s) e a temperatura de cristalização para formação de nanopartículas de óxido de ferro. A partir da difratometria de raios X e da microscopia eletrônica de varredura, a temperatura de calcinação mais adequada para a formação da fase pura de hematita foi 600°C. A incorporação do óxido de ferro na superfície da liga foi realizado por duas técnicas: imersão e *spin coating*, de maneira que o segundo método apresentou deposição uniforme. O *spin coating* foi realizado com 3 e 5 camadas de deposição de óxido de ferro, concluindo-se que 5 camadas é mais adequado por não apresentar delaminações.. As amostras foram funcionalizadas com dois tipos de compostos orgânicos: ácido 3-(4-aminofenil)propiônico (APPA) e ácido 3-mercaptopropiônico (MPA).

PALAVRAS-CHAVE: Biomateriais. Óxido de titânio. Ligas de titânio. Oxidação anódica. Incorporação de óxido de ferro.

ABSTRACT

Titanium and its alloys are used in biomedical applications because of their excellent properties, such as mechanical resistance and biocompatibility. Surface modification techniques are used to alter the surface properties, increase osseointegration and avoid implant failure. Beside these techniques, nanoparticles incorporation on implant surface are great biomaterials allies, specially iron oxides, due to their physicochemical properties, biocompatibility and biodegradability. The objective of this dissertation was to propose a method of iron oxide incorporation on the surface of experimental alloy Ti10Mo8Nb modified by anodization. The ingots of experimental alloy Ti10Mo8Nb were obtained from melting pure metals in an arc furnace. Anodization process was performed to obtain the TiO₂ nanostructures, with internal diameter 24 nm. Iron oxide synthesis was carried out using the method of the polymeric precursors, assessing rheological behavior (22,65 mPa.s viscosity) and crystallization temperature ideal to produce iron oxide nanoparticles. Results from X Ray Diffratogram and Scanning Electron Microscopy presented that the most adequated annealing temperature to pure phase hematite was 600°C. Iron oxide incorporation on alloy surface was performed by immersion and spin coating, and in the second method the deposition was uniform and widespread. Spin coating was performed with 3 and 5 layers of iron oxide deposition, implying that with 5 layers is most appropriate because it does not have delamination. After that, the alloys were annealed and functionalized with 2 types of organic compounds: APPA and MPA.

KEYWORDS: Biomaterials. Titanium oxide. Titanium alloys. Anodic oxidation. Iron oxide deposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos tipos de materiais biomédicos.....	23
Figura 2 - Resposta do corpo humano ao implante em diferentes intervalos de tempo e reações ocorrendo durante a adesão celular.....	25
Figura 3 – a) Esquema de prótese dentária com estrutura porosa do osso; b) Nanoporos obtidos após anodização na superfície da liga Ti10Mo8Nb.....	26
Figura 4 – a) Principais causas de falhas em implantes; b) Efeitos de falhas em implantes a curto e longo prazo.	28
Figura 5 - O titânio é um elemento alotrópico, apresentando estrutura hexagonal compacta (HC) e, acima de 883°C, estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).	29
Figura 6 - Aplicações biomédicas do titânio e suas ligas: a) implante dentário rosqueado, b) ligamento artificial de joelho, c) implante coxo-femoral, d) enxerto ósseo (tela de titânio substituindo região do crânio) e e) exemplos de pinos e parafusos de ligas de titânio utilizados em implantes em geral.	31
Figura 7 - Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb, apresentando fase β	33
Figura 8 - Desenho esquemático da célula de anodização do Ti.	34
Figura 9 – Processo de anodização e possíveis morfologias anódicas: I) Superfície metálica; II) Formação de óxidos anódicos compactos; III) Nanotubos e nanoporos; IV) Formação desorganizada de nanotubos; V) Camadas ordenadas de nanotubos.....	36
Figura 10 – Possível modelo esquemático da ligação de moléculas bifuncionais: a) APPA e b) MPA.	42
Figura 11 – Metais utilizados para preparo da liga: (a) titânio, (b) molibdênio e (c) nióbio. ...	46
Figura 12 – Forno a arco voltaico utilizado para a obtenção da liga Ti10Mo8Nb.	47
Figura 13 – a) Célula empregada na anodização das amostras e b) Esquema da célula com a fonte.	49
Figura 14 – a) Solução no agitador magnético e b) Solução com viscosidade desejada.	50
Figura 15 – Equipamento utilizado para verificar a viscosidade da resina polimérica - viscosímetro Brookfield/ DV-II+Pro.	51
Figura 16 – Fluxograma do procedimento experimental para obtenção do óxido de ferro pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini).	53
Figura 17 – Deposição por imersão: amostras da liga experimental de Ti10Mo8Nb imersas em solução de óxido de ferro.	54
Figura 18 – a) Equipamento do <i>spin coating</i> e b) Compressor.	55

Figura 19 – Funcionalização das amostras da liga Ti10Mo8Nb anodizadas e incorporadas com óxido de ferro por meio do método <i>spin coating</i> (5 camadas).	56
Figura 20 – Fluxograma da metodologia utilizada nesse trabalho.	62
Figura 21 - Difratoograma do <i>bulk</i> da liga Ti10Mo8Nb após oxidação anódica.	63
Figura 22 – Micrografias da superfície da liga TMN após anodização em eletrólito formado por 2,7 g de NH ₄ F a cada litro da solução glicerol/água (1:1, em volume), sob tensão de 20V durante 3h: a) Ampliação 50kx e b) Ampliação 200kx com medições dos nanoporos.	64
Figura 23 – Resultado da análise termogravimétrica (TG) do pó cerâmico processado pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini), com temperatura até 1000°C.	65
Figura 24 - Difratoogramas dos pós cerâmicos obtidos pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini), submetidos a tratamentos térmicos a (a) 500°C, (b) 550°C e (c) 600°C.	66
Figura 25 – Micrografias dos nanopós processados pelo método dos precursores poliméricos, após tratamentos térmicos a: a) 500°C, b) 550°C e c) 600°C, ampliação de 150kx.	67
Figura 26 – Resultados obtidos na análise do ângulo de contato, por meio do método de gota sésil, considerando os meios ar, resina polimérica e superfície da liga Ti10Mo8Nb.	69
Figura 27 - Espectros Raman: a) TMN anodizada, b) TMN + óxido de ferro (5 camadas, <i>spin coating</i>) e c) funcionalizada com APPA em comparação à MPA.	70
Figura 28 – Micrografias para as amostras da liga TMN anodizadas e depositadas com hematita por meio de imersão, com diferentes tratamentos térmicos: a) 500°C e b) 600°C.	72
Figura 29 – Micrografias para as amostras da liga TMN anodizadas e depositadas com óxido de ferro por meio do <i>spin coating</i> , ambos a 5000 rpm, porém com quantidades diferentes de camadas: a) 3 camadas e b) 5 camadas.	72
Figura 30 - Micrografias das amostras riscadas da liga experimental Ti10Mo8Nb anodizadas, com deposição de óxido de ferro pelo método de <i>spin coating</i> , sendo a) 3 camadas e b) 5 camadas. Vista de cima, ambas com magnificação de 80 kx.	73
Figura 31 - Micrografias das amostras riscadas da liga experimental Ti10Mo8Nb anodizadas, com deposição de óxido de ferro pelo método de <i>spin coating</i> , sendo a) 3 camadas e b) 5 camadas. Vista transversal, ambas com magnificação de 100 kx.	74
Figura 32 – Micrografias com exemplos de delaminações ao longo da superfície da amostra da liga Ti10Mo8Nb anodizada, depositada com óxido de ferro (3 camadas), funcionalizadas com a) APPA e b) MPA.	74
Figura 33 – Micrografias da liga TMN anodizada após deposição de óxido de ferro por <i>spin coating</i> , 5 camadas, funcionalizadas com a) APPA e b) MPA, sendo 1) camada de nanoporos de TiO ₂ , 2) camada de óxido de ferro e 3) camada com polímero funcionalizado.	75

Figura 34 – Resultados obtidos na análise do ângulo de contato, por meio do método de gota séssil, considerando os meio ar, água destilada e superfície da liga Ti10Mo8Nb. 1) TMN lixada, 2) TMN + calcinada 3) TMN + óxido de ferro, 4) TMN + APPA e 5) TMN + MPA.	76
Figura 35 - Valores médios de Log ₁₀ (UFC/mL) de <i>Escherichia coli</i> aderida aos espécimes de titânio com tratamento de superfície (TMN + óxido de ferro) e com funcionalização (MPA, APPA). As barras de erro indicam o desvio padrão (n=9).....	78
Figura 36 - Valores absorvância (492nm) do ensaio de XTT das células de <i>E. coli</i> aderidas nas superfícies de titânio. Linha interna: mediana; Limite superior da caixa: 3º quartil; Limite inferior da caixa: 1º quartil; Barras de erro: valores mínimo e máximo (n=6).	78
Figura 37 – Micrografias células <i>E. coli</i> aderidas nas superfícies. Marcação realizada com iodeto de propídio (células em vermelho) e Syto9 (células em verde): a) Liga TMN + óxido de ferro, b) Liga funcionalizada - MPA, c) Liga funcionalizada - APPA. Magnificação 40x.	79
Figura 38 - Micrografias células de <i>E. coli</i> aderidas nas superfícies: a) e b) Liga TMN + óxido de ferro, c) e d) Liga funcionalizada com MPA, e) e f) Liga funcionalizada com APPA. Magnificação 2 kx (a, c e e); 6 kx (b, d e f).	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros empregados na anodização da liga Ti10Mo8Nb.....	48
Tabela 2 - Parâmetros de tratamento térmico dos pós cerâmicos.....	52
Tabela 3 - Parâmetros utilizados na medição do ângulo de contato das amostras, considerando ar-resina polimérica-superfície da amostra. Com os grupos: 1) TMN lixada, 2) TMN anodizada e 3) TMN calcinada.	58
Tabela 4 - Parâmetros do ângulo de contato, considerando ar-água destilada-superfície da amostra. Com os grupos: 1) TMN lixada, 2) TMN calcinada, 3) TMN + óxido de ferro (3 camadas), 4) TMN + óxido de ferro (5 camadas), 5) TMN + APPA e 6) TMN + MPA.	58
Tabela 5 - Massas molares dos reagentes do método dos precursores poliméricos.	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TMN	Liga Ti ₁₀ Mo ₈ Nb
APPA	Ácido 3- 4(aminofenil)propiónico
MPA	Ácido 3-mercaptopropiónico
DRX	Difratometria de raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Análise Termogravimétrica
TT	Tratamento Térmico
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
ATCC	<i>American Type Culture Collection</i>
TSB	<i>Tryptic Soy Broth</i>
PBS	<i>Phosphate Buffered Saline</i>
UFC	Unidade Formadora de Colônia
XTT	Sodium 3'-1-[(phenylamino)-carbonyl]-3-4-bis(4-methoxy-6-nitro)benzene-sulfonic acid hydrate

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	21
2.1.1	Biomateriais	21
2.1.2	Biocompatibilidade	24
2.1.3	Osseointegração	24
2.1.4	Implantes	27
2.2	TITÂNIO E SUAS LIGAS	29
2.3	MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE – OXIDAÇÃO ANÓDICA	33
2.4	ÓXIDO DE FERRO	37
2.4.1	Hematita	37
2.4.2	Método dos precursores poliméricos (método Pechini)	38
2.4.3	Incorporação de óxido de ferro	39
2.5	FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA	40
2.6	ANÁLISE DA ADESÃO DE BACTÉRIA	43
3	OBJETIVOS	45
3.1	OBJETIVO GERAL	45
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	LIGA Ti10Mo8Nb	46
4.1.1	Processamento da liga e obtenção das amostras	46
4.1.2	Preparação do substrato e oxidação anódica	48
4.2	ÓXIDO DE FERRO	49
4.2.1	Síntese do óxido de ferro	49
4.2.2	Análise do comportamento reológico da resina polimérica	50
4.2.3	Obtenção do pó cerâmico (óxido de ferro)	51
4.3	INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO NA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti10Mo8Nb	53
4.3.1	Incorporação do óxido de ferro por imersão	53
4.3.2	Deposição do óxido de ferro por <i>spin coating</i>	55
4.4	DEPOSIÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS NA SUPERFÍCIE DA LIGA	56
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	57

4.5.1	Caracterização da superfície da liga TMN	57
4.5.2	Caracterização do pó cerâmico	59
4.6	ANÁLISE DA ADESÃO DE BACTÉRIA GRAM-NEGATIVA	59
4.6.1	Microorganismo e condições de cultivo	59
4.6.2	Ensaio de adesão	60
4.6.3	Microscopia de fluorescência confocal a laser	60
4.6.4	Microscopia eletrônica de varredura	61
4.6.5	Análise estatística	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti ₁₀ Mo ₈ Nb ANODIZADA	63
5.1.1	Difratometria de raios X (DRX)	63
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ CERÂMICO	64
5.2.1	Análise termogravimétrica (TG)	64
5.2.2	Difratometria de raios X (DRX)	66
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA POLIMÉRICA	68
5.3.1	Análise do comportamento reológico (viscosidade)	68
5.3.2	Análise do ângulo de contato (molhabilidade)	68
5.4	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA	69
5.4.1	Espectroscopia Raman	69
5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	72
5.4.3	Análise do ângulo de contato (molhabilidade)	76
5.5	ANÁLISE DA ADESÃO DE BACTÉRIA GRAM-NEGATIVA	77
5.5.1	Ensaio de adesão	77
5.5.2	Microscopia de fluorescência confocal a laser	79
5.5.3	Microscopia eletrônica de varredura	79
6	CONCLUSÃO	81
7	TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE A - Cálculos utilizados para pesagem dos reagentes utilizados no método dos precursores poliméricos (método Pechini)	92

1 INTRODUÇÃO

Biomaterial é toda substância ou combinação de substâncias, exceto fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como parte ou como sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo (CHEN; THOUAS, 2015). Os biomateriais possuem como característica essencial a biocompatibilidade, que é uma gama de processos envolvendo diferentes interações entre o material e o tecido. Um material biocompatível possui habilidade em desempenhar uma função específica no organismo sem provocar inflamações indesejadas ou efeitos tóxicos aos sistemas biológicos (KIRMANIDOU et al., 2016).

Biomateriais metálicos, tais como aço inoxidável, cobalto-cromo e ligas de titânio, têm sido estudados com o intuito de substituir tecidos duros devido às excelentes propriedades. Em particular, a superfície das ligas de titânio tem apresentado excelente biocompatibilidade e osseointegração, resultando na ligação celular e fixação do implante (HATAMLEH et al., 2018). O sucesso de um implante de titânio depende da interação entre o biomaterial e o tecido vivo. Após a implantação, a superfície é condicionada a fluidos corpóreos que modulam a atividade celular no tecido ao redor do implante (HATAMLEH et al., 2018; MARINUCCI et al., 2006).

Embora as propriedades acima citadas sejam necessárias para um material visando aplicação biomédica, os implantes metálicos ao serem inseridos no corpo humano também dependem de outras propriedades específicas de superfície para obterem êxito, tais como energia de superfície, composição química, hidrofiliabilidade, morfologia e rugosidade (ALVES CLARO et al., 2018; MARINUCCI et al., 2006). Com isso, estudos de modificação de superfície das ligas de titânio visam melhorar essas propriedades.

Segundo Hatamleh e autores (2018), os tratamentos de superfície envolvem diversas metodologias que possuem três efeitos principais: proteção (por exemplo a resistência à corrosão e ao desgaste), decorativo (por exemplo coloração) e funcional (por exemplo biocompatibilidade). Ao modificar a superfície da liga, podem ser obtidas as propriedades desejadas para aplicação biomédica. A anodização é uma técnica de modificação de superfície que acelera o processo de formação da camada de TiO_2 , esta que é característica do titânio e suas ligas por ser formada espontaneamente, chamada de camada passiva (KHUDHAIR et al., 2016; KIRMANIDOU et al., 2016; REGONINI et al., 2013). A formação dessa camada ocorre quando o titânio está em contato com o oxigênio e esta camada retarda a dissolução de íons e outras relações com os tecidos ao redor do material (JIN et al., 2016).

O desenvolvimento de novas superfícies pode melhorar a performance dos implantes de Ti de maneira geral, principalmente no que diz respeito à aceitação do material pelo corpo humano, ao tempo de cicatrização após a implantação, à integridade do implante a longo prazo e à estabilidade da interface entre o biomaterial e o tecido vivo (BRUNETTE et al., 2002). O TiO_2 e seus polimorfos exibem atividade antimicrobiana e também são utilizados em várias aplicações biológicas devido à sua estabilidade química, sensibilidade, seletividade, biocompatibilidade e natureza não tóxica aos seres vivos (TRINO et al., 2018).

Dentre as diversas composições possíveis das ligas de titânio, estudos com ligas Ti-Mo-Nb com a composição próxima à liga Ti10Mo8Nb exibiram baixo módulo de elasticidade (menor que 30 GPa) e alta dureza (entre 394 e 444 GPa), quando comparadas ao titânio comercialmente puro (Ti cp), conforme Xu et al. (2008). Ainda, segundo Chelariu e autores (2014), relatando a boa resistência à corrosão devido à adição do elemento Nb à liga Ti-Mo. Esta liga não exibiu efeitos citotóxicos em células osteoblásticas e não apresentou inflamações indesejadas (NEACSU et al., 2015).

As nanoestruturas de TiO_2 (1 – 100 nm) geram crescimento de célula devido à sua molhabilidade e rugosidade para ancoragem de células e diminuição de adesão de bactérias devido à grande área de superfície (CAROBOLANTE et al., 2018). Recentemente, a modificação da liga Ti10Mo8Nb por oxidação anódica foi realizada pelo Carobolante (2017) obtendo fase β após seu processamento. Após diversos estudos, os parâmetros de anodização mais adequados para aplicação biomédica foram: eletrólito composto por glicerol e água (1:1) com adição de 0,27% m/v de NH_4F , tensão de 20 V e tempo de 3 horas, com a formação de uma camada nanoporosa de TiO_2 . A fase anatase foi encontrada nas amostras calcinadas a 450°C por 3 horas. Essa camada nanoestruturada apresentou comportamento hidrofílico, o que viabilizou o crescimento de células adiposas sob a superfície. Análises *in vitro* resultaram em viabilidade de crescimento de célula e diminuição na proliferação de bactérias devido à grande área específica de superfície (CAROBOLANTE et al., 2018). As propriedades da camada nanoestruturada de dióxido de titânio estão diretamente relacionadas às características de superfície do material, no qual pode ser ajustada pelos métodos de síntese.

A técnica empregada para modificar a superfície pode influenciar a morfologia, fase cristalina, espessura, rugosidade, molhabilidade, química da superfície e, conseqüentemente, sua aplicação. Essas características podem também ser modificadas por grupos funcionais. Grupos bifuncionais reativos podem ligar-se aos grupos hidroxila do TiO_2 , formando filmes monocamadas ou multicamadas (TRINO et al., 2018).

Ainda, visando modificar a superfície das ligas de maneira a melhorar suas propriedades em relação às ligas já existentes, diversos estudos sobre deposição e incorporação de nanopartículas na superfície do material são encontrados na literatura (LI et al., 2018) encontrando na ciência e engenharia em nanoescala um aliado, já que permite o conhecimento e controle do material em seu estado mais fundamental: nível atômico e escala molecular (MAHMOUDI et al., 2011). Nanopartículas individuais possuem alta área de superfície para ataque microbiano e são um fator importante que determina as propriedades toxicológicas da nanopartícula (RAJENDRAN et al., 2017). Geralmente, nanopartículas de óxido de ferro não liberam substâncias tóxicas ao organismo e são biodegradáveis, tornando-as candidatas atrativas para estudos de nanoagentes com aplicação biomédica (LUNIN et al., 2019).

Nos anos recentes muita pesquisa tem sido dedicada à fabricação de materiais nanoestruturados de Fe_2O_3 de maneira a melhorar sua performance nas mais diversas aplicações (MOHAPATRA; BANERJEE; MISRA, 2008). Em particular, o TiO_2 e o Fe_2O_3 são dois importantes semicondutores e seus estudos têm aumentado na última década (ZHU et al., 2012).

Estes materiais têm sido estudados visando aplicação biomédica, pois cientistas, cirurgiões ortopédicos e bioengenheiros têm investigado maneiras de eliminar ou ao menos reduzir a incidência de falhas de implantes ósseos em humanos. Especialistas afirmam que a causa para as falhas seja o baixo desempenho dos implantes em osseointegração incompleta entre o osso e a prótese (WEBSTER; EJIORFOR, 2004).

Os resultados obtidos mostrando a viabilidade do emprego da liga $\text{Ti}_{10}\text{Mo}_8\text{Nb}$ em aplicações biomédicas levou à continuidade desse estudo com a deposição de óxido de ferro na superfície da liga visando o aumento da osseointegração desse material. Os óxidos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 são os principais alvos de estudo nas áreas médicas e farmacêuticas devido às suas propriedades físico-químicas, sua biocompatibilidade e biodegradabilidade (ABDOLLAH; FERESHTEH; NAZANIN, 2017; LEWIS et al., 2016; RAJENDRAN et al., 2017).

As propriedades funcionais dos filmes finos podem ser melhoradas por meio de modificações de superfície, como a oxidação anódica, para se adequar a diversas aplicações. A superfície com o óxido facilita a forte adesão dos grupos funcionais reativos, produzindo superfícies com grande estabilidade e funcionalidade. Ainda, moléculas que terminam em amino ou ácido carboxílico por exemplo são relevantes na interação com proteínas do meio biológico, que ocorre imediatamente após a inserção do implante. As proteínas adsorvidas conduzem a subsequente interação do material com as células. Porém, não existem estudos sobre funcionalização em superfície de liga de titânio com incorporação de óxido de ferro (STOIMENOV et al., 2002).

Com isso, o objetivo deste estudo é incorporar óxido de ferro na superfície da liga Ti10Mo8Nb anodizada nos parâmetros encontrados por Carobolante (2017) para crescimento de célula sob a superfície, visando o aumento da osseointegração. Não há estudos prévios sobre incorporação de óxido de ferro visando aplicações biomédicas na literatura. Ainda, a superfície foi funcionalizada para aumentar a resistência à corrosão e melhorar bioatividade. Assim, as técnicas existentes na literatura (oxidação anódica, método dos precursores poliméricos e funcionalização da superfície) foram combinadas de maneira a obter melhores propriedades para aplicações biomédicas.

6 CONCLUSÃO

A partir dos objetivos propostos neste trabalho, pode-se afirmar que houve reprodutibilidade no processamento e obtenção da liga experimental Ti10Mo8Nb, assim como na formação de estrutura nanoporosa após a anodização da superfície da liga, com diâmetro interno dos nanoporos a aproximadamente 24 nm. Este resultado é adequado porque superfícies porosas induzem a osseointegração e a melhoram a bioatividade do implante.

A superfície anodizada da liga é muito mais hidrofílica do que a superfície não anodizada, sendo melhor para a incorporação de hematita. Após os tratamentos de modificação da superfície, pode-se concluir que em todas as condições os ângulos de contato apresentam caráter hidrofílico ($<90^\circ$), característica favorável à bioatividade do material e para a adesão celular.

Ao analisar as condições do pó cerâmico, a temperatura de cristalização das nanopartículas de óxido de ferro no qual se gera a fase pura de hematita foi 600°C . Nesta temperatura, se formaram nanopartículas homogêneas sendo a condição mais adequada para a deposição na superfície das amostras, em relação aos tratamentos térmico a 500° e a 550°C .

A partir dos resultados obtidos na espectroscopia Raman, existem bandas características das ligações Fe-O e O-Ti-O, indicando a possibilidade de deposição de Fe_2O_3 na superfície da liga TMN e a formação da camada de TiO_2 na superfície da liga Ti10Mo8Nb.

A técnica de incorporação por *spin coating* foi mais adequada quando comparada à técnica de imersão, devido à homogeneidade na superfície das amostras. Ao comparar-se incorporação de óxido de ferro por *spin coating* com 3 e 5 camadas, pode-se concluir que a segunda condição é mais adequada pois na primeira ocorreu delaminação em toda a superfície da amostra.

A análise de adesão bacteriana não apresentou diferença significativa entre os grupos no que diz respeito ao número de colônias viáveis, metabolismo e espessura da adesão, embora nota-se menor número de micro colônias e menor aglomeração de células na superfície funcionalizada com APPA, em relação aos demais grupos.

De maneira geral, pode-se concluir que houve deposição de óxido de ferro na superfície da liga Ti10Mo8Nb, porém, nas condições estudadas, a deposição não melhorou significativamente quanto à adesão de bactéria em relação à superfície da liga anodizada.

7 TRABALHOS FUTUROS

Diminuição do tamanho das nanopartículas de óxido de ferro em aproximadamente 10 nm, com o intuito de penetrar na parede da bactéria e destruí-la;

Incorporação de camadas de óxido de ferro na superfície anodizada, controlando as condições de processamento para que o filme formado seja poroso;

Caracterização completa das diferentes camadas usando as técnicas de difratometria de raios X com ângulo rasante e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);

Análise de bactérias com maior tempo de cultura das células, verificando se o tempo de adesão é um fator relevante para a melhora da atividade bactericida.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAH, S. M.; FERESHTEH, F.; NAZANIN, F. Synthesis and modification of iron oxide nanoparticles (magnetite) for biomedical applications. **Research Journal of Biotechnology**, India, v. 12, n. 9, p. 87–95, 2017.
- ADAMCZYK, Z. *et al.* Mechanisms of nanoparticle and bioparticle deposition - kinetic aspects. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 439, p. 3–22, 2013.
- AGILAN, P.; RAJENDRAN, N. In-vitro bioactivity and electrochemical behavior of polyaniline encapsulated titania nanotube arrays for biomedical applications. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 439, p. 66–74, 2018.
- ALI, S. H. R.; ALMAATOQ, M. M. A.; MOHAMED, A. S. A. Recent progress in nanometrology techniques for object characterization. **International Journal of Engineering Research and Applications**, India, v. 3, n. 4, p. 1343–1366, 2013.
- ASSEFPOUR-DEZFULY, M.; VLACHOS, C.; ANDREWS, E. H. Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 19, n. 11, p. 3626–3639, 1984.
- BATH, S. V. **Biomaterials**. India : Narosa Publishing House, 2002.
- BELL, A. The impact of nanoscience on heterogeneous. **Science**, Washington, v. 299, n. 5613, p. 1688–1691, 2003.
- BJURSTEN, L. M. *et al.* Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo. **Journal of Biomedical Materials Research - part A**, Hoboken, v. 92, n. 3, p. 1218–1224, 2010.
- BORA, M.; A. *et al.* Room temperature operating sensitive and reproducible ammonia sensor based on PANI/hematite nanocomposite. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, New York, v. 58, n. 14, p. 1545–1555, 2019.
- BRUNETTE, D. M. *et al.* **Titanium in medicine**. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine, London, v. 216, n. 3, p. 215–215, 2002.
- CAROBOLANTE, J. P. A. **Modificação da superfície da liga experimental Ti10Mo8Nb empregando oxidação anódica - estudos *in vitro***. 2017. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.
- CAROBOLANTE, J. P. A. *et al.* Cell and bacteria-bacterial interactions on the Ti10Mo8Nb alloy after surface modification. **Materials Research**, São Carlos, v. 21, n. 4, p. 3–7, 2018.

CESAR, I.; KAY, A.; MARTINEZ, J. A. G.; GRÄTZEL, M. Translucent thin film Fe₂O₃ photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 128, n. 14, p. 4582–4583, 2006.

CHELARIU, R. *et al.* Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution. **Electrochimica Acta**, New York, v. 137, p. 280–289, 2014.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R: reports**, Lausanne, v. 87, p. 1–57, 2015.

CHIRITA, M.; GROZESCU, I. Iron oxide nanoparticles and their photoelectrochemical and medical applications a short overview. **Analele Universității de Vest, seria Fizica**, București, v. 52, n. jan. 2008, p. 121-135, 2008.

CLARO, A. P. R. A. *et al.* Incorporation of silver nanoparticles on Ti7.5Mo alloy surface containing TiO₂ nanotubes arrays for promoting antibacterial coating – in vitro and in vivo study. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 455, n. dez. 2017, p. 780–788, 2018.

CRISTINA, L.; NARDELLO, L. **Análise da atividade metabólica de bactérias persistentes após os procedimentos endodônticos de desinfecção: estudo molecular baseado em RNA e DNA**. 2018. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Odontológicas) - Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

DAVAR, F.; HADADZADEH, H.; ALAEDINI, T. S. Single-phase hematite nanoparticles: non-alkoxide sol-gel based preparation, modification and characterization. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 16, p. 19336–19342, 2016.

EDMISTON JÚNIOR, C. E. *et al.* Impact of selective antimicrobial agents on *Staphylococcal* adherence to biomedical devices. **American Journal of Surgery**, New York, v. 192, n. 3, p. 344–354, 2006.

ELSAKA, S. E. *et al.* Effect of chromium interlayer on the shear bond strength between porcelain and pure titanium. **Dental Materials**, Kidlington, v. 26, n. 8, p. 793–798, 2010.

ELSANOUSI, A. *et al.* Self-organized TiO₂ nanotubes with controlled dimensions by anodic oxidation. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 43, n. 22, p. 7219–7224, 2008.

ESCADA, A. L.; NAKAZATO, R. Z.; CLARO, A. P. R. A. Influence of anodization parameters in the TiO₂ nanotubes formation on Ti-7.5Mo alloy surface for biomedical application. **Materials Research**, São Carlos, v. 20, n. 5, p. 1282–1290, 2017.

FADL-ALLAH, S. A.; QUAHTANY, M.; EL-SHENAWY, N. S. Surface modification of titanium plate with anodic oxidation and its application in bone growth. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, United States, v. 04, n. 01, p. 74–83, 2013.

FADLALLA, H. M. H. *et al.* Synthesis and characterization of single crystalline YAG:Eu nano-sized powder by sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 109, n. 2–3, p. 436–439, 2008.

FEARS, T. R.; TARONE, R. E. False-positive and false-negative rates for carcinogenicity screens. **Cancer Research**, Baltimore, v. 37, p. 1941–1945, 1977.

FELDMANN, C. Preparation of nanoscale pigment particles. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 13, n. 17, p. 1301–1303, 2001.

GAO, F.; TEPLYAKOV, A. V. Challenges and opportunities in chemical functionalization of semiconductor surfaces. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 399, p. 375–386, 2017.

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - a review. **Progress in Materials Science**, London, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.

GHAVAMINEJAD, A. *et al.* Immobilization of silver nanoparticles on electropolymerized polydopamine films for metal implant applications. **Colloids and Interface Science Communications**, Amsterdam, p. 5–8, 2015.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, Surrey, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005.

HARING, A.; MORRIS, A.; HU, M.. Controlling morphological parameters of anodized titania nanotubes for optimized solar energy applications. **Materials**, Switzerland, v. 5, n. 10, p. 1890–1909, 2012.

HASAN, J.; CRAWFORD, R. J.; IVANOVA, E. P. Antibacterial surfaces: the quest for a new generation of biomaterials. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v. 31, n. 5, p. 295–304, 2013.

HATAMLEH, M. M. *et al.* Surface characteristics and biocompatibility of cranioplasty titanium implants following different surface treatments. **Dental Materials**, Kidlington, v. 34, n. 4, p. 676–683, 2018.

HUYNH, E.; ZHENG, G.. Engineering multifunctional nanoparticles: All-in-one versus one-for-all. **Wiley Interdisciplinary Reviews: nanomedicine and nanobiotechnology**, United States, v. 5, n. 3, p. 250–265, 2013.

INDIRA, K. *et al.* Effect of anodization parameters on the structural morphology of titanium in fluoride containing electrolytes. **Materials Characterization**, New York, v. 71, n. fev. 2018, p. 58–65, 2012.

INDIRA, K. *et al.* A review on TiO₂ nanotubes: influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, Switzerland, v. 1, n. 4, p. 1–22, 2015.

INDIRA, K.; KAMACHI MUDALI, U.; RAJENDRAN, N. Development of self-assembled titania nanopore arrays for orthopedic applications. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, Switzerland, v. 3, n. 1, p. 1–15, 2017.

FOJT, J.; FILIP, V.; JOSKA, L. On the increasing of adhesive strength of nanotube layers on beta titanium alloys for medical applications. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 355, p. 52–58, 2015.

JIANG, P.; MCFARLAND, M. J. Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 126, n. 42, p. 13778–13786, 2004.

JIN, M.; LU, X.; QIAO, Y.; WANG, L. N.; VOLINSKY, A. A. Fabrication and characterization of anodic oxide nanotubes on TiNb alloys. **Rare Metals**, China, v. 35, n. 2, p. 140–148, 2016.

JIRKA, I. *et al.* On the role of Nb-related sites of an oxidized β -TiNb alloy surface in its interaction with osteoblast-like MG-63 cells. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 33, n. 3, p. 1636–1645, 2013.

JOYA, M. R.; BARÓN-JAIMEZ, J.; BARBA-ORTEGA, J. Preparation and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles. **Journal of Physics: conference series**, Bristol, v. 466, n. 1, p. 2004–2009, 2013.

KHALIL, H. *et al.* Invasion of bone cells by *Staphylococcus epidermidis*. **Microbes and Infection**, Paris, v. 9, n. 4, p. 460–465, 2007.

KHUDHAIR, D. *et al.* Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO₂ nanotubes for living cell interfacing and investigations. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 59, p. 1125–1142, 2016.

KIRMANIDOU, Y. *et al.* New Ti-alloys and surface modifications to improve the mechanical properties and the biological response to orthopedic and dental implants: a review. **BioMed Research International**, London, v. 2016, n. 2, p. 1–21, 2016.

KO, Y. G. *et al.* Fabrication of colloidal crystals on hydrophilic/hydrophobic surface by spin-coating. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 385, n. 1–3, p. 188–194, 2011.

KRAMER, E. R. *et al.* Synthesis and characterization of iron-substituted hydroxyapatite via a simple ion-exchange procedure. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 48, n. 2, p. 665–673, 2013.

KULKARNI, M. *et al.* Influence of anodization parameters on morphology of TiO₂ nanostructured surfaces. **Advanced Materials Letters**, India, v. 7, n. 1, p. 23–28, 2016.

KUMAR, N. *et al.* TiO₂ and its composites as promising biomaterials: a review. **BioMetals**, London, v. 31, n. 2, p. 147–159, 2018.

GUO, L. *et al.* Sol-gel synthesis of antibacterial hybrid coatings on titanium. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 160, p. 448–451, 2015.

LEWIS, C. S. *et al.* Absence of cytotoxicity towards microglia of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanorhombhedra. **Toxicology Research**, United Kingdom, v. 5, n. 3, p. 836–847, 2016.

LI, H. *et al.* Antibacterial activity of TiO₂ nanotubes: influence of crystal phase, morphology and Ag deposition. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 284, p. 179–183, 2013.

- LI, T. *et al.* Understanding and augmenting the stability of therapeutic nanotubes on anodized titanium implants. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 88, n. out. 2017, p. 182–195, 2018.
- LIU, X. Q.; TAO, S. W.; SHEN, Y. S. Preparation and characterization of nanocrystalline α -Fe₂O₃ by a sol-gel process. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 40, n. 2–3, p. 161–165, 1997.
- LU, J. F.; TSAI, C. J. Hydrothermal phase transformation of hematite to magnetite. **Nanoscale Research Letters**, Berlin, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2014.
- LUNIN, A. V. *et al.* Synthesis of highly-specific stable nanocrystalline goethite-like hydrous ferric oxide nanoparticles for biomedical applications by simple precipitation method. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 541, p. 143–149, 2019.
- MAHMOUDI, M. *et al.* Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Amsterdam, v. 63, n. 1–2, p. 24–46, 2011.
- MARINUCCI, L. *et al.* Effect of titanium surface roughness on human osteoblast proliferation and gene expression in vitro. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, Illinois, v. 21, n. 5, p. 719–725, 2006.
- MARTINS JÚNIOR, J. R. S. *et al.* Preparation and characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial. **Materials Research**, São Carlos, v. 14, n. 1, p. 107–112, 2011.
- MÉNDEZ, M. *et al.* Sol-gel Pechini synthesis and optical spectroscopy of nanocrystalline La₂O₃ doped with Eu³⁺. **Optical Materials**, Poland, v. 32, n. 12, p. 1686–1692, 2010.
- MINAGAR, S. *et al.* A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta Biomaterialia**, France, v. 8, n. 8, p. 2875–2888, 2012.
- MINAGAR, S. *et al.* Cell response of anodized nanotubes on titanium and titanium alloys. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, Hoboken, v. 101 A, n. 9, p. 2726–2739, 2013.
- MIRZAEI, A. *et al.* Highly stable and selective ethanol sensor based on α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 5, p. 6136–6144, 2016.
- MOHAN, L. *et al.* Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAp + TiO₂) on titanium alloy for biomedical applications. **Ceramics International**, Oxford, v. 38, n. 4, p. 3435–3443, 2012.
- MOHAPATRA, S. K.; BANERJEE, S.; MISRA, M. Synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ nanorod-nanotube arrays by filling TiO₂ nanotubes with Fe. **Nanotechnology**, Bristol, v. 19, n. 31, p. 1–8, 2008.

MORONES, J. R. *et al.* The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, Bristol, v. 16, n. 10, p. 2346–2353, 2005.

NEACSU, P. *et al.* *In vitro* performance assessment of new beta Ti-Mo-Nb alloy compositions. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 47, p. 105–113, 2015.

OLIVEIRA, J. A. G. *et al.* Analysis of the effects of irradiation in osseointegrated dental implants. **Clinical Oral Implants Research**, Copenhagen, v. 23, n. 4, p. 511–514, 2012.

OLIVEIRA, R. C. *et al.* Mechanism of antibacterial activity via morphology change of α -AgVO₃: theoretical and experimental insights. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 9, n. 13, p. 11472–11481, 2017.

OLMEDO, D. G. *et al.* Local effect of titanium implant corrosion: an experimental study in rats. **International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, Copenhagen, v. 37, n. 11, p. 1032–1038, 2008.

ORTEGA, P. *et al.* Synthesis, structure and magnetic properties of Y₃Fe_{5-x}Al_xO₁₂ garnets prepared by the soft chemical method. **Processing and Application of Ceramics**, Serbia, v. 8, n. 4, p. 211–218, 2014.

PAILHÉ, N. *et al.* Correlation between structural features and vis-NIR spectra of α -Fe₂O₃ hematite and AFe₂O₄ spinel oxides (A=Mg, Zn). **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 181, n. 5, p. 1040–1047, 2008.

PECHINI, M. P.; ADAMS, N. **Method of preparing lead and alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. Depositante: Maggio P. Pechini. Procurador: Connolly and Hutz. 3,330,697. Depósito: 26 ago. 1963. Concessão: 11 jul. 1967.

PEIGHAMBARDOUST, N. S.; NASIRPOURI, F. Manipulating morphology, pore geometry and ordering degree of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 235, n. set., p. 727–734, 2013.

PUJARI, S. P. *et al.*; Covalent surface modification of oxide surfaces. **Angewandte Chemie - international edition**, Weinheim, v. 53, n. 25, p. 6322–6356, 2014.

RAJENDRAN, K. *et al.* Evaluation of cytotoxicity of hematite nanoparticles in bacteria and human cell lines. **Colloids and Surfaces B: biointerfaces**, Amsterdam, v. 157, p. 101–109, 2017.

RAMESH, R. *et al.* Synthesis and vibrational properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, London, v. 22, n. 9, p. 1357–1360, 2011.

RAO, X.; CHU, C. L.; ZHENG, Y. Y. Phase composition, microstructure, and mechanical properties of porous Ti-Nb-Zr alloys prepared by a two-step foaming powder metallurgy method. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdam, v. 34, p. 27–36, 2014.

REGONINI, D. *et al.* A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering: R: reports**, Lausanne, v. 74, n. 12, p. 377–406, 2013.

REHMAN, S. *et al.* Facile synthesis of anisotropic single crystalline alpha-Fe₂O₃ nanoplates and their facet-dependent catalytic performance. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, Pakistan, v. 12, n. 22, p. 6397–6406, 2017.

RIBEIRO, P. C. *et al.* TiO₂ sintetizado pelo método Pechini: caracterização estrutural e morfológica. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA (CONEM), 6., 2010, Campina Grande. **Anais [...]**. Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2010.

RIES, A. *et al.* Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. **Materials Characterization**, New York, v. 50, p. 217–221, 2003.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. **Angewandte Chemie - international edition**, Weinheim, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 2011.

RUFUS, A.; SREEJU, N.; PHILIP, D. Size tunable biosynthesis and luminescence quenching of nanostructured hematite (α -Fe₂O₃) for catalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 124, n. jul. 2018, p. 221–234, 2019.

RUPP, F. *et al.* Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research - part A**, Hoboken, v. 76, n. 2, p. 323–334, 2006.

SADOWSKA, M.; ADAMCZYK, Z.; NATTICH-RAK, M. Formation of hematite nanoparticle monolayers of controlled coverage and structure at polymeric microparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 505, p. 509–518, 2017.

SIMÕES, A. Z. *et al.* Retention characteristics in Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ thin films prepared by the polymeric precursor method. **Applied Physics Letters**, New York, v. 86, n. 11, p. 1–3, 2005.

SPRIANO, S. *et al.* A critical review of multifunctional titanium surfaces: new frontiers for improving osseointegration and host response, avoiding bacteria contamination. **Acta Biomaterialia**, France, v. 79, p. 1–22, 2018.

STOIMENOV, P. K. *et al.* Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. **Langmuir**, Washington, v. 18, n. 17, p. 6679–6686, 2002.

SUBBIAHDOSS, G. *et al.* Magnetic targeting of surface-modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles yields antibacterial efficacy against biofilms of gentamicin-resistant *Staphylococci*. **Acta Biomaterialia**, France, v. 8, n. 6, p. 2047–2055, 2012.

TAN, A. W. *et al.* Review of titania nanotubes: fabrication and cellular response. **Ceramics International**, Oxford, v. 38, n. 6, p. 4421–4435, 2012.

TRINO, L. D. *et al.* Surface physicochemical and structural analysis of functionalized titanium dioxide films. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 546, n. mar., p. 168–178, 2018.

- VERISSIMO, N. C. *et al.* *In situ* characterization of the effects of Nb and Sn on the anatase-rutile transition in TiO₂ nanotubes using high-temperature X-ray diffraction. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 307, p. 372–381, 2014.
- WANG, Q.; XU, S.; SHEN, F. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts co-doped with iron (III) and lanthanum for the degradation of organic pollutants. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, n. 17, p. 7671–7677, 2011.
- WANG, T. *et al.* Controlled release and biocompatibility of polymer/titania nanotube array system on titanium implants. **Bioactive Materials**, Amsterdam, v. 2, n. 1, p. 44–50, 2017.
- WANG, Y. B.; ZHENG, Y. F. Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti-16Nb shape memory alloy as potential biomaterial. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 63, n. 15, p. 1293–1295, 2009.
- WEBER, J. N.; WHITE, E. W. Carbon-metal graded composites for permanent osseous attachment of non-porous metals. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 7, n. 9, p. 1005–1016, 1972.
- WEBSTER, T. J.; EJIOFOR, J. U. Increased osteoblast adhesion on nanophase metals: Ti, Ti6Al4V, and CoCrMo. **Biomaterials**, Surrey, v. 25, n. 19, p. 4731–4739, 2004.
- WHEELER, D. A. *et al.* Nanostructured hematite: synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties. **Energy and Environmental Science**, London, v. 5, n. 5, p. 6682–6702, 2012.
- WU, Y.; WANG, X. Preparation and characterization of single-phase α -Fe₂O₃ nano-powders by Pechini sol-gel method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 65, n. 13, p. 2062–2065, 2011.
- XU, J. *et al.* Potential use of porous titanium-niobium alloy in orthopedic implants: preparation and experimental study of its biocompatibility in vitro. **PLoS ONE**, San Francisco, v. 8, n. 11, p. 1–13, 2013.
- YANG, Z. *et al.* Mechanism and kinetics of apatite formation on nanocrystalline TiO₂ coatings: a quartz crystal microbalance study. **Acta Biomaterialia**, France, v. 4, n. 3, p. 560–568, 2008.
- YILMAZ, E. *et al.* Mechanical properties and electrochemical behavior of porous Ti-Nb biomaterials. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdam, v. 87, n. jul., p. 59–67, 2018.
- ZHONG, S. *et al.* Effects of polydopamine functionalized titanium dioxide nanotubes on endothelial cell and smooth muscle cell. **Colloids and Surfaces B: biointerfaces**, Amsterdam, v. 116, p. 553–560, 2014.
- ZHU, C. L. *et al.* Fe₂O₃/TiO₂ tube-like nanostructures: synthesis, structural transformation and the enhanced sensing properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 4, n. 2, p. 665–671, 2012.

ZWILLING, V. *et al.* Structure and physicochemistry of anodic oxide\films on titanium and Ta6V alloy. **Surface Interface Analysis**, London, v. 27, n. jan., p. 629–637, 1999.