

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

NATÁLIA DE ARAÚJO DA COSTA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO
BIOFUNCIONALIZADOS COM GRADIENTE ESTRUTURAL E QUÍMICO SOBRE
A LIGA Ti-40Nb PARA APLICAÇÃO EM IMPLANTES OSSEOINTEGRADOS**

BAURU (SP)

2020

NATÁLIA DE ARAÚJO DA COSTA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO
BIOFUNCIONALIZADOS COM GRADIENTE ESTRUTURAL E QUÍMICO SOBRE
A LIGA Ti-40Nb PARA APLICAÇÃO EM IMPLANTES OSSEOINTEGRADOS**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de Biomateriais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob a orientação do Prof. Dr. Luís Augusto Sousa Marques da Rocha e a coorientação do Prof. Dr. André Linhares Rossi.

BAURU (SP)

2020

Costa, Natália de Araújo da.

Desenvolvimento de filmes de óxido de titânio biofuncionalizados com gradiente estrutural e químico sobre a liga Ti-40Nb para aplicação em implantes osseointegrados / Natália de Araújo da Costa, 2020
102 f. : il.

Orientador: Luís Augusto Sousa Marques da Rocha
Coorientador: André Linhares Rossi

Dissertação (Mestrado)– Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2020

1. Superfícies biofuncionalizadas. 2. Incorporação de partículas cerâmicas. 3. Tribocorrosão. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE NATÁLIA DE ARAÚJO DA COSTA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de julho do ano de 2020, às 10:00 horas, no(a) por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANDRE LINHARES ROSSI do(a) Laboratório Multiusuário de Nanociências e Nanotecnologia / Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, Prof. Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / UFSCar, Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de NATÁLIA DE ARAÚJO DA COSTA, intitulada **Desenvolvimento de filmes de óxido de titânio biofuncionalizados com gradiente estrutural e químico sobre a liga Ti-40Nb para aplicação em implantes osseointegrados**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ANDRE LINHARES ROSSI

Prof. Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO

Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI

participação por videoconferência

participação por videoconferência

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são direcionados primeiro a Deus por ter me oferecido saúde e apoio através de pessoas maravilhosas.

À minha família, minha mãe Fátima e minha avó Eliza, por sempre estarem presentes comigo. Devo muito a vocês duas pelo sucesso nos meus estudos. À minha outra família, Rose, Márcio e Marcelo, que me acolheram muito bem em sua casa.

Devo agradecimentos muito carinhosos a pessoas de regiões muito distintas. Primeiro ao meu orientador português Prof. Dr. Luís Rocha. O meu “obrigada” é pouco pelo que você me proporcionou durante este trabalho de mestrado, o qual foi muito enriquecedor no sentido acadêmico, cultural e pessoal. Obrigada ao meu coorientador Prof. Dr. André Rossi, por ter me recebido muito bem no CBPF e oferecido parte de seu enriquecido conhecimento em microscópios. Obrigada pela paciência, confiança e amizade de vocês dois.

Às minhas amigas maravilhosas que conheci no CBPF: Mari, Gi e Lia, muito obrigada pela troca de conhecimentos, incentivo e companheirismo. Ao meu amigo Eduardo pelo grande auxílio no fornecimento da zircônia. Agradecimentos especiais à alegre peruana Raquel, que me ajudou em tantas ocasiões diferentes; muito obrigada pelas risadas sempre fazerem parte de nossas conversas.

À Ana Ribeiro pela grande ajuda e companhia durante minha chegada ao RJ. Aos outros pesquisadores e estudantes do CBPF, pelos conhecimentos específicos que foram atribuídos à minha pesquisa. Ao CBPF, pela infraestrutura fornecida. A todos os colegas de laboratório da UNESP pelos subsídios científicos. Ao Prof. Dr. Carlos Grandini por ter me oferecido a infraestrutura do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais.

Aos colaboradores e amigos do Laboratório de Superfícies Funcionais da Universidade do Minho: Profa. Ana Maria Pinto, Dr. Fatih Toptan e Dra. Alexandra Alves, obrigada pelo apoio científico e acolhimento tanto na universidade como na cidade de Guimarães. Aos alunos de doutorado Luís Miguel e, em especial, Ana Costa. Aninha, muito obrigada pela imensa ajuda antes e durante todo o meu período em Portugal, e ainda por todos os passeios marcantes.

A todos os pesquisadores do grupo *BioEngineered Surfaces* pertencente ao Instituto de Investigação e Inovação em Saúde – i3S, Universidade do Porto, em especial às Profa. Dra. Cristina Martins e Dra. Cláudia Monteiro. As discussões enriquecedoras e grande ajuda a respeito de ensaios biológicos abriram minha mente e me incentivaram bastante na escolha do projeto de doutorado.

Aos membros da banca de Defesa pelos valiosos comentários e sugestões: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini e Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso.

Por fim, agradeço aos financiamentos concedidos pela FAPESP (processo #2017/24319-7, com convênio/apoio da CAPES, e processo #2018/25532-9) e pela UNESP (Ofício No. 146/2018 – PROPG/PDI).

COSTA, N.A. **Desenvolvimento de filmes de óxido de titânio biofuncionalizados com gradiente estrutural e químico sobre a liga Ti-40Nb para aplicação em implantes osseointegrados**. 2020. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2020.

RESUMO

A persistência de complicações após cirurgia de juntas artificiais tem indicado que ainda existe uma forte demanda por melhorias em materiais de implante ortopédico. Os requerimentos atuais para evitar os problemas clínicos mais frequentes envolvem resistência à tribocorrosão, baixo módulo de elasticidade, promoção rápida de osseointegração e ampla atividade antibacteriana. As ligas binárias de Ti-Nb chamam a atenção da comunidade científica principalmente pelo seu atrativo baixo módulo de Young, enquanto que a técnica de *micro-arc oxidation* (MAO) permite a biofuncionalização da superfície do implante de uma maneira versátil e de baixo custo. Portanto, este trabalho teve como objetivo investigar, pela primeira vez, um novo processo de funcionalização de superfícies pela técnica de MAO, consistindo na formação de camadas porosas incorporadas com agentes bioativos (Ca, P, Mg, Zn e Sr) e nanopartículas cerâmicas (ZrO₂ NPs) gradualmente distribuídas na superfície da liga biomédica Ti-40Nb (%p.) para aplicação em implantes osseointegrados. Os revestimentos de MAO foram formados sob influência de diferentes valores de voltagem, com ou sem a presença de ZrO₂ NPs no eletrólito. Os mecanismos gerais de crescimento do óxido e incorporação de ZrO₂ NPs foram discutidos para as diferentes condições de processamento a partir de análises morfológicas, químicas e estruturais. O comportamento de tribocorrosão das novas superfícies foi elucidado para duas condições de carregamento em solução fisiológica. Os resultados indicaram que uma incorporação inerte melhorada de ZrO₂ NPs pôde contribuir para a acomodação de estresses internos, e então retardar eventuais fenômenos de fragilidade e *cracking* associados a revestimentos de MAO ricos em rutilo durante vigorosas solicitações mecânicas.

Palavras-chave: superfícies biofuncionalizadas, incorporação de partículas cerâmicas, tribocorrosão.

COSTA, N.A. **Development of titanium oxide films biofunctionalized with structural and chemical gradient on the Ti-40Nb alloy for osseointegrated implants.** 2020. 102p. Dissertation (Master's Degree in Materials Science and Technology), São Paulo State University, Bauru, 2020.

ABSTRACT

The persistence of complications after artificial joint surgery has indicated that there is still an intense demand for improvements on orthopedic implant materials. Current requirements to avoid the most frequent clinical problems involve tribocorrosion resistance, low elastic modulus, fast promotion of osseointegration, and broad antibacterial activity. Binary Ti-Nb alloys are under attention of the scientific community mainly due to their attractive low Young's modulus, whereas the micro-arc oxidation (MAO) technique allows the biofunctionalization of the implant surface in a versatile and low-cost way. Therefore, this work aimed at investigating, for the first time, a new process of surface functionalization by MAO technique, consisting on the formation of porous layers incorporated with bioactive agents (Ca, P, Mg, Zn, and Sr) and ceramic nanoparticles (ZrO_2 NPs) gradually distributed on the surface of the biomedical Ti-40Nb alloy (wt.%) for osseointegrated implants. MAO coatings were formed under the influence of different processing voltages, with or without the presence of ZrO_2 NPs in the electrolyte. The general mechanisms of oxide growth and incorporation of ZrO_2 NPs were discussed for the different processing conditions, through morphological, chemical and structural analysis. The tribocorrosion behavior of the new surfaces was elucidated for two loading conditions in physiological solution. The results indicated that an improved inert incorporation of ZrO_2 NPs could contribute to the accommodation of internal stresses, and then delay eventual phenomena of brittleness and cracking associated with rutile-rich MAO coatings during vigorous mechanical solicitations.

Keywords: biofunctionalized surfaces, incorporation of ceramic particles, tribocorrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número projetado para artroplastias totais de quadril (THA) e joelho (TKA) nos EUA: procedimentos cirúrgicos primários (a) e secundários (cirurgias de revisão) (b).....	14
Figura 2: Implante de TKA: (A) seus componentes principais, (B) posicionamento e (C) acomodação final dos componentes junto ao fêmur, patela e tíbia	16
Figura 3: Estratégias para conferir propriedades bioativas e antibacterianas às superfícies de Ti através de diferentes tipos de revestimentos de superfície ou modificação	21
Figura 4: Comportamento da temperatura de transição de fases para o titânio em função da adição de elementos estabilizadores	23
Figura 5: Módulo de elasticidade de ligas biomédicas Ti-Nb e outras ligas de titânio comumente utilizadas, comparadas ao Ti-cp e ao osso cortical. CV: convencional, HR: laminada à quente (<i>hot rolled</i>), WQ: resfriada em água (<i>water quenched</i>), HT: tratada termicamente (<i>heat treated</i>), CR: laminada à frio (<i>cold rolled</i>), A: recozida (<i>annealed</i>).....	25
Figura 6: Mecanismo de adesão de osteoblastos sobre um revestimento TiO ₂ dopado com cálcio e fósforo através do processo MAO	30
Figura 7: Produção de revestimento com gradiente estrutural (FGS) pelo processo de MAO	32
Figura 8: Mecanismos de degradação para filmes porosos de TiO ₂ crescidos por MAO: desgaste-corrosão para superfícies compostas somente por anatase (a), e desgaste para superfícies com coexistência de anatase e rutilo (b)	33
Figura 9: Mecanismos de incorporação de nanopartículas de ZrO ₂ em filmes de TiO ₂ através do processo de MAO: crescimento do óxido sem (a) e com (b) partículas	38
Figura 10: Mecanismos de incorporação e absorção de partículas de diferentes tamanhos dentro de revestimento de MAO.....	39
Figura 11: Mecanismos de incorporação de nanopartículas para formação de revestimento compósito: potencial zeta e efeito eletroforético contribuindo para a migração de partículas em direção ao substrato (a e b), partículas retidas na camada de óxido compacta durante anodização convencional (c), início dos micro-arcos e fusão local da superfície do substrato (d), e crescimento das camadas porosa e compacta, com incorporação das nanopartículas para formar o compósito cerâmico (e)	40
Figura 12: Lingote da liga Ti-40Nb produzida neste trabalho	44
Figura 13: Esquema de montagem para o processo de MAO	45
Figura 14: Esquema de montagem para os testes de tribocorrosão	48

Figura 15: Eventos que ocorrem durante o impacto de íons energéticos por FIB na amostra..	50
Figura 16: Imagem de MEV com detector de elétrons <i>Everhart Thornley</i> (cintilador fotomultiplicado) (a) e retroespalhados (b) da camada de proteção de platina depositada sobre a superfície da amostra	51
Figura 17: Imagem de FIB da camada de proteção de platina depositada sobre a superfície da amostra	52
Figura 18: Imagem de MEV com detector de elétrons <i>Everhart Thornley</i> (cintilador fotomultiplicado) (a) e retroespalhados (b) após formação de trincheira ao redor da platina..	52
Figura 19: Imagem de FIB após formação de trincheira ao redor da platina	53
Figura 20: Imagem de MEV com detector de elétrons <i>Everhart Thornley</i> (cintilador fotomultiplicado) (a) e retroespalhados (b) após polimento fino para revelar a interface filme/substrato	53
Figura 21: Imagem representativa de uma micrografia MEV (a) e a sua respectiva imagem pelo ImageJ (b)	55
Figura 22: Difração de raios X por planos de átomos de um material cristalino	56
Figura 23: Sinais gerados em MET após interações entre o feixe incidente e a amostra fina..	58
Figura 24: Caracterização química qualitativa da liga por EDS.	59
Figura 25: Mapeamento químico da liga Ti-40Nb obtido por EDS.....	60
Figura 26: Micrografia da liga Ti-40Nb obtida por MEV: detector de elétrons <i>Everhart Thornley</i> (cintilador fotomultiplicado) (a) e retroespalhados (b)	60
Figura 27: Difratoograma do substrato de Ti-40Nb	61
Figura 28: Difratoograma das nanopartículas de ZrO ₂ (dopada com 3% mol Y ₂ O ₃).....	62
Figura 29: Imagens de MET das ZrO ₂ NPs	62
Figura 30: Micrografias de superfície obtidas por MEV dos revestimentos TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d). Imagens inseridas representam áreas em maior magnificação em ambos os modos de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE)	63
Figura 31: Mapeamento de EDS representativo dos revestimentos não tratados (TiNb0-300 e TiNb0-400) (a) e tratados (TiNb9-300 e TiNb9-400) (b) com ZrO ₂ NPs	64
Figura 32: Micrografias de seção transversal obtidas por FIB-MEV dos revestimentos TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d), com suas respectivas zonas selecionadas em maior magnificação em ambos os modos de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE)	66

Figura 33: Difrátogramas das amostras biofuncionalizadas	67
Figura 34: Evolução representativa de OCP (a, b) e COF (c) guardada durante testes de tribocorrosão em PBS sob carga normal de 2 N para as amostras TiNb, TiNb0-300, TiNb0-400, TiNb9-300 e TiNb9-400. As curvas de OCP para os revestimentos são apresentadas em mais detalhes em (b).....	69
Figura 35: Imagens de MEV em menor magnificação das amostras desgastadas TiNb (a), TiNb0-300 (b), TiNb0-400 (c), TiNb9-300 (d) e TiNb9-400 (e), após testes de tribocorrosão sob 2 N	70
Figura 36: Imagens de MEV em maior magnificação das amostras desgastadas TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d), após testes de tribocorrosão sob 2 N.....	71
Figura 37: Evolução representativa de OCP e COF guardada durante testes de tribocorrosão em PBS sob carga normal de 3 N para as amostras TiNb0-300, TiNb0-400, TiNb9-300 e TiNb9-400	72
Figura 38: Imagens de MEV em menor magnificação das amostras desgastadas TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d), após testes de tribocorrosão sob 3 N.....	74
Figura 39: Imagens de MEV em maior magnificação das amostras desgastadas TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d), juntamente com correspondentes espectros de EDS (e-h) obtidos das zonas marcadas em vermelho, após testes de tribocorrosão sob 3 N. Porcentagem atômica (% at.) de Zr L está inserida em (g) e (h)	76
Figura 40: Micrografias de seção transversal obtidas por FIB-MEV das pistas de desgaste das amostras TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d), após testes de tribocorrosão sob 3 N, com suas respectivas zonas selecionadas em maior magnificação em ambos os modos de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE)	78
Figura 41: Ilustração esquemática do mecanismo sugerido de incorporação de ZrO ₂ NPs, dividido em quatro estágios principais: nanopartículas adquirem carga de superfície negativa em eletrólito alcalino (a), atração das nanopartículas ao ânodo por eletroforese (b), mistura física entre as nanopartículas e o óxido de titânio fundido por conta dos eventos de <i>sparking</i> (c), e aprisionamento e preservação de nanopartículas nos locais de crescimento do óxido (d)	84
Figura 42: Ilustração esquemática dos mecanismos de tribocorrosão sugeridos dos revestimentos TiNb0-300 (a), TiNb9-300 (b), TiNb0-400 (c) e TiNb9-400 (d)	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Razões que levam às cirurgias de revisão de TKA	15
Tabela 2: Partículas utilizadas para melhora de revestimentos de MAO.....	35
Tabela 3: Grupos de amostras e suas respectivas condições de tratamento de MAO.....	46
Tabela 4: Reagentes/nanopartículas utilizados no eletrólito de MAO.	47
Tabela 5: Análise química semiquantitativa da liga por EDS.	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	Ligas do sistema Ti-Nb	23
2.2	Revestimentos produzidos por MAO	26
2.2.1	<i>Filmes incorporados com íons bioativos</i>	27
2.2.2	<i>Filmes incorporados com partículas</i>	34
3	OBJETIVOS	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	Produção da liga	44
4.2	Desenvolvimento dos filmes anódicos	45
4.3	Testes de tribocorrosão	47
4.4	Caracterização	48
4.4.1	<i>Preparação de amostras para caracterização (bulk)</i>	48
4.4.2	<i>MEV/FIB/EDS: caracterização após tratamento de superfície</i>	49
4.4.3	<i>FIB: cortes precisos de seções transversais</i>	51
4.4.4	<i>MEV/FIB/EDS: caracterização das pistas de desgaste</i>	53
4.4.5	<i>Porosidade superficial</i>	54
4.4.6	<i>DRX</i>	55
4.4.7	<i>MET</i>	57
5	RESULTADOS	59
5.1	Caracterização da liga Ti-40Nb (bulk)	59
5.2	Caracterização das nanopartículas de zircônia	61
5.3	Caracterização dos revestimentos desenvolvidos por MAO	62
5.4	Caracterização dos revestimentos após ensaios de tribocorrosão	67
6	DISCUSSÕES	79
6.1	Mecanismos gerais de crescimento dos revestimentos tratados por MAO	79
6.2	Incorporação de ZrO ₂ NPs nos revestimentos tratados por MAO	81
6.3	Comportamento de tribocorrosão de revestimentos de MAO biofuncionalizados contendo ZrO ₂ NPs	84

7	CONCLUSÕES	90
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
	REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

A população mundial passou por grandes avanços no campo da medicina nas últimas décadas, seja nos métodos de tratamento como também nas técnicas de diagnóstico. Um dos reflexos mais positivos desse progresso pode ser encontrado no maior índice de expectativa de vida. No Brasil, cerca de 30 anos foram adicionados ao índice no período entre 1940 e 2016, com a expectativa passando de 45,5 para 75,8 anos (IBGE, 2017). Contudo, infelizmente esse notável envelhecimento impacta demasiadamente nas chances de ocorrer uma fratura óssea. A decorrente fragilidade dos ossos de um idoso pode ser atribuída às suas alterações fisiopatológicas específicas, tais como natural redução da densidade mineral óssea, ou devido ao surgimento de doenças degenerativas como a osteoartrite e a osteoporose (AGUADO-MAESTRO et al., 2017; CURTIS et al., 2017).

Dentre as articulações mais afetadas encontram-se o quadril e o joelho, com a necessidade de sua remoção parcial ou total e consequente substituição por um dispositivo artificial (cirurgias de artroplastia). Kurtz e colaboradores (2007a) estimam que somente nos EUA, dentro do período de 2005 a 2030, um aumento de 174% ocorrerá para artroplastia total de quadril (THA, do inglês *total hip arthroplasty*) e, particularmente, um significativo crescimento de 673% para substituição total de joelho (TKA, do inglês *total knee arthroplasty*), conforme ilustrado pela Figura 1a.

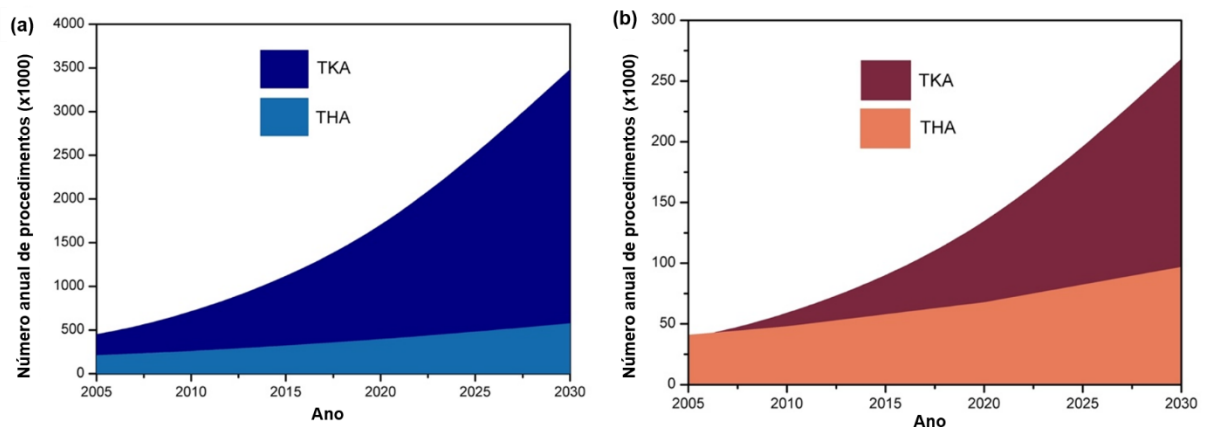


Figura 1: Número projetado para artroplastias totais de quadril (THA) e joelho (TKA) nos EUA: procedimentos cirúrgicos primários (a) e secundários (cirurgias de revisão) (b). Adaptado de (KURTZ et al., 2007a).

Entretanto, embora seu tecido ósseo danificado tenha sido substituído, o paciente não fica ileso de novos procedimentos cirúrgicos para a troca do implante ortopédico (cirurgias de revisão), caso o mesmo provoque complicações e, eventualmente, ocorra sua falha. A projeção

da Figura 1b destaca a necessidade de se buscar materiais de implante com melhores propriedades, uma vez que indica um aumento na quantidade de revisões desses dois tipos de artroplastia quase no mesmo ritmo comparando-se com as cirurgias primárias. Em números, a expectativa é de que em 2030 as revisões de THA e TKA cresçam 137% e 601%, respectivamente (KURTZ et al., 2007a). Além de apresentarem elevado custo financeiro, tais procedimentos de revisão são considerados bastante complexos e de alto risco de mortalidade após a cirurgia (KURTZ et al., 2007b; CHOI, BEDAIR, 2014; YAO et al., 2018).

Com a motivação de evitar a falha do implante, torna-se importante investigar em detalhes as razões que podem levar a esse cenário. Em um estudo feito por Clohisy e coautores (2004), afrouxamento asséptico (perda do implante sem infecção) é a principal causa dentre as diversas responsáveis para uma cirurgia de revisão de THA, independente do período após a artroplastia primária. Além do afrouxamento asséptico, instabilidade e osteólise são causas frequentes de cirurgia de revisão. A instabilidade ocorre geralmente com menos de 5 anos desde que a artroplastia primária foi feita (falha prematura); já as falhas provocadas por osteólise ocorrem mais frequentemente em períodos intermediários (5 a 10 anos) ou tardios (>10 anos).

No caso das TKAs, os dados de Dalury et al (2013) indicam que as revisões prematuras (<5 anos) são principalmente originadas por infecção, seguidas por instabilidade e afrouxamento asséptico; enquanto que as revisões posteriores (≥ 5 anos de período) ocorrem com maior frequência devido a desgaste do polietileno, afrouxamento asséptico e instabilidade (em ordem decrescente), conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Razões que levam às cirurgias de revisão de TKA. Adaptado de (DALURY et al., 2013).

Causas de revisão	Geral (%)	Revisões prematuras (<5 anos) (%)	Revisões tardias (≥ 5 anos) (%)
Afrouxamento asséptico	23,1	14,8	24,1
Infecção	18,4	30,0	8,0
Desgaste do polietileno	18,1	0,2	34,1
Instabilidade	17,7	24,0	15,1
Rigidez/dor	9,3	14,5	6,6
Osteólise	4,5	1,3	8,0
Mau posicionamento/desalinhamento	2,9	3,0	1,3
Artrite avançada	1,7	2,6	0,2
Fraturas	1,4	1,8	1,3
Outros (deslocamento, fratura do implante, má amplitude de movimento)	2,9	3,1	1,0

Considerando as substituições totais de joelho, as quais se mostram de grande importância para saúde pública (KURTZ et al., 2007a; CULLIFORD et al., 2015), a Figura 2 oferece um esquema representativo da anatomia geral de uma típica TKA para melhor compreensão de algumas dessas frequentes causas de falha. Basicamente, um implante de TKA consiste de um componente femoral, um componente patelar e um componente tibial que se divide em inserto e bandeja tibiais. Os componentes que se encaixam junto ao fêmur e a tíbia (componente femoral e bandeja tibial, respectivamente) são geralmente metálicos (aço inoxidável, ligas de titânio como Ti-6Al-4V ou ligas de CoCrMo) ou feitos de uma cerâmica (alumina ou um compósito de alumina e zircônia). Já o componente patelar e o inserto tibial são feitos de um material de plástico, mais especificamente polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE, do inglês *ultra-high molecular weight polyethylene*) ou polietileno *cross-linked* (XLPE) (BAHRAMINASAB et al., 2012; ENAB, 2012; KENNEDY et al., 2013).

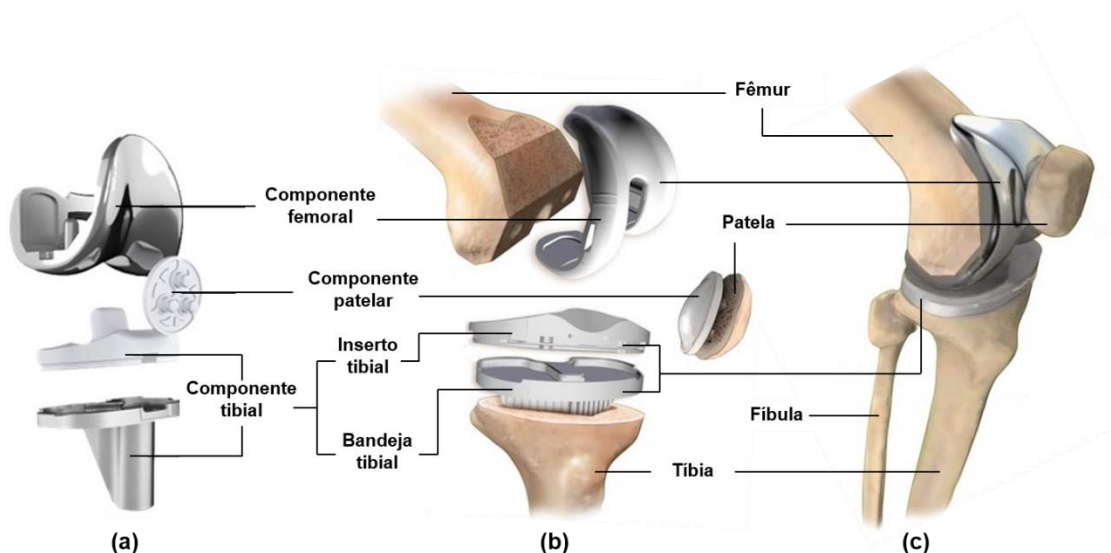


Figura 2: Implante de TKA: (A) seus componentes principais, (B) posicionamento e (C) acomodação final dos componentes junto ao fêmur, patela e tíbia. Adaptado de (DARTMOUTH-HITCHCOCK, 2018; SUMMIT MEDICAL GROUP, 2018).

O afrouxamento asséptico de TKA pode ser originado por basicamente três fatores: desgaste excessivo (produção de resíduos de desgaste) entre as superfícies articulares (que incluem componentes femoral e tibial), efeito *stress shielding* e micro-movimento da prótese (BAHRAMINASAB et al., 2012; CHEN, THOUAS, 2015).

Produtos de desgaste podem ser gerados devido ao movimento relativo de superfícies em contato (implante-implante ou implante-osso) sob a ação de cargas mecânicas (BAHRAMINASAB et al., 2012). O grave problema de desgaste do polietileno (e consequente liberação de seus resíduos) pode ocorrer, por exemplo, na medida em que o componente femoral

metálico e o inserto tibial de polietileno deslizam entre si e ficam sob a ação de cargas mecânicas durante atividades físicas do paciente (em casos de design de implante em que o inserto é móvel, esse processo de desgaste também pode ocorrer na interface bandeja tibial/inserto tibial (KENNEDY et al., 2013)). Tais resíduos de polietileno provocam uma cascata de eventos biológicos no organismo, iniciando-se com uma resposta imunológica ao corpo estranho, seguido por ativação de macrófagos que geram citocinas, que por sua vez levam à ativação de osteoclastos, responsáveis pela reabsorção óssea (ABU-AMER, DARWECH, CLOHISY, 2007; BAHRAMINASAB et al., 2012). Esse processo de osteólise (reabsorção óssea aliada à resposta de corpo estranho) causa o afrouxamento asséptico do sistema TKA.

A osteólise também pode ser ativada pela presença de partículas de desgaste liberadas do *bulk* e/ou superfície do implante metálico (RIBEIRO et al., 2016; AMIRHOSSEINI et al., 2017; PING et al., 2017), devido a movimentos relativos entre o componente metálico e o osso circundante, ou até mesmo por conta de deslizamentos do tipo metal-metal em situações em que o inserto de polietileno já foi completamente desgastado (BAHRAMINASAB et al., 2012; ARNHOLT et al., 2016).

A produção de resíduos de desgaste ainda apresenta a possibilidade de ser agravada considerando a ação corrosiva dos fluidos biológicos do organismo do paciente. Em outras palavras, a superfície do implante de articulação está sujeita a atividades combinadas do ambiente biológico complexo, das cargas fisiológicas cíclicas e do deslizamento entre o implante e o osso adjacente (MATHEW et al., 2009, TOPTAN et al., 2016).

De acordo com Mathew e coautores (2009), tais interações mecânicas e químicas simultâneas levam a um fenômeno de degradação que pode ser definido como tribocorrosão – termo que engloba as áreas de tribologia e corrosão. Enquanto tribologia trata-se de uma ciência que estuda processos como atrito, desgaste e lubrificação, a área de corrosão está relacionada a aspectos químicos da degradação do material.

Nesse fenômeno de tribocorrosão, os mecanismos de desgaste mecânico são intensificados pelas ações corrosivas do ambiente e, concomitantemente, a taxa de corrosão é influenciada pelos esforços mecânicos, os quais podem remover a camada de óxido natural e protetora da superfície do implante metálico (CRUZ et al., 2011). O resultado deste efeito sinérgico é uma perda de material muito mais severa do que a esperada pela soma de processos individuais de desgaste e de corrosão (MATHEW et al., 2009).

A reabsorção óssea não é a única consequência negativa de produtos de degradação. Um trabalho recentemente publicado na conceituada revista *Biomaterials* (MOUTHUY et al., 2016)

discute em detalhes que a liberação de produtos de degradação (sejam originados de polímeros, metais ou cerâmicas) pode conduzir ao aumento além do nível fisiológico de espécies reativas de oxigênio (ROS, do inglês *reactive oxygen species*) no local de implantação, o que leva ao consequente estresse oxidativo – uma condição que pode resultar em doenças cardiovasculares, distúrbios neurológicos, câncer e inflamação crônica.

Por outro lado, complicações por afrouxamento asséptico também podem ser originadas pelo efeito *stress shielding*, o qual está relacionado à osteopenia (redução da densidade mineral óssea) (LAVERNIA et al., 2014). Por ser uma região onde cargas mecânicas serão aplicadas durante atividades físicas do paciente, os componentes metálicos do implante de TKA precisam estar dispostos a absorver e distribuir tais cargas de maneira adequada. Problemas graves de osteopenia podem ser gerados caso o material não transfira cargas fisiológicas suficientes para o osso circundante, reduzindo estímulos mecânicos necessários para o seu remodelamento (ZHANG, COSSEY, TONG, 2016; ASGHARZADEH SHIRAZI, AYATOLLAHI, ASNAFI, 2017).

Um terceiro fator apontado por promover afrouxamento asséptico trata-se de pequenos movimentos relativos entre o implante e o osso adjacente, chamados de micro-movimentos (BAHRAMINASAB et al., 2012). Basicamente esse efeito pode ser gerado pela ausência ou baixa osseointegração, o complexo processo biológico de regeneração óssea dependente das propriedades da superfície do implante (RAHYUSSALIM et al., 2016; SHAH, THOMSEN, PALMQUIST, 2019). Adicionalmente, micro-movimentos também podem ser originados de uma rigidez muito baixa do implante metálico utilizado (BAI et al., 2016; CORDEIRO, BARÃO, 2017).

Durante ou após a colocação do implante, existe ainda a possibilidade de contaminação bacteriana, o que pode desencadear a formação de um biofilme sobre a superfície do material e uma grave complicação por infecção. Biofilme pode ser definido basicamente como uma comunidade de microrganismos que se protegem ao produzirem uma matriz polimérica, aderindo-se de forma irreversível à superfície do implante (FERRARIS, SPRIANO, 2016; RAPHEL et al., 2016a). Uma das estratégias antimicrobianas mais empregadas é o uso de antibióticos, que infelizmente tem sido acompanhado por um significativo aumento de espécies bacterianas resistentes, com eventual remoção do implante pela falta de efetividade do tratamento (FERRARIS, SPRIANO, 2016; SPRIANO et al., 2018).

Já a instabilidade no implante de TKA pode ser originada de fatores expostos anteriormente (afrouxamento ou ruptura de algum componente específico, perda óssea,

desgaste do polietileno) ou até mesmo erros cirúrgicos na escolha do tamanho/forma do implante ou no equilíbrio do joelho (CLOHISY et al., 2004; ATHWAL et al., 2014; WILSON et al., 2017).

Tendo conhecimento da origem das mais sérias complicações que levam a cirurgias de revisão, a necessidade de se buscar melhores materiais e procedimentos é evidente. Quanto aos componentes de um implante, modificações podem ser feitas no seu *bulk* e na sua superfície, a qual influencia de forma significativa nas interações com o osso e o organismo do paciente (CHEN, THOUAS, 2015; SPRIANO et al., 2018).

Agindo no *bulk*, o efeito *stress shielding* (e consequente osteopenia) pode ser reduzido ao aproximar o módulo de elasticidade E (módulo de Young) do material ao do osso cortical (CHEN, THOUAS, 2015; NIINOMI et al., 2016). A liga de titânio mais utilizada para implantes ortopédicos, Ti-6Al-4V, apresenta um valor de E muito menor (~110 GPa) que outros materiais metálicos amplamente utilizados no campo da ortopedia, tais como aço inoxidável (~200 GPa) e ligas de CoCrMo (~210 GPa), embora muito alto comparado ao do osso (10-30 GPa) (NIINOMI et al., 2016).

Essa liga de titânio contendo vanádio (V) e alumínio (Al) em sua composição ainda pode apresentar problemas em termos de sua biocompatibilidade, prejudicando sua aplicação como biomaterial. O elemento químico V tem sido associado na literatura a efeitos tóxicos podendo causar neuropatias (AFESEH NGWA et al., 2009; MORETTI et al., 2012), e o Al pode se depositar na matriz calcificada do osso, mais especificamente por meio da ligação de íons Al^{3+} aos grupos fosfato da hidroxiapatita (HAp), provocando fragilidade nesta fase mineral óssea como reportado pelo recente trabalho de Chappard e coautores (2016).

A busca por novas ligas de titânio livres de Al e V tem se desenvolvido, portanto, nos últimos anos, com a adição de elementos promissores como molibdênio (Mo), tântalo (Ta), zircônio (Zr) e nióbio (Nb) (NIINOMI, NAKAI, HIEDA, 2012; NIINOMI et al., 2016). Particularmente, este último elemento (Nb) tem demonstrado não ser tóxico, contribuindo ainda para proliferação *in vitro* de células osteoblásticas (formadoras do tecido ósseo) (ZHANG et al., 2017). Além disso, o Nb pode trazer melhores propriedades ao material como: aumentar sua resistência mecânica e também à corrosão e diminuir o valor de E da liga (LEE, JU, CHERN LIN, 2002; LI, XU, 2017).

Trabalhos da literatura estudam modificações na superfície das ligas para otimizar a biocompatibilidade, formação de tecido ósseo, ação antibacteriana e resistência à tribocorrosão. De acordo com Raphel e colaboradores (2016b), um revestimento ideal para implantes

ortopédicos deve atender a três requisitos principais: (i) ser facilmente processável em diferentes tamanhos e formatos de implante (substrato), (ii) possuir uma forte adesão e estabilidade sobre o substrato, e (iii) estimular a formação de osso nos estágios iniciais após implantação. De fato, tomando como exemplo o componente femoral do implante de TKA, seu revestimento necessita se adaptar às diferentes formas e tamanhos, bem como apresentar forte adesão e estabilidade para evitar desgaste. Estímulos ao tecido ósseo (fêmur) também são importantes para o seu rápido remodelamento.

Spriano et al (2018) destacaram que, embora ligas de Ti convencionais possam apresentar um bom comportamento quanto à osseointegração em muitos casos clínicos, o tempo de recuperação ainda é longo. Com isso, a demanda por melhorias na osteoindução na superfície do material ainda permanece, principalmente em cenários que necessitam de cura rápida ou que a qualidade/quantidade do tecido ósseo é baixa. Em mais detalhes, os autores sugerem que as superfícies de Ti adequadas não são aquelas apenas biocompatíveis, mas também bioativas e antibacterianas, promovendo de forma simultânea as seguintes ações: ligação óssea estável, cura rápida, controle de inflamação e ausência de contaminação bacteriana. De forma a obter tais superfícies multifuncionais, os autores indicam algumas estratégias incluindo filmes com diferentes espessuras e morfologia, submetidos a tratamentos químicos e com presença de moléculas e de antibióticos, como ilustrado pela Figura 3.

As principais técnicas usadas para proporcionar um comportamento bioativo e antimicrobiano para a superfície do implante incluem *sputtering*, eletrodeposição, *plasma spray*, *sol-gel*, oxidação anódica convencional e *micro-arc oxidation* (MAO) (SPRIANO et al., 2018). Especialmente, esta última técnica de modificação superficial (também chamada de PEO, do inglês *plasma electrolytic oxidation*) tem apresentado muitos relatos positivos na literatura quanto ao seu baixo custo e fácil processamento em diferentes geometrias do material (QADIR et al., 2018). Seus resultantes revestimentos de óxido com espessura na escala micrométrica também apresentam excelente força de adesão ao substrato (44 MPa).

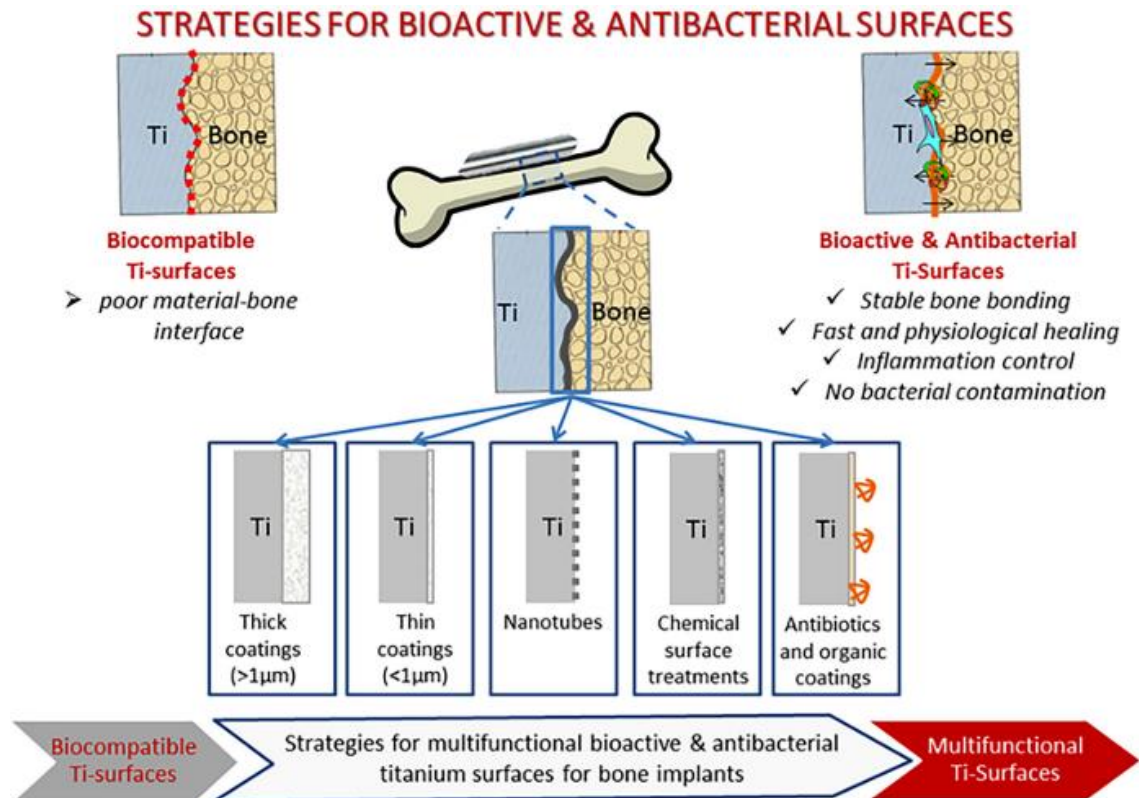


Figura 3: Estratégias para conferir propriedades bioativas e antibacterianas às superfícies de Ti através de diferentes tipos de revestimentos de superfície ou modificação (SPRIANO et al., 2018).

Além disso, na técnica de MAO elementos bioativos tais como cálcio (Ca) e fósforo (P) (WU et al., 2015; YU, CHOE, 2019), magnésio (Mg) (OLIVEIRA et al., 2015), zinco (Zn) (ZHAO et al., 2014) e estrôncio (Sr) (YAN et al., 2010; ZHANG, 2015) podem ser incorporados na superfície do material. Essas modificações podem contribuir para o crescimento ósseo (RIBEIRO et al., 2015; SATO et al., 2016; OKUZU et al., 2017), minimização/inibição de colonização por bactérias (HU et al., 2012) e resistência à corrosão e desgastes mecânicos (ALVES et al., 2015; FELGUEIRAS et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2015; ALVES et al., 2017).

Outra característica importante que pode ser promovida por MAO trata-se da produção de uma superfície funcionalmente graduada (FGS, do inglês *functionally graded surface*) (OLIVEIRA et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015). Um filme deste tipo apresenta uma composição química e/ou estrutura que varia de forma não abrupta de seu topo até a interface com o substrato (MAHAMOOD, AKINLABI, 2017). Tal graduação pode atribuir ao material melhor resistência mecânica, uma vez que não introduz estresses internos severos no revestimento (SOLA, BELLUCCI, CANNILLO, 2016), além de contribuir no acréscimo de propriedades biológicas em zonas específicas (AKMAL et al., 2016). A aplicação do conceito de FGS em implantes ortopédicos pode ser muito interessante na medida em que o próprio osso possui um gradiente de propriedades (SOLA, BELLUCCI, CANNILLO, 2016).

Pesquisas recentes têm explorado a possibilidade de incorporar partículas (em tamanho nano ou micro) nos filmes durante o processo de MAO, como revisto por Lu e colaboradores (2016a). As partículas com resultados mais promissores são metálicas (Ag e Cu) e cerâmicas (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e HAp). Contudo, os mecanismos de sua incorporação ao filme são complexos e dependem de inúmeros fatores que envolvem substrato, eletrólito-base, características da partícula e condições elétricas do processo de MAO.

Os atuais problemas e limitações supracitados que atingem implantes ortopédicos, especialmente os direcionados à TKA, e as possibilidades de tratamento de superfície em particular o processo de MAO para otimização das propriedades das ligas motivaram, portanto, a presente pesquisa.

Assim, no próximo capítulo deste trabalho (Capítulo 2) serão apresentados estudos da literatura envolvendo ligas binárias de Ti-Nb para aplicações biomédicas, tratamentos de superfície usando MAO e adição de elementos bioativos e partículas ao filme.

Sequencialmente, nos Capítulos 3 e 4 serão apresentados os objetivos e materiais e métodos deste trabalho, respectivamente. Os resultados obtidos e as suas discussões estão organizados nos Capítulos 5 e 6, respectivamente. Por fim, as conclusões serão exibidas no Capítulo 7, enquanto que sugestões para trabalhos futuros se encontram no Capítulo 8.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Ligas do sistema Ti-Nb

O titânio puro comercial (Ti-cp) é conhecido na literatura por ser um material alotrópico, alterando sua estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α) para cúbica de corpo centrado (fase β) a temperaturas acima de 882 °C. No entanto, essa temperatura de transição entre α e β pode ser influenciada ao se combinar outros elementos, formando-se as ligas de titânio. Os elementos que aumentam a temperatura de transição (dificultam a transição) são considerados elementos α -estabilizadores. Como oposto, os elementos β -estabilizadores permitem que essa transição seja facilitada, atuando na diminuição da temperatura de transição (CORDEIRO, BARÃO, 2017). O efeito sobre a estabilização da fase α ou fase β devido à adição de constituintes estabilizadores pode ser visualizado pela Figura 4. Alguns elementos podem não influenciar na temperatura de transição e são chamados de neutros.

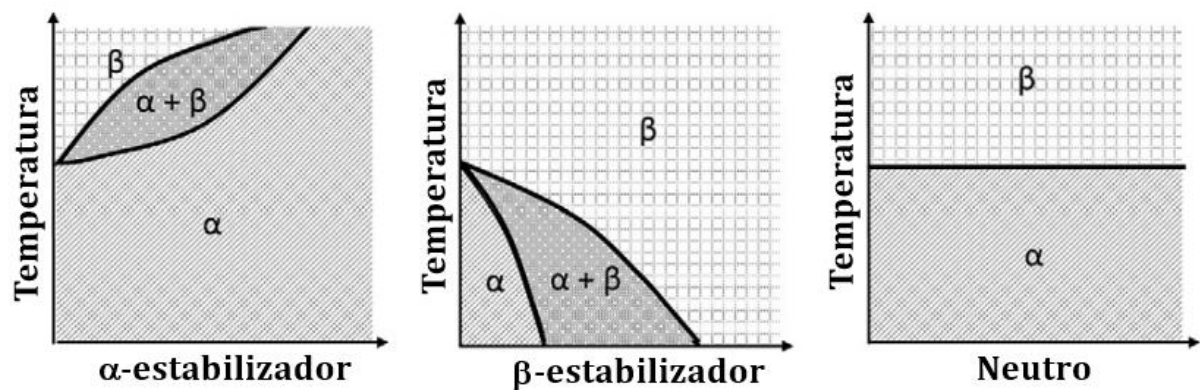


Figura 4: Comportamento da temperatura de transição de fases para o titânio em função da adição de elementos estabilizadores. Adaptada de (CORDEIRO, BARÃO, 2017).

As ligas de titânio ainda podem apresentar fases metaestáveis (fases consideradas fora do equilíbrio) ao serem submetidas a elevadas taxas de resfriamento ou deformação mecânica provocada por forças externas. Os elementos da liga também influenciam na temperatura de início da fase martensítica (M_s), podendo induzir a formação desse tipo de fase metaestável (BANUMATHY, MANDAL, SINGH, 2009; XAVIER et al., 2017).

A fase martensítica α' é caracterizada por possuir estrutura cristalina hexagonal distorcida, com morfologia acicular grosseira. Já a fase martensítica α'' é preferencialmente formada por concentrações maiores de elementos β -estabilizadores, possuindo uma estrutura cristalina ortorrômbica, com morfologia representada também por formações aciculares, mas

mais finas comparadas com as da fase α' (LEE, JU, CHERN LIN, 2002; BANUMATHY, MANDAL, SINGH, 2009; BANERJEE, WILLIAMS, 2013; XAVIER et al., 2017). Determinadas concentrações de elementos de liga ainda podem levar à precipitação de uma fase metaestável ω , conhecida por aumentar o módulo de elasticidade da liga, além de fragilizá-la ao aumentar demasiadamente seu valor de dureza (KURODA, BUZALAF, GRANDINI, 2016; XAVIER et al., 2017), desfavorecendo o material para aplicações biomédicas.

É descrito na literatura que o módulo de elasticidade depende fortemente da estrutura cristalina do material, atingindo seu maior valor com a presença da fase ω na liga, e menor valor com a fase β , obedecendo a ordem decrescente $\omega > \alpha$ (Ti-cp) $> \alpha' > \alpha'' > \beta$ (LEE, JU, CHERN LIN, 2002). Nesse contexto, relatos explicam que o módulo de elasticidade pode ser diminuído através da supressão da fase ω na liga, ou ainda pela modificação das distâncias interatômicas da rede cristalina, que alteram a força de ligação entre os átomos (KURODA, BUZALAF, GRANDINI, 2016; CHEN et al., 2017).

Portanto, a busca por ligas do tipo β ou β -metaestável (quase β) tem ganhado força na área de implantes osseointegrados, essencialmente por causa do seu baixo módulo de Young. A ação β -estabilizadora nessas ligas geralmente é adquirida pela adição de Nb (LEE, JU, CHERN LIN, 2002), Mo (CORREA, KURODA, GRANDINI, 2014; KURODA, BUZALAF, GRANDINI, 2016; XAVIER et al., 2017) e/ou Ta (ZHOU, NIINOMI, AKAHORI, 2004; ZHOU, NIINOMI, 2009).

Resultados promissores com ligas do sistema binário Ti-Nb têm sido publicados, não apenas em relação ao menor módulo de Young alcançado, como apresentado pela Figura 5, mas também pela melhora em outras propriedades mecânicas e aumento significativo na resistência à corrosão em comparação ao Ti-cp. Além disso, sua boa biocompatibilidade tem sido demonstrada a partir de testes biológicos.

Lee, Ju e Chern Lin (2002) estudaram o sistema Ti-Nb a partir de diferentes concentrações de Nb (5, 10, 15, 17,5, 20, 22,5, 25, 27,5, 30 e 35% em peso (%p.)). As ligas com até 15% em peso apresentaram predominância da fase α' . Composições entre 17,5 e 25% em peso mostraram preferencialmente fase α'' como estrutura cristalina. A fase β começou a ser observada a partir de 27,5% em peso de Nb na composição da liga, ocorrendo uma supressão da fase α'' e retenção da fase β para concentrações de Nb maiores que 30%. Nas ligas com 27,5 e 30% em peso de Nb também foram detectadas pequenas quantidades de fase ω . Todas as ligas apresentaram um comportamento à corrosão excelente ao serem submetidas à solução de Hank, enquanto que, nos testes mecânicos, o menor módulo de elasticidade (abaixo de 60 GPa) foi

obtido para a liga Ti-35Nb, também apresentando microdureza superior (273,7 HV) ao Ti-cp (191,6 HV).

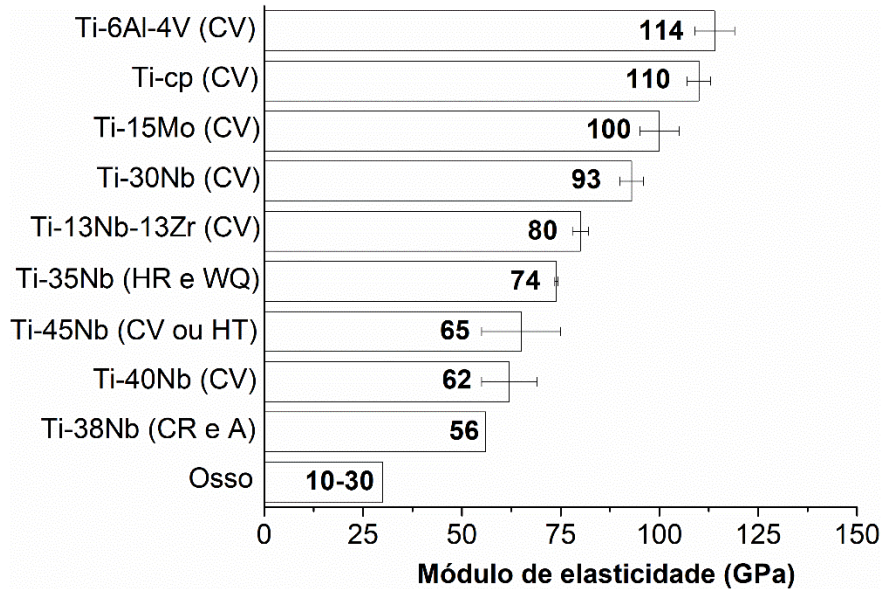


Figura 5: Módulo de elasticidade de ligas biomédicas Ti-Nb e outras ligas de titânio comumente utilizadas, comparadas ao Ti-cp e ao osso cortical. CV: convencional, HR: laminada à quente (*hot rolled*), WQ: resfriada em água (*water quenched*), HT: tratada termicamente (*heat treated*), CR: laminada à frio (*cold rolled*), A: recozida (*annealed*). Adaptado de (CORDEIRO, BARÃO, 2017).

Outras concentrações de Nb (15, 26, 36 e 46% em peso) foram analisadas em detalhes por Silva (2014). As amostras de Ti-15Nb e Ti-26Nb na condição bruta de fusão apresentaram as fases α' , α'' e β , alcançando porcentagens maiores das fases β e α'' com a adição de 26% em peso de Nb. Já as ligas Ti-36Nb e Ti-46Nb apresentaram uma predominância da fase β . Observou-se que o aumento na quantidade de Nb tende a diminuir o módulo de elasticidade da liga, medindo-se valores abaixo de 60 GPa para as ligas Ti-36Nb e Ti-46Nb após seu tratamento térmico, consideradas do tipo β (ou quase β).

Bai e coautores (2016) trouxeram resultados da liga Ti-45Nb referentes ao seu módulo de elasticidade, resistência à tração, dureza, comportamento à corrosão, resposta celular e compatibilidade de tecido ósseo *in vivo*. Possuindo uma estrutura do tipo β , essa liga binária mostrou um bom equilíbrio entre propriedades mecânicas, tais como baixo módulo de elasticidade (64,3 GPa), alta resistência à tração (527 MPa) e alta dureza (233,4 MPa). A partir de uma camada passiva composta por TiO_2 e Nb_2O_5 , a liga de Ti-Nb estudada também apresentou melhor proteção à corrosão do que o Ti-cp (cujo filme passivo é somente TiO_2), tanto em solução de fluido corpóreo simulado (SBF, do inglês *simulated body fluid*), como também em MAS (*Fusayama-Meyer artificial saliva*) e FAAS (*fluoridated acidified artificial*

saliva). Em termos de propriedades biológicas, testes *in vitro* mostraram resultados favoráveis de adesão, proliferação e diferenciação de células L929 (fibroblastos de ratos) e MG-63 (semelhantes a osteoblastos humanos) sobre a superfície da liga Ti-Nb, sem observação de efeitos adversos sobre tais células; enquanto que testes *in vivo* indicaram sua compatibilidade de tecido ósseo comparável ao Ti-cp.

Explica-se na literatura (METIKOŠ-HUKOVIĆ, KWOKAL, PILJAC, 2003) que o filme de óxido de Ti presente na superfície do Ti-cp é principalmente composto por íons Ti^{4+} . Contudo, a presença de estados de oxidação Ti^{3+} e Ti^{2+} pode gerar vacâncias de ânion na rede cristalina do filme. Com a adição de Nb, isto é, formação de liga Ti-Nb, a quantidade dessas vacâncias é diminuída pela presença de íons Nb^{5+} , resultando em uma camada passiva com maior estabilidade à corrosão.

De Andrade e colaboradores (2015) analisaram amostras densas e porosas da liga Ti-35Nb e o Ti-cp, obtidas por metalurgia do pó, quanto ao seu comportamento biológico *in vitro* com cultivo de células osteogênicas de ratos. Os resultados mostraram que a biocompatibilidade foi semelhante entre a liga Ti-Nb e o Ti-cp, mas a combinação da liga com uma topografia de superfície porosa teve uma influência positiva sobre a formação de matriz mineralizada (nódulos do tipo osso), demonstrando ser um material promissor para uso em implantes ortopédicos.

Diante dos dados obtidos na literatura, este trabalho de pesquisa selecionou uma liga binária de Ti-Nb para ser modificada superficialmente. Em particular, uma composição de 40% em peso de Nb, na condição bruta de fusão (convencional), de forma a obter uma liga do tipo β ou quase β , importante para um baixo módulo de elasticidade.

2.2 Revestimentos produzidos por MAO

A técnica de *micro-arc oxidation* (MAO) pode ser encontrada em muitos trabalhos na literatura que visam superfícies de implante com propriedades otimizadas. Trata-se de um método que combina reações eletroquímicas, termoquímicas e de plasma (SOWA et al., 2016), e no qual muitos parâmetros podem ser modificados, tais como diferença de potencial aplicada entre eletrodos (KUROMOTO, SIMÃO, SOARES, 2007), corrente estabelecida (EZHILSELVI et al., 2016), tempo de tratamento superficial (DURDU, USTA, 2014), composição e concentração de eletrólito (ALVES et al., 2017, YANG et al., 2018) (e também do substrato a ser anodizado (CORREA et al., 2018, WANG et al., 2018), bem como forças

externas utilizadas para agitar essa solução de anodização e condições DC ou AC (LU et al., 2016a). Todos esses fatores influenciam nas características do revestimento produzido, incluindo sua morfologia de superfície, estrutura cristalina, espessura, força de adesão e composição química, que por sua vez interferem em propriedades consideradas muito importantes na área de biomateriais, como o comportamento do implante a processos de corrosão e tribocorrosão, e a sua biocompatibilidade com o organismo do paciente.

Usufruindo dessa versatilidade, recentes estudos têm apresentado interesse no uso dessa técnica para a produção de revestimentos com partículas, de acordo com os dados fornecidos por Lu e coautores (2016a). As propriedades adquiridas parecem de grande potencial na área biomédica, contudo, essa nova abordagem está ainda dando os seus primeiros passos, incluindo o entendimento de como as partículas podem ser incorporadas no filme durante o processo de MAO. Por existirem questões a serem resolvidas, os mesmos autores destacam que esses novos revestimentos não são ainda usados comercialmente em um âmbito industrial.

Com isso, este trabalho de pesquisa também buscou um melhor entendimento da incorporação de partículas através do processo de MAO. Diante dos diversos parâmetros que podem ser alterados e características que podem ser fornecidas aos filmes no respectivo tratamento, este trabalho escolheu modificar o eletrólito e a diferença de potencial para analisar sua influência na adição de partículas, bem como nas propriedades resultantes dos filmes.

De modo que o eletrólito do processo de MAO pode ser composto de íons bioativos e, mais recentemente, também de partículas, este subcapítulo está dividido em seus modos de incorporação e tratará das características dos revestimentos produzidos.

2.2.1 *Filmes incorporados com íons bioativos*

Tratamentos de oxidação anódica permitem crescer um filme (camada) de óxido sobre a superfície de um metal. No caso do titânio e suas ligas, este filme é constituído principalmente de TiO_2 . A amostra metálica a ser anodizada (substrato) é imersa em um eletrólito (solução) que fica no interior de uma célula eletroquímica. Aplica-se uma diferença de potencial entre o substrato (que se torna o ânodo) e outro material metálico que se torna o cátodo, como aço inoxidável ou platina (WANG et al., 2015; AWAD, EDWARDS, MORSI, 2017).

O processo de MAO é conhecido por ser uma categoria de oxidação anódica que aplica altos valores de diferença de potencial entre os eletrodos. Nesse tipo de anodização, ao se superar um valor de potencial crítico, o filme de óxido crescendo sobre o substrato sofre uma

ruptura dielétrica em pontos enfraquecidos, como rachaduras e locais de alta concentração de tensão (PARK et al., 2007; SONG et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2015; WANG et al., 2015; LIU et al., 2016).

Em mais detalhes, Pan e colaboradores (2014) estudaram a formação do filme de óxido por MAO sobre uma liga composta principalmente por Ti e Nb (Ti-30Nb-1Fe-1Hf), imersa em um eletrólito contendo Ca e P como elementos bioativos. Os autores definiram três estágios principais durante o processo: crescimento uniforme do filme de óxido, geração de bolhas e ruptura dielétrica. Antes de atingir o potencial de ruptura dielétrica, o filme de óxido sobre o substrato se desenvolveu de forma uniforme, devido à migração de cátions do substrato em direção à interface filme/eletrólito e ânions $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ do eletrólito em direção à interface filme/metálico. Por conta de sua maior resistividade iônica em comparação à fase amorfa, o óxido cristalino levou à geração de bolhas (de oxigênio) dentro do filme. Não somente influenciando o crescimento do filme, os ânions provenientes do eletrólito podem também fornecer elétrons a esse revestimento sob o efeito do alto campo elétrico. Eventualmente, uma avalanche de elétrons é induzida, que origina descargas elétricas e faíscas (*sparks*) sobre a superfície do filme (concentradas em seus pontos vulneráveis (WANG et al., 2015)) ao se atingir certo valor de potencial, podendo associá-las ao fenômeno de ruptura dielétrica do óxido.

Os estágios durante o processo de MAO também foram descritos por Gebert et al (2016) ao compararem o crescimento de filme sobre a liga Ti-40Nb (%p.) e o Ti-cp. Em geral, a liga mostrou seguir os mesmos mecanismos de crescimento de óxido que os conhecidos para o titânio. Nos instantes iniciais, ambos os substratos passaram por um estágio de crescimento de filme uniforme, o qual foi associado à formação de uma camada fina do tipo compacta. O fenômeno de ruptura dielétrica (associado ao aparecimento de *sparks*) ocorreu em aproximadamente 30 s na liga Ti-40Nb (potencial crítico por volta de 230-250 V), enquanto que o filme de óxido sobre o Ti-cp sofreu uma ruptura após cerca de 90 s a um potencial crítico de 190-200 V. O elemento Nb mostrou um forte envolvimento no mecanismo de oxidação do filme, levando a *sparks* mais pronunciados e formando maiores dimensões de poros e espessura de revestimento em comparação aos obtidos no Ti-cp tratado.

De acordo com muitos trabalhos, a incorporação de elementos bioativos ocorre por conta do aparecimento de tais *sparks*. Possuindo uma alta energia, estes micro-arcos são capazes de fundir localmente o filme de óxido que, ao estar em contato com o eletrólito, logo se solidifica. Através desse fenômeno, os íons bioativos contidos na solução conseguem penetrar no novo óxido formado, o qual também apresenta poros na escala nano e micrométrica,

uma morfologia típica para superfícies tratadas por MAO diante das altas temperaturas locais alcançadas (ISHIZAWA, OGINO, 1995; PARK et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2015). Em um estudo feito por Lin, Chen e Liu (2008), a presença de Ca e P só foi identificada no filme de óxido de titânio após a sua ruptura dielétrica, o que reforça o papel importante dos *sparks* na incorporação de elementos bioativos.

A melhora nas propriedades dessas superfícies dopadas depende do elemento químico selecionado para compor o eletrólito. Ca, P, Mg e Sr geralmente são incorporados no filme de óxido para contribuir na sua resposta biológica em termos de crescimento ósseo (UNGAN, CAKIR, 2015, YU, CHOE, 2019). Íons de prata (Ag) e Zn já são aproveitados para ativar uma ação antibacteriana no revestimento de MAO (HU et al., 2012, MUHAFFEL et al., 2016). Contudo, outras funções podem ser reveladas com a incorporação desses elementos bioativos, incluindo um aumento na resistência à corrosão e ao desgaste (OLIVEIRA et al., 2015; ALVES et al., 2017; SOWA, SIMKA, 2018).

Logo na fase inicial de contato do implante com o organismo, o elemento Ca pode favorecer a adsorção de proteínas, por estar envolvido nos mecanismos de ligação de algumas dessas macromoléculas (ELLINGSEN, 1991). Em períodos posteriores da regeneração óssea, cátions Ca^{2+} fazem parte dos processos básicos de sinalização celular (CLAPHAM, 2007) e também são capazes de induzir osteogênese (BARRADAS et al., 2012). Como revisto por Surmenev, Surmeneva e Ivanova (2014), íons Ca^{2+} em conjunto com íons PO_4^{3-} , formando revestimentos de fosfato de cálcio, frequentemente melhoram de forma significativa processos de adesão, proliferação e diferenciação de osteoblastos.

Ribeiro e colaboradores (2015) utilizaram uma solução de anodização constituída por acetato de cálcio e β -glicerofosfato de sódio como fontes de Ca e P, respectivamente, para os filmes de TiO_2 . Nesse trabalho, foi possível identificar que o processo de MAO possibilitou dois tipos de gradiente (estrutural e químico) ao longo da camada de óxido formada sobre o Ti-cp. A fase rutilo pôde ser encontrada em maiores quantidades na medida em que se aproximou da interface filme/eletrólito, enquanto que áreas mais próximas do substrato metálico foram compostas principalmente por anatase como estrutura cristalina. Além disso, no topo do revestimento, Ca foi identificado preferencialmente em regiões amorfas comparando-se a regiões do tipo amorfa+cristalina. A partir de testes *in vitro* e técnicas de caracterização de alta resolução, os autores elaboraram um mecanismo de adesão de osteoblastos a este tipo de revestimento de fosfato de cálcio: de acordo com a Figura 6, uma melhor adesão de osteoblastos

é obtida em uma camada amorfa rica em Ca, em comparação a uma camada amorfa+cristalina com menor quantidade desse elemento químico.

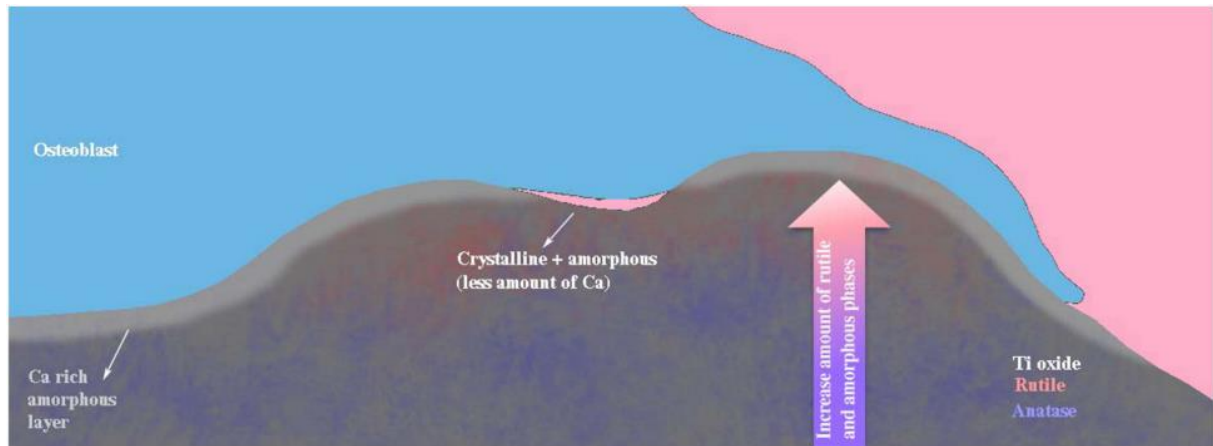


Figura 6: Mecanismo de adesão de osteoblastos sobre um revestimento TiO_2 dopado com cálcio e fósforo através do processo MAO (RIBEIRO et al., 2015).

Filmes de TiO_2 produzidos por MAO sobre Ti-cp também foram dopados com Ca e P por Alves et al (2017). Uma maior concentração de íons de Ca no eletrólito gerou superfícies com maior tamanho de poro (diâmetro entre 1,5 e 2 μm , com valor máximo de 5 μm), alta proporção atômica Ca/P ($3,62 \pm 0,11$) e maior espessura ($4,38 \pm 1,21 \mu\text{m}$), além de ter induzido a transformação de anatase para rutilo, permitindo uma mistura dessas fases no filme. Os testes eletroquímicos mostraram que os dois diferentes filmes de MAO apresentaram uma resistência à corrosão melhorada em comparação ao titânio não tratado, visto pela significativa queda (duas ordens de grandeza) na densidade de corrente de passivação.

Efeitos benéficos nas propriedades de osseointegração também podem ser observados através da presença de Mg e Sr. De fato, íons de Mg são constituintes naturais do osso e estão envolvidos em processos celulares importantes como proliferação e diferenciação de osteoblastos, enquanto que íons de Sr, além de também contribuírem para a atividade de osteoblastos, são capazes de reduzir a diferenciação e atividade de osteoclastos, sendo usados como agentes anti-osteoporóticos (CABREJOS-AZAMA et al., 2014; OKUZU et al., 2017; OFFERMANN et al., 2018; YU, CHOE, 2019). Além disso, superfícies de titânio dopadas com Sr ou Mg melhoram a força biomecânica e o contato entre o implante e o osso, especialmente nos estágios iniciais de implantação (4-8 semanas) como avaliado em estudos *in vivo* (OKUZU et al., 2017).

Sato e colaboradores (2016) adicionaram Sr em filmes cerâmicos de TiO_2 por meio da técnica de MAO almejando a melhora na sua osseointegração. As diferentes concentrações

analisadas de íons de Sr não alteraram a morfologia porosa dos filmes, sendo distribuídos de forma homogênea nas camadas de óxido. Os testes *in vitro* de cultura celular mostraram que a incorporação de Sr promoveu diferenciação osteogênica e calcificação.

Como reportado na literatura, Mg também pode induzir e melhorar outros tipos de propriedades. O estudo feito por Robinson e coautores (2010) mostrou que esse elemento químico possui efeitos antibacterianos contra as espécies *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*, sendo a última considerada como o principal colonizador de implantes metálicos (FERRARIS, SPRIANO, 2016).

Já os resultados obtidos por Oliveira e colaboradores (2015) mostram que a transformação de fase anatase para rutilo é mais propensa a ocorrer com a adição de íons de Mg no eletrólito de MAO (e consequente incorporação nos filmes). Como no trabalho de Ribeiro et al (2015), os autores encontraram uma distribuição gradual de rutilo ao longo do revestimento, com quantidades maiores dessa fase mais dura em zonas superiores. A hipótese fornecida é de que os *sparks* geram altas temperaturas e pressões em cada evento de fusão local, sendo mais energéticos durante os instantes finais do processo de MAO, isto é, em partes de cima do filme. Isso contribui para a formação preferencial de rutilo nessas regiões, conforme ilustrado pela Figura 7. Além disso, a condição para nucleação de cristais de anatase e rutilo foi atribuída à mudança da taxa de resfriamento ao longo do filme: no topo, por exemplo, ocorreu a formação de uma camada somente amorfa devido a uma taxa de resfriamento muito elevada em comparação a zonas mais distantes da interface filme/eletrólito, logo não permitiu um rearranjo atômico e cristalização.

Gradientes químicos e estruturais formados em filmes, podendo denominá-los como FGSs, representam um conceito relativamente novo para a área de implantes. Uma exploração deste conceito pode proporcionar um grande potencial de aplicação ao revestimento, uma vez que não introduz estresses internos severos (SOLA, BELLUCCI, CANNILLO, 2016) e permite que propriedades biológicas sejam significativamente melhoradas em zonas específicas (AKMAL et al., 2016), tais como a região de contato entre o implante e o osso. A capacidade de produzir FGSs torna a técnica de MAO, portanto, ainda mais escolhida pelas pesquisas científicas.

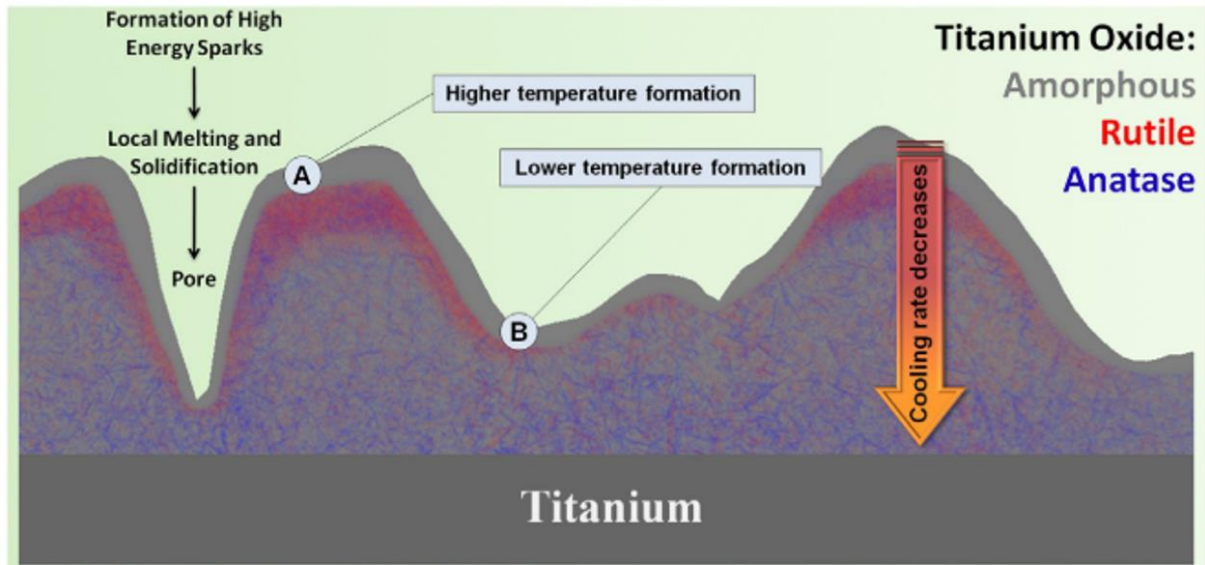


Figura 7: Produção de revestimento com gradiente estrutural (FGS) pelo processo de MAO (OLIVEIRA et al., 2015).

Adicionalmente, Oliveira et al (2015) ainda demonstraram que a mistura resultante de anatase e rutilo, em função da adição de Mg, melhorou o comportamento de tribocorrosão do material. Outras pesquisas também apresentaram filmes de MAO com maior resistência à tribocorrosão devido à combinação de anatase e rutilo (ALVES et al., 2013; MARQUES et al., 2016). De forma a compreender este comportamento, Marques et al (2016) realizaram testes de tribocorrosão e analisaram diversas características de diferentes filmes de TiO_2 produzidos por MAO, propondo em suas discussões possíveis mecanismos de degradação, como ilustrado pela Figura 8. Desgaste-corrosão foi o mecanismo proposto para a perda de massa em filmes de óxido compostos somente por anatase. Por outro lado, menores valores de corrente de corrosão foram alcançados durante os testes para filmes compostos por anatase e rutilo, indicando uma contribuição insignificante do mecanismo de corrosão para sua degradação. Os dados obtidos também indicaram que esses revestimentos agem como uma barreira de proteção para reduzir ou evitar íons metálicos de serem liberados do substrato, os quais são prejudiciais ao organismo humano.

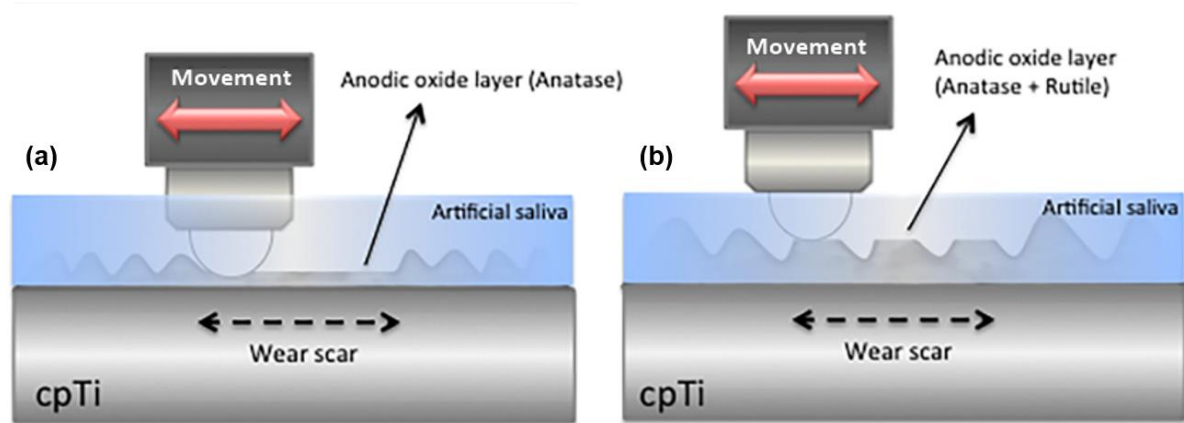


Figura 8: Mecanismos de degradação para filmes porosos de TiO_2 crescidos por MAO: desgaste-corrosão para superfícies compostas somente por anatase (a), e desgaste para superfícies com coexistência de anatase e rutilo (b). Adaptado de (MARQUES et al., 2016).

No cenário pela busca de superfícies multifuncionais, Spriano e colaboradores (2018) destacam a ação antibacteriana como uma das propriedades essenciais de um implante. De fato, infecções representam ainda um desafio para pesquisadores e profissionais envolvidos na área de biomateriais (DALURY et al., 2013; FERRARIS, SPRIANO, 2016). Elementos bioativos que podem evitar ou minimizar a colonização microbiana sobre revestimentos são os íons de Ag e Zn.

A alta eficiência antibacteriana de revestimentos de MAO contendo Ag foi observada por Muhaffel et al (2016), especificamente um efeito mais do que quatro vezes maior contra espécies *Escherichia coli* em comparação a revestimentos não dopados com íons Ag^+ . Contudo, apesar de alguns resultados mostrarem que esse elemento também contribui para osseointegração (HUANG et al., 2017), sua aplicação para implantes ainda pode ser questionável (ATIYEH et al., 2007), uma vez que baixas concentrações de seus íons liberados em condições *in vitro* já podem levar a efeitos tóxicos a células (SPRIANO et al., 2018). Tal citotoxicidade indesejável pode ser ainda mais agravada no ambiente de implantação, considerando-se que o implante ortopédico está sujeito a mecanismos de degradação severos por ações de tribocorrosão (CRUZ et al., 2011).

Por outro lado, superfícies contendo Zn foram reportadas exibindo atividades antimicrobianas contra várias espécies de bactéria, enquanto também são capazes de promover crescimento ósseo (HU et al., 2012; THIAN et al., 2013; ZHAO et al., 2017). Os resultados obtidos por Hu e colaboradores (2012) mostraram que revestimentos de TiO_2 incorporados com íons Zn^{2+} por MAO puderam inibir significativamente ambas as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, além de melhorar a adesão, proliferação e diferenciação de células-tronco de medula óssea de rato (bMSC, do inglês *rat bone marrow stem cells*), comparando-se

a filmes de MAO livres de Zn e Ti-cp não revestido. Como destacado pelos autores, apesar do Zn também encontrar na literatura um limite de concentração para caráter tóxico (aproximadamente até 10 ppm de íons de zinco toleráveis no corpo humano), os tratamentos de MAO podem contribuir para que sua taxa de liberação seja lenta e controlada. Mesmo após duas semanas de imersão em solução tampão, a mais alta quantidade de Zn acumulada registrada foi 3,62 ppm, correspondente ao filme com maior concentração desse elemento químico (tratado em eletrólito com 0,06 mol/L de acetato de zinco).

Portanto, a incorporação conjunta e adequada de íons de Ca, P, Mg, Zn e Sr através de MAO parece ser um caminho promissor para se desenvolver superfícies de implante biofuncionalizadas.

2.2.2 *Filmes incorporados com partículas*

Lu e coautores (2016a) destacaram em sua revisão uma ampla gama de partículas que podem ser aplicadas no processo de MAO, variando em uma escala de nm até μm , apesar de parecer que há um limite de dimensão, pois a maioria dos trabalhos científicos analisa partículas menores do que 10 μm . A Tabela 2 apresenta esses diversos tipos de partículas disponíveis, bem como suas propriedades e campo de aplicações. No geral, em termos de aplicações biomédicas, as partículas mais comumente estudadas para melhorar o comportamento do implante incluem as do tipo metálicas (Ag e Cu) e cerâmicas (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e HAp).

Encontra-se na literatura que essas partículas de diversas dimensões podem ser diretamente adicionadas no eletrólito para incorporá-las nos revestimentos de MAO, mas diferente da incorporação de íons bioativos, os filmes podem ser dopados com partículas por meio de duas maneiras, dependendo da existência de uma reação química entre a partícula e algum outro componente (LU et al., 2016a).

Incorporação do tipo inerte classifica-se como aquela em que a partícula não sofre reação ou formação de uma nova fase (a qual envolve elementos do filme/substrato). Neste caso, não há modificações notáveis no tamanho e formato das partículas, as quais são facilmente identificadas no filme. Já a segunda possibilidade trata-se de uma incorporação do tipo reativa ou parcialmente reativa, na qual as partículas podem ser fundidas pelos *sparks* e consequentemente reagem quimicamente com outros componentes originados do eletrólito e da matriz metálica do substrato (LU et al., 2016a).

Tabela 2: Partículas utilizadas para melhora de revestimentos de MAO. Adaptado de (LU et al., 2016a).

Partículas	Propriedades e campo de aplicações
Politetrafluoretileno (PTFE)	Baixo coeficiente de atrito, inércia química e hidrofobicidade
Ag	Atividade antibacteriana
Hidroxiapatita (HAp)	Osteogênese e biomaterial
MoS ₂	Lubrificante sólido
Minerais argilosos	Capacidades de absorção e material de preenchimento
ZrO ₂ (monoclínica, tetragonal e cúbica)	Alta estabilidade química
SiO ₂	Alta resistência química e térmica
TiO ₂	Alta estabilidade química e resistência térmica
Si ₃ N ₄	Alta dureza e resistência ao desgaste
Al ₂ O ₃	Alta dureza e isolante
CeO ₂ /Ce ₂ O ₃	Alta estabilidade química, supercondutores e sensores
SiC	Alta resistência mecânica e inércia química
Grafite	Lubrificante sólido
Fosfatos de cálcio	Componente ósseo natural
Fe/Fe ₂ O ₃	Material ferromagnético
Co	Material ferromagnético
Cu	Atividade antibacteriana
Ni/NiO, MnO ₂ /Mn ₂ O ₃	Atividade catalítica

Contudo, são inúmeros fatores que têm efeito significativo no processo de incorporação. De acordo com muitos trabalhos, os primeiros fatores envolvidos tratam-se da deposição ou efeito eletroforético e o potencial zeta das partículas (SHIN, KO, SHIN, 2012; BAHRAMIAN, RAEISSI, HAKIMIZAD, 2015; SHOKOUHFAR, ALLAHKARAM, 2016; GOWTHAM et al., 2017). Nos eletrólitos alcalinos comumente usados, a maioria das partículas suspensas possui valores negativos de potencial zeta, o que significa que possuem uma carga superficial negativa. Isso favorece o efeito eletroforético durante o processo de MAO, permitindo que as partículas carregadas negativamente consigam migrar com mais facilidade em direção ao ânodo (substrato) sob o efeito do campo elétrico (LU et al., 2016a).

Além disso, forças externas geralmente são utilizadas para evitar ou minimizar problemas de sedimentação ou aglomeração de partículas no eletrólito durante o tratamento, que podem prejudicar no sucesso ou homogeneidade de incorporação. Dentre os meios de agitação mais presentes nos estudos podem ser citados o gerador de borbulhamento, bombeamento do eletrólito e agitação mecânica, magnética ou ultrassônica (GUO et al., 2009; LU et al., 2016a, 2016b; GOWTHAM et al., 2017).

A temperatura e duração dos *sparks* (gerados durante o processo de MAO após ruptura dielétrica) também exercem grande influência no modo como a partícula pode se incorporar no filme, e os poros formados também são comumente associados a locais onde as partículas se encontram após o tratamento, podendo considerá-los como caminhos de absorção. Outras características como tamanho, ponto de fusão e até estabilidade química das partículas também podem ser relacionadas ao mecanismo de incorporação (LU et al., 2016a).

Lee e colaboradores (2011) incorporaram com sucesso partículas de ZrO_2 (200-400 nm) em revestimentos cerâmicos produzidos por MAO. Imagens de morfologia de superfície dos filmes apresentaram nanopartículas somente após o aparecimento dos micro-arcos, sendo localizadas dentro dos poros formados. O mecanismo de incorporação proposto pelos autores envolve a combinação de dois fenômenos: atração de nanopartículas de ZrO_2 ao substrato/filme por forças eletroforéticas, e uma mistura física dessas partículas atraídas com o óxido fundido pelos micro-arcos.

Lee e coautores (2012) estudaram filmes de MAO produzidos em um eletrólito base contendo partículas (150-200 nm) de ZrO_2 ou TiO_2 . O papel chave dos micro-arcos na incorporação das partículas foi novamente exposto, com a contribuição do efeito eletroforético para atrair as nanopartículas ao substrato. Enquanto que nanopartículas de ZrO_2 foram claramente identificadas na camada de óxido (visualização por *cross-section*), as nanopartículas de TiO_2 não foram observadas. Análises complementares também mostraram que íons de Ti reagiram com outros elementos do substrato e eletrólito, formando compostos do tipo $\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}$, enquanto que nenhuma mudança foi obtida para com as partículas de ZrO_2 , isto é, somente foi identificada zircônia em sua estrutura tetragonal original. Os autores explicaram, então, que as nanopartículas de TiO_2 foram fundidas pelo micro-arcos, alcançando uma incorporação reativa ou parcialmente reativa no filme. Já as partículas de ZrO_2 foram incorporadas de maneira inerte, assumindo-se que a temperatura das descargas do processo MAO atingiu 2116 K (temperatura de fusão do TiO_2), mas não excedeu 2953 K (temperatura de fusão da zircônia).

Uma transição de fase durante o processo de MAO também pode ser encontrada para partículas de ZrO_2 com tamanho de 150-300 nm, como demonstrado por Matykina et al (2008a). Os autores utilizaram MAO em condições DC com um eletrólito composto por partículas de zircônia em fase monoclínica. A partir de microdescargas de duração na escala dos ms, altas temperaturas locais foram atingidas e zircônia foi parcialmente transformada em forma tetragonal. As nanopartículas incorporadas foram encontradas tanto na superfície quanto em cavidades dentro do revestimento.

Já Matykina et al (2008b) adicionaram partículas de zircônia (150-300 nm) em filmes produzidos por MAO em condições AC. As análises microestruturais mostraram que essas nanopartículas foram incorporadas na superfície e ao longo da espessura do revestimento de MAO, o qual foi dividido em quatro camadas: externa, intermediária e interna, além de uma camada tipicamente compacta na interface filme/substrato. Dados de composição química indicaram que as nanopartículas estavam principalmente em sua camada mais externa, seguido por quantidades mais baixas nas camadas interna e intermediária. Adicionalmente, a zircônia foi identificada tanto em sua forma monoclinica original do eletrólito, como também nas fases tetragonal/ortorrômbica. A ausência de sua estrutura cúbica indicou que as microdescargas alcançaram nesse trabalho uma temperatura de no máximo 2370 °C. Diante dos resultados, os autores concluíram que nanopartículas de ZrO_2 presentes no eletrólito podem ser migradas para o revestimento com a contribuição do efeito eletroforético. Então, tais partículas são transportadas da camada externa até regiões mais internas por meio de canais de curto-circuito.

Arrabal e coautores (2008a, 2008b) também utilizaram MAO para incorporar nanopartículas de zircônia monoclinica (150-300 nm) no filme de óxido resultante. Porém, as microdescargas locais foram energéticas o suficiente para fundir parte das nanopartículas e gerar uma nova fase $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ por reação com o substrato, tendo, portanto, uma incorporação parcialmente reativa. Os resultados ainda sugerem que condições AC podem provocar descargas elétricas com maior temperatura em comparação às obtidas em condições DC.

De acordo com o estudo feito por Gowtham et al (2017), as nanopartículas de ZrO_2 (45 nm) suspensas no eletrólito também foram direcionadas ao substrato (Ti-cp) devido à deposição eletroforética. Em seguida, tais partículas passaram por um processo de fusão devido às altas temperaturas locais desencadeadas pelos micro-arcos, reagindo com o TiO_2 presente no óxido crescido e formando o composto ZrTiO_4 . Essa fase cristalina também foi identificada por Shin, Ko e Shin (2012), utilizando partículas de ZrO_2 de aproximadamente 200 nm no eletrólito de MAO.

Um diagrama esquemático foi proposto por Shin et al (2015) para explicar o mecanismo de incorporação de nanopartículas de ZrO_2 em um filme de dióxido de titânio pelo processo de MAO (Figura 9). Independente da presença de partículas no eletrólito, cátions Ti^{4+} originados do substrato reagem com ânions O^{2-} e OH^- do eletrólito para formar o composto TiO_2 . As partículas de zircônia (em fase tetragonal) de aproximadamente 200 nm ficaram negativamente carregadas no eletrólito de pH alto, sendo atraídas para o eletrodo ânodo pelo efeito eletroforético (Fig. 9b). A interação de algumas partículas com os micro-arcos altamente

energéticos na interface filme/eletrólito leva sua fusão junto com o TiO_2 e consequente formação do composto ZrTiO_4 . Já outras partículas sem transformações são transportadas para a camada de óxido através dos canais de descarga, preenchendo poros e cavidades em seu interior, o que resulta em uma camada mais compacta em comparação ao filme formado sem nanopartículas (Fig. 9a).

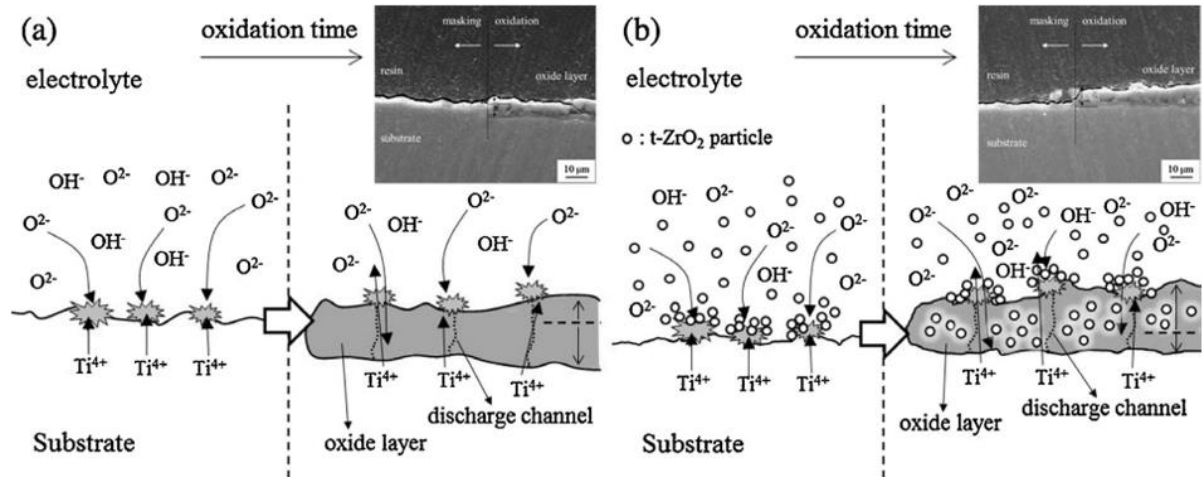


Figura 9: Mecanismos de incorporação de nanopartículas de ZrO_2 em filmes de TiO_2 através do processo de MAO: crescimento do óxido sem (a) e com (b) partículas (SHIN et al., 2015).

Lu e colaboradores (2016b) investigaram eletrólitos de MAO contendo partículas de SiO_2 em tamanhos diferentes (1-5 μm e 12 nm). As nanopartículas foram quimicamente incorporadas, enquanto que uma incorporação inerte ocorreu para as partículas de SiO_2 de tamanho maior, na ordem dos micrometros. Os autores justificaram que as descargas elétricas de vida curta não foram capazes de fundir as partículas maiores completamente, indicando um limite de tamanho que pode ser fundido. Foi concluído ainda de que o tamanho e o ponto de fusão das partículas têm um efeito sinérgico sobre o seu modo de incorporação e absorção. De acordo com o trabalho, a possibilidade de micropartículas serem transformadas em uma nova fase é muito menor do que para nanopartículas, exceto se essas partículas maiores possuírem ponto de fusão relativamente baixo. A Figura 10 apresenta um diagrama esquemático sobre o mecanismo de incorporação desenhado pelos autores: absorção de nanopartículas ocorre através dos canais de descarga e poros abertos, e também via superfície do filme; micropartículas já não são capazes de entrar por esses caminhos, sendo incorporadas via superfície do revestimento, principalmente, ou canais de descarga muito extensos que são formados eventualmente no estágio final do processo de MAO.

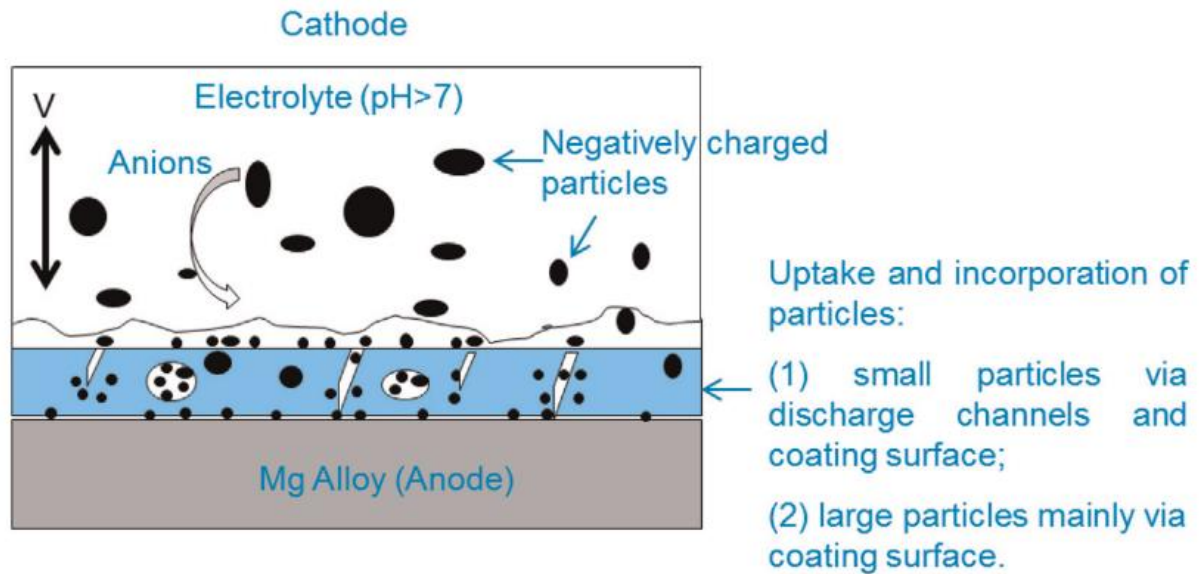


Figura 10: Mecanismos de incorporação e absorção de partículas de diferentes tamanhos dentro de revestimento de MAO (LU et al., 2016b).

Shokouhfar e Allahkaram (2016) também elaboraram um esquema para representar a incorporação de nanopartículas em revestimentos cerâmicos de TiO_2 . Para isso, foram avaliados dois tipos de eletrólito contendo partículas de SiC (aprox. 40 nm) e de SiO_2 (aprox. 25 nm). Nesse trabalho, o potencial zeta, o efeito eletroforético e os micro-arcos também desempenharam um significativo papel na incorporação dessas partículas. Os autores explicaram que as partículas adquirem cargas superficiais negativas (potencial zeta negativo) quando imersas no eletrólito alcalino utilizado (Figura 11a), sendo transportadas por forças eletroforéticas ao se aplicar uma diferença de potencial no circuito e adsorvidas na superfície do eletrodo ânodo (Figura 11b). Nos primeiros instantes do processo (anodização convencional), algumas partículas adsorvidas são retidas nas regiões com maior dissolução anódica e forte redeposição de produtos de reação (Figura 11c). Quando o potencial de ruptura dielétrica é alcançado, micro-arcos aparecem na superfície do filme, promovendo fusões locais (Figura 11d). A maioria das partículas é incorporada nos estágios de maior crescimento do filme e ação significativa da extensa quantidade de micro-arcos, como é possível observar nas partes intermediárias do revestimento (Figura 11e). Nos instantes finais, o filme cresce a uma menor taxa e a densidade de micro-descargas também diminui, portanto menos partículas são observadas na parte do topo do revestimento composto. Um decréscimo na porosidade dos filmes também foi identificado na medida em que as nanopartículas se depositaram e preencheram os micro-poros.

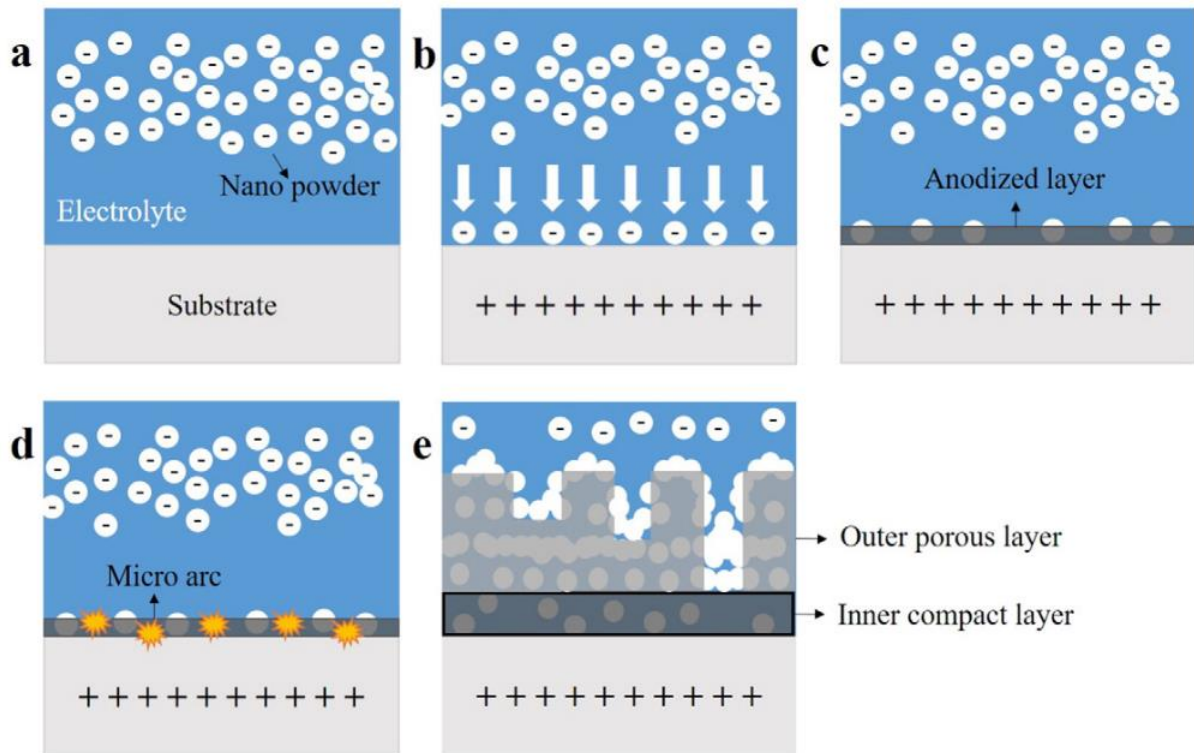


Figura 11: Mecanismos de incorporação de nanopartículas para formação de revestimento compósito: potencial zeta e efeito eletroforético contribuindo para a migração de partículas em direção ao substrato (a e b), partículas retidas na camada de óxido compacta durante anodização convencional (c), início dos micro-arcs e fusão local da superfície do substrato (d), e crescimento das camadas porosa e compacta, com incorporação das nanopartículas para formar o compósito cerâmico (e) (SHOKOUHFAR, ALLAHKARAM, 2016).

A forma de incorporação parece afetar as propriedades tribológicas em diferentes maneiras. A proteção do filme ao desgaste mecânico, por exemplo, pode ser aumentada através da adição de partículas duras (incorporação inerte) ou pela formação de novas fases com alta dureza (incorporação reativa) (LU et al., 2016a).

Zhang et al (2013) mostraram que filmes com nanopartículas de Al_2O_3 incorporadas inertemente por MAO formaram um rastro de desgaste muito menor e superficial em comparação a um revestimento sem partículas sobre uma liga de magnésio. Além disso, essas partículas podem ser capazes de formar o composto MgAl_2O_4 durante uma incorporação reativa, aumentando a dureza do filme (WANG et al., 2014) e até mesmo a sua resistência à corrosão (LALEH et al., 2010). Contudo, uma eventual liberação de nanopartículas de óxido de alumínio pode representar um potencial citotóxico (EL-HUSSAINY et al., 2015).

A resistência ao desgaste tem sido melhorada pela presença de partículas de SiO_2 no interior de revestimentos de MAO formados sobre ligas de magnésio (LU et al., 2018), mas esses filmes também mostram uma pobre resistência à corrosão a longo prazo, demonstrando

uma taxa de degradação rápida que alcança valores similares à de revestimentos sem partículas (LU et al., 2016b).

Os revestimentos dopados com nanopartículas de ZrO_2 de maneira inerte por Lee e colaboradores (2011) mostraram uma ótima melhora na resistência à corrosão em comparação a filmes livres de partículas. O valor de densidade de corrente de corrosão diminuiu de $7,27 \times 10^{-7}$ para $7,03 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, enquanto que o potencial de corrosão alcançou valores mais positivos (de $-1,40$ para $-1,31 \text{ V}$ sem e com ZrO_2 , respectivamente).

Hu e Hsieh (2014) incorporaram nanopartículas de zircônia (200 nm) em suas formas monoclinica/tetragonal em um filme de MAO sobre uma liga de alumínio. A dureza foi aumentada de 500 para 800 HV com a adição de tais partículas, além de uma melhora no comportamento tribológico evidenciada por um coeficiente de atrito menor e mais estável, o qual foi reduzido de 0,6 para 0,2.

Gnedenkov et al (2015) compararam filmes de MAO contendo nanopartículas de ZrO_2 e SiO_2 (pós com tamanho até 100 nm adicionados ao eletrólito). Seus resultados mostraram que a zircônia incorporada de forma inerte permitiu ao filme melhores propriedades mecânicas e inibição à corrosão, ao se comparar com o revestimento contendo o composto Mg_2SiO_4 gerado pela incorporação reativa das nanopartículas de SiO_2 .

Adicionalmente, filmes contendo partículas de ZrO_2 têm apresentado propriedades biológicas promissoras, podendo incluir taxas maiores de proliferação e crescimento de células osteoblásticas em ambientes *in vitro* (SHIN et al., 2015).

Necula e colaboradores (2011) estudaram revestimentos de MAO que foram produzidos em uma solução contendo nanopartículas de Ag (7-25 nm). Morfologias similares entre as nanopartículas adicionadas ao filme e as usadas no eletrólito indicaram uma incorporação inerte durante o processo, alcançando temperaturas abaixo do ponto de fusão de Ag (961°C). Os autores propuseram que o mecanismo de incorporação envolveu três etapas principais: transporte de partículas para locais de crescimento de filme (onde a ruptura dielétrica ocorre), aprisionamento de partículas nesses locais e preservação das partículas incorporadas enquanto o filme foi crescendo.

Nanopartículas de Ag e Cu são largamente conhecidas por seus efeitos antimicrobianos, contudo uma particular atenção deve ser tomada quanto à sua dose, a qual pode levar a sérios casos de citotoxicidade que abrange diferentes consequências ao corpo (INGLE, DURAN, RAI, 2014; WANG et al., 2016).

De forma a desenvolver filmes de óxido que sejam bioativos e antibacterianos simultaneamente, e que também apresentem excelente resistência à corrosão e à tribocorrosão, este trabalho considerou a incorporação de vários elementos que têm demonstrado características promissoras para serem aplicadas em superfícies de implantes osseointegrados, tais como íons de Ca, P, Mg, Zn e Sr, e também nanopartículas de zircônia.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal investigar, pela primeira vez, um novo processo de funcionalização de superfícies pela técnica de MAO, consistindo na formação de camadas porosas incorporadas com agentes bioativos (Ca, P, Mg, Zn e Sr) e partículas cerâmicas (ZrO_2) gradualmente distribuídas na superfície da liga biomédica Ti-40Nb (%p.) para aplicação em implantes osseointegrados. Procura-se uma melhor compreensão do mecanismo de incorporação das partículas para os parâmetros de anodização selecionados, bem como analisar os diferentes revestimentos crescidos em relação às suas características como morfologia, composição química e estrutura cristalina.

Como objetivos específicos foram definidos:

- (i) Produção e caracterização estrutural e microestrutural da liga Ti-40Nb (condição bruta de fusão);
- (ii) Caracterização estrutural e morfológica de partículas cerâmicas de zircônia;
- (iii) Caracterização química, estrutural e morfológica dos revestimentos produzidos por MAO;
- (iv) Avaliação do comportamento de degradação por mecanismos de tribocorrosão, tanto da liga Ti-40Nb não revestida quanto dos diferentes filmes de MAO.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Produção da liga

A liga Ti-40Nb (% em peso) foi produzida a partir de metais comercialmente puros: Ti com 99,7% de pureza (Sandinox) e Nb com 99,8% de pureza (fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia, CBMM). De forma a retirar suas impurezas superficiais, tais precursores foram submetidos à decapagem química de acordo com o trabalho de Silva (2014), com uma solução de HNO_3 e HF na proporção volumétrica de 4:1 para a limpeza do Ti, e uma solução de HNO_3 , HF e H_2O na proporção volumétrica de 2:2:1 para a limpeza do Nb. Após o ataque químico, os metais foram imersos em acetona por 15 minutos em uma lavadora ultrassônica (Marconi, UNIQUE). A verificação da massa de cada elemento foi obtida por meio de uma balança eletrônica (Marconi, OHAUS).

Para a fusão dos metais foi utilizado um forno a arco voltaico com eletrodo de tungstênio não consumível e cadinho de cobre refrigerado à água, no qual os materiais de partida foram distribuídos. A atmosfera da câmara do forno passou por um procedimento de limpeza consistindo na realização de vácuo na ordem de 10^{-2} mBar durante 30 minutos e de cinco purgas posteriores. Em cada purga, liberava-se gás argônio durante 5 minutos no interior da câmara e depois se realizava vácuo por 10 minutos. Com o alcance de uma atmosfera de argônio inerte e controlada, o processo de fusão dos metais foi executado através de um arco elétrico gerado pela diferença de potencial entre o cadinho e o eletrodo. O lingote (Figura 12) foi refundido por cinco vezes no total e girado em 180° em torno de seu eixo a cada vez, com o objetivo de se obter boa homogeneidade.



Figura 12: Lingote da liga Ti-40Nb produzida neste trabalho.

Por fim, o lingote foi cortado através de uma máquina de corte de precisão (Buehler Isomet 1000 Precision Saw) equipada com um disco diamantado. Todos os processos descritos

neste subcapítulo 4.1 foram realizados no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP/Campus Bauru.

4.2 Desenvolvimento dos filmes anódicos

A superfície das amostras de Ti-40Nb foi biofuncionalizada por meio da técnica *micro-arc oxidation* (MAO), cujos parâmetros foram baseados em Oliveira et al (2015), Ribeiro et al (2015) e Alves et al (2017). Os filmes de óxido foram desenvolvidos em duas instituições de pesquisa: UNESP/Campus Bauru e Universidade do Minho/Portugal. Antes do tratamento de superfície, as amostras foram desbastadas utilizando-se lixas de SiC com granulação de 800 mesh, e limpas em propanol por 10 min em banho ultrassônico. Em seguida, foram submetidas a ataque químico em solução de Kroll (2% HF, 10% HNO₃ e 88% H₂O) durante 30 s, e então sonicadas em propanol (10 min) e água destilada (5 min).

Conforme ilustrado pela Figura 13, uma fonte de alimentação DC foi utilizada para aplicar uma diferença de potencial de 300 ou 400 V entre a amostra (substrato) imersa no eletrólito (eletrodo ânodo) e uma placa de Ti-cp (grau 2) fixa na extremidade oposta da célula eletroquímica (eletrodo cátodo). Com a corrente limitada em 2,5 A, cada tratamento superficial foi executado à temperatura ambiente durante 60 s, com eletrólito sob agitação magnética a 500 rpm para minimizar sedimentação ou aglomeração de componentes da solução.

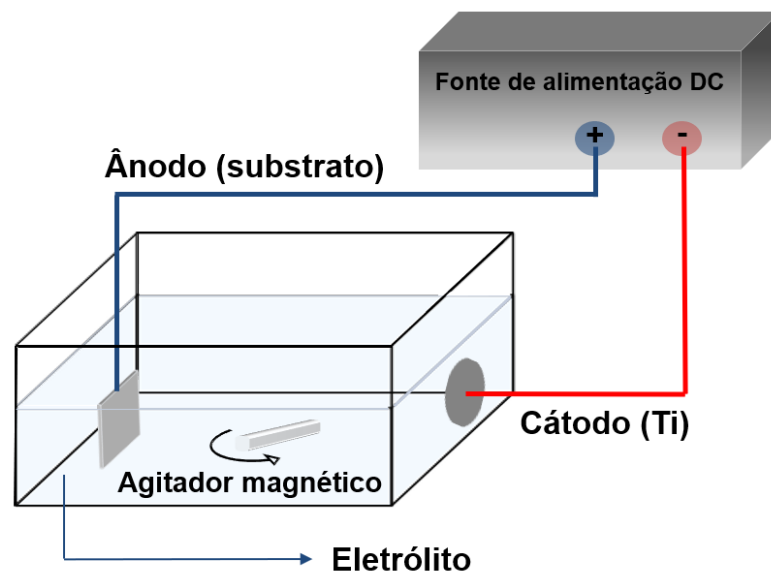


Figura 13: Esquema de montagem para o processo de MAO.

O eletrólito foi composto por: *calcium acetate monohydrate* (CaA) [0,35 M], *β -glycerophosphate disodium salt pentahydrate* (β -GP) [0,02 M], *magnesium acetate tetrahydrate* (MgA) [0,1 M], *zinc acetate dihydrate* (ZnA) [0,02 M] e *strontium acetate* (SrA) [0,04 M], com e sem adição de 9 g/L de nanopartículas de ZrO_2 (ZrO_2 NPs). As ZrO_2 NPs foram adquiridas previamente dopadas por 3 mol% Y_2O_3 , uma combinação comumente utilizada na área biomédica para estabilizar a fase tetragonal da zircônia à temperatura ambiente, melhorando suas propriedades mecânicas (HASSAN et al., 2017, SEQUEIRA et al., 2017). Todas as amostras foram limpas após a aplicação da técnica de MAO, por meio de enxágue em água destilada em abundância e álcool isopropílico, seguido por secagem ao ar quente. Os diferentes grupos de amostras foram nomeados de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3: Grupos de amostras e suas respectivas condições de tratamento de MAO.

Grupo	Composição do eletrólito						Potencial aplicado (V)
	CaA	β -GP	MgA	ZnA	SrA	ZrO_2 NPs	
TiNb	Amostras atacadas quimicamente. Sem tratamento de MAO.						
TiNb0-300	0,35 M	0,02 M	0,1 M	0,02 M	0,04 M	-	300
TiNb0-400	0,35 M	0,02 M	0,1 M	0,02 M	0,04 M	-	400
TiNb9-300	0,35 M	0,02 M	0,1 M	0,02 M	0,04 M	9 g/L	300
TiNb9-400	0,35 M	0,02 M	0,1 M	0,02 M	0,04 M	9 g/L	400

As concentrações dos reagentes foram selecionadas com base em trabalhos já publicados, com o intuito de aumentar o potencial de aplicação dos filmes sem deteriorar sua biocompatibilidade. Tais dados estão dispostos na Tabela 4, bem como os respectivos fabricantes dos materiais.

Tabela 4: Reagentes/nanopartículas utilizados no eletrólito de MAO.

Reagente/ nanopartículas	Sigla	Concentração	Fabricante	Referência como base
<i>Calcium acetate monohydrate</i>	CaA	0,35 M	Sigma-Aldrich	(RIBEIRO et al., 2015)
<i>β-glycerophosphate disodium salt pentahydrate</i>	β -GP	0,02 M	Sigma	(RIBEIRO et al., 2015)
<i>Magnesium acetate tetrahydrate</i>	MgA	0,1 M	Sigma-Aldrich	(OLIVEIRA et al., 2015)
<i>Zinc acetate dihydrate</i>	ZnA	0,02 M	Sigma-Aldrich	(HU et al., 2012)
<i>Strontium acetate</i>	SrA	0,04 M	Aldrich	(YAN et al., 2013; ZHOU, SHAO, HAN, 2014)
Zircônia dopada com 3%mol Y_2O_3	ZrO ₂ NPs	9 g/L	TOSOH	(LEE et al., 2011; LI, SUN, ZHANG, 2015)

4.3 Testes de tribocorrosão

Os experimentos de tribocorrosão foram realizados na Universidade do Minho/Portugal, por meio de um Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE) de duração de seis meses. As amostras foram fixadas em uma célula triboeletroquímica, a qual foi montada em um tribômetro de deslizamento recíproco *pin-on-disk* (CETR-UMT 2) (Figura 14). A célula foi preenchida pelo eletrólito com a superfície de teste para cima. Uma montagem de dois eletrodos foi usada, considerando amostras como eletrodo de trabalho, e um eletrodo Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência. Para simular condições do corpo humano, o eletrólito consistiu de solução tampão fosfato-salino (PBS, do inglês *phosphate buffered saline*) (8 g/L NaCl, 0,2 g/L KCl, 0,24 g/L KH₂PO₄ e 1,44 g/L Na₂HPO₄ em água destilada, com pH ajustado em 7,4) a 37 °C (ESPALLARGAS, TORRES, MUÑOZ, 2015). Esferas de alumina (10 mm de diâmetro) foram usadas como contra-corpo para deslizar por 30 min sobre a superfície das amostras, com amplitude linear de deslizamento de 3 mm, e frequência de 1 Hz. O mecanismo de degradação das amostras foi avaliado ao se aplicar duas cargas normais diferentes: 2 e 3 N, correspondendo a pressões de contato Hertziana máximas de aproximadamente 370 e 430 MPa,

respectivamente, para a liga Ti-40Nb não revestida, a fim de assumir solicitações mecânicas significativamente maiores comparadas às reportadas para ambos os implantes de quadril (entre aprox. 3 e 9 MPa) (YOSHIDA et al., 2006) e joelho (entre aprox. 2 e 32 MPa) (SHARMA et al., 2007), mas ainda não excedendo a tensão de escoamento de substratos densos de Ti-40Nb (por volta de 544 ± 66 MPa) (ABDI et al., 2014). Potencial de circuito aberto (OCP) foi monitorado até sua estabilização (ΔE abaixo de 60 mV/h), durante o total de 1800 ciclos de deslizamento, e também depois das ações mecânicas, por 30 min, usando um potenciostato Gamry Reference 600 acoplado ao *software* Gamry framework. O coeficiente de atrito (COF) foi calculado através das forças tangenciais gravadas durante deslizamento pelo *software* UMT-2 conectado ao tribômetro. Para garantir reprodutibilidade dos resultados, ao menos três amostras de cada condição de tratamento de MAO foram testadas. Depois dos testes de tribocorrosão, as amostras foram ultrassonicamente limpas em propanol (15 min) e água destilada (10 min), e finalmente enxaguadas em propanol para serem secas ao ar quente.

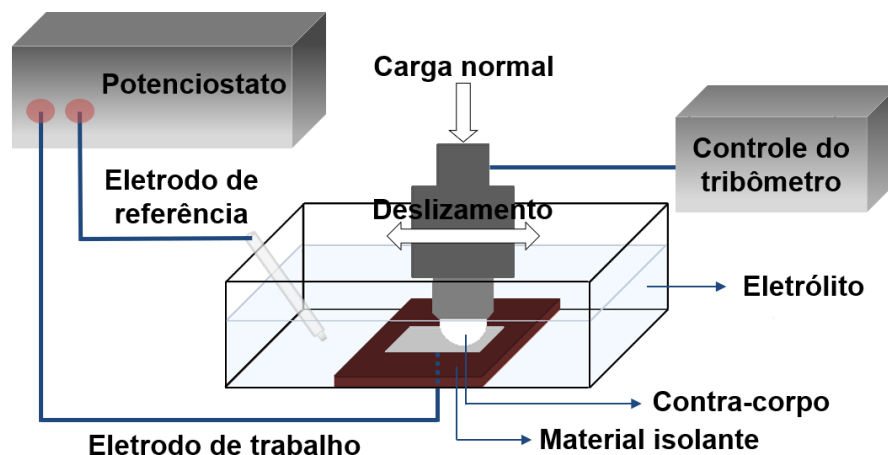


Figura 14: Esquema de montagem para os testes de tribocorrosão.

4.4 Caracterização

4.4.1 Preparação de amostras para caracterização (bulk)

De forma a retirar possíveis deformações superficiais, amostras da liga Ti-40Nb na condição bruta de fusão (sem tratamento de MAO) foram embutidas à quente em baquelite (embutidora Arotec) para posteriormente, através de uma politriz (Arotec), serem desbastadas

utilizando-se lixas de SiC com granulações de 120 a 1200 mesh, e então polidas em suspensão de alumina de 1 μm . Tais etapas foram realizadas na UNESP/Campus Bauru.

Antes de avaliar sua microestrutura em um microscópio eletrônico, as amostras foram atacadas quimicamente por uma solução contendo H_2O , HNO_3 e HF na proporção volumétrica 80:15:5, de acordo com Silva (2014).

4.4.2 MEV/FIB/EDS: caracterização após tratamento de superfície

Imagens de microestrutura/morfologia da superfície e seção transversal das amostras foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de duplo feixe Tescan-Lyra 3 do LABNANO-CBPF (Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia e Nanociência do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas). A seção transversal das amostras foi obtida através de cortes precisos feitos por feixe de íons focalizado (FIB, do inglês *focused ion beam*) com íons de gálio. Detalhes das etapas por FIB são apresentados no tópico 4.4.3.

Para adquirir análises de composição e mapeamento químicos, utilizou-se a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), por meio de detector do tipo *Silicon Drift Detector* (SDD) (Oxford Instruments), equipado no microscópio e com conexão ao *software* AZtec (Oxford Instruments).

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a superfície do material a ser investigado é varrida com um feixe de elétrons, o que gera vários tipos de sinais por conta de diferentes interações do feixe com a amostra. Os sinais de maior interesse para formação de imagem são os de elétrons secundários (SE), que são elétrons de baixa energia (<50 eV) ejetados da superfície da amostra após colisões inelásticas com o feixe, e elétrons retroespalhados (BSE) de maior energia (próxima à energia do feixe de elétrons ~ 30 keV), que são elétrons do feixe que foram refletidos após sofrerem espalhamentos elásticos na amostra (GOLDSTEIN et al., 2003).

A imagem de SE é montada a partir de pequenas variações na topografia da superfície, onde regiões mais inclinadas emitem um maior coeficiente de SE. Na imagem de BSE, por outro lado, é possível obter uma melhor contribuição no contraste com base no número atômico de cada elemento. Elementos pesados (alto número atômico) são capazes de espalhar os elétrons do feixe com maior intensidade em comparação a elementos leves, gerando regiões mais claras na imagem (SHACKELFORD, 2008; GOLDSTEIN et al., 2003).

A técnica de EDS é realizada a partir de sinais de raios X característicos, que permitem uma análise química qualitativa e semiquantitativa da amostra. O feixe de elétrons incidente do MEV pode excitar elétrons próximos ao núcleo atômico para níveis mais externos. Em seguida, ocorre uma transição de um elétron de uma camada mais externa para a camada onde se encontra a vacância. A transição gera a emissão de fótons com comprimento de onda no espectro dos raios X e de energia igual à diferença de energia entre os níveis. De maneira que essa energia emitida é específica para cada elemento químico, isto é, cada elemento apresenta picos de emissão bem definidos, é possível caracterizar a composição química do material sob estudo (GOLDSTEIN et al., 2003).

O funcionamento do FIB é muito parecido com o de MEV. Ambos os instrumentos utilizam um feixe focalizado para obter imagens da amostra: no MEV, um feixe de elétrons é focalizado por lentes eletromagnéticas, enquanto que o FIB utiliza um feixe de íons focalizado através de uma coluna com lentes eletrostáticas (GIANNUZZI, STEVIE, 1999; ZUIM, 2017).

Quando um feixe de íons Ga^+ incide sobre a amostra, os íons penetram o material e transferem energia para elétrons e átomos durante colisões inelásticas e elásticas, respectivamente. Esta interação íon-matéria resulta em uma cascata de eventos, que incluem reflexão de íons (íons retroespalhados), emissão de elétrons secundários, *sputtering* de átomos (remoção de material), dano e aquecimento da amostra (Figura 15). Ajustando e controlando as lentes eletrostáticas e o tamanho das aberturas, a corrente e o diâmetro do feixe de íons podem ser modificados permitindo cortes precisos da amostra (GIANNUZZI, STEVIE, 1999; DAS, 2015; ZUIM, 2017).

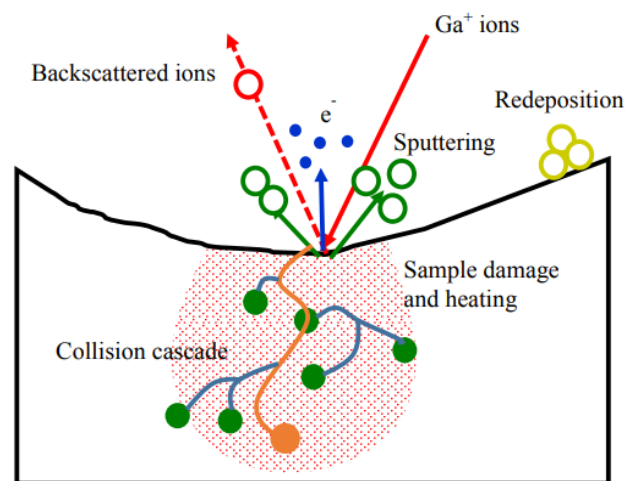


Figura 15: Eventos que ocorrem durante o impacto de íons energéticos por FIB na amostra (DAS, 2015).

Para proteger a superfície de *sputtering* indesejado, o FIB pode ser usado para depositar organometálicos (como prata ou tungstênio) sobre a amostra. O feixe de íons é capaz de decompor o gás organometálico precursor (como $W(CO)_6$), permitindo que uma camada metálica (de tungstênio) seja depositada na área de interesse, enquanto subprodutos (CO) são removidos pelo sistema de vácuo (GIANNUZZI, STEVIE, 1999).

4.4.3 FIB: cortes precisos de seções transversais

A preparação de cortes precisos de seções transversais foi feita em um microscópio de duplo feixe Tescan Lyra 3 equipado com um feixe de íons de gálio (FIB) e um feixe de elétrons (MEV). O procedimento consistiu em etapas baseadas no trabalho de Zuim (2017):

- (i) deposição de organometálicos (camada de proteção de platina) por meio do feixe de íons com energia de 30 keV e corrente de 0,2 nA (Figuras 16 e 17);

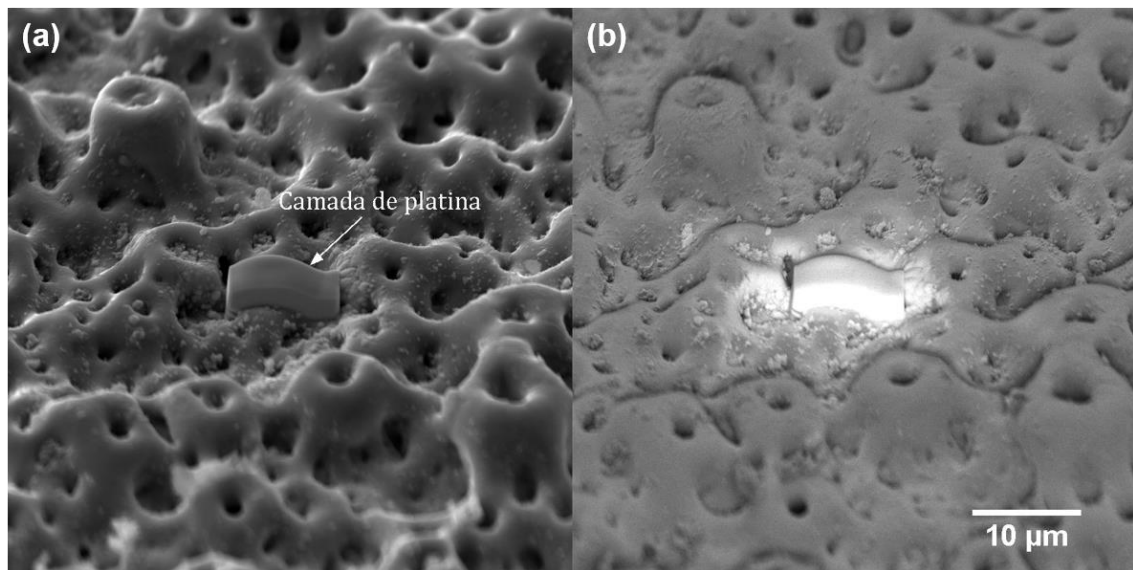


Figura 16: Imagem de MEV com detector de elétrons *Everhart Thornley* (cintilador fotomultiplicado) (a) e retroespalhados (b) da camada de proteção de platina depositada sobre a superfície da amostra.

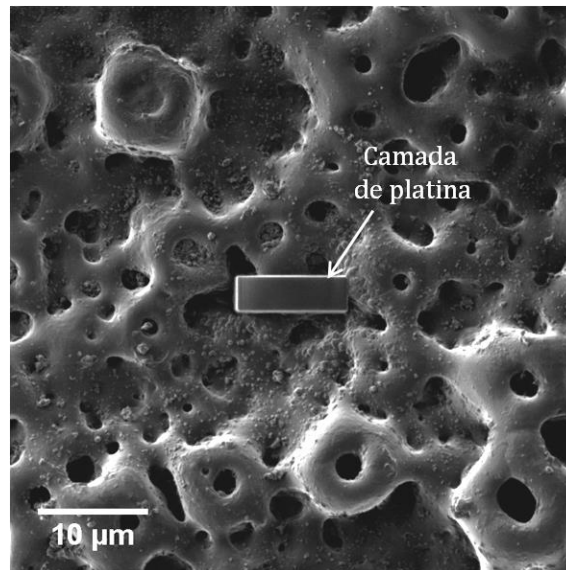


Figura 17: Imagem de FIB da camada de proteção de platina depositada sobre a superfície da amostra.

- (ii) formação de trincheira em torno da platina depositada (feixe de íons de 30 keV e 5 nA)
(Figuras 18 e 19);

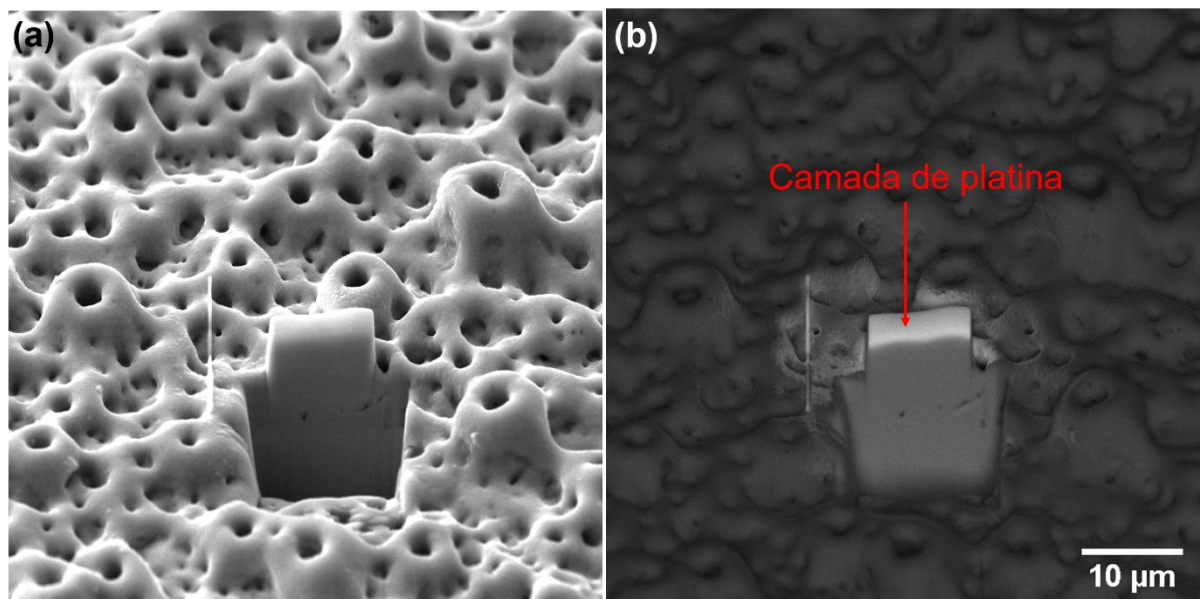


Figura 18: Imagem de MEV com detector de elétrons *Everhart Thornley* (cintilador fotomultiplicado) (a) e retroespalhados (b) após formação de trincheira ao redor da platina.

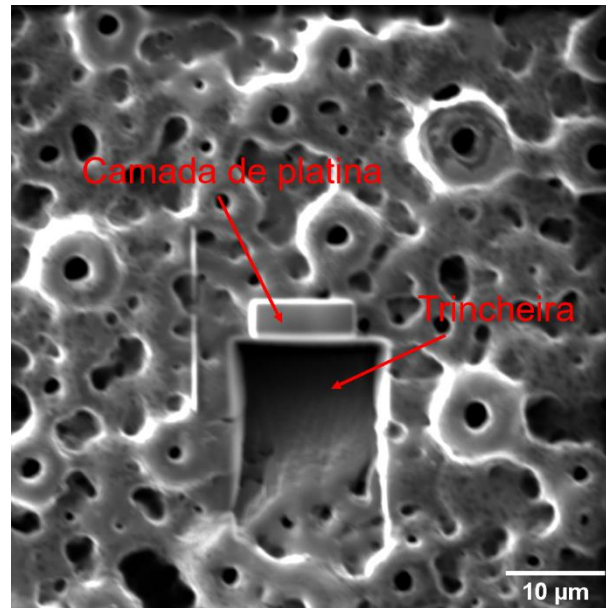


Figura 19: Imagem de FIB após formação de trincheira ao redor da platina.

- (iii) polimento fino para revelar a interface filme/substrato (feixe de íons de 30 keV e 1 nA) (Figura 20).

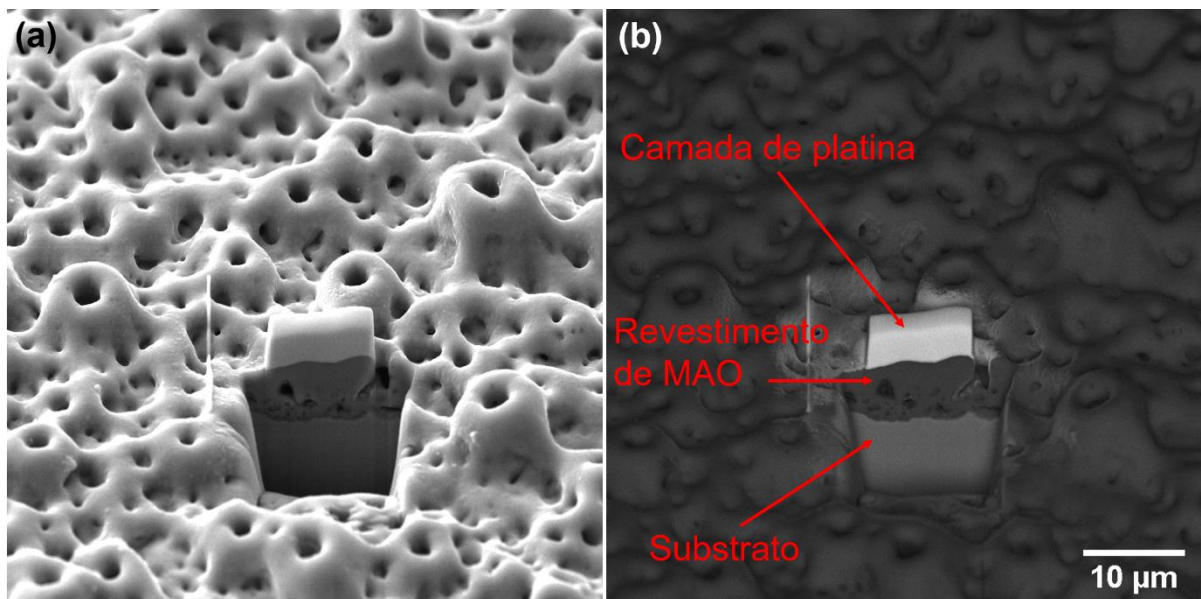


Figura 20: Imagem de MEV com detector de elétrons *Everhart Thornley* (cintilador fotomultiplicado) (a) e retroespalhados (b) após polimento fino para revelar a interface filme/substrato.

4.4.4 MEV/FIB/EDS: caracterização das pistas de desgaste

Morfologia e composição química das superfícies desgastadas (isto é, pistas de desgaste) foram avaliadas por MEV (FEI Nova 200) e EDS (Pegasus X4M). O dano de

subsuperfície dos revestimentos foi avaliado por MEV com suporte de FIB para obter o corte de seção transversal (Tescan Lyra 3) usando o mesmo procedimento descrito no tópico 4.4.3.

4.4.5 Porosidade superficial

Porosidade superficial dos filmes anódicos foi avaliada através do *software* gratuito Fiji (ImageJ). A análise foi feita com base no trabalho de Yu e Choe (2019), por meio de uma diferença de contraste entre a área ocupada pelo poro e a área sem esse tipo de estrutura.

Micrografias obtidas por MEV de 4.000x de magnificação foram selecionadas para essas análises, de forma a incluir uma ampla gama de dimensão de poros. O primeiro passo consistiu em definir a escala da imagem por meio da própria barra de escala fornecida pelo microscópio. Depois, foram feitas modificações para melhorar o contraste, na seguinte ordem:

- (i) Modificar a imagem para o tipo 8-bit;
- (ii) Aplicar filtros para minimizar o efeito de bordas irregulares na imagem;
- (iii) Segmentar a imagem através da ferramenta *Trainable Weka Segmentation*, de forma a melhorar a precisão do *software* no momento de identificar a diferença de contraste. Neste passo, duas classes (poro e filme) foram estabelecidas para serem diferenciadas.

Ao final da etapa de melhora no contraste, as imagens foram ajustadas por meio do comando *Threshold*, de forma que os poros ficaram em cor preta e o restante da imagem em cor branca, conforme imagem representativa fornecida na Figura 21. Então, as medidas de porosidade (% de área ocupada pelos poros) foram adquiridas pelo comando *Analyze Particles*. No total, foram analisadas três regiões diferentes por amostra, sendo três amostras por condição de tratamento de MAO.

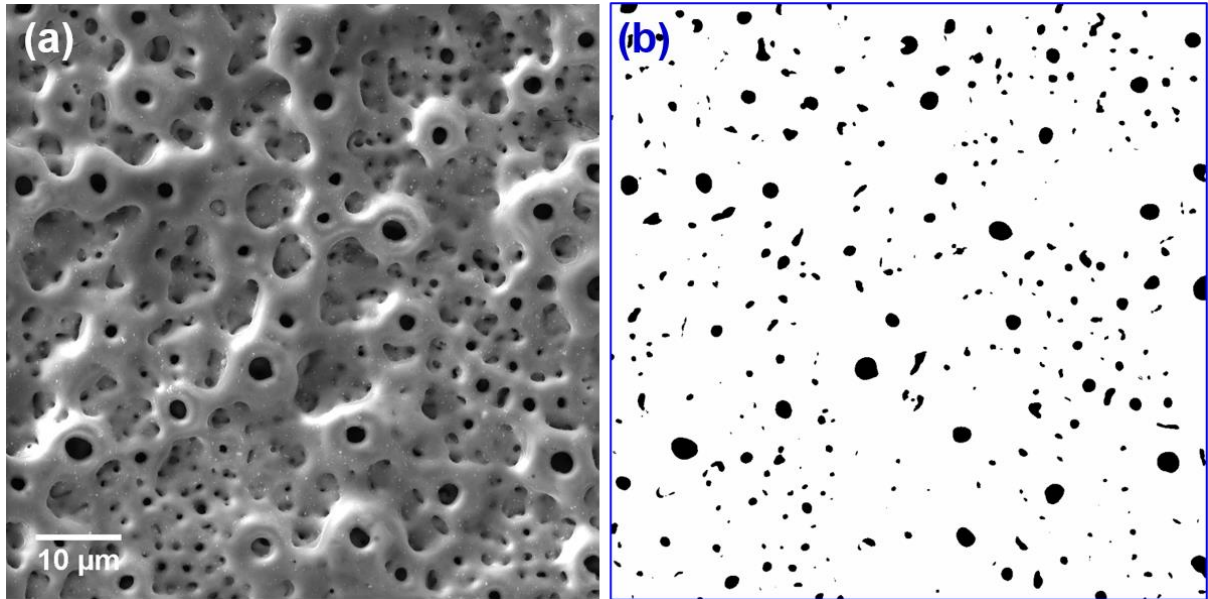


Figura 21: Imagem representativa de uma micrografia MEV (a) e a sua respectiva imagem pelo ImageJ (b).

4.4.6 DRX

Ao incidir um feixe de raios X sobre um material cristalino, seus átomos regularmente distanciados são capazes de dispersar essa radiação eletromagnética caso a mesma possua comprimento de onda da ordem dos espaçamentos atômicos. Para ângulos de incidência específicos, esses raios após serem dispersos ainda podem estar em fase, logo interferem mutuamente de forma construtiva (CALLISTER JUNIOR, RETHWISCH, 2012). Esse fenômeno é denominado de difração, o qual é ilustrado pela Figura 22.

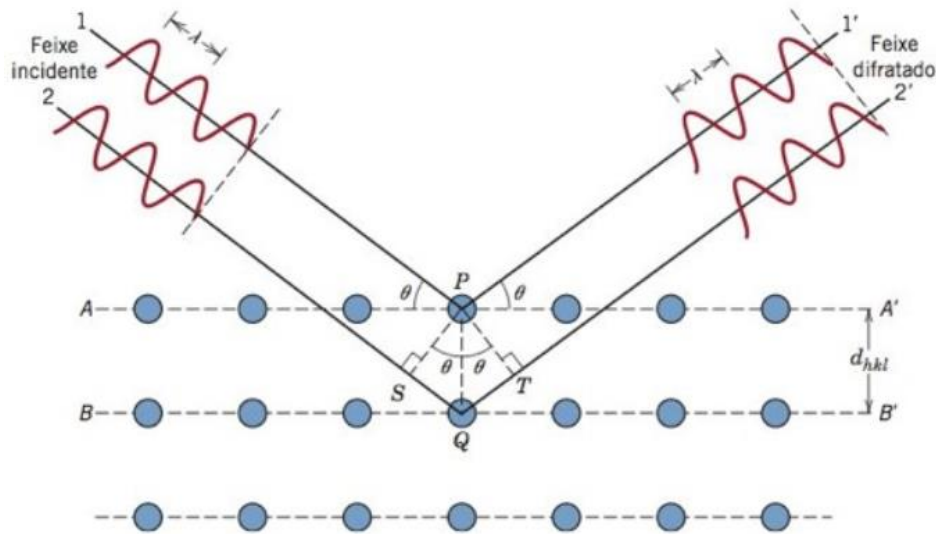


Figura 22: Difração de raios X por planos de átomos de um material cristalino (CALLISTER JUNIOR, RETHWISCH, 2012).

Nesse exemplo, os raios 1 e 2 do feixe incidem e são dispersos pelos átomos P e Q, respectivamente, do material cristalino. A interferência construtiva após a dispersão só é satisfeita se a trajetória $\overline{SQ} + \overline{QT}$ percorrida pelo raio 2 for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe, já que esta condição permite que os raios permaneçam em fase após serem espalhados. Fazendo algumas considerações trigonométricas, essa relação é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

Onde n é um número inteiro (1,2,3...), λ é o comprimento de onda dos raios X, d_{hkl} é o espaçamento interplanar (no exemplo, a distância entre os planos atômicos A e B) e θ é o ângulo de incidência dos raios em relação aos planos. Além da diferença de caminho percorrido pelo feixe, o fator de estrutura do cristal (que envolve o sistema cristalino, os elementos e a posição dos átomos) deve ser considerado para avaliar a intensidade do espalhamento que pode ser teoricamente nula mesmo em condição de Bragg (reflexões proibidas). O difratômetro de raios X é capaz de determinar os ângulos nos quais ocorre difração, detectando-se a intensidade dos feixes difratados. Picos de alta intensidade aparecem no difratograma quando a lei de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos do material (CALLISTER JUNIOR, RETHWISCH, 2012).

Neste trabalho, a técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para a caracterização da estrutura cristalina das amostras, por meio de um difratômetro PANalytical X'Pert PRO X-

Ray pertencente ao CBPF, operando a 40 kV e 40 mA, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Os padrões de difração foram coletados pelo *software* X'Pert Data Collector (PANalytical).

Para as amostras de *bulk* (Ti-40Nb bruta de fusão) e pó (nanopartículas de zircônia) foram utilizados os seguintes parâmetros: varredura entre 20° e 80° (2 θ), com passos de 0,0334°, tempo de contagem de 5 s/passos, com tempo de revolução de 4 s do porta-amostra (modo *spinner*). Já para os revestimentos produzidos por MAO foram utilizados como parâmetros: varredura entre 20° e 60° (2 θ), com passos de 0,0334°, tempo de contagem de 10 s/passos, com tempo de revolução de 4 s do porta-amostra (modo *spinner*).

Os difratogramas resultantes foram indexados comparando-os a fichas cristalográficas do banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (2018).

A porcentagem de fases cristalinas nos revestimentos foi estimada pela Equação 2, com base no trabalho de Alves et al (2017), após tratamento (refinamento) para retirar parte amorfa:

$$\% fase_{\alpha} = \frac{\sum I_{picos \alpha}}{\sum I_{todos os picos}} \quad (2)$$

Ou seja, a porcentagem de uma determinada fase α (anatase, rutilo ou zircônia) é dada pela somatória da intensidade de todos os picos relativos a esta fase, dividida pela somatória da intensidade de todos os picos relativos ao revestimento presentes no difratograma.

4.4.7 MET

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite que o feixe de elétrons incidente atravesse a amostra fina (<100 nm). Ao fazê-lo, o feixe pode ser transmitido (feixe direto) ou espalhado elásticamente ou inelasticamente, isto é, sem e com perda de energia após colisões no interior da amostra (Figura 23) (WILLIAMS, BARRY-CARTER, 2009). No MET as imagens são formadas por elétrons transmitidos (após atravessar a amostra) enquanto que no MEV as imagens são formadas por sinais que saem da superfície da amostra.

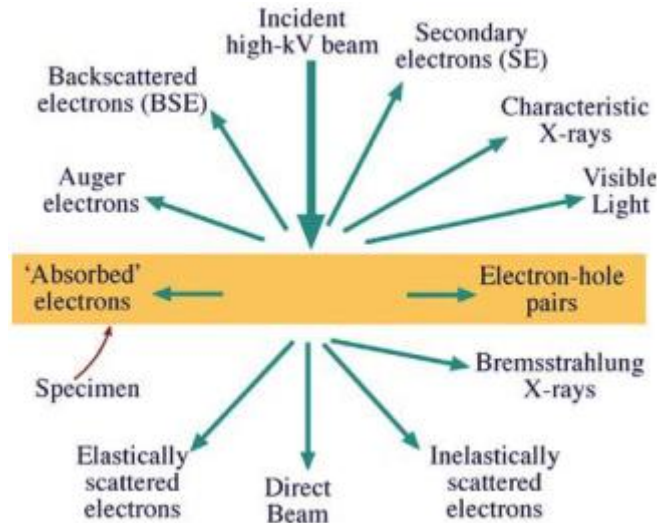


Figura 23: Sinais gerados em MET após interações entre o feixe incidente e a amostra fina (WILLIAMS, BARRY-CARTER, 2009).

A técnica de MET também pode ser combinada com a de MEV para gerar a técnica de microscopia eletrônica por varredura de transmissão (STEM). O feixe de elétrons incidente no modo STEM varre a área de interesse da amostra, produzindo uma imagem não estática, isto é, que é construída ao longo da varredura. A partir desse modo, é possível detectar diferentes sinais de elétrons dependendo da posição dos detectores e do ângulo de espalhamento. Elétrons espalhados com ângulos intermediários são do tipo elásticos coerentes e podem fornecer contraste de difração; elétrons espalhados com ângulos maiores são elásticos incoerentes e trazem informação de massa espessura (contraste Z) (WILLIAMS, BARRY-CARTER, 2009).

Neste trabalho, o tamanho e morfologia de nanopartículas de zircônia foram analisados no CBPF por microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL 2100F. A observação dessas nanoestruturas foi pela técnica de STEM operando com uma voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 200 kV.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização da liga Ti-40Nb (bulk)

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da análise de composição química da liga por EDS. Os valores indicam que o teor em peso de Nb está próximo ao valor nominal, com uma variação ao redor de 5% em relação à concentração esperada. O espectro resultante da região de análise (Figura 24) apresenta picos intensos correspondentes ao Ti e Nb presentes no *bulk*. Outros picos de pequena intensidade correspondem ao C, O e Al, sendo possíveis impurezas provenientes da etapa de preparação metalográfica.

Tabela 5: Análise química semiquantitativa da liga por EDS.

Liga Ti-40Nb	
Ti (%p.)	$57,9 \pm 0,5$
Nb (%p.)	$42,1 \pm 0,5$

O mapeamento químico por EDS dos elementos de liga é apresentado na Figura 25, com o Ti identificado pela cor vermelha e o Nb pela cor azul. É possível observar uma distribuição homogênea, sem a formação de aglomerados ou segregados, indicando que o procedimento de fusão foi executado de forma correta.

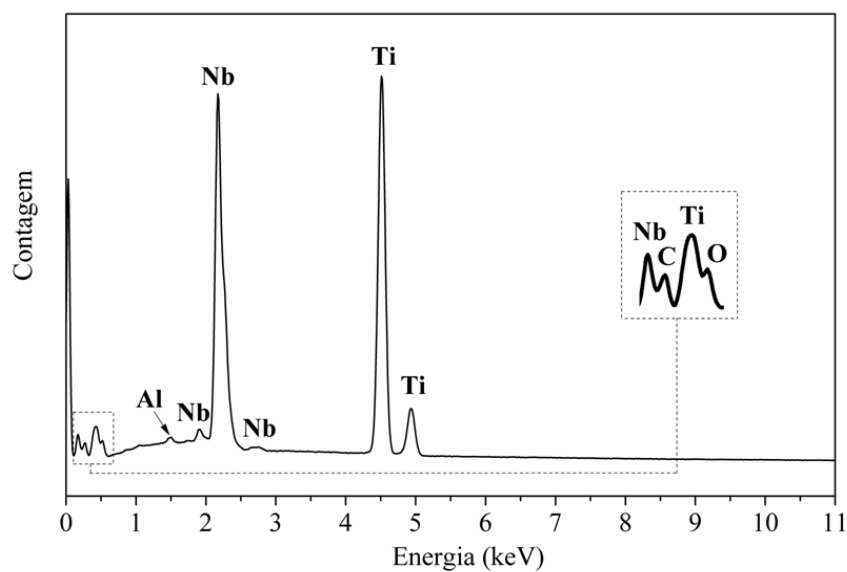


Figura 24: Caracterização química qualitativa da liga por EDS.

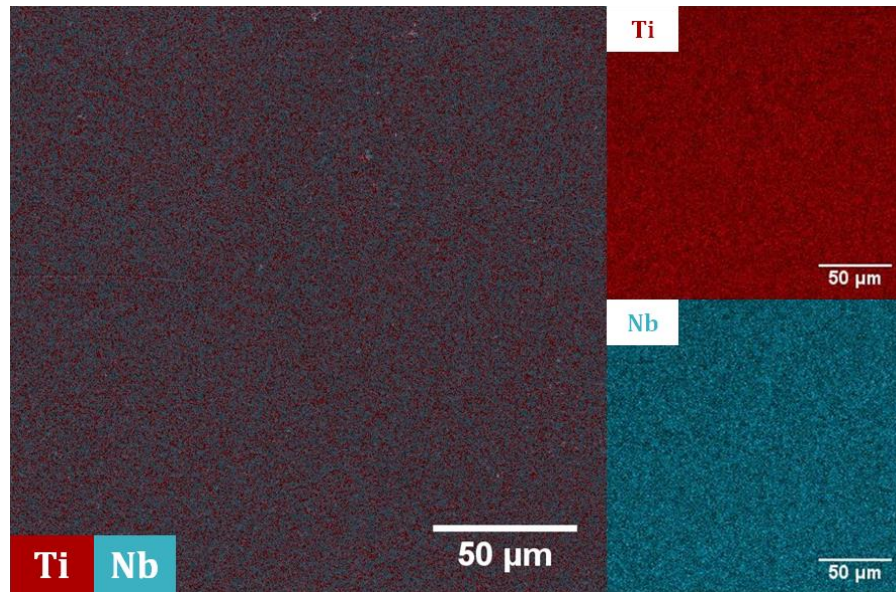


Figura 25: Mapeamento químico da liga Ti-40Nb obtido por EDS.

A morfologia após ataque químico (80% H₂O, 15% HNO₃ e 5% HF %volume) da liga binária de Ti-Nb na condição bruta de fusão consistiu de grãos equiaxiais de fase β , sem a presença de estruturas lamelares ou aciculares de fase α permeadas na região dos contornos de grão e intragranular (Figura 26).

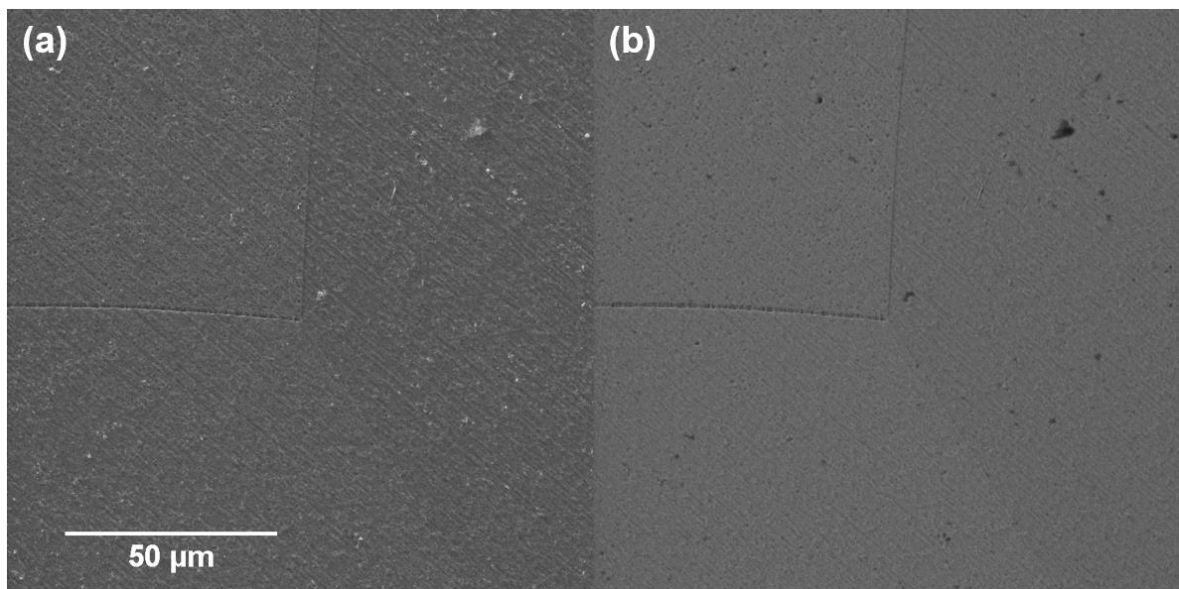


Figura 26: Micrografia da liga Ti-40Nb obtida por MEV: detector de elétrons *Everhart Thornley* (cintilador fotomultiplicado) (a) e retroespalhados (b).

A fase β correspondente à estrutura cúbica de corpo centrado foi identificada por DRX, como é mostrado na Figura 27. Os três picos característicos dessa fase são relacionados aos

planos cristalográficos (110), (200) e (211). Além disso, também foram identificados picos de baixa intensidade referentes à fase α'' do Ti (LEE, JU, CHERN LIN, 2002).

Tais resultados de DRX e MEV indicam que a liga Ti-40Nb bruta de fusão deste trabalho trata-se de uma liga do tipo β , como era esperado pelo alto teor de Nb (elemento β -estabilizador) no *bulk*.

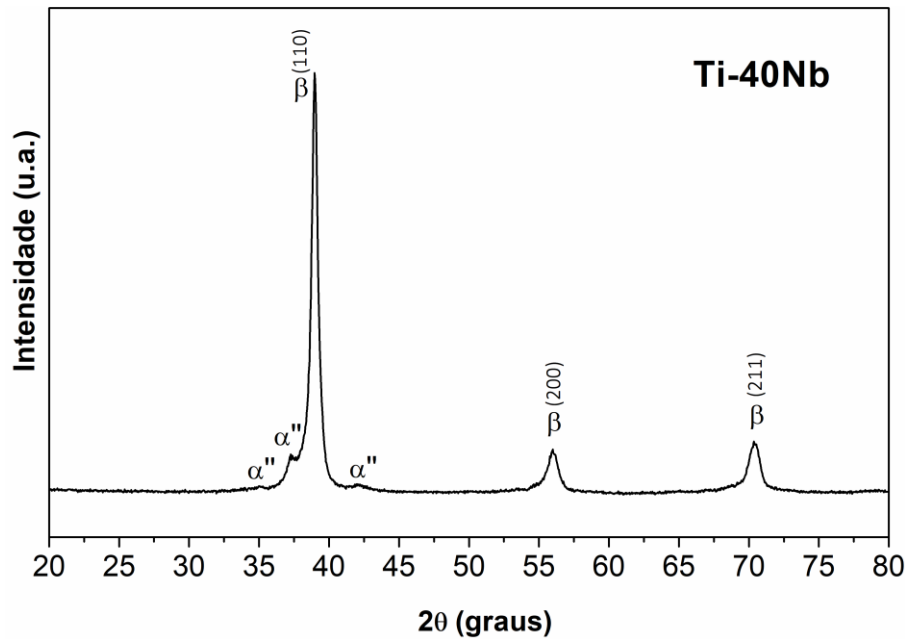


Figura 27: Difratograma do substrato de Ti-40Nb.

5.2 Caracterização das nanopartículas de zircônia

A Figura 28 mostra o difratograma de raios X das nanopartículas de zircônia adicionadas ao eletrólito. De acordo com a posição e intensidade dos picos, trata-se de um pó de ZrO_2 nas fases monoclinica e, principalmente, tetragonal, devido ao efeito estabilizador do dopante Y_2O_3 (HASSAN et al., 2017; SEQUEIRA et al., 2017). Os picos característicos da fase tetragonal referem-se aos planos cristalinos (011), (002), (110), (112), (020), (013) e (121). Já a fase monoclinica em quantidade minoritária pode ser caracterizada pelos planos (110), $(\bar{1}11)$ e (111).

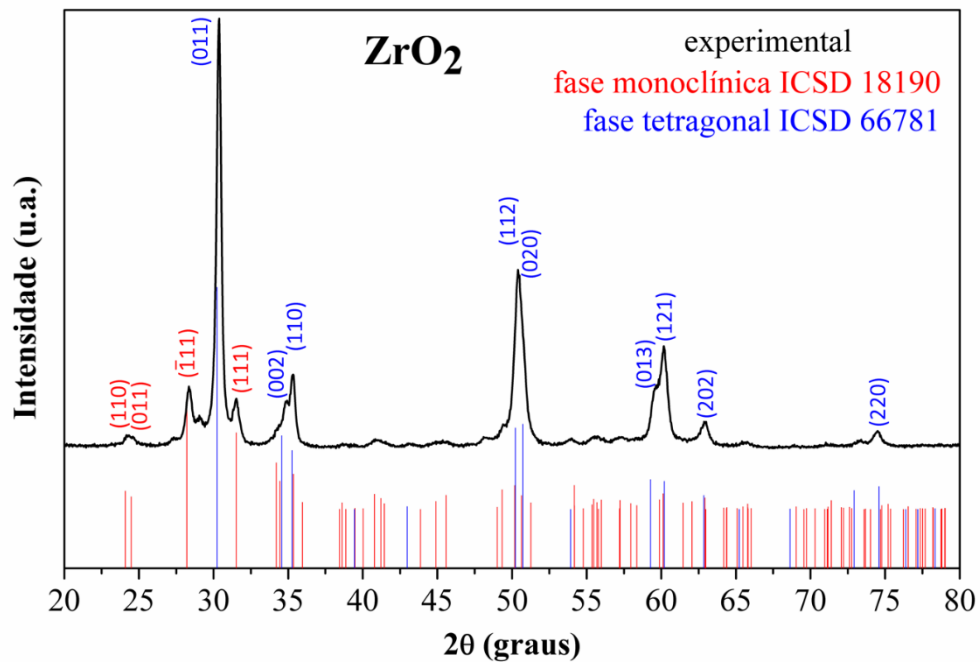


Figura 28: Difratoograma das nanopartículas de ZrO₂ (dopada com 3% mol Y₂O₃).

Imagens de MET das ZrO₂ NPs em duas ampliações diferentes são apresentadas na Figura 29. Sua morfologia se mostrou quase circular, com tamanho médio variando entre 40 e 60 nm. As partículas apresentaram contraste de difração mostrando sua natureza cristalina. Como também é verificado, as nanopartículas tendem a se aglomerar.

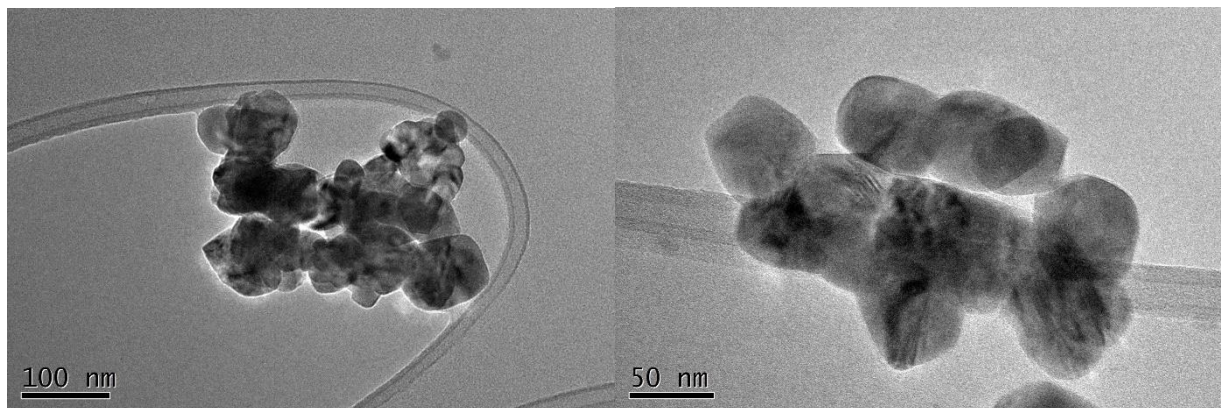


Figura 29: Imagens de MET das ZrO₂ NPs.

5.3 Caracterização dos revestimentos desenvolvidos por MAO

Micrografias de superfície das amostras biofuncionalizadas são fornecidas na Figura 30. Uma típica estrutura porosa em multi-escala (nano e micrométrica) foi obtida para todos os revestimentos, mas algumas diferenças em morfologia podem ser observadas quando a

diferença de potencial do tratamento anódico foi aumentada. Para os grupos tratados por 400 V, várias rachaduras acompanhadas por pequenos poros são visíveis por toda a superfície (Figuras 30b e 30d). Ao adicionar ZrO_2 NPs no eletrólito, os revestimentos foram decorados por regiões claras correspondendo a partículas individuais e também a seus aglomerados (Figuras 30c e 30d). Como indicado por setas pontilhadas nas imagens em modo BSE, as diversas nanopartículas de zircônia foram encontradas salientes ou embutidas na superfície do revestimento, além de estarem localizadas em defeitos como poros ou rachaduras, independente da diferença de potencial aplicada. A porosidade superficial (% de área ocupada por poros) mostrou valores distintos entre as amostras TiNb0-300 (7,5%) e TiNb9-300 (7,1%). Por outro lado, os tratamentos de MAO a maiores valores de potencial provocaram uma evidente diminuição em porosidade, com valor de 5,3% para os revestimentos TiNb0-400, e uma significativa queda para o valor de 3,3% quando os revestimentos foram tratados com ZrO_2 NPs (TiNb9-400).

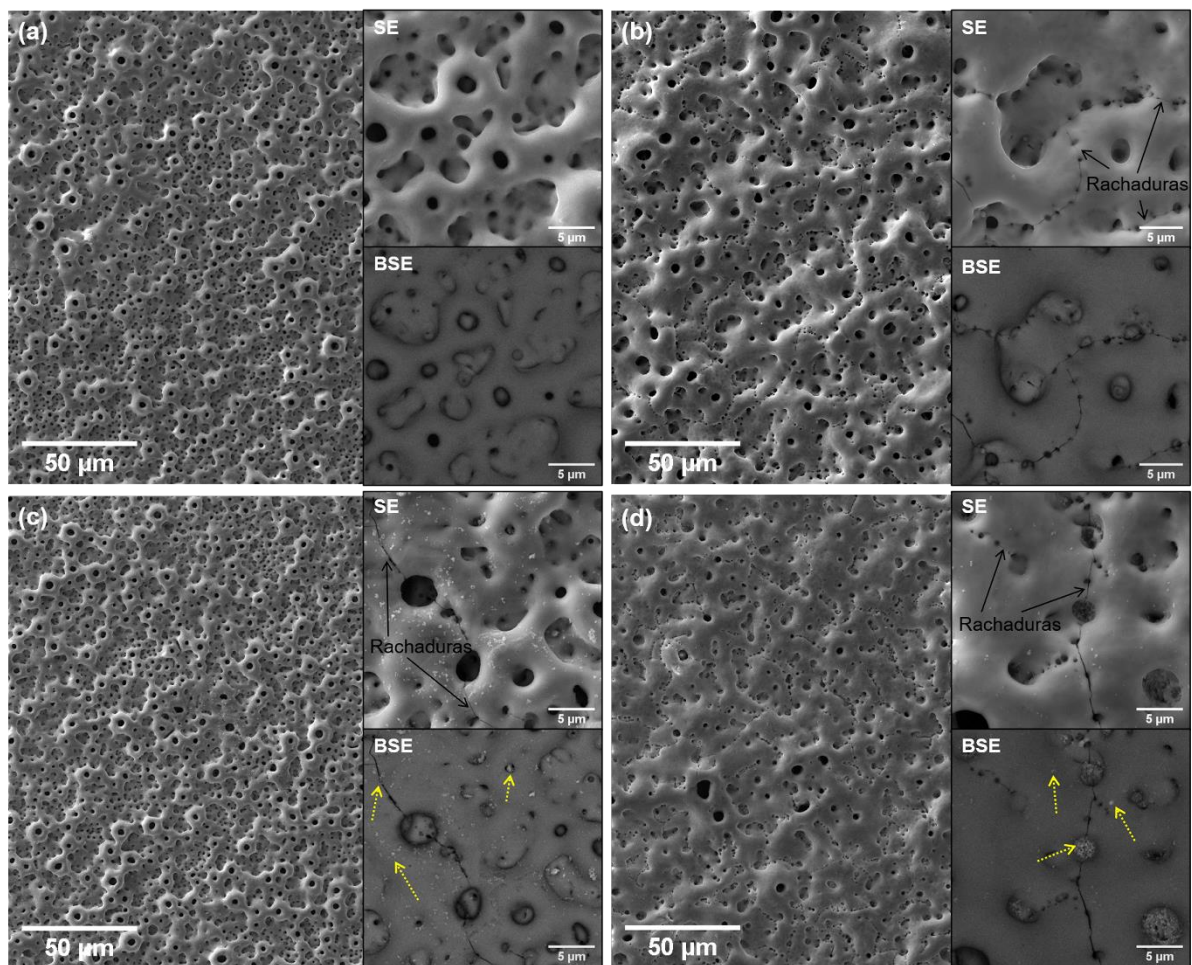


Figura 30: Micrografias de superfície obtidas por MEV dos revestimentos TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d). Imagens inseridas representam áreas em maior magnificação em ambos os modos de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE).

A Figura 31 oferece mapeamentos de EDS representativos da superfície de cada revestimento (com e sem nanopartículas). Em todos os filmes anódicos foi identificada a presença dos elementos Ti, Nb e O. Os elementos bioativos Ca, P, Mg, Zn e Sr também se encontraram bem distribuídos nas regiões de análise, tanto para as amostras TiNb0-300 e TiNb0-400 (representadas na Figura 31a), quanto para os revestimentos tratados com ZrO₂ NPs (amostras TiNb9-300 e TiNb9-400 representadas na Figura 31b). No caso dos filmes tratados com partículas, selecionou-se uma área com grande quantidade de aglomerados para melhor identificação no mapeamento químico. Regiões contendo nanopartículas visíveis (regiões mais claras em modo BSE nas micrografias das Figuras 30c e 30d) exibiram uma concentração maior de Zr na análise de EDS, o que reforça uma aglomeração de ZrO₂ NPs nesses locais. Por outro lado, átomos de P parecem estar aglomerados nas mesmas regiões provavelmente devido à proximidade entre os picos de PK α (2013 eV) e ZrL α (2042 eV) no espectro de EDS.

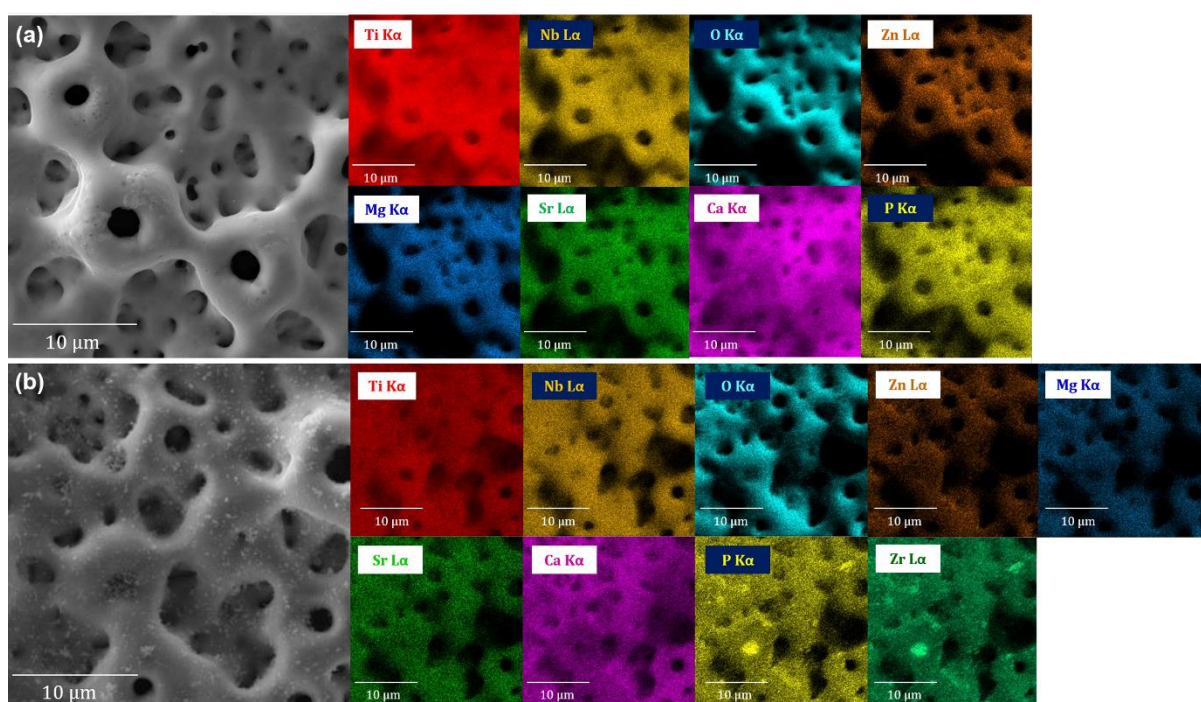


Figura 31: Mapeamento de EDS representativo dos revestimentos não tratados (TiNb0-300 e TiNb0-400) (a) e tratados (TiNb9-300 e TiNb9-400) (b) com ZrO₂ NPs.

A Figura 32 apresenta as micrografias FIB-MEV de seção transversal (*cross-section*) das amostras biofuncionalizadas. Três camadas principais são reveladas para todos os revestimentos. Na interface metal/óxido, existe uma camada fina e compacta que é reconhecida como filme barreira (A). As duas camadas seguintes são caracterizadas por poros: a camada porosa interna tendo poros pequenos (B), enquanto a camada porosa externa principalmente

apresenta poros maiores (C) (ALVES et al., 2017, 2020). Algumas rachaduras puderam ser detectadas na medida que a diferença de potencial aumentou para 400 V (Figuras 32b e 32d). Em relação aos revestimentos tratados com zircônia (Figuras 32c e 32d), essas nanopartículas cerâmicas foram identificadas acima do filme barreira por regiões mais claras nas imagens em modo BSE (marcadas por setas pontilhadas). A seção transversal das amostras TiNb9-300 mostrou nanopartículas embutidas, enquanto que poros e rachaduras nos revestimentos TiNb9-400 foram também locais bem distinguidos para a incorporação de ZrO_2 NPs. A topografia ondulada das camadas de óxido pode ser responsável por uma grande variação em espessura (OLIVEIRA et al., 2015). A partir dessas imagens de seção transversal, a espessura foi estimada dentro dos intervalos de 5-7 μm e 6-8 μm para os revestimentos TiNb0-300 e TiNb9-300, respectivamente. Para os revestimentos crescidos a 400 V, a espessura foi significativamente maior com intervalos de 11-13 μm e 10-16 μm para as amostras TiNb0-400 e TiNb9-400, respectivamente.

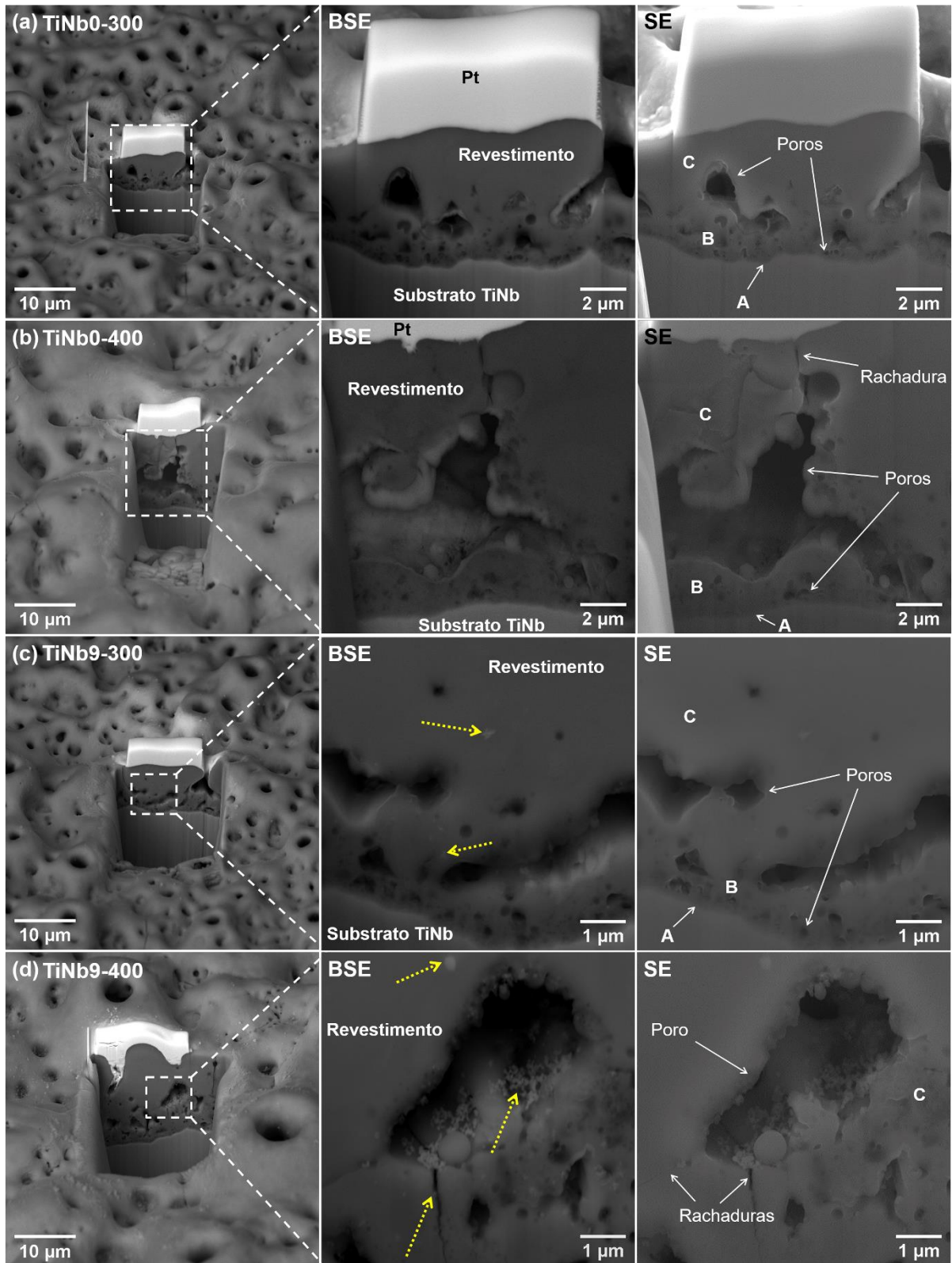


Figura 32: Micrografias de seção transversal obtidas por FIB-MEV dos revestimentos TiNbO-300 (a), TiNbO-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d), com suas respectivas zonas selecionadas em maior magnificação em ambos os modos de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE).

Padrões de DRX obtidos para os revestimentos são dados na Figura 33. Todos os revestimentos apresentaram uma mistura de estruturas cristalinas de anatase e rutilo (TiO_2). A

presença de picos de zircônia em sua fase tetragonal (t-ZrO₂) é outro indicativo de ZrO₂ NPs incorporadas nos revestimentos TiNb9-300 e TiNb9-400. Um ombro característico de fase amorfa foi bem detectado dentro do intervalo entre 25° e 37° (2θ) para ambos os grupos tratados por 400 V. Após tratamento (refinamento) para retirar parte amorfa, calculou-se um aumento significativo na relação rutilo para anatase (R/A) para os processos de MAO que utilizaram a maior diferença de potencial (400 V), com R/A igual a 0,29 e 0,35 para as amostras TiNb0-300 e TiNb9-300, respectivamente, e R/A igual a 0,95 e 1,11 para as amostras TiNb0-400 e TiNb9-400, respectivamente. Em adição, esses resultados indicaram que a presença de ZrO₂ NPs no eletrólito parece também favorecer a formação de fase rutilo, principalmente para as amostras TiNb9-400. Em termos de relação cristalina de ZrO₂/TiO₂, valores de 0,10 e 0,13 foram medidos para os revestimentos TiNb9-300 e TiNb9-400, respectivamente.

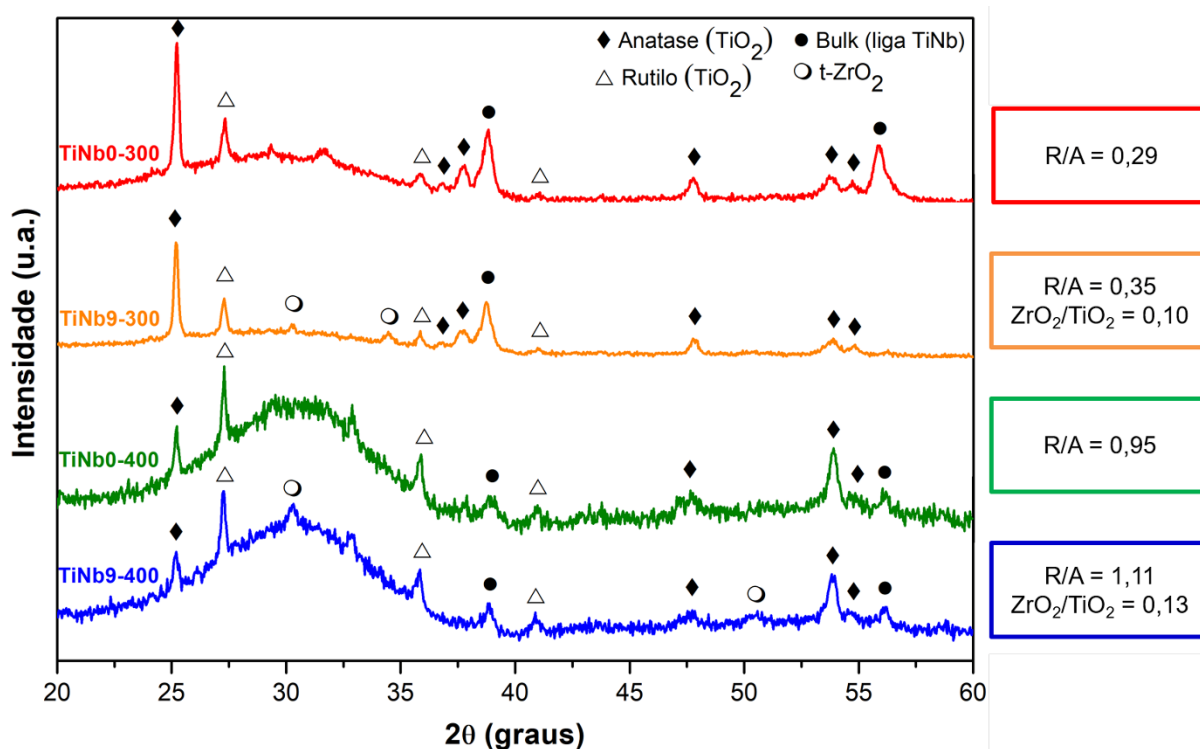


Figura 33: Difratogramas das amostras biofuncionalizadas.

5.4 Caracterização dos revestimentos após ensaios de tribocorrosão

A Figura 34 representa a resposta tribo-eletoquímica dos grupos tratados por MAO e as amostras da liga Ti40Nb não revestida, através da evolução de OCP antes, durante e após

deslizamento sob carga normal de 2 N, assim como também a evolução de seus respectivos valores de COF guardados durante todas as solicitações mecânicas.

Antes do deslizamento, os grupos tratados por MAO mostraram OCP significativamente maior ao medido para as amostras TiNb (Figura 34a), indicando que o crescimento do revestimento anódico pôde proporcionar alguma proteção e diminuir a tendência à corrosão do material (OLIVEIRA et al., 2015).

Na medida em que o contra-corpo começa a se movimentar, uma queda abrupta de potencial é notada para as amostras TiNb, o que sugere destruição da camada de óxido passiva e consequente exposição da liga de titânio ao ambiente fisiológico corrosivo (OLIVEIRA et al., 2015; ÇAHA et al., 2019). Durante os sucessivos eventos de contato por deslizamento, essas amostras metálicas mostraram valores de OCP evoluírem por volta de $-0,70 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, acompanhados por algumas pequenas oscilações geralmente relacionadas aos fenômenos de depassivação mecânica e repassivação eletroquímica (OLIVEIRA et al., 2015; CORREA et al., 2016). Uma vez que o deslizamento é interrompido, o OCP exibe um deslocamento anódico, alcançando nível similar ao observado antes do início das ações mecânicas, o que pode indicar recuperação do filme passivo sobre a pista de desgaste (TOPTAN et al., 2017).

Para cada revestimento tratado por MAO, não existe diferença significativa no comportamento eletroquímico ao longo de todo o teste, sendo apenas verificada uma queda muito lenta de cerca de 60 mV para as amostras TiNb0-400 após o início do deslizamento, como ilustrada em mais detalhes na Figura 34b. Esses valores de OCP estáveis sugerem melhor desempenho ao desgaste para as amostras revestidas, independente de seus parâmetros de processamento.

Em relação à evolução de COF durante deslizamento (Figura 34c), as amostras TiNb mantiveram um valor relativamente estável por volta de 0,7 durante todo o período de solicitações mecânicas. Contudo, medidas distintas de COF são observadas para os revestimentos tratados por MAO. No caso das amostras TiNb0-300, assim que o deslizamento é iniciado o COF estabiliza-se por volta de 0,35, aumentando a uma taxa muito gradual nos momentos seguintes até alcançar cerca de 0,45 em quase 1400 s de tempo de deslizamento. Em seguida, observa-se um aumento pequeno e rápido nos valores de COF para aproximadamente 0,5. Um comportamento similar no COF é visto entre as amostras TiNb0-400 e TiNb9-300, apresentando valores variando entre 0,45 e 0,50 após o estágio inicial de deslizamento. Em respeito às amostras TiNb9-400, após os momentos iniciais do período de deslizamento, os valores de COF permanecem relativamente estáveis por volta de 0,55 até o final das solicitações

mecânicas. Embora alguns dos valores de COF tenham sido alterados para os revestimentos MAO, eles ainda permaneceram muito menores do que aquele guardado para as amostras TiNb, o que significa que o deslizamento ocorreu principalmente entre a esfera de alumina e os filmes anódicos. De fato, essas variações em COF foram muito pequenas para serem detectadas ao mesmo tempo na evolução de OCP (Figura 34b).

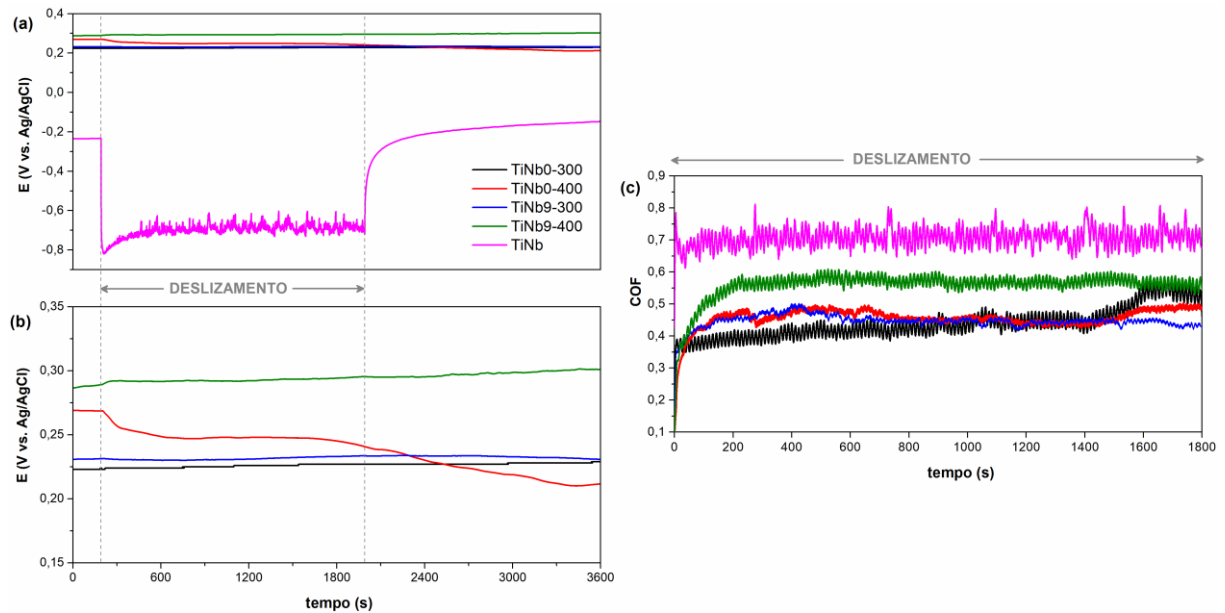


Figura 34: Evolução representativa de OCP (a, b) e COF (c) guardada durante testes de tribocorrosão em PBS sob carga normal de 2 N para as amostras TiNb, TiNb0-300, TiNb0-400, TiNb9-300 e TiNb9-400. As curvas de OCP para os revestimentos são apresentadas em mais detalhes em (b).

A Figura 35 apresenta as imagens representativas de MEV em menor magnificação das pistas de desgaste, obtidas nos modos de BSE e SE. Áreas mais escuras no modo BSE podem ser relacionadas a regiões de óxido concentradas em ambas as amostras revestidas e não revestidas, enquanto que as áreas mais danificadas dos filmes anódicos podem ser identificadas como zonas mais claras. As amostras TiNb (Figura 35a) exibiram características de superfície desgastada típicas para Ti, como destacado por ranhuras paralelas de deslizamento, junto com alguns resíduos de desgaste oxidados e compactados (TOPTAN et al., 2017; ÇAHA et al., 2019). As pistas de desgaste dos grupos tratados por MAO (Figuras 35b-35e) quase não apresentaram destruição de filme (zonas mais claras). De fato, observa-se principalmente remoção das camadas mais superiores dos filmes anódicos, conforme ilustrado em mais detalhes na Figura 36. Contudo, algumas características diferentes ainda podem ser observadas dependendo da condição de tratamento de MAO.

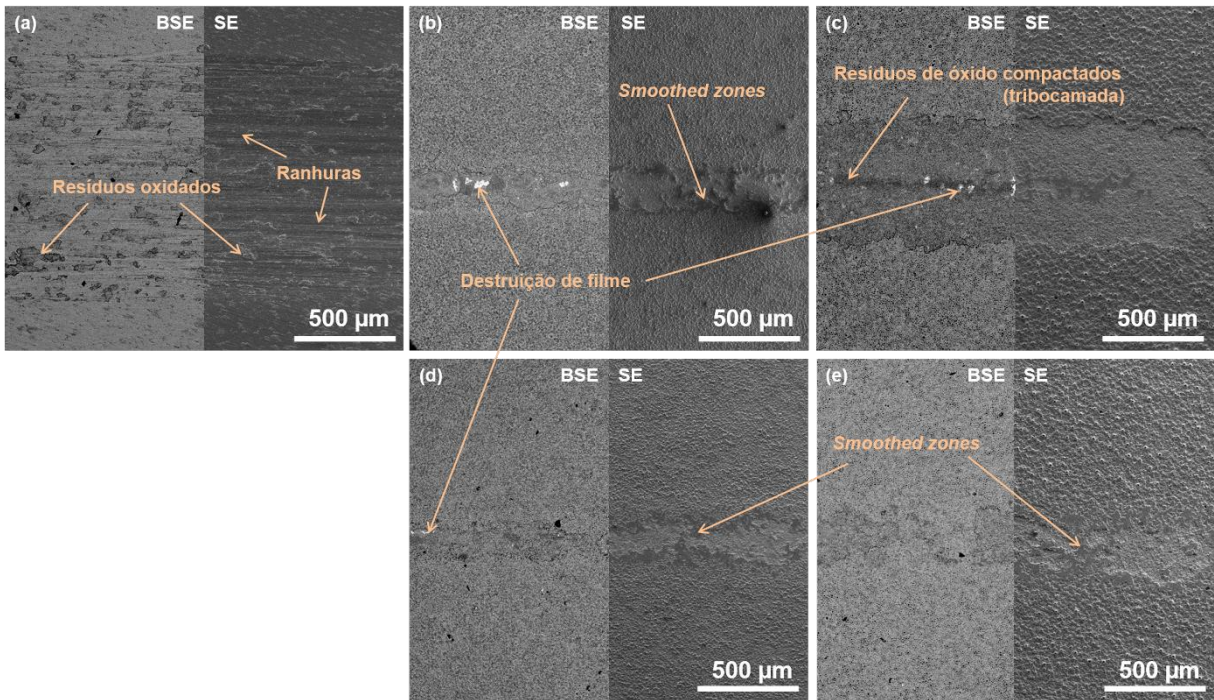


Figura 35: Imagens de MEV em menor magnificação das amostras desgastadas TiNb (a), TiNb0-300 (b), TiNb0-400 (c), TiNb9-300 (d) e TiNb9-400 (e), após testes de tribocorrosão sob 2 N.

Considerando os grupos tratados por 300 V (Figuras 35b e 35d), pistas de desgaste muito similares podem ser observadas com ou sem a presença de ZrO_2 NPs. Os picos do topo do revestimento foram destruídos, produzindo-se resíduos de desgaste que eventualmente preencheram e cobriram as estruturas porosas não danificadas, finalmente criando zonas planas ou alisadas (*smoothed zones*) na medida que a esfera de alumina se movimentou (OLIVEIRA et al., 2015). Contudo, a superfície desgastada parece ser mais afetada quando a diferença de potencial aumentou para 400 V. A partir de agora, as amostras tratadas sem nanopartículas (Figura 35c) apresentaram dimensão de cicatriz de desgaste significativamente maior em comparação aos outros filmes anódicos, embora ainda muito menor do que a observada das amostras TiNb. Além disso, alguns dos resíduos de desgaste puderam ser depositados e compactados em zonas centrais da pista de desgaste devido ao movimento do contra-corpo, começando a formar uma tribocamada. Por outro lado, essa quantidade de dano não pôde ser observada quando as amostras foram tratadas com ZrO_2 NPs (Figura 35e). De fato, para esses experimentos de tribocorrosão sob 2 N de carregamento, as pistas de desgaste das amostras TiNb9-400 não apresentaram diferenças significativas quando comparadas às dos grupos submetidos a 300 V.

A Figura 36 oferece uma visão mais detalhada das pistas de desgaste dos revestimentos tratados por MAO. A partir dessas micrografias, superfícies desgastadas muito similares são

confirmadas entre as amostras TiNb0-300, TiNb9-300 e TiNb9-400 (Figuras 36a, 36c e 36d, respectivamente), enquanto uma área maior da camada superior de óxido foi danificada nos grupos TiNb0-400 (Figura 36b). Nesse último caso, resíduos de óxido compactados são claramente notados na região central da pista de desgaste.

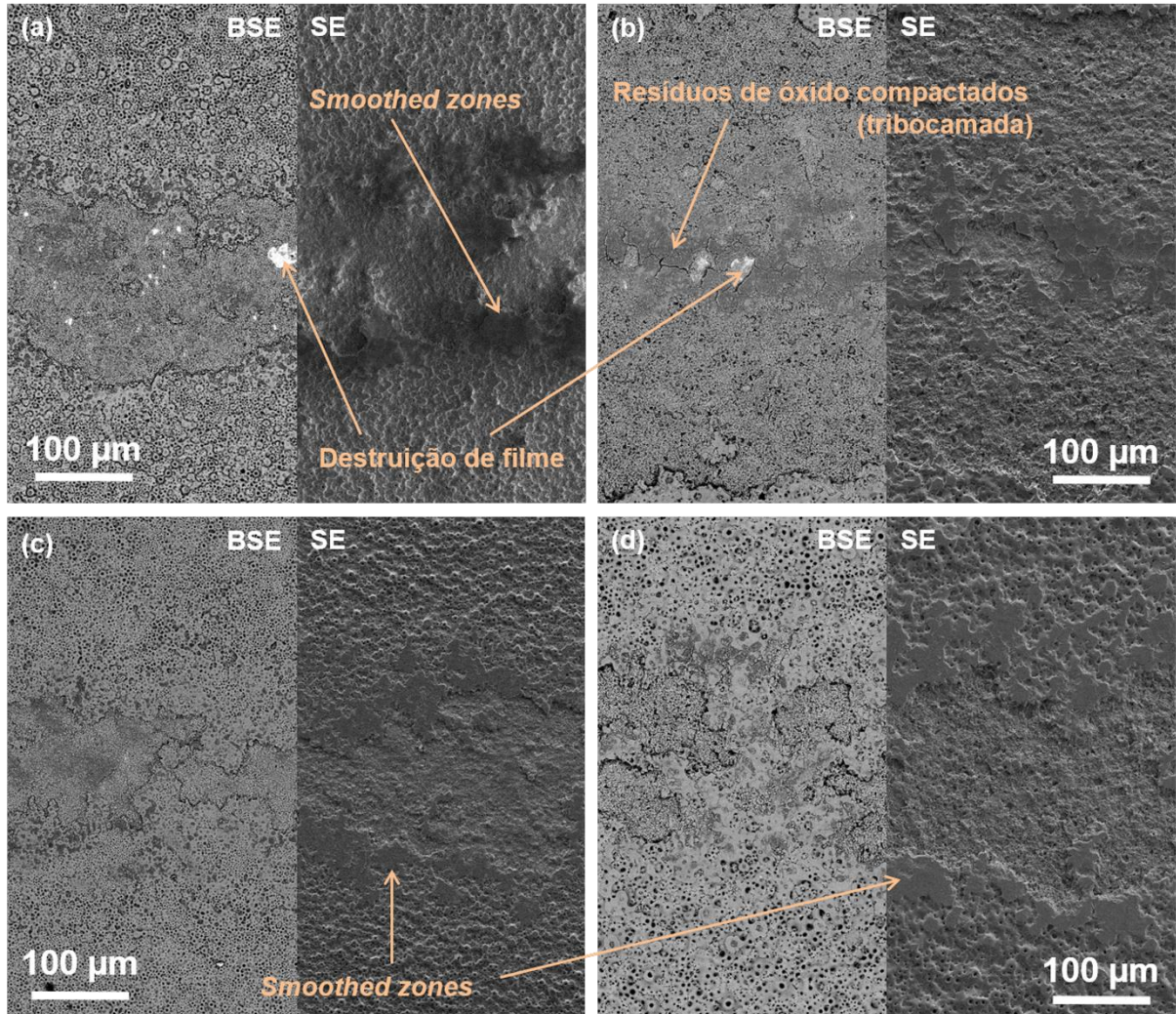


Figura 36: Imagens de MEV em maior magnificação das amostras desgastadas TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d), após testes de tribocorrosão sob 2 N.

Para adquirir um melhor entendimento da influência de ZrO_2 NPs na resistência à tribocorrosão, os revestimentos tratados por MAO também foram testados sob condições mais severas (carregamento de 3 N). A evolução de ambos os OCP e COF durante esses novos experimentos é apresentada na Figura 37.

Ao aplicar maiores pressões de contato, a evolução de OCP obtida durante deslizamento foi claramente mais afetada. As amostras TiNb0-300 apresentaram uma queda abrupta no OCP após cerca de 450 s de deslizamento, alcançando aproximadamente $-0,10 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, seguida por

uma pequena tendência decrescente até o final do deslizamento. Em respeito às amostras TiNb9-300, seus valores de OCP caem mais cedo (cerca de 260 s de deslizamento) mas a uma taxa mais lenta em comparação à queda brusca medida para os grupos TiNb0-300, alcançando também uma pequena tendência decrescente. O ΔE sendo a diferença em potencial entre o final e o início do deslizamento, é aproximadamente de -0,55 e -0,45 $V_{Ag/AgCl}$ para as amostras TiNb0-300 e TiNb9-300, respectivamente.

Em relação ao OCP das amostras TiNb0-400, pode-se observar que por volta da metade do teste para frente, o OCP desloca-se para baixo aproximadamente de 0,35 para 0,20 $V_{Ag/AgCl}$. Essa lenta tendência decrescente foi interrompida quando o contra-corpo parou de se movimentar, permitindo que a pista de desgaste recuperasse OCP similar ao atendido antes do deslizamento. Em contraste, quando ZrO_2 NPs foram adicionadas, a evolução de OCP manteve-se inalterada por todo o teste para as amostras TiNb9-400.

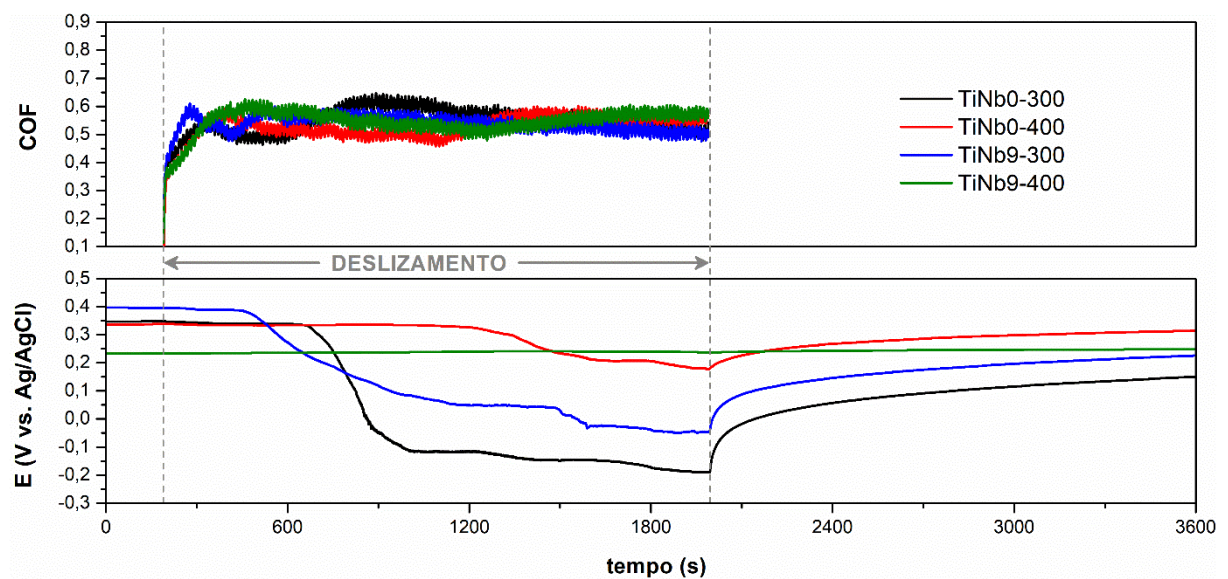


Figura 37: Evolução representativa de OCP e COF guardada durante testes de tribocorrosão em PBS sob carga normal de 3 N para as amostras TiNb0-300, TiNb0-400, TiNb9-300 e TiNb9-400.

A evolução de OCP é interconectada aos valores de COF, como também pode ser visto na Figura 37. As amostras TiNb0-300 mostraram valores de COF aumentarem de aproximadamente 0,5 para 0,6 quando a primeira queda abrupta em OCP ocorreu. Em seguida, os valores de COF apresentaram uma lenta tendência para diminuir (como observado nos valores de OCP) até alcançar novamente por volta de 0,5. As amostras TiNb9-300 seguiram comportamento similar, no qual o COF evolui de 0,5 para 0,6 após a primeira queda no OCP, seguido por uma pequena tendência decrescente até valores relativamente estáveis de 0,5. Para essas solicitações mecânicas mais intensas, o COF monitorado para ambos os grupos tratados

por 300 V pôde alcançar valores muito maiores em comparação ao deslizamento sob carga normal de 2 N.

Em respeito às amostras TiNb0-400, o COF começa a aumentar lentamente de cerca de 0,5 para 0,55 assim que o OCP apresenta uma pequena queda, e então se mostra relativamente estável com oscilações minoritárias até o final do deslizamento. Em relação às amostras TiNb9-400, o COF se estabiliza ao redor de 0,6 após o início do deslizamento, seguido por pequena tendência decrescente até alcançar 0,5, e finalmente aumenta novamente para 0,55. Apesar do comportamento irregular para as amostras TiNb9-400, esses valores de COF são ainda muito próximos a aqueles medidos (por volta de 0,55) durante o teste anterior.

A Figura 38 apresenta as pistas de desgaste dos revestimentos tratados por MAO após os testes sob carregamento de 3 N, em ambos os modos BSE e SE em menor magnificação. No geral, os grupos tratados por 300 V mostraram pistas de desgaste muito similares (Figuras 38a e 38c), com áreas grandes de destruição de filme, assim como também uma evidente tribocamada representada na região central da pista de desgaste, como uma consequência de compactação de resíduos de óxido que foram removidos durante deslizamento (ALVES et al., 2018). Contudo, algumas das camadas de óxido mantiveram sua integridade na periferia da região de contato com a esfera de alumina. Além disso, parece que os revestimentos TiNb9-300 apresentaram mais zonas de óxido visíveis na região central da pista de desgaste em comparação às amostras TiNb0-300.

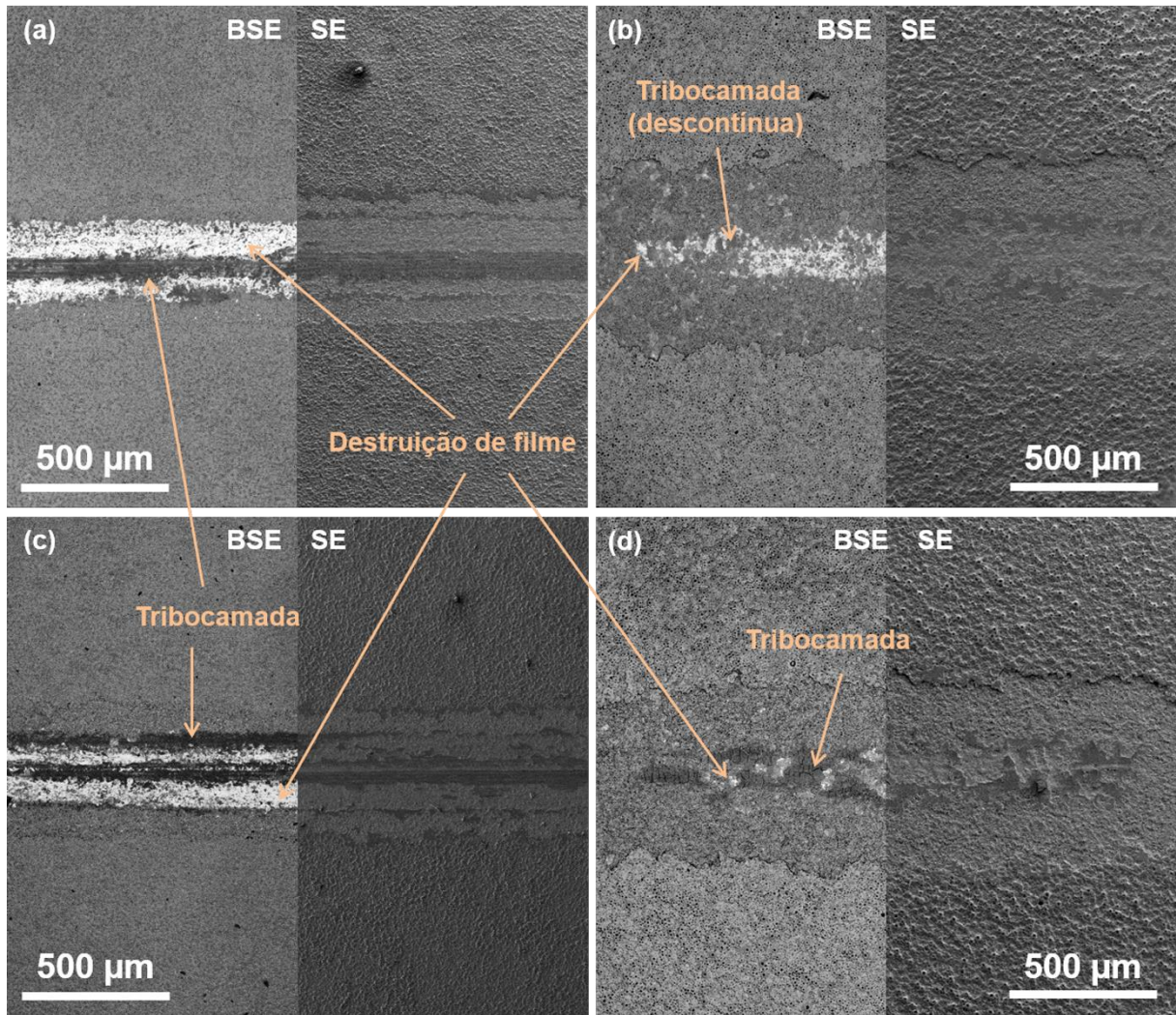


Figura 38: Imagens de MEV em menor magnificação das amostras desgastadas TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d), após testes de tribocorrosão sob 3 N.

Quando as amostras tratadas por 400 V foram testadas sob condições extremas (3 N como carga normal), suas camadas de óxido superiores não puderam suportar, resultando pistas de desgaste expandidas como observado na Figuras 38b e 38d. Contudo, um dano muito menos severo (zonas mais claras no modo BSE) é observado nessas pistas de desgaste, comparando-se a aquelas dos grupos tratados por 300 V. As diferenças nas pistas de desgaste entre as amostras TiNb0-400 e TiNb9-400 parecem principalmente atribuídas à quantidade de dano. De fato, a degradação das amostras TiNb0-400 parece estar a um estágio maior de desenvolvimento, na medida que mais regiões de destruição de filme puderam ser detectadas na cicatriz de desgaste. Além disso, as amostras TiNb9-400 mostraram uma tribocamada na região central da pista de desgaste, enquanto que as amostras TiNb0-400 apresentaram algumas porções aderidas representando uma tribocamada descontínua.

A Figura 39 oferece um olhar mais de perto para as superfícies desgastadas após solicitações mecânicas realizadas sob 3 N como carga normal, em conjunto com os espectros de EDS obtidos de zonas características. Três zonas distintas típicas podem ser detectadas nas pistas de desgaste. Zonas onde o revestimento foi completamente destruído pelo contra-corpo (Z1, Z4 e Z7), as quais são representadas pela maior quantidade de Ti e Nb (substrato), menor concentração de O, e pobre quantidade de elementos bioativos (Ca, P, Mg, Zn e Sr). Parte dessas camadas anódicas removidas (mistura de óxidos de Ti e Nb) foi re-depositada à superfície através da contínua compactação durante deslizamento, formando uma tribocamada (zonas Z2, Z3, Z6 e Z9) rica em agentes bioativos, juntos com alta quantidade de elementos do fluido fisiológico, tais como K, P, Na e Cl. Outras zonas de óxido representam a superfície praticamente não perturbada (Z5 e Z8), mantendo sua morfologia porosa e incorporada com os elementos bioativos por meio do tratamento anódico, com baixa presença da composição de PBS.

As superfícies TiNb0-300 (Figura 39a) exibiram principalmente duas zonas distintas; Z1 representa destruição de filme, enquanto que Z2 ilustra uma tribocamada, devido à grande diferença nos conteúdos de O, Ti e Nb (Figura 39e). Uma zona de óxido adicional (Z5) é observada na pista de desgaste das amostras TiNb9-300 (Figura 39c), não significativamente danificada e ainda biofuncionalizada (Figura 39g). Traços do elemento Al indicam transferência de material do contra-corpo para ambos os revestimentos crescidos sob 300 V. Uma tribocamada descontínua (Z3) é verificada nas amostras TiNb0-400 (Figura 39b), juntamente com uma zona de destruição de filme (Z4) caracterizada por um aumento significativo de Ti e Nb, e praticamente nenhum conteúdo de elementos bioativos (Figura 39f). A pista de desgaste das amostras TiNb9-400 pode ser observada em mais detalhes na Figura 39d (as poucas áreas pequenas de destruição de filme, que correspondem a regiões mais claras no modo BSE, não estão apresentadas). Existe uma grande presença de O e elementos bioativos em ambas as zonas Z8 e Z9 (Figura 39h). Interessantemente, Zr pôde ser bem detectado nesses locais, em contraste das zonas Z5 e Z6 nas superfícies TiNb9-300.

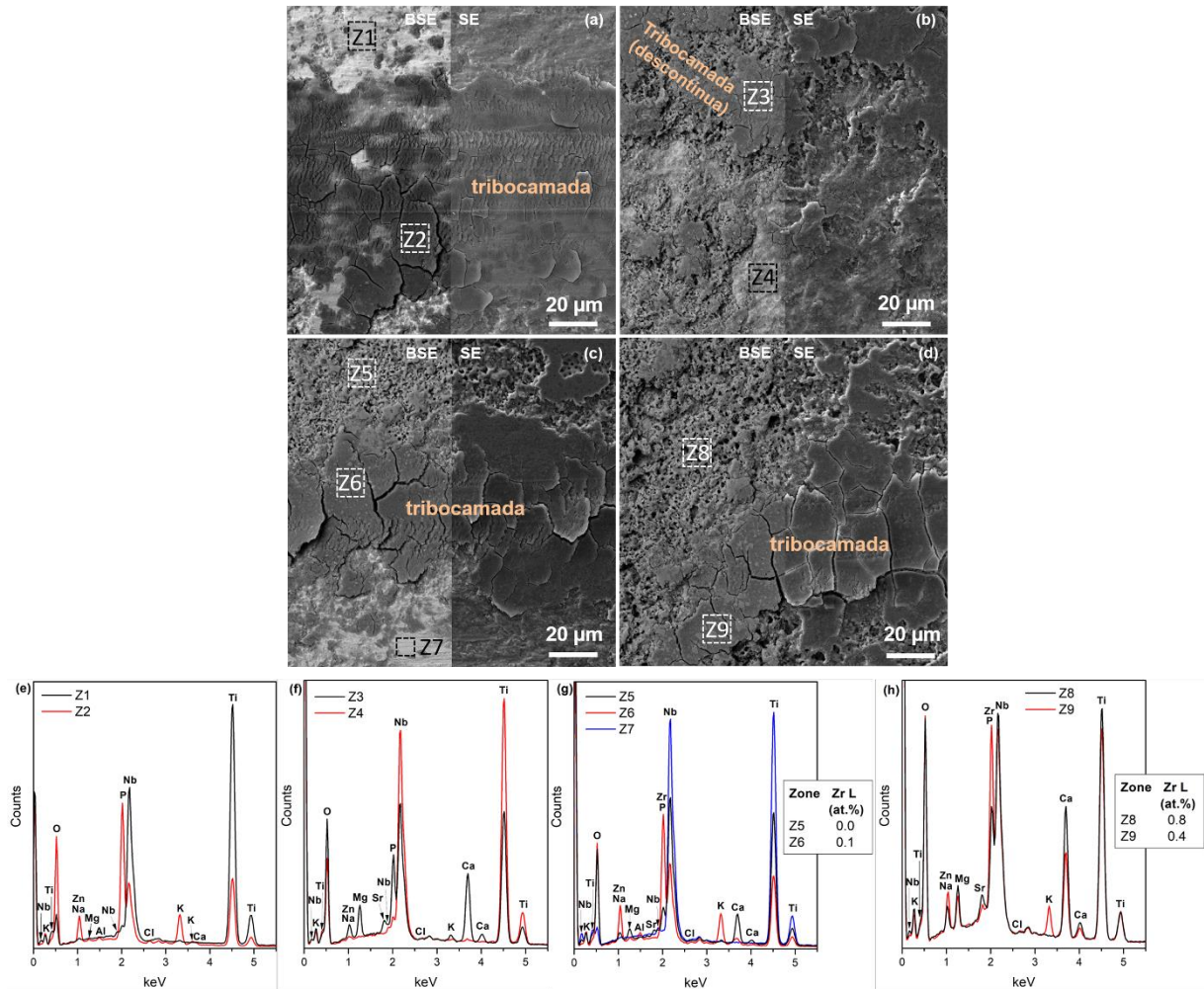


Figura 39: Imagens de MEV em maior magnificação das amostras desgastadas TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d), juntamente com correspondentes espectros de EDS (e-h) obtidos das zonas marcadas em vermelho, após testes de tribocorrosão sob 3 N. Porcentagem atômica (% at.) de Zr L está inserida em (g) e (h).

A Figura 40 mostra imagens de MEV de seções transversais preparadas por FIB (representando as sub-superfícies desgastadas), as quais foram obtidas perpendicularmente à direção de deslizamento após testes de tribocorrosão sob carregamento de 3 N. O revestimento crescido durante tratamento de MAO nas amostras TiNb0-300 (Figura 40a) não foi observado sob a tribocamada formada. Ao contrário, foi identificado um dano severo ao substrato metálico, caracterizado por uma deformação plástica. Em relação às amostras TiNb0-400 e TiNb9-300 (Figuras 40b e 40c, respectivamente), o revestimento poroso foi ainda encontrado sob tribocamada, mas apresentando um dano significativo caracterizado pela nucleação e propagação extensiva de rachaduras (ainda mais agravado para os revestimentos TiNb0-400, os quais também apresentaram algumas rachaduras perto da interface metal/óxido). Em contraste, as amostras TiNb9-400 mostraram rachaduras de subsuperfície a um nível muito menor de desenvolvimento (Figura 40d). Para essas amostras, alguns resíduos de desgaste

foram encontrados depositados dentro de poros. Como foi analisado antes dos experimentos de tribocorrosão (nas Figuras 32c e 32d), as ZrO_2 NPs (indicadas por setas pontilhadas) foram preferencialmente identificadas ao longo das camadas de óxido das amostras TiNb9-400 (tanto dentro de poros e rachaduras, ou embutidas no revestimento), em comparação com as amostras TiNb9-300 as quais principalmente apresentaram algumas nanopartículas embutidas.

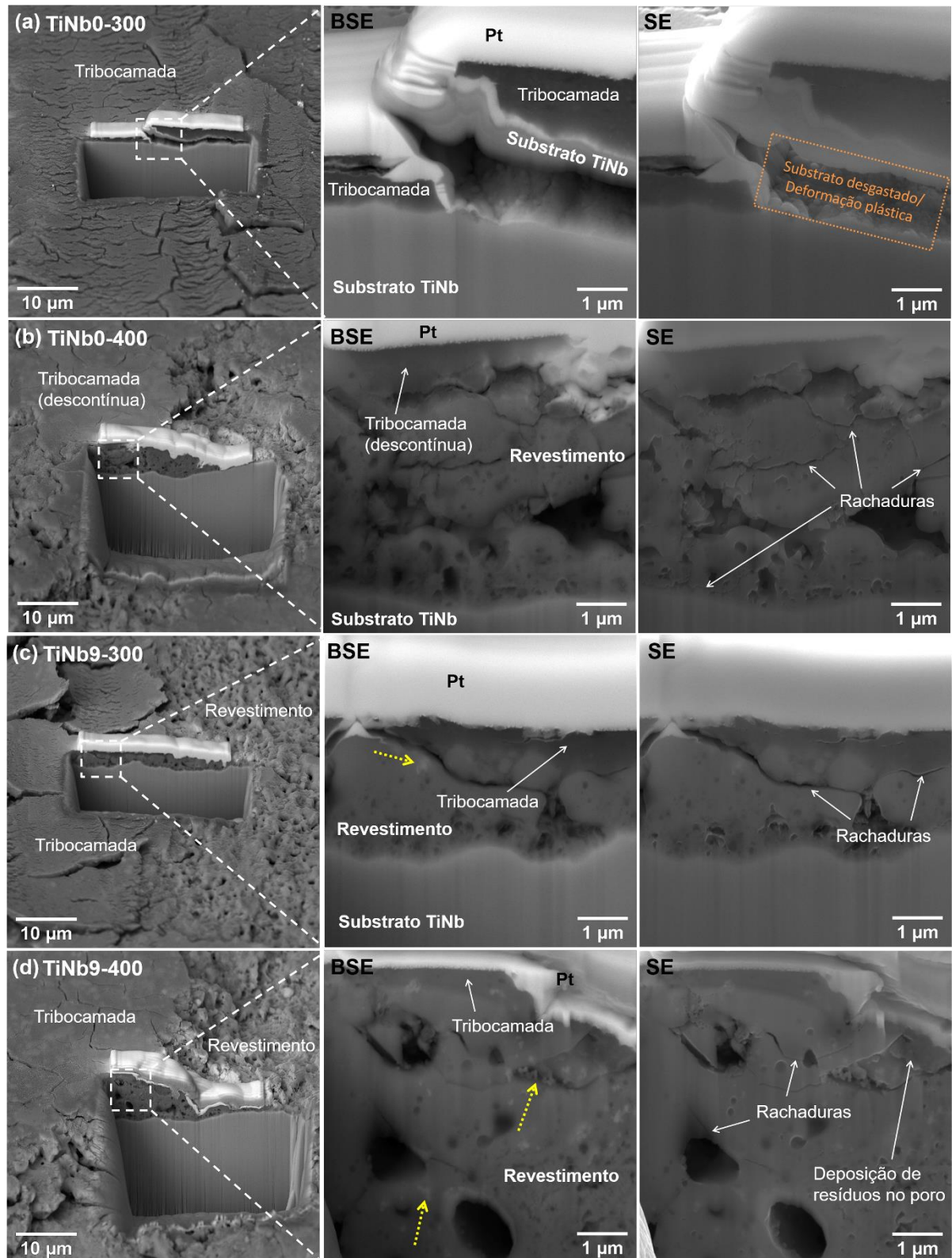


Figura 40: Micrografias de seção transversal obtidas por FIB-MEV das pistas de desgaste das amostras TiNb0-300 (a), TiNb0-400 (b), TiNb9-300 (c) e TiNb9-400 (d), após testes de tribocorrosão sob 3 N, com suas respectivas zonas selecionadas em maior magnificação em ambos os modos de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE).

6 DISCUSSÕES

Os seguintes subcapítulos enfatizam e discutem tópicos importantes tais como mecanismos de crescimento dos revestimentos tratados por MAO, incorporação de ZrO_2 NPs, e o comportamento de tribocorrosão das novas superfícies desenvolvidas.

6.1 Mecanismos gerais de crescimento dos revestimentos tratados por MAO

Substratos de Ti-40Nb foram revestidos por MAO no trabalho de Gebert et al (2016). No geral, a liga obedeceu aos mesmos mecanismos de crescimento de óxido estabelecidos para Ti. Nesse cenário, considera-se que os revestimentos no presente estudo foram formados através dos mesmos estágios principais reportados para Ti que foi tratado por similares parâmetros de MAO (OLIVEIRA et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015; ALVES et al., 2017, 2020; COSTA et al., 2020). Durante os momentos iniciais do processo, o substrato metálico passa por um estágio de crescimento uniforme de filme, o qual é relacionado à formação de uma camada de óxido fina e compacta, geralmente chamada de filme barreira (ALVES et al., 2017, 2020) como ilustrado na Figura 32. Em seguida, ao alcançar um valor de potencial crítico, um fenômeno nomeado ruptura dielétrica ocorre em locais do óxido com menos resistência, originando numerosos micro-arcos (*sparks*) e descargas sobre a superfície. Após o aparecimento de tais aspectos, uma cascata de eventos tem sido discutida. As altas temperaturas e pressões promovidas pelos micro-arcos contribuem para a formação de pequenos nanocristais (tais como anatase e rutilo) na matriz amorfa do revestimento (OLIVEIRA et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015), como observado na análise de DRX na Figura 33. Devido à sua resistividade iônica maior comparando-se à fase amorfa, o óxido cristalino pode favorecer a formação de (gás) oxigênio no interior do revestimento (MAZZAROLO et al., 2012; PAN et al., 2014). Formação de poros é também uma consequência típica das altas temperaturas locais alcançadas por conta do micro-arcos espalhados por toda a superfície, assim como também da eventual ruptura de algumas bolhas preenchidas de oxigênio ocultas no filme anódico em crescimento. Enquanto isso, no processo de fusão local e rápida re-solidificação do óxido em contato com o eletrólito, os elementos bioativos do eletrólito são permitidos de serem incorporados no novo material de revestimento (OLIVEIRA et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015), como foi observada a incorporação de sucesso de elementos Ca, P, Mg, Zn e Sr pela análise de EDS (Figura 31). Vale a pena mencionar que a presença de Nb detectada por mapeamento químico pode indicar que

todos os revestimentos foram também compostos de óxido de nióbio tais como Nb_2O_5 amorfo (PAN et al., 2014). *Sparks* são continuamente iniciados e extinguidos em pontos de ruptura dielétrica na medida em que o novo material de revestimento local restaura sua resistência ao fluxo de corrente (WANG et al., 2015). Conforme a diferença de potencial é aumentada com o tempo de processo, os micro-arcos e descargas se tornam mais poderosos, levando à formação de poros maiores (OLIVEIRA et al., 2015). Como resultado final, observa-se uma superfície porosa em multi-escala (nano e micrométrica) (Figura 30) e uma seção transversal com estrutura triplex (filme barreira, camada porosa interna e camada porosa externa) (Figura 32), de acordo com os resultados de Alves et al (2017, 2020) para Ti revestido através de parâmetros de MAO similares. Além disso, ambas as camadas porosas são mais espessas do que o filme barreira na medida em que o fluxo de corrente se concentra nos locais de *sparking*, contribuindo para um espessamento mais rápido e localizado do óxido (WANG et al., 2015).

Quando os tratamentos de MAO foram realizados aplicando-se uma diferença de potencial maior (400 V), algumas características específicas dos revestimentos foram afetadas. Reporta-se que a diferença de potencial de anodização apresenta um efeito significativo na natureza de *sparks* formados durante o crescimento do óxido (KUROMOTO, SIMÃO, SOARES, 2007; SOWA et al., 2016) e, como previamente discutido, várias propriedades dos revestimentos de MAO são fortemente dependentes dos eventos de *sparking* ocorrendo sobre a superfície. A maior diferença de potencial aplicada pôde contribuir para micro-arcos e descargas mais energéticos, levando a maiores temperaturas e pressões locais e facilitando a transformação de anatase para rutilo (ALVES et al., 2020), a qual é evidenciada por maior valor de R/A para o caso dos grupos tratados por 400 V deste trabalho (Figura 33). Ao utilizar parâmetros de processamento similares a este estudo, Oliveira e colaboradores (2015) explicaram que as partes mais superficiais do filme anódico são esperadas se solidificar primeiro tão rapidamente que um rearranjo atômico pode não ocorrer, o que resulta em revestimentos de MAO contendo uma camada amorfa nas regiões superficiais. O ombro característico de fase amorfa encontrado na análise de DRX (Figura 33) pode sugerir que os grupos tratados por 400 V apresentaram um conteúdo amorfo aumentado nas regiões superficiais, embora futura investigação necessita ser conduzida para confirmar essa suposição. O aparecimento de rachaduras tem sido presumido de estresses térmicos devido à queda forte em temperatura do óxido fundido em contato com o eletrólito frio, e/ou de estresses devido a transformações de fase nos revestimentos (CENGIZ et al., 2017), as quais foram ambas condições mais propensas de ocorrer para a diferença de potencial aplicada de 400 V. Portanto,

esses fenômenos de *cracking* foram claramente mais observados sobre a superfície (Figuras 30b e 30d) e ao longo da seção transversal (Figuras 32b e 32d) das amostras tratadas por 400 V. Adicionalmente, rachaduras estão entre as zonas mais propensas a ocorrer ruptura dielétrica (OLIVEIRA et al., 2015), o que pode ter originado muitas trilhas de rachaduras acompanhadas por pequenos poros sobre a superfície (Figuras 30b e 30d). Essas características morfológicas podem ter contribuído de forma significativa na diminuição da porosidade superficial dos grupos tratados por 400 V, apesar da também presença de alguns poros maiores e alongados devido aos micro-arcos mais poderosos. Os revestimentos TiNb0-400 e TiNb9-400 ficaram significativamente mais espessos por conta também dos micro-arcos e descargas mais energéticas (KUROMOTO, SIMÃO, SOARES, 2007). Finalmente, o processo de MAO com maior diferença de potencial aplicada não afetou no sucesso da incorporação dos elementos bioativos (Ca, P, Mg, Zn e Sr), os quais foram uniformemente distribuídos sobre a superfície como observado no mapeamento representativo de EDS (Figura 31).

6.2 Incorporação de ZrO₂ NPs nos revestimentos tratados por MAO

Tem sido reportado que a maioria das partículas são negativamente carregadas em eletrólitos alcalinos por adquirirem uma carga de superfície negativa (LU et al., 2016a), como observado para ZrO₂ NPs em diversos trabalhos (LEE et al., 2011; SHIN, KO, SHIN, 2012; GNEDENKOV et al., 2015; SHIN et al., 2015; ARUN, ARUNNELLAIPPAN, RAMESHBABU, 2016). Posteriormente, através de eletroforese as carregadas ZrO₂ NPs suspensas no eletrólito podem migrar em direção ao ânodo sob influência do campo elétrico. A velocidade eletroforética (v) da suspensão de nanopartículas é dada pela Equação 3:

$$v = \frac{QE}{4\pi r \eta} \quad (3)$$

onde Q é a carga de superfície das partículas, E é a diferença de potencial aplicada à suspensão de partículas para gerar o campo elétrico, r é o raio da partícula e η é a viscosidade da suspensão de partículas (VENKATESWARLU et al., 2012). Na medida em que a composição do eletrólito-base e o tipo, tamanho e concentração de nanopartículas foram os mesmos para ambos os grupos TiNb9-300 e TiNb9-400, os parâmetros Q , r e η podem ser considerados constantes. Portanto, a diferença de potencial no tratamento de MAO foi o principal fator afetando a velocidade eletroforética das ZrO₂ NPs. Isso indica que os tratamentos de MAO submetidos a

400 V facilitaram a incorporação de nanopartículas, fazendo-as se moverem mais facilmente em direção ao eletrodo positivo (substratos de TiNb) sob o efeito do maior campo elétrico.

Micro-arcos e descargas também desempenham um papel-chave na incorporação de nanopartículas, criando oportunidades para que as mesmas sejam incorporadas de forma inerte ou por reações químicas. Na primeira possibilidade, as partículas são geralmente introduzidas aos revestimentos através de diferentes caminhos de transporte (isto é, poros abertos, rachaduras e canais de curto-circuito) sem formar novas fases, consequentemente elas são facilmente rastreadas e identificadas nas camadas de óxido por técnicas de imagem (MATYKINA et al., 2008a; NECULA et al., 2011; LU et al., 2016a). No segundo caso, as partículas podem ser fundidas devido às altas temperaturas locais alcançadas, e então reagirem com outros componentes do eletrólito e matriz do revestimento, originando novos compostos de zircônio tais como ZrTiO_4 (SHIN et al., 2015; GOWTHAM et al., 2017).

Neste trabalho, as principais localizações de ZrO_2 NPs (as quais foram observadas embutidas no óxido ou salientes na superfície, e também no interior de poros e rachaduras) são claramente distinguidas como regiões mais claras devido ao contraste de número atômico no modo BSE (Figuras 30c, 30d, 32c e 32d), as quais foram suportadas por análise de EDS (Figura 31b). De forma interessante, em relação às seções transversais dos revestimentos, as nanopartículas foram somente identificadas acima do filme barreira (Figuras 32c e 32d), o que confirma o papel essencial de poderosos micro-arcos e descargas na incorporação de ZrO_2 NPs. Além disso, não existiu formação de novos compostos, na medida em que somente picos relacionados à fase tetragonal das ZrO_2 NPs suspensas foram encontrados para ambos os revestimentos TiNb9-300 e TiNb9-400 (Figura 33). Portanto, pode-se assumir que as ZrO_2 NPs foram inertemente incorporadas nos revestimentos tratados por MAO, mesmo após eventos de *sparking* mais energéticos ocorrendo nas superfícies TiNb9-400 devido à maior diferença de potencial aplicada. Incorporação do tipo inerte de ZrO_2 NPs é também demonstrada por outros estudos (MATYKINA et al., 2008a; LEE et al., 2011, 2012; MOHEDANO et al., 2018).

A adição de nanopartículas não afetou no sucesso da incorporação de elementos bioativos (Ca, P, Mg, Zn e Sr), os quais puderam ser analisados em ambos os revestimentos TiNb9-300 e TiNb9-400 (Figura 31b). Futuras análises químicas quantitativas desses elementos e seu impacto em propriedades biológicas podem fazer parte do escopo de novas investigações. Por outro lado, algumas modificações em espessura, relação R/A e porosidade superficial puderam ser identificadas para os revestimentos incorporados com ZrO_2 NPs (especialmente no caso das amostras TiNb9-400), em comparação às amostras livres de partículas. Observações

similares são já reportadas na literatura (GNEDENKOV et al., 2015; ARUN, ARUNNELLAIPPAN, RAMESHBABU, 2016). Tem sido explicado que a presença de nanopartículas no eletrólito pode contribuir para o crescimento do óxido devido a um maior consumo de energia de plasma nos locais de *sparking* (SHIN et al., 2015). Por sua vez, esse maior consumo de energia pode também ter contribuído para a transformação de fase anatase para rutilo, evidenciada por maiores valores de R/A para as amostras contendo nanopartículas (Figura 33), principalmente para os revestimentos TiNb9-400 que foram produzidos sob condições de melhor transporte de ZrO_2 NPs para a interface óxido/eletrólito. Por outro lado, a porosidade superficial pode ser diminuída na medida em que nanopartículas se aglomeram no interior de poros, criando um efeito de vedação (*sealing*) (LU et al., 2015; ARUN, ARUNNELLAIPPAN, RAMESHBABU, 2016), o qual provavelmente foi mais evidente para as amostras TiNb9-400 como também consequência da maior atração eletroforética.

Em comparação direta entre os revestimentos TiNb9-300 e TiNb9-400, algumas diferenças podem ser encontradas em respeito à incorporação de ZrO_2 NPs. Tais partículas não são tão visíveis ao longo da seção transversal das amostras TiNb9-300 (Figura 32c), como oposto para os revestimentos TiNb9-400 os quais apresentaram nanopartículas abundantes dentro de poros e rachaduras, assim como também embutidas no óxido (Figura 32d). Também considerando os maiores valores da relação cristalina ZrO_2/TiO_2 , esses resultados sugerem uma incorporação preferencial de nanopartículas para as amostras TiNb9-400, como consequência de um efeito combinado de melhor transporte de ZrO_2 NPs e micro-arcos e descargas mais intensos durante o processo de MAO devido à maior diferença de potencial aplicada (REHMAN et al., 2017).

Para resumir, o mecanismo de incorporação de ZrO_2 NPs é proposto por quatro estágios principais como esquematizado na Figura 41. As nanopartículas adquirem carga superficial negativa quando suspensas em eletrólito alcalino (Figura 41a). Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, as nanopartículas começam a ser atraídas para os arredores do ânodo por eletroforese (estágios iniciais do processo anódico correspondendo à formação de um filme barreira) (Figura 41b). Após ruptura dielétrica, as altas temperaturas locais provocadas pelos micro-arcos e descargas levam à uma mistura física entre as ZrO_2 NPs atraídas e o óxido de titânio fundido (Figura 41c). Uma vez que os eventos de *sparking* são extinguidos e as zonas são resfriadas pelo eletrólito, as ZrO_2 NPs tornam-se aprisionadas nos locais de crescimento do óxido, sendo encontradas dentro de poros ou rachaduras, ou embutidas no revestimento (Figura

41d). Além disso, algumas nanopartículas são observadas salientes na superfície, como resultado de deposição ou mistura física parcial ao óxido.

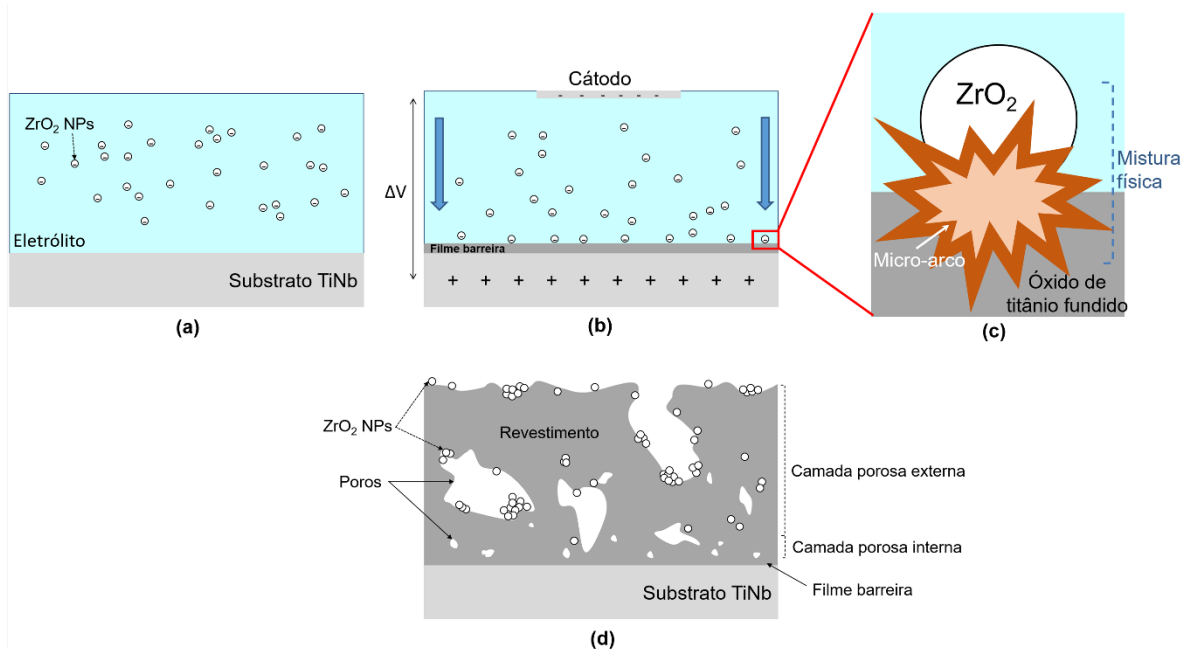


Figura 41: Ilustração esquemática do mecanismo sugerido de incorporação de ZrO_2 NPs, dividido em quatro estágios principais: nanopartículas adquirem carga de superfície negativa em eletrólito alcalino (a), atração das nanopartículas ao ânodo por eletroforese (b), mistura física entre as nanopartículas e o óxido de titânio fundido por conta dos eventos de *sparking* (c), e aprisionamento e preservação de nanopartículas nos locais de crescimento do óxido (d).

6.3 Comportamento de tribocorrosão de revestimentos de MAO biofuncionalizados contendo ZrO_2 NPs

Nos testes sob carregamento de 2 N, todas as amostras biofuncionalizadas mostraram significativamente um melhor comportamento de tribocorrosão do que os substratos TiNb, o qual é validado tanto por medidas eletroquímicas (Figura 34a) ou a análise dos danos na pista de desgaste (Figura 35). Ponthiaux et al (2004) explicaram que o OCP proporciona informações importantes sobre o estado eletroquímico do material. Um estado mais passivo é refletido por um aumento no OCP (deslocamento anódico); em contrapartida, um estado mais ativo é dado por um decréscimo (deslocamento catódico). Independente das condições de tratamento de MAO, antes do deslizamento os revestimentos exibiram maiores valores de OCP (Figuras 34a e 34b) devido ao efeito protetor do filme de óxido (OLIVEIRA et al., 2015). Esses valores permaneceram praticamente inalterados durante as solicitações mecânicas, indicando bom

desempenho ao desgaste que foi confirmado pelas cicatrizes de desgaste contendo regiões de destruição de filme não significativas dos pontos de vista de tamanho e quantidade (Figuras 35b-35e). Por outro lado, assim que o contra-corpo começou a se movimentar, as amostras não revestidas apresentaram uma queda abrupta nos valores de OCP (Figura 34a), futuramente acompanhada por algumas pequenas oscilações geralmente relacionadas aos fenômenos de depassivação mecânica e repassivação eletroquímica (OLIVEIRA et al., 2015; CORREA et al., 2016). A resultante pista de desgaste das amostras TiNb (Figura 35a) mostrou sinais típicos de desgaste abrasivo marcado pela presença de ranhuras paralelas de deslizamento (ÇAHA et al., 2019). Os resíduos de óxido compactados formados sobre as amostras TiNb podem tanto desempenhar um papel protetor ao reduzir o dano especialmente dado por desgaste adesivo, ou eles podem se mover livremente sobre a superfície como partículas de terceiro-corpo agravando ainda mais o desgaste (OLIVEIRA et al., 2015; TOPTAN et al., 2017). Os valores de COF significativamente menores para os revestimentos tratados por MAO em comparação aos monitorados para os substratos TiNb (Figura 34c), reforçam que o principal par tribológico foi a esfera de alumina/óxido anódico durante deslizamento recíproco. Em comparação direta entre os grupos tratados por MAO, algumas pequenas variações na evolução de COF foram encontradas, provavelmente devido às diferenças em porosidade superficial causadas pela diferença de potencial aplicada e/ou a adição de ZrO_2 NPs, como previamente discutido.

O olhar mais de perto dessas superfícies biofuncionalizadas mostrou bom desempenho ao desgaste após testes de tribocorrosão sob 2 N como carga normal, o qual foi caracterizado pela remoção das camadas superficiais dos filmes anódicos. A partir dessas imagens, pistas de desgaste muito similares podem ser observadas para os revestimentos TiNb0-300, TiNb9-300 e TiNb9-400 (Figuras 36a, 36c e 36d, respectivamente), contendo algumas zonas planas ou alisadas (*smoothed zones*) que foram formadas na medida em que picos de cima do revestimento (poros salientes) foram destruídos, e então esse material removido permaneceu aprisionado nos recessos, preenchendo e obstruindo poros não danificados (OLIVEIRA et al., 2015). Contudo, uma área maior da camada de óxido superior foi visivelmente danificada nos grupos TiNb0-400 (Figura 36b), e possivelmente isso foi causado por uma presença significativa de rachaduras sobre a superfície (Figura 30b), assim como também de um conteúdo amorfo aumentado nas camadas superficiais (Figura 33) devido à maior diferença de potencial aplicada durante o processo de MAO. Sob condições de carregamento, essa camada amorfa superficial é facilmente removida, como declarado por Oliveira e colaboradores (2015). Os resultantes resíduos de óxido das regiões periféricas podem ter contribuído para formar uma tribocamada

nas zonas centrais da pista de desgaste (Figura 36b), como consequência de sua compactação na região de contato com o contra-corpo. Essa quantidade de dano visível não pôde ser encontrada quando as amostras foram tratadas com ZrO_2 NPs (grupos TiNb9-400) (Figura 36d), o que pode indicar que a remoção das camadas de óxido superficiais foi atrasada. Essa suposição é posteriormente confirmada quando os revestimentos de MAO foram também testados sob condições mais severas (3 N como carga normal).

Para pressões de contato maiores, a evolução de OCP obtida durante deslizamento refletiu mais claramente os valores de potencial misturados, de ambas as zonas ativas (desgastadas) e passivas (não desgastadas) na pista de desgaste. Adicionalmente, a caracterização das pistas de desgaste e danos de subsuperfície puderam proporcionar informações importantes sobre os mecanismos de desgaste. Pode-se declarar que o potencial de processamento e a incorporação de ZrO_2 NPs desempenharam um papel-chave nos mecanismos de desgaste resultantes dos revestimentos.

Os grupos tratados por 300 V apresentaram uma queda expressiva nos valores de OCP após certo período de deslizamento, alcançando uma lenta tendência decrescente até o final das solicitações mecânicas (Figura 37). Este comportamento pode estar relacionado a um dano severo do filme anódico em múltiplas regiões sobre a pista de desgaste (como observado nas Figuras 38a e 38c), como resultado do atrito mais intenso das camadas de óxido contra o material do contra-corpo a pressões de contato maiores. Então, os resíduos de desgaste criados podem ser compactados através do contínuo movimento da esfera de alumina, resultando na formação de uma tribocamada que pode oferecer um papel protetor limitado, retardando futuras quedas bruscas em OCP (TOPTAN et al., 2017; ALVES et al., 2018). Embora os revestimentos TiNb9-300 tenham apresentado uma queda mais precoce em OCP, essa diminuição foi mais lenta e menor comparando-se àquela monitorada para as amostras TiNb0-300, o que pode estar associada com mais zonas de óxido visíveis sobre a pista de desgaste das amostras TiNb9-300 (Figura 38c), levemente retardando a exposição do substrato TiNb ao efeito corrosivo de PBS. A evolução de OCP está interconectada aos valores de COF, como também pode ser visualizado na Figura 37. No geral, aumentos significativos nos valores de COF dos grupos TiNb0-300 e TiNb9-300 foram acompanhados por quedas expressivas em OCP, sugerindo o aparecimento de algumas regiões grandes do substrato após destruição do filme (Figuras 38a e 38c).

Os grupos tratados por 400 V não compartilharam os mesmos mecanismos de desgaste que os revestimentos submetidos a 300 V. Mesmo sob condições extremas (carregamento de 3 N), ambas as amostras TiNb0-400 e TiNb9-400 apresentaram um dano visível muito menos

severo nas pistas de desgaste (Figuras 38b e 38d), provavelmente devido à formação favorável de rutilo no revestimento anódico devido à maior diferença de potencial aplicada (Figura 33). Superfícies de Ti ricas em rutilo têm apresentado melhoras significativas na resistência ao desgaste mecânico (OLIVEIRA et al., 2015). Menor porosidade superficial (Figuras 30b e Figuras 30d) também pode reduzir parcialmente a degradação do material, uma vez que minimiza caminhos de entrada de fluido fisiológico corrosivo (MA et al., 2014). Por outro lado, também podem ser observadas pistas de desgaste muito similares entre os revestimentos TiNb0-400 e TiNb9-400, com ambas apresentando um alargamento associado à remoção das camadas de óxido superficiais (Figuras 38b e 38d). Esse resultado reforça que a incorporação de ZrO₂ NPs pôde proporcionar um pouco mais de proteção às camadas de óxido superficiais como mostrado no teste anterior (2 N como carga normal). Contudo, a combinação de um maior conteúdo de rutilo e incorporação de ZrO₂ NPs ainda continua a oferecer um excelente comportamento de tribocorrosão para as amostras TiNb9-400 sob solicitações mecânicas mais intensas. As diferenças nas pistas de desgaste entre as amostras TiNb0-400 (Figura 38b) e TiNb9-400 (Figura 38d) parecem ser principalmente atribuídas à quantidade de dano visível. De fato, a degradação das amostras TiNb0-400 parece estar a um estágio maior de desenvolvimento, na medida em que mais regiões de destruição de filme puderam ser detectadas na cicatriz de desgaste, em conjunto com algumas porções aderidas (tribocamada descontínua) oferecendo uma proteção bastante limitada (ÇAHA et al., 2019). Essa exposição do substrato metálico pode estar associada à lenta queda em OCP assim como também um correspondente pequeno aumento nos valores de COF para as amostras TiNb0-400 (Figura 37). Em contraste, quando ZrO₂ NPs foram adicionadas (amostras TiNb9-400), a evolução de OCP permaneceu inalterada ao longo de todo o teste indicando melhor desempenho ao desgaste, a qual foi acompanhada por valores de COF oscilantes (Figura 37) mas muito próximos aos medidos durante os experimentos de tribocorrosão sob carregamento de 2 N (Figura 34c).

Espectros de EDS retirados das tribocamadas encontradas nas amostras TiNb0-300 (Figuras 39a e 39e) e TiNb9-300 (Figuras 39c e 39g), mostraram informações adicionais acerca de seus mecanismos de desgaste. A identificação do elemento Al pode indicar desgaste adesivo devido à transferência de material da esfera de alumina durante deslizamento. Em relação aos revestimentos tratados com ZrO₂ NPs, o elemento Zr pôde ser bem detectado em ambas as regiões de poros não danificados e tribocamada na pista de desgaste das amostras TiNb9-400 (Figuras 39d e 39h), como oposto para as amostras TiNb9-300 que quase não mostraram a presença de nanopartículas nestas mesmas zonas características da pista de desgaste (Figuras

39c e 39g). Esse resultado pode sugerir novamente uma melhor incorporação de ZrO_2 NPs para os revestimentos TiNb9-400, como previamente discutido.

Na avaliação de subsuperfícies desgastadas, as amostras TiNb0-300 mostraram uma completa destruição de filme seguida por um sério dano ao substrato metálico caracterizado por deformação plástica (Figura 40a). Ao mesmo tempo em que a presença de rutilo pode melhorar as propriedades mecânicas dos revestimentos tratados por MAO (OLIVEIRA et al., 2015; MARQUES et al., 2016), também se espera que, após certo período sob altas condições de carregamento, esses materiais podem ficar mais propensos a rachaduras quebradiças associadas ao rutilo mais duro (OLIVEIRA et al., 2015). Neste cenário, um dano significativo devido a desgaste por fadiga foi identificado pela nucleação e extensa propagação de rachaduras subsuperficiais (ÇAHA et al., 2019) ao longo das seções transversais dos revestimentos TiNb9-300 (Figura 40c) e, especialmente, TiNb0-400 (Figura 40b) os quais também apresentaram algumas rachaduras próximas à interface metal/óxido. Em contraste, sinais de fadiga foram encontrados a um estágio muito menor de desenvolvimento para as amostras TiNb9-400 (Figura 40d), o que sugere que a incorporação melhorada de ZrO_2 NPs pôde contribuir para a acomodação de estresses internos, e então retardar eventuais fenômenos de fragilidade e *cracking* associados a rutilo durante vigorosas solicitações mecânicas.

Para resumir, a Figura 42 mostra esquematicamente os mecanismos de tribocorrosão propostos para as amostras biofuncionalizadas deste trabalho. As amostras TiNb0-300 (Figura 42a) mostraram características conjuntas de desgastes abrasivo e adesivo, os quais foram evidenciados por várias zonas de completa destruição de filme, alcançando o substrato e provocando deformação plástica, assim como a formação de tribocamadas e transferência de material. O dano visível foi levemente reduzido para as amostras TiNb9-300 (Figura 42b), mas as mesmas também apresentaram sinais de desgaste por fadiga governado por extensas rachaduras subsuperficiais no revestimento. Quando os revestimentos foram crescidos em condições de maior diferença de potencial, zonas de exposição do substrato foram significativamente reduzidas, e o revestimentos foram principalmente danificados nas camadas de óxido superficiais (Figuras 42c e 42d). Contudo, as amostras TiNb0-400 exibiram mais zonas de destruição de filme quando comparadas às amostras TiNb9-400. Sem nanopartículas, os revestimentos foram cobertos por algumas porções de óxido aderidas (tribocamadas descontínuas) oferecendo proteção limitada, e uma extensiva propagação e nucleação de rachaduras foi identificada por todas as camadas de óxido restantes (Figura 42c). Por outro lado, uma incorporação inerte melhorada de ZrO_2 NPs (revestimentos TiNb9-400 representados na

Figura 42d) mostrou retardar eventuais fenômenos de fragilidade e *cracking* associados a materiais mais duros (ricos em rutilo) sob vigorosas solicitações mecânicas.

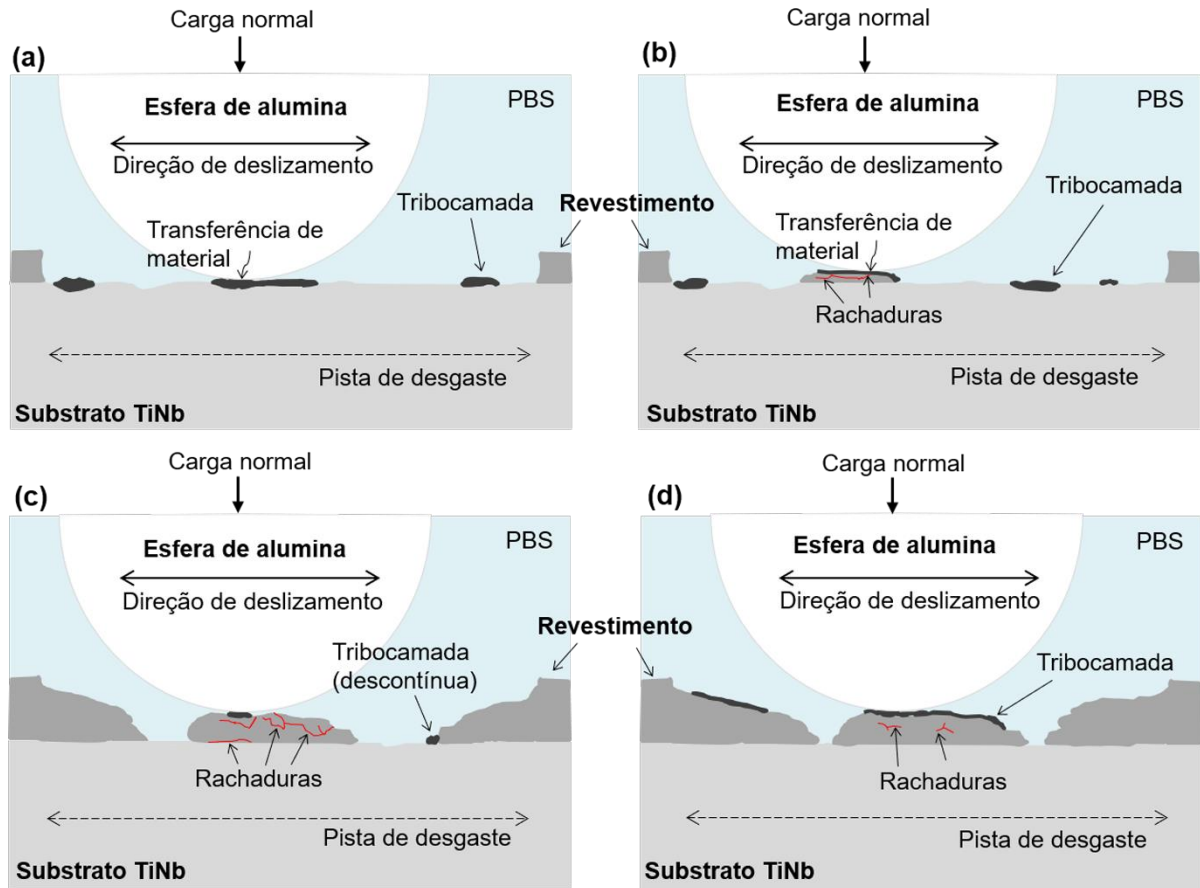


Figura 42: Ilustração esquemática dos mecanismos de tribocorrosão sugeridos dos revestimentos TiNb0-300 (a), TiNb9-300 (b), TiNb0-400 (c) e TiNb9-400 (d).

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, substratos da liga biomédica Ti-40Nb (%p.) foram revestidos por *micro-arc oxidation* (MAO) sob diferentes valores de diferença de potencial, com o intuito de desenvolver superfícies biofuncionalizadas e incorporadas com nanopartículas de zircônia (ZrO_2 NPs) para aplicação em implantes osseointegrados. Os mecanismos gerais de crescimento do óxido, incorporação de ZrO_2 NPs e comportamento de tribocorrosão dos revestimentos foram discutidos. Os principais resultados deste estudo são os seguintes:

- Independente da diferença de potencial aplicada e/ou a adição de ZrO_2 NPs, todos os revestimentos foram incorporados com múltiplos elementos bioativos (Ca, P, Mg, Zn e Sr), assim como também apresentaram superfícies porosas multi-escala (nano e micrométrica) e seções transversais com estrutura triplex (filme barreira, camada porosa interna e camada porosa externa);

- A diferença de potencial aplicada apresenta forte influência na natureza de micro-arcos e descargas durante o tratamento de MAO, que por sua vez afetam em propriedades como estrutura cristalina, espessura e porosidade superficial dos revestimentos. Por outro lado, a adição de ZrO_2 NPs pode também contribuir no crescimento de óxido e na transformação anatase para rutilo, além de alterar a porosidade de superfície do material;

- Uma incorporação inerte de ZrO_2 NPs foi proposta ser um efeito combinado de eletroforese e fortes micro-arcos e descargas originados durante o tratamento de MAO. Maior diferença de potencial aplicada parece melhorar essa incorporação;

- Uma incorporação melhorada de ZrO_2 NPs pode proporcionar um excelente comportamento de tribocorrosão ao revestimento de óxido crescido (amostras TiNb9-400), retardando eventuais fenômenos de fragilidade e *cracking* associados a materiais mais duros (ricos em rutilo) sob vigorosas solicitações mecânicas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Análises químicas complementares necessitam ser conduzidas para a quantificação dos múltiplos elementos bioativos de Ca, P, Mg, Zn e Sr, bem como a investigação de compostos formados por eles, tais como fosfatos de cálcio, entre outros. Futuros testes biológicos *in vitro* também são importantes para investigar o comportamento das novas superfícies desenvolvidas, em termos de interação com células ósseas e também bactérias.

REFERÊNCIAS

- ABDI, S.; KHOSHKHOO, M. S.; SHULESHOVA, O.; BÖNISCH, M.; CALIN, M.; SCHULTZ, L.; ECKERT, J.; BARÓ, M. D.; SORT, J.; GEBERT, A. Effect of Nb addition on microstructure evolution and nanomechanical properties of a glass-forming Ti-Zr-Si alloy. **Intermetallics**, v. 46, p. 156–163, 2014.
- ABU-AMER, Y.; DARWECH, I.; CLOHISY, J. C. Aseptic loosening of total joint replacements: Mechanisms underlying osteolysis and potential therapies. **Arthritis Research and Therapy**, v. 9, 2007.
- AFESEH NGWA, H.; KANTHASAMY, A.; ANANTHARAM, V.; SONG, C.; WITTE, T.; HOUK, R.; KANTHASAMY, A. G. Vanadium induces dopaminergic neurotoxicity via protein kinase Cdelta dependent oxidative signaling mechanisms: Relevance to etiopathogenesis of Parkinson's disease. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 240, p. 273–285, 2009.
- AGUADO-MAESTRO, I.; PANTELI, M.; GARCÍA-ALONSO, M.; GARCÍA-CEPEDA, I.; GIANNODIS, P. V. Hip osteoarthritis as a predictor of the fracture pattern in proximal femur fractures. **Injury**, v. 48S, p. S41–S46, 2017.
- AKMAL, M.; HUSSAIN, M. A.; IKRAM, H.; SATTAR, T.; JAMEEL, S.; KIM, J. Y.; KHALID, F. A.; KIM, J. W. In-vitro electrochemical and bioactivity evaluation of SS316L reinforced hydroxyapatite functionally graded materials fabricated for biomedical implants. **Ceramics International**, v. 42, p. 3855–3863, 2016.
- ALVES, A. C.; OLIVEIRA, F.; WENGER, F.; PONTTHIAUX, P.; CELIS, J. P.; ROCHA, L. A. Tribocorrosion behaviour of anodic treated titanium surfaces intended for dental implants. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, 2013.
- ALVES, S. A.; BAYÓN, R.; DE VITERI, V. S.; GARCIA, M. P.; IGARTUA, A.; FERNANDES, M. H.; ROCHA, L. A. Tribocorrosion behavior of calcium- and phosphorous-enriched titanium oxide films and study of osteoblast interactions for dental implants. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 1, 2015.
- ALVES, A. C.; WENGER, F.; PONTTHIAUX, P.; CELIS, J. P.; PINTO, A. M.; ROCHA, L. A.; FERNANDES, J. C. S. Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment. **Electrochimica Acta**, v. 234, p. 16–27, 2017.
- ALVES, S. A.; ROSSI, A. L.; RIBEIRO, A. R.; TOPTAN, F.; PINTO, A. M.; SHOKUH FAR, T.; CELIS, J. P.; ROCHA, L. A. Improved tribocorrosion performance of bio-functionalized TiO₂ nanotubes under two-cycle sliding actions in artificial saliva. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 80, p. 143–154, 2018.
- ALVES, A. C.; COSTA, A. I.; TOPTAN, F.; ALVES, J. L.; LEONOR, I.; RIBEIRO, E.; REIS, R. L.; PINTO, A. M. P.; FERNANDES, J. C. S. Effect of bio-functional MAO layers on the electrochemical behaviour of highly porous Ti. **Surface and Coatings Technology**, v. 386, p. 125487, 2020.
- AMIRHOSSEINI, M.; ANDERSSON, G.; ASPENBERG, P.; FAHLGREN, A. Mechanical instability and titanium particles induce similar transcriptomic changes in a rat model for periprosthetic osteolysis and aseptic loosening. **Bone Reports**, v. 7, p. 17–25, 2017.
- ARNHOLT, C. M.; MACDONALD, D. W.; MALKANI, A. L.; KLEIN, G. R.; RIMNAC, C. M.; KURTZ, S. M.; KOCAGOZ, S. B.; GILBERT, J. L. Corrosion Damage and Wear Mechanisms in Long-Term Retrieved CoCr Femoral Components for Total Knee Arthroplasty. **The Journal of Arthroplasty**, v. 31, p. 2900–2906, 2016.
- ARRABAL, R.; MATYKINA, E.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Incorporation of zirconia particles into coatings formed on magnesium by plasma electrolytic oxidation. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 1532–1538, 2008. a.

- ARRABAL, R.; MATYKINA, E.; VIEJO, F.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; MERINO, M. C. AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 6937–6942, 2008. b.
- ARUN, S.; ARUNNELLAIPAN, T.; RAMESHBABU, N. Fabrication of the nanoparticle incorporated PEO coating on commercially pure zirconium and its corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 305, p. 264–273, 2016.
- ASGHARZADEH SHIRAZI, H.; AYATOLLAHI, M. R.; ASNAFI, A. To reduce the maximum stress and the stress shielding effect around a dental implant–bone interface using radial functionally graded biomaterials. **Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering**, v. 20, p. 750–759, 2017.
- ATHWAL, K. K.; HUNT, N. C.; DAVIES, A. J.; DEEHAN, D. J.; AMIS, A. A. Clinical biomechanics of instability related to total knee arthroplasty. **Clinical Biomechanics**, v. 29, p. 119–128, 2014.
- ATIYEH, B. S.; COSTAGLIOLA, M.; HAYEK, S. N.; DIBO, S. A. Effect of silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature. **Burns**, v. 33, p. 139–148, 2007.
- AWAD, N. K.; EDWARDS, S. L.; MORSI, Y. S. A review of TiO₂ NTs on Ti metal: Electrochemical synthesis, functionalization and potential use as bone implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 76, p. 1401–1412, 2017.
- BAHRAMIAN, A.; RAEISSI, K.; HAKIMIZAD, A. An investigation of the characteristics of Al₂O₃/TiO₂ PEO nanocomposite coating. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 13–26, 2015.
- BAHRAMINASAB, M.; SAHARI, B. B.; EDWARDS, K. L.; FARAHMAND, F.; ARUMUGAM, M.; HONG, T. S. Aseptic loosening of femoral components - A review of current and future trends in materials used. **Materials and Design**, v. 42, p. 459–470, 2012.
- BAI, Y.; DENG, Y.; ZHENG, Y.; LI, Y.; ZHANG, R.; LV, Y.; ZHAO, Q.; WEI, S. Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium-niobium alloy with low Young's modulus. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 565–576, 2016.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. Perspectives on titanium science and technology. **Acta Materialia**, v. 61, p. 844–879, 2013.
- BANUMATHY, S.; MANDAL, R. K.; SINGH, A. K. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 093518, 2009.
- BARRADAS, A. M. C.; FERNANDES, H. A. M.; GROEN, N.; CHAI, Y. C.; SCHROOTEN, J.; VAN DE PEPPEL, J.; VAN LEEUWEN, J. P. T. M.; VAN BLITTERSWIJK, C. A.; DE BOER, J. A calcium-induced signaling cascade leading to osteogenic differentiation of human bone marrow-derived mesenchymal stromal cells. **Biomaterials**, v. 33, p. 3205–3215, 2012.
- CABREJOS-AZAMA, J.; ALKHRAISAT, M. H.; RUEDA, C.; TORRES, J.; BLANCO, L.; LÓPEZ-CABARCOS, E. Magnesium substitution in brushite cements for enhanced bone tissue regeneration. **Materials Science and Engineering C**, v. 43, p. 403–410, 2014.
- ÇAHA, I.; ALVES, A. C.; AFFONÇO, L. J.; LISBOA-FILHO, P. N.; DA SILVA, J. H. D.; ROCHA, L. A.; PINTO, A. M. P.; TOPTAN, F. Corrosion and tribocorrosion behaviour of titanium nitride thin films grown on titanium under different deposition times. **Surface and Coatings Technology**, v. 374, p. 878–888, 2019.
- CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª ed., 2012.
- CENGİZ, S.; AZAKLI, Y.; TARAKCI, M.; STANCIU, L.; GENCER, Y. Microarc oxidation discharge types and bio properties of the coating synthesized on zirconium. **Materials Science and Engineering C**, v. 77, p. 374–383, 2017.
- CHAPPARD, D.; BIZOT, P.; MABILLEAU, G.; HUBERT, L. Aluminum and bone: Review

- of new clinical circumstances associated with Al^{3+} deposition in the calcified matrix of bone. **Morphologie**, v. 100, p. 95–105, 2016.
- CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R**, v. 87, p. 1–57, 2015.
- CHEN, Z.; LIU, Y.; JIANG, H.; LIU, M.; WANG, C. H.; CAO, G. H. Microstructures and mechanical properties of Mn modified, Ti-Nb-based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 723, p. 1091–1097, 2017.
- CHOI, H. R.; BEDAIR, H. Mortality following revision total knee arthroplasty: A matched cohort study of septic versus aseptic revisions. **The Journal of Arthroplasty**, v. 29, p. 1216–1218, 2014.
- CLAPHAM, D. E. Calcium signaling. **Cell**, v. 131, p. 1047–1058, 2007.
- CLOHISY, J. C.; CALVERT, G.; TULL, F.; MCDONALD, D.; MALONEY, W. J. Reasons for revision hip surgery: A retrospective review. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, p. 188–192, 2004.
- CORDEIRO, J. M.; BARÃO, V. A. R. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 1201–1215, 2017.
- CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R. Structure, microstructure, and selected mechanical properties of Ti-Zr-Mo alloys for biomedical applications. **Advanced Materials Research**, v. 922, p. 75–80, 2014.
- CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R.; ROCHA, L. A.; OLIVEIRA, F. G. M.; ALVES, A. C.; TOPTAN, F. Tribocorrosion behavior of β -type Ti-15Zr-based alloys. **Materials Letters**, v. 179, p. 118–121, 2016.
- CORREA, D. R. N.; ROCHA, L. A.; RIBEIRO, A. R.; GEMINI-PIPERNI, S.; ARCHANJO, B. S.; ACHETE, C. A.; WERCKMANN, J.; AFONSO, C. R. M.; SHIMABUKURO, M.; DOI, H.; TSUTSUMI, Y.; HANAWA, T. Growth mechanisms of Ca- and P-rich MAO films in Ti-15Zr-xMo alloys for osseointegrative implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 344, p. 373–382, 2018.
- COSTA, A. I.; SOUSA, L.; ALVES, A. C.; TOPTAN, F. Tribocorrosion behaviour of bio-functionalized porous Ti surfaces obtained by two-step anodic treatment. **Corrosion Science**, v. 166, p. 108467, 2020.
- CRUZ, H. M. V.; SOUZA, J. C. M.; HENRIQUES, M.; ROCHA, L. A. Tribocorrosion and bio-tribocorrosion in the oral environment: the case of dental implants. In: **Biomedical Tribology**, 2011, p. 1–33.
- CULLIFORD, D.; MASKELL, J.; JUDGE, A.; COOPER, C.; PRIETO-ALHAMBRA, D.; ARDEN, N. K. Future projections of total hip and knee arthroplasty in the UK: Results from the UK Clinical Practice Research Datalink. **Osteoarthritis and Cartilage**, v. 23, p. 594–600, 2015.
- CURTIS, E. M.; MOON, R. J.; HARVEY, N. C.; COOPER, C. The impact of fragility fracture and approaches to osteoporosis risk assessment worldwide. **Bone**, v. 104, p. 29–38, 2017.
- DALURY, D. F.; POMEROY, D. L.; GORAB, R. S.; ADAMS, M. J. Why are total knee arthroplasties being revised? **Journal of Arthroplasty**, v. 28, p. 120–121, 2013.
- DAS, K. **Mechanisms of Focused Ion Beam (FIB) material removal and rearrangement at high beam flux**. 2015. Tese (Doutorado), University of Illinois, 2015.
- DE ANDRADE, D. P.; DE VASCONCELLOS, L. M. R.; CARVALHO, I. C. S.; FORTE, L. F. B. P.; SANTOS, E. L. S.; DO PRADO, R. F.; DOS SANTOS, D. R.; CAIRO, C. A. A.; CARVALHO, Y. R. Titanium-35niobium alloy as a potential material for biomedical implants: In vitro study. **Materials Science and Engineering C**, v. 56, p. 538–544, 2015.
- DURDU, S.; USTA, M. The tribological properties of bioceramic coatings produced on

- Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation. **Ceramics International**, v. 40, p. 3627–3635, 2014.
- EL-HUSSAINY, E. H. M. A.; HUSSEIN, A. M.; ABDEL-AZIZ, A.; EL-MEHASSEB, I. Effects of aluminum oxide (Al₂O₃) nanoparticles on ECG, myocardial inflammatory cytokines, redox state, and connexin 43 and lipid profile in rats: Possible cardioprotective effect of gallic acid. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 94, p. 868–878, 2015.
- ELLINGSEN, J. E. A study on the mechanism of protein adsorption to TiO₂. **Biomaterials**, v. 12, p. 593–596, 1991.
- ENAB, T. A. A comparative study of the performance of metallic and FGM tibia tray components in total knee replacement joints. **Computational Materials Science**, v. 53, p. 94–100, 2012.
- ESPALLARGAS, N.; TORRES, C.; MUÑOZ, A. I. A metal ion release study of CoCrMo exposed to corrosion and tribocorrosion conditions in simulated body fluids. **Wear**, v. 332–333, p. 669–678, 2015.
- EZHILSELVI, V.; NITHIN, J.; BALARAJU, J. N.; SUBRAMANIAN, S. The influence of current density on the morphology and corrosion properties of MAO coatings on AZ31B magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 288, p. 221–229, 2016.
- FELGUEIRAS, H. P.; CASTANHEIRA, L.; CHANGOTADE, S.; POIRIER, F.; OUGHLIS, S.; HENRIQUES, M.; CHAKAR, C.; NAAMAN, N.; YOUNES, R.; MIGONNEY, V.; CELIS, J. P.; PONTIAUX, P.; ROCHA, L. A.; LUTOMSKI, D. Biotribocorrosion (tribo-electrochemical) characterization of anodized titanium biomaterial containing calcium and phosphorus before and after osteoblastic cell culture. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B**, v. 103B, p. 661–669, 2015.
- FERRARIS, S.; SPRIANO, S. Antibacterial titanium surfaces for medical implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 61, p. 965–978, 2016.
- GEBERT, A.; EIGEL, D.; GOSTIN, P. F.; HOFFMANN, V.; UHLEMANN, M.; HELTH, A.; PILZ, S.; SCHMIDT, R.; CALIN, M.; GÖTTLICHER, M.; ROHNKE, M.; JANEK, J. Oxidation treatments of beta-type Ti-40Nb for biomedical use. **Surface and Coatings Technology**, v. 302, p. 88–99, 2016.
- GIANNUZZI, L. A.; STEVIE, F. A. A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. **Micron**, v. 30, p. 197–204, 1999.
- GNEDENKOV, S. V.; SINEBRYUKHOV, S. L.; MASHTALYAR, D. V.; IMSHINETSKIY, I. M.; SAMOKHIN, A. V.; TSVETKOV, Y. V. Fabrication of coatings on the surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation using ZrO₂ and SiO₂ nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.
- GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 3^a ed., 2003.
- GOWTHAM, S.; HARIPRASAD, S.; ARUNNELLAIPPAN, T.; RAMESHBABU, N. An investigation on ZrO₂ nano-particle incorporation, surface properties and electrochemical corrosion behaviour of PEO coating formed on Cp-Ti. **Surface and Coatings Technology**, v. 313, p. 263–273, 2017.
- GUO, J.; WANG, L.; WANG, S. C.; LIANG, J.; XUE, Q.; YAN, F. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 1998–2006, 2009.
- HASSAN, R.; NISAR, A.; ARIHARAN, S.; ALAM, F.; KUMAR, A.; BALANI, K. Multifunctionality of carbon nanotubes reinforced 3 mol% yttria stabilized zirconia structural biocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 704, p. 329–343, 2017.
- HU, H.; ZHANG, W.; QIAO, Y.; JIANG, X.; LIU, X.; DING, C. Antibacterial activity and

- increased bone marrow stem cell functions of Zn-incorporated TiO₂ coatings on titanium. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 904–915, 2012.
- HU, C. J.; HSIEH, M. H. Preparation of ceramic coatings on an Al-Si alloy by the incorporation of ZrO₂ particles in microarc oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 275–283, 2014.
- HUANG, Y.; ZHANG, X. X. X.; ZHANG, H.; QIAO, H.; ZHANG, X. X. X.; JIA, T.; HAN, S.; GAO, Y.; XIAO, H.; YANG, H. Fabrication of silver- and strontium-doped hydroxyapatite/TiO₂ nanotube bilayer coatings for enhancing bactericidal effect and osteoinductivity. **Ceramics International**, v. 43, p. 992–1007, 2017.
- IBGE. **Tábua Completa de Mortalidade para o Brasil - 2016**: Breve análise da evolução da mortalidade no Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2017.
- INGLE, A. P.; DURAN, N.; RAI, M. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: A review. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 98, p. 1001–1009, 2014.
- ICSD. **INORGANIC STRUCTURE CRYSTAL DATABASE**. 2018.
- ISHIZAWA, H.; OGINO, M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 29, p. 65–72, 1995.
- KENNEDY, F. E.; WONGSEEDAKAEW, K.; MCHUGH, D. J.; CURRIER, J. H. Tribological conditions in mobile bearing total knee prostheses. **Tribology International**, v. 63, p. 78–88, 2013.
- KURODA, P. A. B.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Effect of molybdenum on structure, microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-20Zr-Mo alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 67, p. 511–515, 2016.
- 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, p. 114–121, 2007.
- KURTZ, S.; ONG, K.; LAU, E.; MOWAT, F.; HALPERN, M. Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. **Journal of Bone and Joint Surgery**, v. 89, p. 780–785, 2007. a.
- KURTZ, S. M.; ONG, K. L.; SCHMIER, J.; MOWAT, F.; SALEH, K.; DYBVIK, E.; KÄRRHOLM, J.; GARELLICK, G.; HAVELIN, L. I.; FURNES, O.; MALCHAU, H.; LAU, E. Future clinical and economic impact of revision total hip and knee arthroplasty. **Journal of Bone and Joint Surgery**, v. 89, p. 144–151, 2007. b.
- LALEH, M.; ROUHAGHDAM, A. S.; SHAHRABI, T.; SHANGHI, A. Effect of alumina sol addition to micro-arc oxidation electrolyte on the properties of MAO coatings formed on magnesium alloy AZ91D. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 496, p. 548–552, 2010.
- LAVERNIA, C. J.; RODRIGUEZ, J. A.; IACOBELLI, D. A.; HUNGERFORD, D. S.; KRACKOW, K. A. Bone Mineral Density of the Femur in Autopsy Retrieved Total Knee Arthroplasties. **The Journal of Arthroplasty**, v. 29, p. 1681–1686, 2014.
- LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, p. 314–322, 2002.
- LEE, K. M.; SHIN, K. R.; NAMGUNG, S.; YOO, B.; SHIN, D. H. Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 3779–3784, 2011.
- LEE, K. M.; LEE, B. U.; YOON, S. Il; LEE, E. S.; YOO, B.; SHIN, D. H. Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles. **Electrochimica Acta**, v. 67, p. 6–11, 2012.
- LI, H.; SUN, Y.; ZHANG, J. Effect of ZrO₂ particle on the performance of micro-arc oxidation coatings on Ti6Al4V. **Applied Surface Science**, v. 342, p. 183–190, 2015.
- LI, Y.; XU, J. Is niobium more corrosion-resistant than commercially pure titanium in

- fluoride-containing artificial saliva? **Electrochimica Acta**, v. 233, p. 151–166, 2017.
- LIN, C. S.; CHEN, M. T.; LIU, J. H. Structural evolution and adhesion of titanium oxide film containing phosphorus and calcium on titanium by anodic oxidation. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 85A, p. 378–387, 2008.
- LIU, S.; LI, B.; LIANG, C.; WANG, H.; QIAO, Z. Formation mechanism and adhesive strength of a hydroxyapatite/TiO₂ composite coating on a titanium surface prepared by micro-arc oxidation. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 109–114, 2016.
- LU, X.; BLAWERT, C.; ZHELUDKEVICH, M. L.; KAINER, K. U. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition. **Corrosion Science**, v. 101, p. 201–207, 2015.
- LU, X.; MOHEDANO, M.; BLAWERT, C.; MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; KAINER, K. U.; ZHELUDKEVICH, M. L. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 1165–1182, 2016. a.
- LU, X.; BLAWERT, C.; HUANG, Y.; OVRI, H.; ZHELUDKEVICH, M. L.; KAINER, K. U. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles. **Electrochimica Acta**, v. 187, p. 20–33, 2016. b.
- LU, X.; BLAWERT, C.; KAINER, K. U.; ZHANG, T.; WANG, F.; ZHELUDKEVICH, M. L. Influence of particle additions on corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 352, p. 1–14, 2018.
- MA, X.; ZHU, S.; WANG, L.; JI, C.; REN, C.; GUAN, S. Synthesis and properties of a bio-composite coating formed on magnesium alloy by one-step method of micro-arc oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 590, p. 247–253, 2014.
- MAHAMOOD, R. M.; AKINLABI, E. T. Types of Functionally Graded Materials and Their Areas of Application. In: **Functionally Graded Materials**, 2017, p. 9–21.
- MARQUES, I. S. V.; ALFARO, M. F.; CRUZ, N. C.; MESQUITA, M. F.; SUKOTJO, C.; MATHEW, M. T.; BARÃO, V. A. R. Tribocorrosion behavior of biofunctional titanium oxide films produced by micro-arc oxidation: Synergism and mechanisms. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 60, p. 8–21, 2016.
- MATHEW, M. T.; SRINIVASA PAI, P.; POURZAL, R.; FISCHER, A.; WIMMER, M. A. Significance of tribocorrosion in biomedical applications: Overview and current status. **Advances in Tribology**, v. 2009, 2009.
- MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; MONFORT, F.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2830–2839, 2008. a.
- MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminium by AC plasma electrolytic oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 1375–1383, 2008. b.
- MAZZAROLO, A.; CURIONI, M.; VICENZO, A.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution. **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 288–295, 2012.
- METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, v. 24, p. 3765–3775, 2003.
- MOHEDANO, M.; ARRABAL, R.; MINGO, B.; PARDO, A.; MATYKINA, E. Role of particle type and concentration on characteristics of PEO coatings on AM50 magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 334, p. 328–335, 2018.
- MORETTI, B.; PESCE, V.; MACCAGNANO, G.; VICENTI, G.; LOVREGLIO, P.; SOLEO, L.; APOSTOLI, P. Peripheral neuropathy after hip replacement failure: Is vanadium the culprit? **The Lancet**, v. 379, p. 1676, 2012.

- MOUTHUY, P. A.; SNELLING, S. J. B.; DAKIN, S. G.; MILKOVIĆ, L.; GAŠPAROVIĆ, A. Č.; CARR, A. J.; ŽARKOVIĆ, N. Biocompatibility of implantable materials: An oxidative stress viewpoint. **Biomaterials**, v. 109, p. 55–68, 2016.
- MUHAFEL, F.; CEMPURA, G.; MENEKSE, M.; CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A.; KARAGULER, N.; CIMENOGLU, H. Characteristics of multi-layer coatings synthesized on Ti6Al4V alloy by micro-arc oxidation in silver nitrate added electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 308–315, 2016.
- NECULA, B. S.; APACHITEI, I.; TICHELAR, F. D.; FRATILA-APACHITEI, L. E.; DUSZCZYK, J. An electron microscopical study on the growth of TiO₂-Ag antibacterial coatings on Ti6Al7Nb biomedical alloy. **Acta Biomaterialia**, v. 7, p. 2751–2757, 2011.
- NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 3888–3903, 2012.
- NIINOMI, M.; LIU, Y.; NAKAI, M.; LIU, H.; LI, H. Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. **Regenerative Biomaterials**, v. 3, p. 173–185, 2016.
- OFFERMANN, V.; ANDERSEN, O. Z.; RIEDE, G.; SILLASSEN, M.; JEPPESEN, C. S.; ALMTOFT, K. P.; TALASZ, H.; ÖHMAN-MÄGI, C.; LETHAUS, B.; TOLBA, R.; KLOSS, F.; FOSS, M. Effect of strontium surface-functionalized implants on early and late osseointegration: A histological, spectrometric and tomographic evaluation. **Acta Biomaterialia**, v. 69, p. 385–394, 2018.
- OKUZU, Y.; FUJIBAYASHI, S.; YAMAGUCHI, S.; YAMAMOTO, K.; SHIMIZU, T.; SONO, T.; GOTO, K.; OTSUKI, B.; MATSUSHITA, T.; KOKUBO, T.; MATSUDA, S. Strontium and magnesium ions released from bioactive titanium metal promote early bone bonding in a rabbit implant model. **Acta Biomaterialia**, v. 63, p. 383–392, 2017.
- OLIVEIRA, F. G.; RIBEIRO, A. R.; PEREZ, G.; ARCHANJO, B. S.; GOUVEA, C. P.; ARAÚJO, J. R.; CAMPOS, A. P. C.; KUZNETSOV, A.; ALMEIDA, C. M.; MARU, M. M.; ACHETE, C. A.; PONTIAUX, P.; CELIS, J. P.; ROCHA, L. A. Understanding growth mechanisms and tribocorrosion behaviour of porous TiO₂ anodic films containing calcium, phosphorous and magnesium. **Applied Surface Science**, v. 341, p. 1–12, 2015.
- PAN, Y. N.; LIN, C. S.; WANG, K. K.; OU, S. F. Effect of Nb addition on anodic behavior of Ti alloy in electrolyte containing calcium and phosphorus. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p. 1016–1024, 2014.
- PARK, I. S.; WOO, T. G.; JEON, W. Y.; PARK, H. H.; LEE, M. H.; BAE, T. S.; SEOL, K. W. Surface characteristics of titanium anodized in the four different types of electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 863–870, 2007.
- PING, Z.; WANG, Z.; SHI, J.; WANG, L.; GUO, X.; ZHOU, W.; HU, X.; WU, X.; LIU, Y.; ZHANG, W.; YANG, H.; XU, Y.; GU, Y.; GENG, D. Inhibitory effects of melatonin on titanium particle-induced inflammatory bone resorption and osteoclastogenesis via suppression of NF- κ B signaling. **Acta Biomaterialia**, v. 62, p. 362–371, 2017.
- PONTIAUX, P.; WENGER, F.; DREES, D.; CELIS, J. P. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. **Wear**, v. 256, p. 459–468, 2004.
- QADIR, M.; LI, Y.; MUNIR, K.; WEN, C. Calcium Phosphate-Based Composite Coating by Micro-Arc Oxidation (MAO) for Biomedical Application: A Review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 43, p. 392–416, 2018.
- RAHYUSSALIM, A. J.; MARSETIO, A. F.; SALEH, I.; KURNIAWATI, T.; WHULANZA, Y. The needs of current implant technology in orthopaedic prosthesis biomaterials application to reduce prosthesis failure rate. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.
- RAPHEL, J.; HOLODNIY, M.; GOODMAN, S. B.; HEILSHORN, S. C. Multifunctional coatings to simultaneously promote osseointegration and prevent infection of orthopaedic implants. **Biomaterials**, v. 84, p. 301–314, 2016. a.

- RAPHEL, J.; KARLSSON, J.; GALLI, S.; WENNERBERG, A.; LINDSAY, C.; HAUGH, M. G.; PAJARINEN, J.; GOODMAN, S. B.; JIMBO, R.; ANDERSSON, M.; HEILSHORN, S. C. Engineered protein coatings to improve the osseointegration of dental and orthopaedic implants. **Biomaterials**, v. 83, p. 269–282, 2016. b.
- REHMAN, Z. U.; SHIN, S. H.; LIM, H. T.; KOO, B. H. Transformation of plasma electrolytic oxidation coatings from crater to cluster-based structure with increase in DC voltage and the role of ZrO₂ nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 311, p. 383–390, 2017.
- RIBEIRO, A. R.; OLIVEIRA, F.; BOLDRINI, L. C.; LEITE, P. E.; FALAGAN-LOTSCH, P.; LINHARES, A. B. R.; ZAMBUZZI, W. F.; FRAGNEAUD, B.; CAMPOS, A. P. C.; GOUVÊA, C. P.; ARCHANJO, B. S.; ACHETE, C. A.; MARCANTONIO, E.; ROCHA, L. A.; GRANJEIRO, J. M. Micro-arc oxidation as a tool to develop multifunctional calcium-rich surfaces for dental implant applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 54, p. 196–206, 2015.
- RIBEIRO, A. R.; GEMINI-PIPERNI, S.; TRAVASSOS, R.; LEMGRUBER, L.; SILVA, R. C.; ROSSI, A. L.; FARINA, M.; ANSELME, K.; SHOKUHFAR, T.; SHAHBAZIAN-YASSAR, R.; BOROJEVIC, R.; ROCHA, L. A.; WERCKMANN, J.; GRANJEIRO, J. M. Trojan-Like Internalization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles by Human Osteoblast Cells. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.
- ROBINSON, D. A.; GRIFFITH, R. W.; SHECHTMAN, D.; EVANS, R. B.; CONZEMIUS, M. G. In vitro antibacterial properties of magnesium metal against Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa and Staphylococcus aureus. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 1869–1877, 2010.
- SATO, M.; CHEN, P.; TSUTSUMI, Y.; SHIOTA, M.; HANAWA, T.; KASUGAI, S. Effect of strontium ions on calcification of preosteoblasts cultured on porous calcium-and phosphate-containing titanium oxide layers formed by micro-arc oxidation. **Dental Materials Journal**, v. 35, p. 627–634, 2016.
- SEQUEIRA, S.; FERNANDES, M. H.; NEVES, N.; ALMEIDA, M. M. Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants. **Ceramics International**, v. 43, p. 693–703, 2017.
- SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6^a. ed., 2008.
- SHAH, F. A.; THOMSEN, P.; PALMQUIST, A. Osseointegration and current interpretations of the bone-implant interface. **Acta Biomaterialia**, v. 84, p. 1–15, 2019.
- SHARMA, A.; KOMISTEK, R. D.; RANAWAT, C. S.; DENNIS, D. A.; MAHFOUZ, M. R. In Vivo Contact Pressures in Total Knee Arthroplasty. **Journal of Arthroplasty**, v. 22, p. 404–416, 2007.
- SHIN, K. R.; KO, Y. G.; SHIN, D. H. Surface characteristics of ZrO₂-containing oxide layer in titanium by plasma electrolytic oxidation in K₄P₂O₇ electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536S, p. S226–S230, 2012.
- SHIN, K. R.; KIM, Y. S.; KIM, G. W.; KO, Y. G.; SHIN, D. H. Development of titanium oxide layer containing nanocrystalline zirconia particles with tetragonal structure: Structural and biological characteristics. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 131, p. 47–53, 2015.
- SHOKOUHFAR, M.; ALLAHKARAM, S. R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 291, p. 396–405, 2016.
- SILVA, L. M. **Efeito de Elementos Substitucionais e Intersticiais na Microestrutura, Dureza e Módulo de Elasticidade de Ligas Ti-Nb**. 2014. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista, 2014.

- SOLA, A.; BELLUCCI, D.; CANNILLO, V. Functionally graded materials for orthopedic applications – an update on design and manufacturing. **Biotechnology Advances**, v. 34, p. 504–531, 2016.
- SONG, H. J.; PARK, S. H.; JEONG, S. H.; PARK, Y. J. Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 864–870, 2009.
- SOWA, M.; WOREK, J.; DERCZ, G.; KOROTIN, D. M.; KUKHARENKO, A. I.; KURMAEV, E. Z.; CHOLAKH, S. O.; BASIAGA, M.; SIMKA, W. Surface characterisation and corrosion behaviour of niobium treated in a Ca- and P-containing solution under sparking conditions. **Electrochimica Acta**, v. 198, p. 91–103, 2016.
- SOWA, M.; SIMKA, W. Electrochemical behavior of plasma electrolytically oxidized niobium in simulated physiological environment. **Surface and Coatings Technology**, v. 344, p. 121–131, 2018.
- SPRIANO, S.; YAMAGUCHI, S.; BAINO, F.; FERRARIS, S. A critical review of multifunctional titanium surfaces: New frontiers for improving osseointegration and host response, avoiding bacteria contamination. **Acta Biomaterialia**, v. 79, p. 1–22, 2018.
- SURMENEV, R. A.; SURMENEVA, M. A.; IVANOVA, A. A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis - A review. **Acta Biomaterialia**, v. 10, p. 557–579, 2014.
- THIAN, E. S.; KONISHI, T.; KAWANOBE, Y.; LIM, P. N.; CHOONG, C.; HO, B.; AIZAWA, M. Zinc-substituted hydroxyapatite: A biomaterial with enhanced bioactivity and antibacterial properties. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 24, p. 437–445, 2013.
- TOPTAN, F.; REGO, A.; ALVES, A. C.; GUEDES, A. Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti-B4C composite intended for orthopaedic implants. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 61, p. 152–163, 2016.
- TOPTAN, F.; ALVES, A. C.; PINTO, A. M. P.; PONTTHIAUX, P. Tribocorrosion behavior of bio-functionalized highly porous titanium. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 69, p. 144–152, 2017.
- UNGAN, G.; CAKIR, A. Investigation of MgO effect on bioactivity of coatings produced by MAO. **Surface and Coatings Technology**, v. 282, p. 52–60, 2015.
- VENKATESWARLU, K.; RAMESHBABU, N.; CHANDRA BOSE, A.; MUTHUPANDI, V.; SUBRAMANIAN, S.; MUBARAKALI, D.; THAJUDDIN, N. Fabrication of corrosion resistant, bioactive and antibacterial silver substituted hydroxyapatite/titania composite coating on Cp Ti. **Ceramics International**, v. 38, p. 731–740, 2012.
- WANG, Y.; WEI, D.; YU, J.; DI, S. Effects of Al₂O₃ nano-additive on performance of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D Mg alloy. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, p. 984–990, 2014.
- WANG, Y.; YU, H.; CHEN, C.; ZHAO, Z. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. **Materials and Design**, v. 85, p. 640–652, 2015.
- WANG, J.; LI, J.; GUO, G.; WANG, Q.; TANG, J.; ZHAO, Y.; QIN, H.; WAHAFU, T.; SHEN, H.; LIU, X.; ZHANG, X. Silver-nanoparticles-modified biomaterial surface resistant to staphylococcus: New insight into the antimicrobial action of silver. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.
- WANG, C.; MA, F.; LIU, P.; CHEN, J.; LIU, X.; ZHANG, K.; LI, W.; HAN, Q. The influence of alloy elements in Ti-6Al-4V and Ti-35Nb-2Ta-3Zr on the structure, morphology and properties of MAO coatings. **Vacuum**, v. 157, p. 229–236, 2018.
- WILLIAMS, D. B.; BARRY-CARTER, C. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. 2^a ed., 2009.
- WILSON, C. J.; THEODOULOU, A.; DAMARELL, R. A.; KRISHNAN, J. Knee instability

- as the primary cause of failure following Total Knee Arthroplasty (TKA): A systematic review on the patient, surgical and implant characteristics of revised TKA patients. **Knee**, v. 24, p. 1271–1281, 2017.
- WU, S. D.; ZHANG, H.; DONG, X. D.; NING, C. Y.; FOK, A. S. L.; WANG, Y. Physicochemical properties and in vitro cytocompatibility of modified titanium surfaces prepared via micro-arc oxidation with different calcium concentrations. **Applied Surface Science**, v. 329, p. 347–355, 2015.
- XAVIER, C. C.; CORREA, D. R. N.; GRANDINI, C. R.; ROCHA, L. A. Low temperature heat treatments on Ti-15Zr-xMo alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 246–253, 2017.
- YAN, Y.; SUN, J.; HAN, Y.; LI, D.; CUI, K. Microstructure and bioactivity of Ca, P and Sr doped TiO₂ coating formed on porous titanium by micro-arc oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 1702–1713, 2010.
- YAN, J.; SUN, J. F.; CHU, P. K.; HAN, Y.; ZHANG, Y. M. Bone integration capability of a series of strontium-containing hydroxyapatite coatings formed by micro-arc oxidation. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 101A, p. 2465–2480, 2013.
- YANG, W.; XU, D.; GUO, Q. Q.; CHEN, T.; CHEN, J. Influence of electrolyte composition on microstructure and properties of coatings formed on pure Ti substrate by micro arc oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, p. 522–528, 2018.
- YAO, J. J.; KREMERS, H. M.; ABDE, M. P.; LARSON, D. R.; RANSOM, J. E.; BERRY, D. J.; LEWALLEN, D. G. Long-term Mortality after Revision THA. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 476, p. 420–426, 2018.
- YOSHIDA, H.; FAUST, A.; WILCKENS, J.; KITAGAWA, M.; FETTO, J.; CHAO, E. Y. S. Three-dimensional dynamic hip contact area and pressure distribution during activities of daily living. **Journal of Biomechanics**, v. 39, p. 1996–2004, 2006.
- YU, J. M.; CHOE, H. C. Morphology changes and bone formation on PEO-treated Ti-6Al-4V alloy in electrolyte containing Ca, P, Sr, and Si ions. **Applied Surface Science**, v. 477, p. 121–130, 2019.
- ZHANG, D.; GOU, Y.; LIU, Y.; GUO, X. A composite anodizing coating containing superfine Al₂O₃ particles on AZ31 magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 52–57, 2013.
- ZHANG, Z. Osteoblastic cell adhesion on Strontium-incorporated porous nanostructured TiO₂ coating prepared by micro-arc oxidation. **Journal of Clinical and Experimental Orthopaedics**, v. 01, p. 1–6, 2015.
- ZHANG, Q. H.; COSSEY, A.; TONG, J. Stress shielding in periprosthetic bone following a total knee replacement: Effects of implant material, design and alignment. **Medical Engineering and Physics**, v. 38, p. 1481–1488, 2016.
- ZHANG, D.; WONG, C. S.; WEN, C.; LI, Y. Cellular responses of osteoblast-like cells to 17 elemental metals. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 105, p. 148–158, 2017.
- ZHAO, Q.; CHENG, L.; LIU, Z.; ZHAO, J. Surface characteristics of Zinc–TiO₂ coatings prepared via micro-arc oxidation. **Composite Interfaces**, v. 21, p. 585–593, 2014.
- ZHAO, Q. M.; LI, G. Z.; ZHU, H. M.; CHENG, L. Study on Effects of Titanium Surface Microporous Coatings Containing Zinc on Osteoblast Adhesion and Its Antibacterial Activity. **Applied Bionics and Biomechanics**, v. 2017, 2017.
- ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 371, p. 283–290, 2004.
- ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M. Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 1061–

1065, 2009.

ZHOU, J.; SHAO, J.; HAN, Y. Effect of hydrothermal treatment model on stability and bioactivity of microarc oxidized titania coatings. **Applied Surface Science**, v. 303, p. 367–372, 2014.

ZUIM, F. A. **Fabricação de lamela no microscópio de íons focalizados: artefatos e medidas de espessura**. 2017. Dissertação (Mestrado), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2017.