

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor,
o texto completo deste documento será
disponibilizado somente a partir de
31/03/2028.

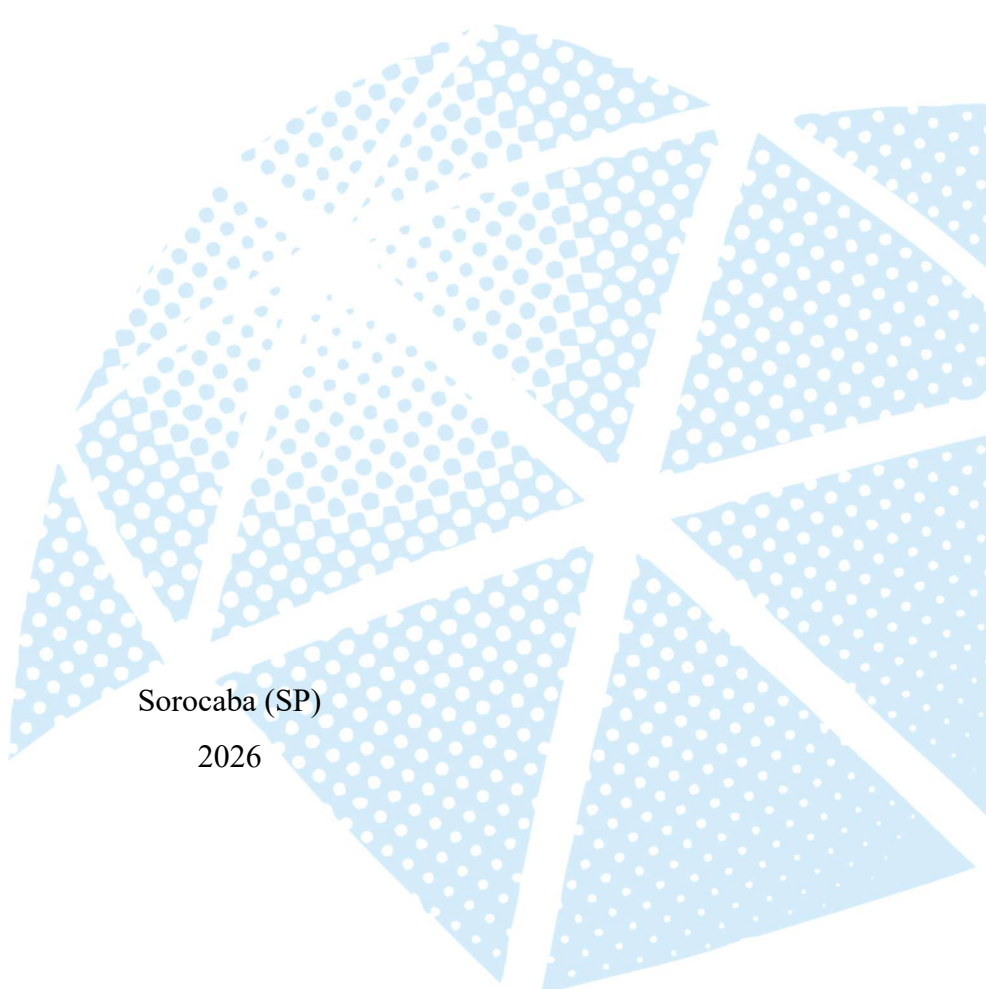
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba (ICTS) - Campus de Sorocaba

JOSÉ ROBERTO FERREIRA NETO

**Efeito da proporção de fase α e β no crescimento de recobrimentos
bioativos na liga Ti-6Al-4V obtidos por oxidação eletrolítica por plasma**

Sorocaba (SP)

2026



JOSÉ ROBERTO FERREIRA NETO

**Efeito da proporção de fase α e β no crescimento de recobrimentos
bioativos na liga Ti-6Al-4V obtidos por oxidação eletrolítica por plasma**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia,
Sorocaba, para obtenção do título de Doutor em
Ciência e Tecnologia de Materiais.

Área de Concentração: Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Corrêa

Sorocaba (SP)

2026

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades e por permitir a conclusão desta etapa da minha vida.

Ao Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Corrêa, pelo aceite da orientação e por me guiar sabiamente por essa jornada que é o doutorado, meus muitos agradecimentos pelo seu tempo dedicado, pela atenção e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz e à Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel, pela utilização da infraestrutura do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) na UNESP – Campus Sorocaba.

À Profa. Dra. Sophia Alexandra Tsipas (Universidade Carlos III de Madri – Campus Leganés) e à Profa. Dra. Suellen Signer Bartolomei (FATec – Campus Sorocaba) em permitir o uso de laboratórios.

À minha filha Ana Victória que é inspiração e motivação para a minha vida.

À minha esposa, Isabela, pelo companheirismo e pelo apoio.

À minha família, à minha mãe, Elizabete, e ao meu pai, José Roberto, que sempre me incentivaram a estudar e a valorizar a formação acadêmica.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Nádia, João Paulo, Rafael, Aline, Maura, Diego, Karine, Beatriz, Carlos, Bruna e Jhuliane, pela disponibilidade para ajudar.

Ao CNPEM pela possibilidade de execução das análises de XPS.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - processo #407251/2018-9, #314810/2021-8, #404020/2023-2 e #421677/2023-6.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processo nº 2018/24931-7, Processo nº 2021/13921-3 e Processo nº 2024/03148-3.

Aos membros da banca, pelas valiosas contribuições nesta tese.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste sonho, mesmo que indiretamente.

“O que faz andar o barco não é a vela enfunada, mas o vento que não se vê...”

Platão

FERREIRA NETO, J. R. Efeito da proporção de fase α e β no crescimento de recobrimentos bioativos na liga Ti-6Al-4V obtidos por oxidação eletrolítica por plasma. 2026. 108 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2026.

RESUMO

A inovação tecnológica no campo dos biomateriais tem como importante frente o desenvolvimento de ligas metálicas e de técnicas de engenharia de superfície. Entre os biomateriais, as ligas de titânio (Ti) têm sido amplamente utilizadas e estudadas. Suas propriedades atrativas promoveram o processamento de diversas ligas, como as do tipo α (Ti comercialmente puro), $\alpha + \beta$ (Ti-6Al-4V) e β (Ti-13Nb-13Zr), por meio de efeitos decorrentes da alteração da composição da liga com elementos α e β estabilizantes. As ligas $\alpha + \beta$ apresentam as duas fases à temperatura ambiente e podem ser consideradas a forma mais comum e versátil das ligas de Ti. As composições, tamanhos e distribuições de fases podem ser alterados por tratamento térmico dentro de certos limites, o que pode promover mudanças nas propriedades da liga. Além disso, outro aspecto importante é a possibilidade de modificar a superfície, uma vez que revestimentos bioativos contendo fosfato de cálcio (Ca-P) são semelhantes aos materiais biomiméticos empregados na substituição do tecido ósseo. Neste aspecto, os tratamentos de superfície de ligas metálicas, como a oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO), se destacam pela capacidade de conferir características superficiais que atendam aos requisitos do organismo humano. A técnica de PEO apresenta a potencialidade de produzir camadas que elevam a resistência à corrosão e ao desgaste, bem como a bioatividade e a biocompatibilidade, entre outros benefícios. Com base nesse contexto, a presente pesquisa estudou os efeitos da proporção entre as fases α e β , obtidas por tratamento térmico, sobre o crescimento de recobrimentos bioativos na liga Ti-6Al-4V obtida por PEO. A metodologia consistiu em selecionar grupos de amostras de Ti-6Al-4V e submetê-los a diferentes tratamentos térmicos, em seguida gerou-se uma camada com o PEO utilizando uma solução rica em Ca e P, assim a camada gerada pode ser estudada por meio de diferentes técnicas. Os resultados foram promissores, indicando que o tratamento térmico foi eficaz para alterar as características da superfície e modular as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste da liga Ti-6Al-4V tratada com PEO, o que pode ser atrativo para o uso a longo prazo de implantes. Este trabalho inova dedicando atenção ao efeito das fases do substrato na camada.

Palavras-chave: Biomaterial; Ti-6Al-4V; Tratamento térmico; PEO; Corrosão; Desgaste.

FERREIRA NETO, J. R. *Effect of α and β phase proportion on the growth of bioactive coatings on Ti6Al-4V alloy obtained by plasma electrolytic oxidation*. 2026. 108 p. Doctoral dissertation (Doctorate in Science and Technology of Materials) – Institute of Science and Technology, São Paulo State University, Sorocaba, 2026

ABSTRACT

Technological innovation in biomaterials focuses on developing metallic alloys and surface engineering techniques. Among biomaterials, titanium (Ti) alloys have been widely used and studied. Their attractive properties have enabled the processing of various alloys, such as α -type (commercially pure Ti), $\alpha + \beta$ (Ti-6Al-4V), and β (Ti-13Nb-13Zr), by altering the alloy composition to stabilize α and β phases. $\alpha + \beta$ alloys exhibit both phases at room temperature and can be considered the most common and versatile form of Ti alloys. The compositions, sizes, and phase distributions can be altered by heat treatment within certain limits, thereby changing the alloy's properties. Furthermore, another important aspect is the potential to modify the surface, as bioactive calcium phosphate (Ca-P) coatings are similar to biomimetic materials used in bone tissue replacement. In this respect, surface treatments of metallic alloys, such as plasma-assisted electrolytic oxidation (PEO), stand out for their ability to impart surface characteristics that meet human-body requirements. The PEO technique has the potential to produce layers that enhance corrosion and wear resistance, as well as bioactivity and biocompatibility. In this context, the present research examined the effects of the α -to- β phase ratio, achieved through heat treatment, on the growth of bioactive coatings on PEO-treated Ti-6Al-4V. The methodology consisted of selecting groups of Ti-6Al-4V samples and subjecting them to different heat treatments. Subsequently, a layer with PEO was generated using a solution rich in Ca and P, allowing the generated layer to be studied using different techniques. The results were promising, indicating that the heat treatment effectively altered the surface characteristics and modulated the corrosion and wear resistance of the PEO-treated Ti-6Al-4V alloy, which may be attractive for long-term implant use. This work is innovative in that it focuses on the effect of the substrate phases on the layer.

Keywords: Biomaterial; Ti-6Al-4V; Heat treatment; PEO; Corrosion; Wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fases da liga Ti-6Al-4V (adaptado de BOYER, COLLINGS e WELSCH, 1993). Elaborado com auxílio de inteligência artificial.....	19
Figura 2 – Representação esquemática da configuração da técnica PEO (adaptado de WANG et al., 2015). Elaborado com auxílio de inteligência artificial.....	20
Figura 3 – Gráfico de tensão versus tempo no processo PEO, obtido para densidades de corrente de (a) 30, (b) 40, (c) 50, (d) 60, (e) 80, (f) 100 e (g) 120 mA/cm ² (adaptado de MORTAZAVI, JIANG e MELETIS, 2019). Elaborado com auxílio de inteligência artificial.....	21
Figura 4 – Determinação de i_{corr} e E_{corr} por meio do método de Tafel (adaptado de WOLYNEC, 2013). Elaborado com auxílio de inteligência artificial.....	24
Figura 5 – Elementos Z_R , X_C e X_L de um circuito (adaptado de LAZANAS e PRODROMIDIS, 2023). Sendo: Z a impedância, $v(t)$ a tensão em função do tempo, $i(t)$ a corrente em função do tempo, ω a velocidade angular, φ o ângulo de defasagem, R a resistência, X_L a reatância indutiva e X_C a reatância capacitiva.....	25
Figura 6 – Gráficos de magnitude de Nyquist, Bode e ângulo de fase de alguns circuitos modelo (adaptado de LAZANAS e PRODROMIDIS, 2023). Elaborado com auxílio de inteligência artificial.....	28
Figura 7 – Gráficos de Nyquist, magnitude de Bode e ângulo de fase de alguns circuitos modelo (adaptado de LAZANAS e PRODROMIDIS, 2023).....	29
Figura 8 – Fluxograma das etapas propostas para o projeto de pesquisa.....	34
Figura 9 – Dimensões das amostras analisadas.....	34
Figura 10 – Fotografia do sistema de tratamento térmico.....	35
Figura 11 – Foto da montagem experimental para o tratamento com PEO.....	36
Figure A1. Processing route of the samples: (a) time–temperature plot and (b) the corresponding pseudo-binary phase diagram (adapted from [16]).....	47
Figure A2. Current density vs. time plot for the Ti-6Al-4V samples in each condition.....	50
Figure A3. Microstructure and the corresponding surface topography of the samples: optical (left) and SEM (right) images.....	52
Figure A4. XRD profiles of the untreated (a) and PEO-treated (b) Ti-6Al-4V samples, with the corresponding zoomed-in view (c).....	53
Figure A5. EDS analysis for PEO-treated Ti-6Al-4V samples.....	54
Figure A6. Semi-quantitative EDS analysis for Ti-6Al-4V samples in all studied conditions..	55

Figure A7. FTIR results at high (a) and low (b) wavenumbers and Raman spectra (c) for PEO treated Ti-6Al-4V samples.....	56
Figure A8. XPS semi-quantitative results: survey spectrum (a) and corresponding chemical composition (b) for Ti-6Al-4V in all studied conditions.....	57
Figure A9. XPS HR results for C1s (a), O1s (b), and Ti2p (c) for Ti-6Al-4V samples in all studied conditions.....	58
Figure A10. Roughness and thickness for PEO-treated Ti-6Al-4V samples.....	58
Figure A11. Wettability test: contact angle (a) and surface energy (b) for Ti-6Al-4V samples in all studied conditions. The dotted red line refers to the limit between hydrophilic and hydrophobic surfaces.....	59
Figure A12. Selected mechanical properties for untreated Ti-6Al-4V samples.....	60
Figure A13. OCP results: OCP vs. time plot (a) and average OCP value (b) for Ti-6Al-4V samples in all studied conditions.....	60
Figure A14. PDP results for Ti-6Al-4V samples in all studied conditions.....	61
Figure A15. EIS results: Bode plots for the untreated (a) and PEO-treatment (b) Ti-6Al-4V samples and the corresponding Nyquist plots in (c,d).....	62
Figure A16. EEC diagrams of the EIS curves: (a) as-received sample; (b) HT 600, HT 800, HT 1000, and as-received PEO samples; (c) HT 600 PEO, HT 800, and HT 1000 PEO samples.....	64
Figure B1 – Comparison of the COF values for the untreated (a) and PEO-treated (b) samples.....	76
Figure B2 – Topographical aspects of the wear track for the untreated specimens: optical image of wear track (a), 3D optical microscopy indicating the wear track depth (b), 2D microscopy of wear track (c), and wear track cross-sectional depth (d).....	77
Figure B3 – Topographical aspects of the wear track for the PEO-treated specimens: optical image of wear track (a), 3D optical microscopy indicating the wear track depth (b), 2D microscopy of wear track (c), and wear track cross-sectional depth (d).....	78
Figure B4 – Calculated volume loss and wear rate of the samples.....	79
Figure B5 – SEM imaging of the wear tracks for the untreated samples: secondary electron (SE) in the left and backscattered electron (BSE) beam modes in the right.....	81
Figure B6 – SEM imaging of the wear tracks for the PEO-treated samples: secondary electron (SE) in the left and backscattered electron (BSE) beam modes in the right.....	83

Figure B7 – Semi-quantitative EDS analysis of the wear tracks.....	85
Figure B8 – Schematic diagram of the wear mechanism evolved in the bulk and surface.....	86
Figure BS1 – Representative SEM images of the worn surface of the alumina ball after the wear testing of the specimens. Images were taken in the SE (left) and BSE (right) modes, with insets showing a zoomed view of the worn surface. The worn region was similar to all specimens and confirms the degradation of the alumina ball during the wear tests.....	92
Figure BS2 – Topographical features of the specimens before and after ultrasonic bath in distilled water for 30 min. The large images were obtained by SE-SEM, while the insets were acquired with a conventional camera. The similarity between the groups demonstrates the high adhesion of the coatings with the substrate.....	92
Figura C1 – Comparação do espectro de alta resolução do Ti2p.....	94
Figura C2 – Comparação do espectro de alta resolução do Al2p.....	95
Figura C3 – Comparação do espectro de alta resolução do V2p: região estendida (esquerda) e região magnificada (direita).....	96
Figura C4 – Comparação do espectro de alta resolução do O1s.....	97
Figura C5 – Comparação do espectro de alta resolução do C1s.....	98
Figura C6 – Espectro de alta resolução do Ca2p.....	100
Figura C7 – Espectro de alta resolução do P2p.....	101

LISTA DE TABELAS

Table A1. Sample labeling.....	47
Table A2. Quantitative results from the PDP curves.....	61
Table A3. Quantitative results from fitting the EIS curves for the untreated samples.....	64
Table A4. Quantitative results from fitting the EIS curves for the PEO-treated samples.....	64
Table B1 – Labeling and details of the specimens after heat (HT) and surface treatment (PEO).....	74
Table BS1 – Chemical proportion values of the specimens acquired by punctual EDS (resolution of 0.01 at%) in the worn surface (region 2) and the lateral undamaged surfaces (regions 1 and 2). The values were used in the semi-quantitative analysis of the wear track (Fig. 7).....	91
Tabela C1 – Características do pico $\text{Ti}_{3/2}$	93
Tabela C2 – Características do pico $\text{Al}_{2p_{3/2}}$	95
Tabela C3 – Características do pico $\text{V}_{2p_{3/2}}$	96
Tabela C4 – Características do pico O_{1s}	97
Tabela C5 – Características do pico C_{1s}	98
Tabela C6 – Características do pico $\text{Ca}_{2p_{3/2}}$	99
Tabela C7 – Características do pico $\text{P}_{2p_{3/2}}$	100

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Ligas biomédicas de titânio.....	15
1.2. Liga Ti-6Al-4V.....	17
1.3. Metalurgia física do Ti.....	19
1.4. Oxidação eletrolítica assistida por plasma.....	20
1.5. Corrosão de ligas de Ti.....	23
1.6. Desgaste de ligas de Ti.....	30
1.7. Caracterização de superfícies metálicas por XPS.....	31
2. OBJETIVOS.....	33
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3.1. Materiais utilizados.....	34
3.2. Processamento das amostras.....	35
3.3. Técnicas de caracterização	36
3.3.1. Análise química.....	36
3.3.2. Análise física.....	37
3.3.3. Análise microestrutural.....	39
3.3.4. Análise estrutural.....	40
3.3.5. Análise mecânica.....	41
3.3.6. Análise eletroquímica.....	42
3.3.7. Análise tribológica.....	43
4. RESULTADOS.....	43
4.1. Artigo 1.....	44
4.2. Artigo 2.....	71
4.3. Considerações sobre a composição química das amostras avaliada por XPS....	93
4.3.1. Espectro do Ti2p.....	93
4.3.2. Espectro do Al2p.....	94
4.3.3. Espectro do V2p.....	95
4.3.4. Espectro do O1s.....	96
4.3.5. Espectro do C1s.....	98
4.3.6. Espectro do Ca2p.....	99
4.3.7. Espectro do P2p.....	100
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	102
REFERÊNCIAS.....	103

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ligas biomédicas de titânio

Segundo Oza e colaboradores (OZA *et al.*, 2020), em 1986, a Sociedade Europeia de Biomateriais definiu biomateriais como materiais de origem não viva utilizados em aplicações médicas, com a intenção de induzir uma reação (interação) com sistemas biológicos. Os mesmos autores mencionam que o biomaterial também tem sido definido como qualquer substância que não seja uma droga e que possa ser utilizada por algum período como parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo. O termo biomaterial vem sendo redefinido ao longo do tempo, de diferentes formas, por diferentes autores. Posteriormente, segundo Munshi e colaboradores (MUNSHI *et al.*, 2025), a definição de biomateriais passou a se referir, em geral, a qualquer material não farmacêutico projetado para apoiar, melhorar, restaurar ou substituir a função biológica de tecidos, órgãos ou outras estruturas biológicas danificadas no corpo humano, com funcionalidade adequada, sendo que a biocompatibilidade é uma característica crítica, por esses materiais estarem em contato contínuo com o corpo humano. Atualmente, o papel desempenhado pelos biomateriais evoluiu de um conceito passivo, em que um biomaterial é meramente aceito pelo corpo, para um conceito ativo, em que um biomaterial produz efeitos no ambiente biológico (IQBAL *et al.*, 2025). Os biomateriais podem apresentar diferentes respostas biológicas quando implantados no organismo e quanto à interação de longo prazo com o tecido hospedeiro. Assim, segundo Sykaraset e colaboradores (SYKARASET *et al.*, 2000) existem três tipos principais de atividade biodinâmica, sendo eles identificados como:

- **Biotolerantes:** não são rejeitados pelo corpo, mas permanecem encapsulados por uma camada fibrosa.
- **Bioinertes:** permitem o crescimento ósseo em contato com sua superfície (osteogênese de contato).
- **Bioativos:** também promovem a formação de osso em sua superfície, mas estabelecem uma ligação química com o tecido por meio de trocas iônicas (osteogênese por ligação).

O **Quadro 1** apresenta a classificação de materiais usualmente utilizados em implantes biomédicos:

Quadro 1 - Classificação dos materiais comerciais utilizados em implantes biomédicos (SYKARAS *et al.*, 2000; OZA *et al.*, 2020).

Atividade Biodinâmica	Composição Química		
	Metais	Cerâmicas	Polímeros
Biotolerante	Ouro Ligas de Cromo-Cobalto Aços Inoxidáveis Zircônio Nióbio Tântalo	-	Polietileno Poliamida Polimetilmetacrilato Politetrafluoroetileno Poliuretano
Bioinerte	Ti comercialmente puro Ti-6Al-4V	Óxido de alumínio Óxido de zircônio	-
Bioativo	-	Hidroxiapatita Fosfato de tricálcico Fosfato tetracálcico Fosfato de cálcio Fluoroapatita Bruchita Carbono vítreo e pirolítico Carbono-silício Biovidro	-

Pires, Bierhalz e Moraes (PIRES, BIERHALZ e MORAES, 2015) mencionam que, dentre os diferentes tipos de biomateriais disponíveis, os metais destacam-se por apresentar excelente desempenho mecânico, como alta resistência à fadiga e à fratura. Assim, segundo os autores, esse tipo de material pode ser utilizado na fabricação de elementos estruturais, visando à substituição, ao reforço ou à estabilização de tecidos rígidos, constantemente submetidos a altas cargas de tração e compressão. Outras características importantes dos metais são a facilidade de esterilização, a possibilidade de polimento e a abrasão da superfície. Pela facilidade de esterilização, entende-se a alta resistência ao calor e à umidade, a superfície lisa e não porosa e a estabilidade química. Os mesmos autores relataram que a facilidade de esterilização é responsável pela ampla aplicação dos metais na instrumentação cirúrgica (biomateriais de uso ultrarrápido), como tesouras, agulhas, fórceps, pinças e afastadores.

Dentre os metais mais adotados na área médica atualmente, os aços inoxidáveis, as ligas de Ti, o Ti comercialmente puro (Ti-cp) e as ligas à base de cobalto-cromo (Co-Cr) são os mais utilizados devido às suas funções de suporte de carga, resistência à corrosão, estabilidade a longo prazo, resistência mecânica e toxicidade reduzida a longo prazo para o hospedeiro (BAZAKA *et al.*, 2017; PIRES, BIERHALZ e MORAES, 2015).

As ligas biomédicas são amplamente utilizadas por apresentarem elevada resistência à corrosão em fluidos corporais e biocompatibilidade comprovada. A integração entre a ciência dos materiais e a engenharia biomédica impulsionou avanços que consolidaram as ligas de titânio como biomateriais de destaque. Suas propriedades mecânicas, elevada razão entre resistência mecânica e densidade, resistência à corrosão e capacidade de favorecer a interação integrativa com tecidos tornam essas ligas especialmente relevantes em aplicações ortopédicas e odontológicas (MARIN e LANZUTTI, 2023).

Entre os biomateriais metálicos, o Ti e suas ligas têm sido extensamente estudados devido ao menor módulo de elasticidade, à biocompatibilidade superior à de outros materiais e à maior resistência à corrosão, quando comparados aos aços inoxidáveis e às ligas de cobalto (LONG e RACK, 1998). Historicamente, o Ti-cp foi a primeira geração de material biomédico para aplicações odontológicas e médicas, mas suas propriedades mecânicas limitaram seu uso a aplicações que exigem elevada resistência mecânica. Assim, surgiram estudos sobre as ligas de titânio como possíveis substitutas do Ti-cp (BOCCHETTA et al., 2021). Segundo Bocchetta e colaboradores. (BOCCHETTA *et al.* 2021), as ligas de Ti apresentam uma elevada razão entre o limite de escoamento e a densidade, ou seja, alta resistência específica, além de excelente resistência à corrosão, devido à formação espontânea e rápida de uma camada de óxido estável e protetora.

As propriedades atrativas do Ti se tornaram a força motriz para o desenvolvimento de novas ligas: as ligas com a fase α (Ti-cp), as fases $\alpha + \beta$ (Ti-6Al-4V) e apenas a fase β (LONG e RACK, 1998). Segundo Long e Rack (1998), as ligas apenas com fase β apresentam biocompatibilidade aprimorada, módulo de elasticidade reduzido, entre outras características positivas. Contudo, a baixa resistência ao cisalhamento e a resistência ao desgaste limitam seu uso biomédico. Ainda segundo os autores, apesar da resistência ao desgaste, as ligas Ti do tipo β têm apresentado alguma melhora em comparação às ligas $\alpha + \beta$.

1.2. Liga Ti-6Al-4V

O Ti metálico apresenta propriedades que o tornam apto para ser aplicado em diferentes áreas, especialmente na área biomédica. Entretanto, suas características mecânicas e funcionais podem ser limitadas para determinadas demandas clínicas e estruturais. Por isso, a formação de ligas com outros elementos é utilizada para aprimorar o material, possibilitando melhor desempenho e maior adequação às exigências específicas de cada aplicação (XU *et al.* 2025). A maior parte do Ti utilizado na produção de dispositivos biomédicos é empregada na forma

de ligas, combinada com outros elementos para ajustar suas propriedades mecânicas, químicas e biológicas (MARIN e LANZUTTI, 2023). Mesmo o Ti-cp contém pequenas quantidades de elementos residuais, que influenciam significativamente características como a resistência mecânica, a ductilidade e o comportamento à corrosão.

Ti-6Al-4V é uma liga de Ti que contém 6% de alumínio (Al), 4% de vanádio (V), 0,25% (máximo) de ferro (Fe) e 0,2% (máximo) de oxigênio (O), sendo o Ti o elemento de maior abundância (ASTM, 2021). As fases presentes no equilíbrio da liga Ti-6Al-4V são α e β , sendo que o Al estabiliza e fortalece a fase α , enquanto o V favorece a formação da fase β (VIEIRA et al., 2023). O controle das propriedades da liga depende da compreensão da proporção entre α e β . Atualmente, o material é amplamente empregado na fabricação de implantes ortopédicos de suporte de carga. Contudo, há algumas preocupações quanto à liberação de íons Al e V, nocivos e tóxicos ao organismo a longo prazo. Esses elementos estão sendo correlacionados a efeitos citotóxicos no corpo humano, o que resulta em doença de Alzheimer e câncer (AZMAT et al., 2023). Além disso, quanto ao comportamento mecânico, o módulo de elasticidade do Ti-6Al-4V é de aproximadamente 110 GPa, o que é significativamente maior do que a rigidez do osso, situada entre 10 e 30 GPa (AFZALI, GHOMASHCHI e OSKOU EI, 2019). Quando há uma diferença significativa entre a rigidez do implante e a do osso adjacente, pode ocorrer um efeito de blindagem óssea (*stress shielding effect*), caracterizado por um comportamento elástico descompassado entre o implante e o osso adjacente. Este efeito é significativo sob as cargas mecânicas das atividades diárias, o que pode resultar em efeitos adversos, como perda óssea, afrouxamento do implante e fratura periprotética. Apesar do módulo da liga ser elevado, o material ainda é uma das principais escolhas na manufatura de implantes (ABD-ELAZIEM et al., 2024).

Uma forma de alterar as propriedades superficiais da liga e reduzir a liberação de íons tóxicos é o recobrimento da superfície, existindo várias técnicas aplicáveis, como a deposição a plasma e a oxidação eletrolítica via plasma (do inglês *Plasma Electrolytic Oxidation* - PEO). O PEO é um dos métodos mais aplicáveis para a deposição de uma camada biocerâmica porosa sobre o Ti e suas ligas. A superfície revestida pode conter íons de cálcio (Ca) e de fósforo (P), conforme o eletrólito selecionado (LUO et al., 2023).

Outro material que se destaca pela biocompatibilidade é a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), sendo assim um material com potenciais aplicações. Costa e colaboradores (COSTA et al., 2009) relatam que o grande interesse tecnológico pela hidroxiapatita está relacionado ao fato de ser a principal fase mineral do tecido ósseo e de apresentar alta biocompatibilidade. Os autores mencionam que a hidroxiapatita sintética possui propriedades

de biocompatibilidade e de osseointegração, o que a torna um possível substituto do osso humano em implantes e próteses.

1.3. Metalurgia física do Ti

O Ti pode apresentar uma variedade de estruturas dependendo da composição química da liga, do processamento e do tratamento térmico aplicado (KHERROUBA *et al.*, 2016). Os tratamentos termomecânicos podem alterar a microestrutura de alguns materiais sob condições específicas de temperatura e de deformação mecânica. Acredita-se que tratamentos termomecânicos sejam capazes de alterar a proporção e morfologia das fases, conforme apresentado na **Figura 1**, que mostra as fases previstas para uma liga Ti-6Al-4V após tratamentos térmicos em diversas temperaturas (BOYER, COLLINGS e WELSCH, 1993).

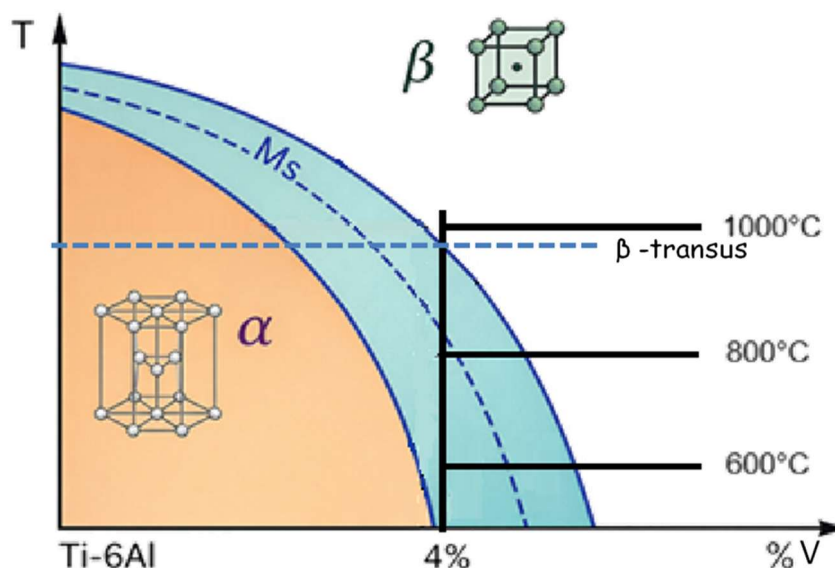


Figura 1 - Diagrama de fases da liga Ti-6Al-4V (adaptado de BOYER, COLLINGS e WELSCH, 1993). Elaborado com auxílio de inteligência artificial.

As ligas de Ti tratadas termicamente, acima da temperatura β -transus (limite onde ocorre a transformação completa da fase α em fase β), apresentam-se monofásicas na fase β . Por meio de resfriamento a partir desta temperatura, é possível obter várias fases de equilíbrio e de não equilíbrio, dependendo da taxa de resfriamento, da concentração de elementos de liga e de tratamentos térmicos posteriores. Segundo Macêdo (MACÊDO, 2012), além dos produtos da transformação (fases α , α' e α''), a microestrutura pode reter pequenas quantidades de fase β , dependendo da composição da liga. Além disso, o autor ressalta que as martensitas α' e α'' podem se decompor em decorrência de envelhecimentos subsequentes. Oh e colaboradores (OH

et al., 2024) mencionam que a martensita α' , comumente aparece na liga Ti-6Al-4V após resfriamento rápido acima da temperatura β -*transus*, sendo que é conhecido que α' se decompõe em α e β em altas temperaturas, mas bem abaixo da temperatura β -*transus*. A martensita apresenta propriedades distintas das fases α e β , e sua aplicação na liga depende das características desejadas. Apesar de a relação entre a proporção de fase do Ti e suas propriedades de volume estar muito bem estabelecida, a relação com as características de superfície ainda carece de maior compreensão, especialmente diante da interação com um meio biológico.

1.4. Oxidação eletrolítica assistida por plasma

O PEO, também conhecido como oxidação por microarco (do inglês *Micro-Arc Oxidation*, MAO), é um processo de oxidação anódica assistido por plasma de alta tensão e pode ser utilizado como método de modificação da superfície de metais (PESODE e BARVE, 2020; WANG *et al.*, 2015). Segundo Hussein, Nie e Northwood (HUSSEIN, NIE e NORTHWOOD, 2013), a técnica de PEO pode ser descrita como uma combinação de oxidação eletroquímica, reação química do plasma e difusão térmica em eletrólito. Esta técnica apresenta grande potencial para aplicações em biomateriais, sendo capaz de gerar, em uma única etapa de processamento, revestimentos de espessura variando entre 1 e 100 μm , podendo ser aplicável, por exemplo, ao tratamento de ligas de Ti para fins ortopédicos e odontológicos (PESODE e BARVE, 2020; WANG *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2016). A **Figura 2** apresenta, esquematicamente, a configuração dos componentes utilizados na técnica PEO, na qual se observam alguns parâmetros de processo.

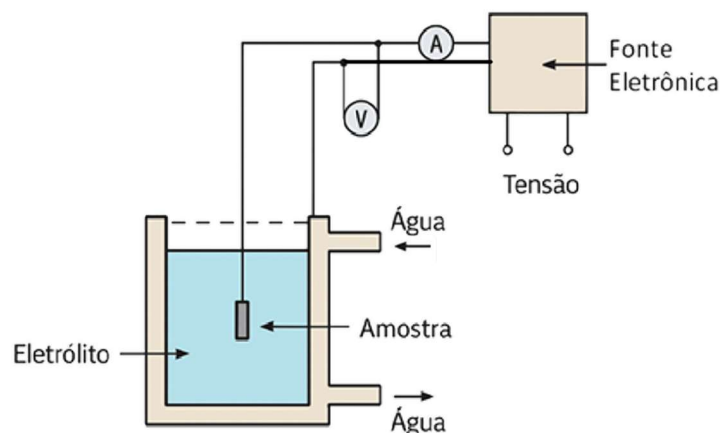


Figura 2 - Representação esquemática da configuração da técnica PEO (adaptado de WANG *et al.*, 2015). Elaborado com auxílio de inteligência artificial.

Pesode e Barve (PESODE e BARVE, 2020), citando Yerokhin e colaboradores (YEROKHIN *et al.*, 1999) e Hussein, Nie e Northwood (HUSSEIN, NIE e NORTHWOOD, 2010), mencionam que a principal fase do processo PEO é a produção de microdescargas na superfície de um ânodo, em solução eletrolítica adequada, sob alta tensão. Os mesmos autores descreveram os fenômenos observados durante o tratamento de uma amostra com PEO, categorizando-os em três estágios, conforme indicado na **Figura 3**. No primeiro estágio, devido à eletrólise da água, o oxigênio gasoso é liberado na superfície anódica e a tensão aumenta ao longo do tempo. Nesta fase, a corrente iônica desempenha um papel importante na formação da camada de óxido. No segundo estágio ocorre a quebra da rigidez dielétrica na interface devido à alta intensidade do campo elétrico aplicado, e como consequência, há abruptas passagens de corrente e muitas pequenas faíscas se espalham por toda a superfície da amostra. No terceiro estágio, a tensão atinge um estado estacionário, demonstrando que o revestimento atingiu resistência constante e que não se espera um incremento significativo na tensão para manter a corrente. O mecanismo teórico dos fenômenos que ocorrem no PEO ou no MAO ainda não está totalmente compreendido e continua sendo alvo de estudos na literatura.

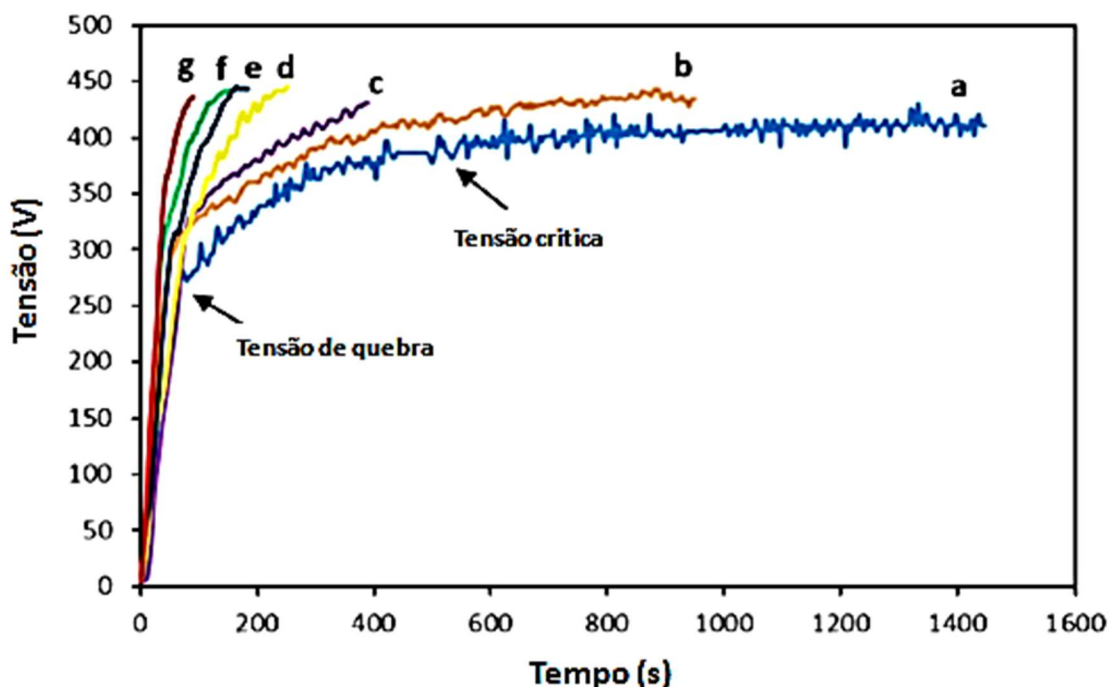


Figura 3 - Gráfico de tensão versus tempo no processo PEO, obtido para densidades de corrente de (a) 30, (b) 40, (c) 50, (d) 60, (e) 80, (f) 100 e (g) 120 mA/cm² (adaptado de MORTAZAVI, JIANG e MELETIS, 2019). Elaborado com auxílio de inteligência artificial.

Pesode e Barve (PESODE e BARVE, 2020) mencionam que o processo de PEO pode ser considerado um método de controle multivariável, influenciado por diversos parâmetros, tanto extrínsecos quanto intrínsecos. Segundo eles, o eletrólito e a composição dos materiais da amostra são vistos como parâmetros intrínsecos que desempenham uma função central na composição e na estrutura dos revestimentos PEO, enquanto os fatores extrínsecos, em geral, incluem a temperatura, o tempo de processamento e os parâmetros elétricos (diferença de potencial, corrente, frequência e ciclo de trabalho). O controle de parâmetros visa obter uma superfície uniforme, estável, adesiva e bioativa (WANG *et al.*, 2015). Por exemplo, o controle da espessura, porosidade e rugosidade do óxido formado pode ser realizado por meio do ajuste da tensão, do tempo de deposição, da forma da corrente e do tipo de eletrólito. O revestimento produzido pelo processo PEO tende a apresentar rugosidade superficial elevada. Segundo Pesode e Barve (PESODE e BARVE, 2020), a alta rugosidade é atribuída à elevada densidade de energia por pulso, que promove uma intensa fusão e o subsequente desenvolvimento do revestimento de óxido na superfície da amostra. No processo de PEO, devido à quebra contínua da rigidez dielétrica, numerosas cascatas de descargas transitórias de alta energia são geradas, que contribuem não apenas para o desenvolvimento do revestimento, mas também para a formação de defeitos estruturais. Essas microimperfeições características são críticas para o desempenho estrutural dos revestimentos de PEO (KASEEM *et al.*, 2020; CLYNE e TROUGHTON, 2018).

Zhu e colaboradores (ZHU *et al.*, 2017) investigaram o efeito da rugosidade da superfície em amostras da liga Ti-6Al-4V tratadas com PEO. A rugosidade da superfície mais baixa reduziu a tensão de ignição devido à menor energia livre de Gibbs durante a nucleação. As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstraram que superfícies ásperas causaram danos à superfície por cavitação.

Wu e colaboradores (WU *et al.*, 2021) investigaram a formação de revestimentos de PEO na liga Ti-6Al-4V, com duas estruturas diferentes (α e β), e observaram que a formação do revestimento começou nos limites de grãos de fase β e se estendeu para a fase α . A morfologia dos revestimentos variou devido à presença de ambas as fases, com a fase β apresentando microporos maiores e uma superfície mais sinterizada. Uma maior densidade de corrente promoveu o crescimento do revestimento e reduziu a rugosidade. A análise *ex situ* revelou que os revestimentos finais eram compostos por anatase, rutilo e uma fase amorfa de fósforo. A formação de rutilo foi influenciada pela temperatura de descarga e pelo tempo de

tratamento. Os resultados demonstraram influência da microestrutura da liga na formação do revestimento de PEO.

García-Cabezón e colaboradores (GARCÍA-CABEZÓN *et al.*, 2021) abordaram os desafios dos implantes médicos de Ti-6Al-4V, que apresentam módulo de elasticidade superior ao do osso natural. Os implantes porosos de Ti-6Al-4V podem reduzir esse problema, mas estão propensos à corrosão e tribocorrosão devido ao aumento da área de superfície exposta. Para abordar esses problemas, o processo de PEO foi aplicado, com revestimentos contendo diferentes quantidades de Ca-P. O estudo explorou os efeitos dos revestimentos de PEO na corrosão e na tribocorrosão da liga Ti-6Al-4V porosa, produzida por metalurgia do pó. A estrutura porosa melhorou a adesão do revestimento, e a espectroscopia de impedância eletroquímica indicou maior resistência à corrosão, especialmente após longos períodos de exposição. Vargas e colaboradores (VARGAS *et al.*, 2023) desenvolveram um estudo que comparou os revestimentos de PEO sobre substratos da liga de Ti-6Al-4V produzidos por métodos tradicionais de fusão por feixe de elétrons em leito de pó (PBF-EB) e por forjamento. Ambos os métodos usaram um eletrólito de fosfato/silicato, com densidade de corrente de 50 A/cm² durante 1000 segundos. Após 1000 segundos de PEO, os substratos forjados apresentaram maior porosidade com poros maiores (>1 µm), enquanto os revestimentos de PBF-EB apresentaram menor porosidade e menos poros grandes.

O estudo desenvolvido por Santos e colaboradores (SANTOS *et al.*, 2022) investigou o uso de revestimentos de PEO para melhorar a resistência ao desgaste da liga Ti-6Al-4V ELI (*Extra Low Interstitial*) produzida por manufatura aditiva. Os revestimentos, incorporando TiO₂ com cálcio (Ca) e fósforo (P), foram formados em diferentes voltagens (200, 250 e 300 V). Os resultados mostraram que voltagens mais altas aumentaram a rugosidade e a espessura do revestimento, enquanto os revestimentos formados em voltagem mais baixa (200 V) foram mais finos e densos, resultando em melhor resistência ao desgaste. Os revestimentos também demonstraram boa adesão e a presença de elementos bioativos. Em comparação com a liga não revestida, os revestimentos de PEO aumentaram a resistência ao desgaste, sugerindo um potencial promissor para implantes biomédicos.

1.5. Corrosão de ligas de Ti

O Ti e suas ligas, assim como outros metais com comportamento ativo-passivo (por exemplo, Cr, Ni, Al), formam naturalmente um revestimento de óxido resistente à corrosão quando expostos ao ar. Por exemplo, no caso do Ti, forma-se dióxido de titânio (TiO₂). Este

revestimento pode ainda ser aprimorado por meio de processos eletroquímicos ou de outras técnicas de oxidação, que aumentam sua espessura e modificam suas propriedades, visando melhorar a resistência à corrosão antes da aplicação final (BOCCHETTA *et al.*, 2021).

O comportamento eletroquímico pode ser avaliado por meio de diversas técnicas, como a Polarização Potenciodinâmica, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e o Potencial de Circuito Aberto. A resistência à corrosão de ligas metálicas pode ser estudada por meio da análise de curvas de polarização potenciodinâmica em diferentes ambientes. Essas curvas revelam a relação entre a dissolução do metal, a formação de revestimento passivo e sua estabilidade, que dependem dos potenciais eletroquímicos em que a liga é polarizada em uma solução específica. A curva de Tafel pode fornecer diretamente a corrente de corrosão (i_{corr}), a tensão de corrosão (E_{corr}) ou a inclinação de Tafel (b_a e b_c), conforme apresentado na **Figura 4**.

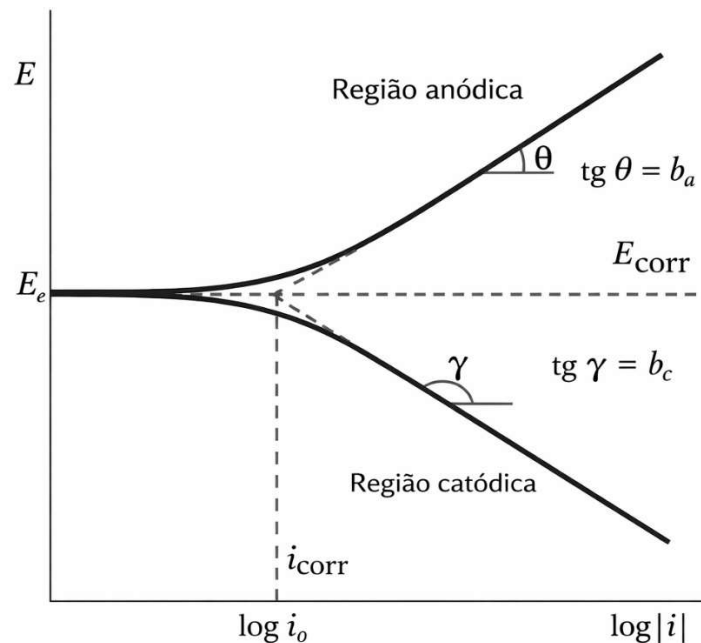


Figura 4 - Determinação de i_{corr} e E_{corr} por meio do método de Tafel (adaptado de WOLYNEC, 2013). Elaborado com auxílio de inteligência artificial.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS) é uma técnica usada para obter dados cinéticos e mecânicos de sistemas eletroquímicos, comumente aplicada em estudos de corrosão, em tecnologias de energia, entre outros. A EIS funciona aplicando um sinal sinusoidal (tensão ou corrente CA) a um sistema eletroquímico em equilíbrio ou em estado estacionário e monitorando sua resposta em uma faixa de frequências. Ela assume que o sistema é linear e invariante no tempo, o que significa

que o sinal de saída está diretamente relacionado ao sinal de entrada e que o comportamento do sistema permanece constante ao longo do tempo. A EIS é uma técnica de "função de transferência" que modela a resposta do sistema ao sinal aplicado em uma ampla faixa de frequências (LAZANAS e PRODOMIDIS, 2023).

As medidas de EIS realizadas em um sistema podem ser simuladas por meio de circuitos elétricos equivalentes. A impedância representa a oposição total ao fluxo de corrente em um circuito elétrico composto por resistores (R), capacitores (C) e indutores (L). Dependendo dos diferentes elementos (R, C, L) incluídos no circuito elétrico e da maneira como estão conectados entre si, a impedância do circuito pode variar (LAZANAS e PRODOMIDIS, 2023). As características de tensão e corrente em função do tempo, bem como as equações de impedância de cada componente passivo, são apresentadas na **Figura 5**.

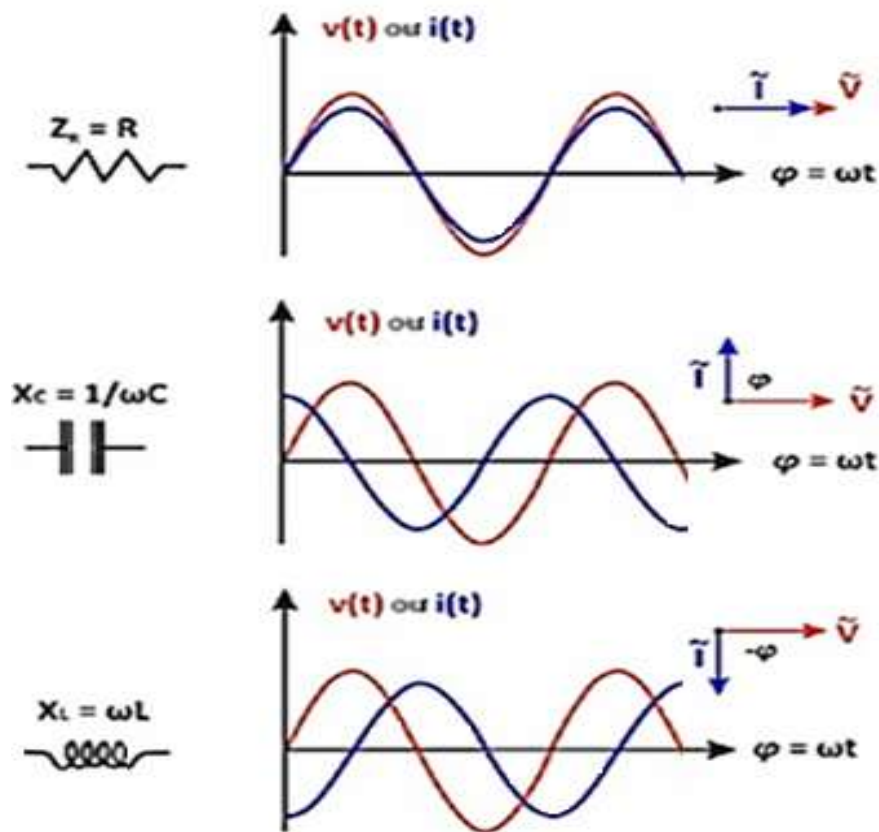


Figura 5 - Elementos Z_R , X_C e X_L de um circuito (adaptado de LAZANAS e PRODOMIDIS, 2023). Sendo: Z a impedância, $v(t)$ a tensão em função do tempo, $i(t)$ a corrente em função do tempo, ω a velocidade angular, ϕ o ângulo de defasagem, R a resistência, X_L a reatância indutiva e X_C a reatância capacitiva.

Se assumirmos que uma tensão alternada de baixa amplitude em uma frequência é aplicada a um circuito elétrico e a corrente alternada resultante na mesma frequência é dada por:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

Pode-se medir a impedância do circuito nessa frequência por meio de $Z(\omega)$:

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\omega} = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z' + jZ'' \quad (3)$$

Considerar para estas equações $V(t)$ sendo a tensão em função do tempo, V_0 a tensão inicial, ω a velocidade angular, $i(t)$ a corrente em função do tempo, i_0 a corrente inicial, φ o ângulo de defasagem, Z corresponde a impedância e j correspondendo ao conjunto dos números complexos. Note que j também pode ser utilizado para denotar densidade de corrente, sendo j_{corr} a densidade de corrente de corrosão.

As impedâncias equivalentes (Z_{eq}) dos circuitos elétricos podem ser obtidas por meio da regra de Kirchhoff, sendo a soma para elementos em série e a soma dos inversos para os elementos em paralelo.

Assim sendo, a impedância equivalente para impedâncias em série é dada por:

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n \quad (4)$$

Enquanto a impedância equivalente para impedâncias em paralelo é dada por:

$$Z_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_n}} \quad (5)$$

Segundo Lazanas e Prodromidis (LAZANAS e PRODROMIDIS, 2023), quando as medidas de impedância são conduzidas em uma ampla faixa de frequências de excitação para produzir o espectro de impedância, ou seja, realizada uma medição de EIS, os valores de impedância são determinados pelo método de ortogonalidade de senos e cossenos, compatível

com a operação dos analisadores de resposta de frequência, comumente utilizados em tais medições.

O EIS permite simular dados de impedância em um circuito elétrico equivalente, fornecendo valores numéricos dos componentes. No entanto, não há um único circuito modelo para um determinado espectro de impedância, pois vários circuitos podem produzir resultados idênticos. Selecionar o circuito mais adequado requer uma compreensão mais profunda do sistema eletroquímico em estudo (LAZANAS e PRODROMIDIS, 2023).

Os diagramas de Nyquist e Bode para vários circuitos elétricos simples contendo um único elemento passivo (R, C ou L), bem como combinações desses diagramas em diferentes arranjos (em série ou em paralelo), são apresentados nas **Figuras 6 e 7**, respectivamente.

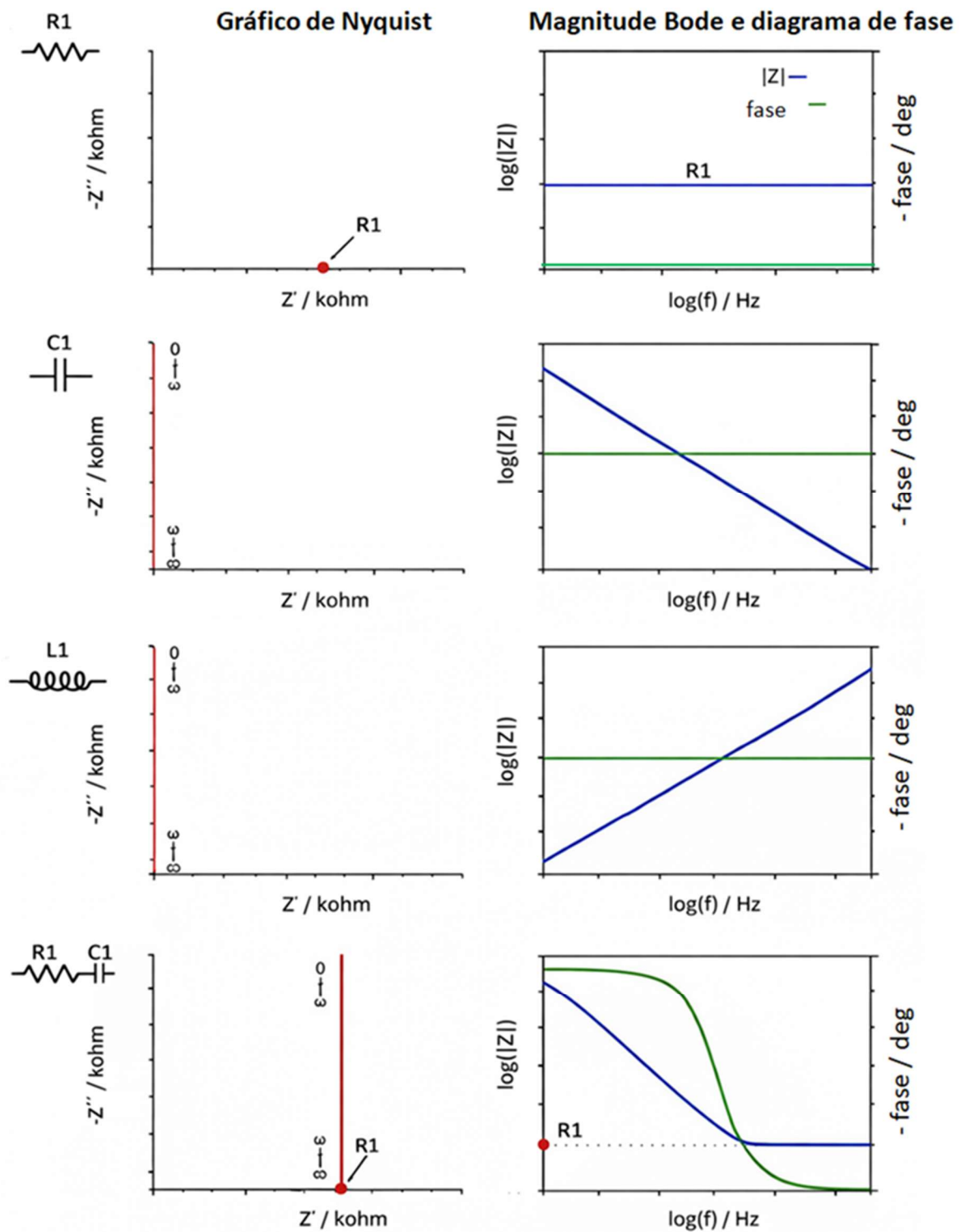


Figura 6 - Gráficos de magnitude de Nyquist, Bode e ângulo de fase de alguns circuitos modelo (adaptado de LAZANAS e PRODROMIDIS, 2023). Elaborado com auxílio de inteligência artificial.

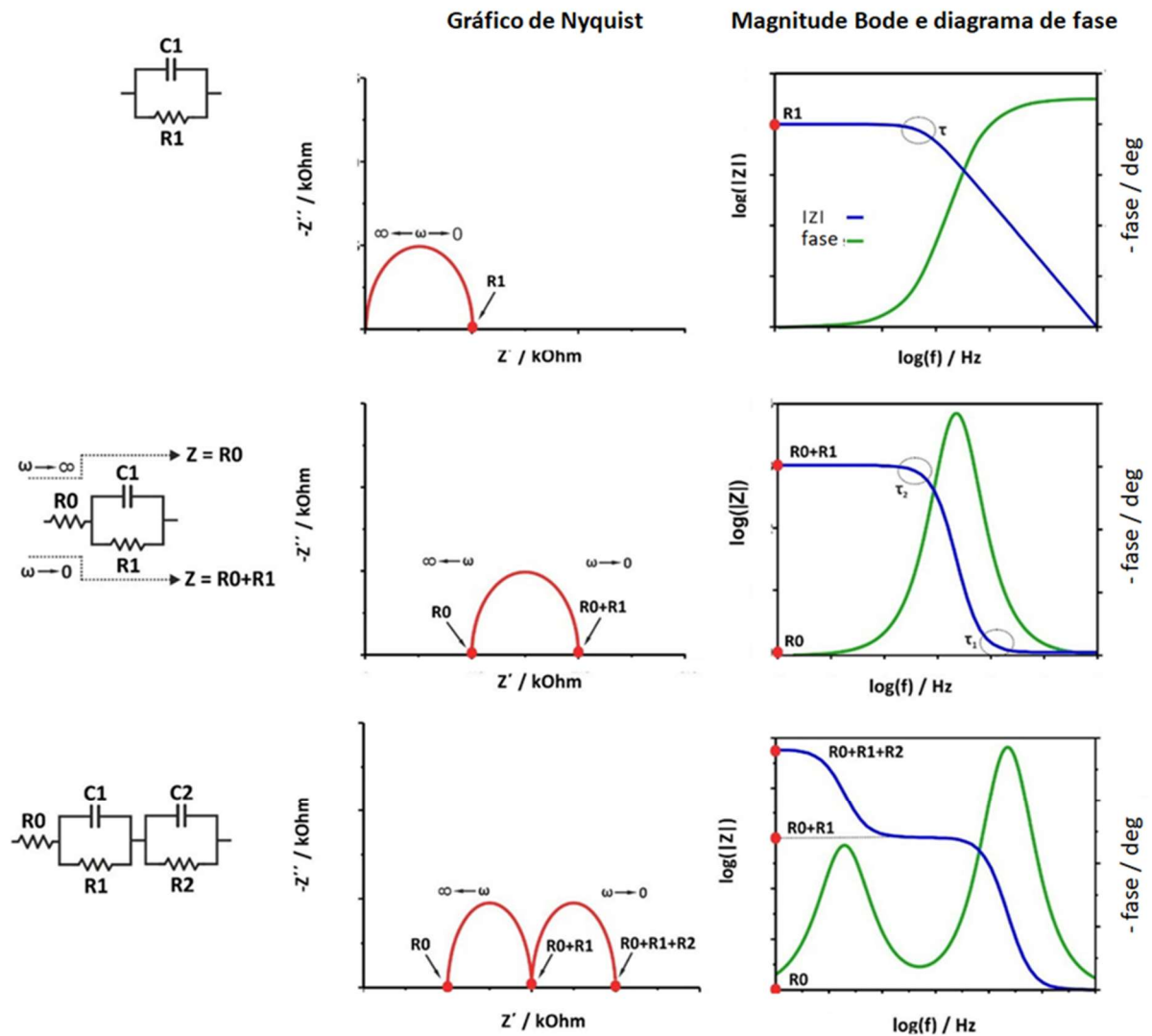


Figura 7 - Gráficos de Nyquist, magnitude de Bode e ângulo de fase de alguns circuitos modelo (adaptado de LAZANAS e PRODROMIDIS, 2023).

Dependendo da aplicação, o sinal de perturbação sinusoidal geralmente é sobreposto a um sinal de corrente contínua (CC), como o potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential, OCP*), no qual a corrente na célula é nula. Nos circuitos simulados, é importante também definir a impedância de Warburg (W ou Z_w), que é uma impedância genérica que representa resistência à transferência de massa e ao controle por difusão. O Warburg tipicamente exibe um deslocamento de fase de 45° . Existe também a capacitância de dupla camada (*Double Layer Capacitance, C_{dl}*). Como a interface é geralmente conhecida como dupla camada na teoria eletroquímica, a capacitância é chamada de capacitância de dupla camada e abreviada como C_{dl} (ALSAMURAE et al. 2011).

1.6. Desgaste de ligas de Ti

A resistência ao desgaste é essencial para a durabilidade de superfícies revestidas, especialmente em aplicações de alto atrito, como dispositivos biomédicos. Ela depende de características como a dureza, a adesão e a espessura do revestimento. Processos como o PEO podem aumentar significativamente essa resistência, produzindo camadas mais duras e com melhor desempenho tribológico do que o próprio substrato. No entanto, os efeitos das fases α e β da liga Ti-6Al-4V no crescimento e nas propriedades do revestimento ainda não estão plenamente compreendidos. Ainda assim, os revestimentos que melhoram a resistência à corrosão e ao desgaste, além de outras propriedades adicionais, representam as principais vantagens do PEO (WU *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2021).

Santos e colaboradores (SANTOS *et al.*, 2022) mencionam que a técnica de manufatura aditiva permite produzir a liga Ti-6Al-4V ELI para dispositivos biomédicos personalizados, porém, essa liga apresenta baixo desempenho tribológico, o que exige melhorias. Como solução, revestimentos obtidos por PEO poderiam melhorar a resistência ao desgaste. Assim, o estudo investigou a influência da liga Ti-6Al-4V ELI, processada por manufatura aditiva, na resistência ao desgaste e na morfologia do revestimento obtido por PEO. Foram aplicadas três tensões (200, 250 e 300 V) para avaliar seu efeito nas propriedades do revestimento. O aumento da tensão elevou a rugosidade e a área dos poros, reduzindo a quantidade de poros. Os revestimentos, compostos principalmente por anatase e rutilo, apresentaram boa adesão e presença de Ca e P. Comparados ao substrato sem revestimento e à liga Ti-6Al-4V comercial, os revestimentos PEO aumentaram expressivamente a resistência ao desgaste, mostrando potencial promissor para aplicações em implantes metálicos.

Aliofkhazraei e colaboradores (ALIOFKHAZRAEI *et al.*, 2021) comentam que uma das principais preocupações na aplicação de implantes é que o desgaste e os ambientes corrosivos atacam simultaneamente a superfície do implante e, portanto, o efeito sinérgico pode levar à degradação precoce. Assim, tratamentos de superfície que melhoram a bioatividade, a biocompatibilidade e as propriedades tribocorrosivas são promissores para aplicações biomédicas. A morfologia da camada de óxido não é o único fator determinante das propriedades de tribocorrosão, uma vez que a composição química também deve ser considerada. Entre todas as fases do TiO_2 , o rutilo é conhecido por ser mais resistente ao desgaste. Relata-se que os revestimentos PEO melhoram significativamente a resistência à corrosão e ao desgaste do titânio em condições biológicas. Foi relatado que o desempenho de desgaste dos revestimentos PEO é melhorado com tempos de tratamento prolongados. No

entanto, a aplicação de tempos excessivos resulta na formação de uma estrutura frouxa e porosa. O artigo comenta que uma possível abordagem para melhorar as propriedades tribológicas do revestimento é incorporar partículas lubrificantes de baixo coeficiente de atrito à estrutura do óxido. A adição de nanopartículas de MoS₂, por exemplo, como lubrificantes, ao revestimento PEO pode reduzir a taxa de desgaste em mais de três ordens de magnitude. Além disso, o artigo relata que frequências mais baixas e ciclos de trabalho mais elevados refinam a microestrutura e melhoram a absorção de nanopartículas, resultando em maior resistência ao desgaste.

1.7. Caracterização de superfícies metálicas por XPS

A técnica de XPS (Espectroscopia por fotoelétrons de raios X) baseia-se em processos físicos associados ao efeito fotoelétrico, em que são detectados elétrons emitidos por uma amostra após sua exposição à radiação eletromagnética. Essa técnica requer condições de vácuo para funcionar adequadamente, pois, sob pressão ambiente, o caminho médio livre dos elétrons é muito reduzido devido às colisões com moléculas do ar. Por isso, durante a aquisição de dados, é necessário trabalhar em um regime de ultra-alto vácuo (UHV) (DIAS e ANJOS, 2021).

As informações obtidas por análise de XPS referem-se às camadas mais superficiais do material analisado. Em termos gerais, a técnica de XPS opera por meio de um sistema composto por três câmaras: a de introdução de amostras, a de preparação e a de análise. É nesta última que ocorre efetivamente o processo de XPS, no qual estão instaladas duas fontes de raios X, além do analisador e do detector de elétrons (DIAS e ANJOS, 2021).

Tallarico e colaboradores (TALLARICO *et al.*, 2014) realizaram um estudo sobre o uso de filmes finos de TiNbZr como revestimento para aço inoxidável (SS), visando aprimorar sua biocompatibilidade para aplicações em implantes ortopédicos ou dentários. A morfologia, a composição química, os módulos de elasticidade e a dureza dos filmes de revestimento foram analisados por meio de AFM (Microscopia de Força Atômica), XPS, EDS (Espectroscopia por energia dispersiva de raios X) e nanoindentação. Os filmes foram depositados por *sputtering* sobre substratos de Si(111) e de SS. As análises mostraram que, para uma espessura de 460 nm, as propriedades mecânicas dos filmes foram semelhantes em ambos os substratos. A composição dos filmes manteve-se estável em profundidade, especialmente no aço inoxidável, o que indica a eficácia da técnica de deposição. As superfícies dos filmes finos estavam oxidadas, o que favorecia a proteção contra a corrosão. Os grãos eram nanoestruturados, o que favorecia a osseointegração. O módulo de elasticidade do filme no aço inox foi cerca de 50%

menor do que o do substrato, enquanto a dureza foi cerca de 100% maior, indicando melhora nas propriedades mecânicas e um potencial de uso biomédico.

Gonzalez e colaboradores (GONZALEZ *et al.*, 2022) avaliaram o impacto da adição de Zr nas propriedades físico-químicas, eletroquímicas e biológicas da liga Ti-20Nb. A presença de Zr a partir de 20 at% estabilizou a fase β da liga. Além disso, a adição de Zr reduziu o módulo de elasticidade e a dureza. Análises por XPS mostraram que o ambiente influenciou as ligas Ti-Nb-Zr, detectando-se apenas os óxidos mais estáveis: TiO_2 , ZrO_2 e Nb_2O_5 . Os testes de crescimento celular apresentaram resultados muito satisfatórios.

Em outro trabalho, Tallarico e colaboradores (TALLARICO *et al.*, 2012) realizaram o crescimento de filmes multicamadas de Zr/Ti/Nb sobre substratos de Si(111) e de aço inoxidável (SS). As camadas foram depositadas na seguinte ordem: Nb (100 nm), Ti (100 nm) e Zr (50 nm). A análise por AFM revelou grãos nanoestruturados e baixa rugosidade superficial, com o filme de aço inoxidável sendo o mais rugoso, devido ao substrato subjacente. A análise por espectrometria de massa de tempo de voo de íons secundários (ToF-SIMS) confirmou a presença de camadas bem definidas e distintas, com interfaces nítidas, em Si(111), enquanto o substrato SS apresentou uma leve mistura entre as camadas. Após tratamento térmico a 1000 °C por 1 hora ao ar, a análise XPS revelou mistura em ambas as amostras, mais significativamente no substrato de aço inoxidável.

Ferreira e colaboradores (FERREIRA *et al.*, 2006) utilizaram o XPS para analisar a composição superficial dos filmes de óxido anódico formados na liga Ti-50Zr em três soluções anódicas distintas (H_3PO_4 , H_2SO_4 e $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$). Em todos os casos, observou-se enriquecimento da superfície do óxido de titânio, efeito mais acentuado na solução de H_3PO_4 . Esta análise baseou-se no espectro $\text{Ti}2p$ e resultou em uma caracterização aprofundada dos aspectos químicos da superfície.

Em outro trabalho de Gonzalez e colaboradores (GONZALEZ *et al.*, 2016), filmes finos de ligas Ti-Nb em diferentes proporções foram depositados em aço inoxidável AISI 316L a 200 °C e analisados por meio de diversas técnicas. A análise por DRX (difração de raios X) mostrou que todos os filmes apresentaram a fase β , e o aumento do teor de Nb alterou a textura dos filmes. A superfície dos filmes apresentou oxidação, formando principalmente TiO_2 e Nb_2O_5 , conforme indicam os resultados do XPS. Nessa investigação, os espectros de $\text{Ti}2p$ foram ajustados a quatro componentes associados a Ti (Ti, TiO , Ti_2O_3 e TiO_2), sendo que o TiO_2 foi o mais proeminente em todos os filmes.

Marino e colaboradores (MARINO *et al.*, 2004) cresceram filmes de óxido de titânio anódico obtidos sob condições galvanostáticas (1,52 mA/cm²) em soluções tampão fosfato (pH

1 e 5), que foram posteriormente analisados por XPS. Os espectros de XPS dos filmes de óxido formados em Ti indicam a presença de um óxido misto, com predominância de TiO_2 nas camadas externas. Também foi detectada a incorporação de fósforo no óxido em pH 1 e 5. Após a pulverização com íons de argônio, observou-se que a concentração de fosfatos era bem menor nas camadas internas do filme.

Por fim, Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA *et al.*, 2006) reportaram um estudo por meio de XPS no qual analisaram a composição de filmes de óxidos formados eletroquimicamente em ligas de Ti-50Zr (at.%) e Ti-13Zr-13Nb (%p). As ligas foram tratadas em solução de Na_2SO_4 à temperatura ambiente. As análises mostraram que, à medida que a espessura do filme aumentava, havia um enriquecimento progressivo de Ti no óxido em ambas as ligas. Para os filmes mais espessos, esse enriquecimento foi de aproximadamente 8% na liga Ti-13Zr-13Nb e de 9% na Ti-50Zr, em comparação com os valores nominais obtidos por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo, observa-se que os tratamentos térmicos foram capazes de alterar a proporção entre as fases α e β na liga Ti-6Al-4V, o que representa uma importante possibilidade de aplicação tecnológica. Os resultados demonstraram que, apesar da variação na proporção de fases ter impacto sutil nas características de superfície, houve um efeito considerável na resistência à corrosão em solução fisiológica simulada e na resistência ao desgaste em ensaio a seco. Ressalta-se a importância da resistência à corrosão e ao desgaste em implantes para uso a longo prazo, uma vez que garante maior integridade do implante e menor possibilidade de liberação de íons pelo organismo. Vale mencionar que, apesar de estudos relacionados ao tratamento de PEO na liga Ti-6Al-4V estarem presentes na literatura, a grande maioria focou na variação dos parâmetros elétricos (voltagem, corrente, tempo etc.) e na composição desses parâmetros, enquanto poucos dedicaram atenção ao efeito das fases do substrato. Assim sendo, este trabalho demonstra, de forma pioneira e original, que o design de recobrimentos bioativos na liga Ti-6Al-4V, por meio do controle da proporção de fase do substrato, pode constituir um caminho promissor para o desenvolvimento de materiais alternativos para implantes biomédicos.

REFERÊNCIAS

- ABD-ELAZIEM, W. *et al.* Titanium-based alloys and composites for orthopedic implants applications: A comprehensive review. **Materials & Design**, v. 241, p. 112850, 2024.
- AFZALI, P.; GHOMASHCHI, R.; OSKOUEI, R. H. On the corrosion behaviour of low modulus titanium alloys for medical implant applications: A review. **Metals**, v. 9, n. 8, p. 878, 2019.
- ALIOFKHAZRAEI, M. *et al.* Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. **Applied Surface Science Advances**, v. 5, p. 100121, 2021.
- ALSAMURAEI, A.M. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopic evaluation of corrosion protection properties of polyurethane /polyvinyl chloride blend coatings on steel. **American Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 2, n. 5, p. 761 – 768, 2011.
- ALSARAN, A. *et al.* Hydroxyapatite production on ultrafine-grained pure titanium by micro-arc oxidation and hydrothermal treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. S537-S542, 2011.
- ANTÔNIO, C.A. *et al.* Mg-containing hydroxyapatite coatings produced by plasma electrolytic oxidation of titanium. **Materials Research**, v. 20, n. 4, p. 891-898, 2017.
- ASTM International. **ASTM E92-23**: Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials, v. 03, n. 01, p. 28, 2023.
- ASTM International. **ASTM E 407**: Microetching Metal and Alloys. v. 3, n. 1, p. 22, 2023.
- ASTM International. **ASTM E 112**: Grain Size, Average, Determining. v. 3, n. 1, p. 28, 2021.
- ASTM International. **ASTM E1876-09**. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. 16 p., 2009.
- ASTM International. **ASTM G59-97**: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. v. 3, n. 2, p. 4, 2020.
- ASTM International. **ASTM F136**: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). v. 13, n. 1, p. 5, 2021.
- AZMAT, A. *et al.* Comparative study of biocompatible titanium alloys containing non-toxic elements for orthopedic implants. **Crystals**, v. 13, n. 3, p. 467, 2023.
- BIESINGER, M.C. **X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages**. Disponível em: <https://www.xpsfitting.com>. Acesso em: 08 de fevereiro de 2026.

- BIGUETTI, C.C. *et al.* Oral implant osseointegration model in C57Bl/6 mice: microtomographic, histological, histomorphometric and molecular characterization. **Journal of Applied Oral Science**, v. 26, p. e20170601, 2018.
- BOCCHETTA, P. *et al.* Passive layers and corrosion resistance of biomedical Ti-6Al-4V and β -Ti alloys. **Coatings**, v. 11, n. 5, p. 487, 2021.
- CARPINETTI, L.C.R. *et al.* **Rugosidade superficial: conceitos e princípios de medição**. Universidade de São Paulo, 55 p., 1996.
- CAMPANELLA, B.; PALLESCHI, V.; LEGNAIOLI, S. Introduction to vibrational spectroscopies. **ChemTexts**, v. 7, n. 1, p. 5, 2021.
- CLYNE, T.W.; TROUGHTON, S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. **International Materials Reviews**, v. 64, n. 3, p. 127-162, 2019.
- COLPAERT, H. *et al.* **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. Editora Blucher, 652 p., 2008.
- COSTA, A.C.F.M. *et al.* Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, p. 29-38, 2009.
- DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdUPUCRS, 60 p., 2007.
- DENG, C. *et al.* A review of classical theories and characterization techniques for the mineral particle wettability in flotation process. **Particuology**, v. 108, p. 54-67, 2025.
- FENG, L.I.U. *et al.* Formation process of composite plasma electrolytic oxidation coating containing zirconium oxides on AM50 magnesium alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, n. 4, p. 943-948, 2011.
- FERREIRA, E.A. *et al.* XPS characterization of anodic oxides grown on biocompatible Ti-50Zr alloy in different acid electrolytes. **Surface and Interface Analysis**, v. 38, n. 4, p. 417-421, 2006.
- GIRI, T.K. Solid lipid nanoparticles for the delivery of drug molecules. **Materials for Biomedical Engineering**, p. 551-576, 2019.
- GOLDSTEIN, J.I. *et al.* **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. Springer, 4a ed., 550 p., 2017.
- GONG, Y.; CHEN, X.; WU, W. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in sample preparation: Material characterization and mechanism investigation. **Advances in Sample Preparation**, v. 11, p. 100122, 2024.

- GONZALEZ, E.D. *et al.* Ti-Nb thin films deposited by magnetron sputtering on stainless steel. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 34, n. 2, 2016.
- GONZALEZ, E.D. *et al.* Effect of Zr content on the physicochemical, electrochemical, and biological properties of Ti80Nb20-based alloys. **Materials Today Communications**, v. 32, p. 104069, 2022.
- GARCIA-CABEZÓN, C. *et al.* Improvements in tribological and anticorrosion performance of porous Ti-6Al-4V via PEO coating. **Friction**, v. 9, n. 5, p. 1303-1318, 2021.
- HUSSEIN, R.O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D.O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 111-119, 2013.
- IQBAL, S. *et al.* Biomaterials evolution: from inert to instructive. **Biomaterials Science**, v. 11, n. 18, p. 6109-6115, 2023.
- KASEEM, M. *et al.* Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. **Progress in Materials Science**, v. 117, p. 100735, 2021.
- KATIYAR, J.K. *et al.* **Tribology in Materials and Applications**. Springer International Publishing, 298 p., 2020.
- KELLY, R.G. *et al.* **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. CRC Press, 440 p., 2002.
- KHERROUBA, N. *et al.* Beta to alpha transformation kinetics and microstructure of Ti-6Al-4V alloy during continuous cooling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 181, p. 462-469, 2016.
- KRÖGER, H. *et al.* Bone density at the proximal femur after total hip arthroplasty. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 352, p. 66-74, 1998.
- LUO, R. *et al.* Fabrication, properties and biological activity of a titanium surface modified with zinc via plasma electrolytic oxidation. **Frontiers in Materials**, v. 10, p. 1202110, 2023.
- LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials. **Cerâmica**, v. 54, p. 174-183, 2008.
- LE GUÉHENNEC, L. *et al.* Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, v. 23, n. 7, p. 844-854, 2007.
- LAZANAS, A.C.; PRODROMIDIS, M.I. Electrochemical impedance spectroscopy — a tutorial. **ACS Measurement Science**, v. 3, n. 3, p. 162-193, 2023.

- LAVEISSIÈRE, M. *et al.* In-depth study of the influence of electrolyte composition on coatings prepared by plasma electrolytic oxidation of TA6V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 361, p. 50-62, 2019.
- LONG, M.; RACK, H.J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621-1639, 1998.
- LUKÁCS, Z.; KRISTÓF, T. Determination of kinetic parameters from a new quadratic approximation of the Butler-Volmer equation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 918, p. 116443, 2022.
- MARCUZ, N. *et al.* Exploiting the effect of PEO parameters on the surface of AISI 1020 low-carbon steel treated in a TaOH-rich electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, v. 477, p. 130374, 2024.
- MARIN, E.; LANZUTTI, A. Biomedical applications of titanium alloys: a comprehensive review. **Materials**, v. 17, n. 1, p. 114, 2023.
- MARINO, C.E.B. *et al.* XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions. **Thin Solid Films**, v. 468, n. 1-2, p. 109-112, 2004.
- MCCALL, J. **Metallographic specimen preparation: optical and electron microscopy**. Springer Science & Business Media, 358 p., 2012.
- MI, T. *et al.* Plasma formation mechanism of microarc oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 123, p. 369-377, 2014.
- MORTAZAVI, G.; JIANG, J.; MELETIS, E.I. Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium. **Applied Surface Science**, v. 488, p. 370-382, 2019.
- MUNSHI, M. H. *et al.* Recent Advancements in Biomaterial Applications: A Review. **International Journal of Environmental Research**, v. 19, n. 6, p. 244, 2025.
- NAPOLITANO, H. B. *et al.* Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, v. 1, n. 1, p. 35-45, 2007.
- NASCIMENTO-DIAS, B.L.; ANJOS, V.C. Espectroscopia de fotoelétrons por Raios X: Conceitos físicos e os processos experimentais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, p. e20210006, 2021.
- NETO, J.R.F. *et al.* Effect of Bulk Phase Composition on the Growth of PEO Coatings on the Biomedical Ti-6Al-4V Alloy. **Materials**, v. 18, n. 5, p. 955, 2025.
- OH, Seunghye A. *et al.* Martensite decomposition during rapid heating of Ti-6Al-4V studied via in situ synchrotron X-ray diffraction. **Communications Materials**, v. 5, n. 1, p. 58, 2024.
- OLIVEIRA, N.T.C. *et al.* Investigation of passive films grown on biocompatible Ti-50Zr and Ti-13Zr-13Nb alloys by XPS. **Surface and Interface Analysis: An International Journal**

devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, v. 38, n. 4, p. 410-412, 2006.

OZA, U. *et al.* Dental implant biomaterials: a comprehensive review. **International Journal of Dentistry Research**, v. 5, p. 87-92, 2020.

PAITAL, S.R.; DAHOTRE, N.B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 66, n. 1-3, p. 1-70, 2009.

PESODE, P.; BARVE, S. Surface modification of titanium and titanium alloy by plasma electrolytic oxidation process for biomedical applications: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 594-602, 2021.

PIRES, A.L.R.; BIERHALZ, A.C.K.; MORAES, A.M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

PRASAD, K. *et al.* Metallic biomaterials: current challenges and opportunities. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 884, 2017.

RUZOVA, T.A.; HADDADI, B. Surface roughness and its measurement methods-Analytical review. **Results in Surfaces and Interfaces**, v. 19, p. 100441, 2025.

SANTOS, P.B. *et al.* Wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Ti-6Al-4V alloy processed by additive manufacturing. **Metals**, v. 12, n. 7, p. 1070, 2022.

SANTOS, A.R. *et al.* Raman spectroscopy application in the characterization of pertaining minerals of a geocollection. **Quimica Nova**, v. 42, n. 5, p. 489-496, 2019.

SILVA, F.L. *et al.* Tratamento de superfície em implantes dentários: uma revisão de literatura. **Revista da Faculdade de Odontologia da Universidade de Passo Fundo**, v. 21, n. 1, p. 136-142, 2016.

SIRANTS, R.; JANSON, E.; LUNGEVICS, J. Quantitative Assessment of Micro-Vickers Measurement Precision in Relation to Surface Roughness. **Coatings**, v. 16, n. 1, p. 62, 2026.

SYKARAS, N. *et al.* Implant materials, designs, and surface topographies: their effect on osseointegration. A literature review. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 15, n. 5, 2000.

SREEKANTH, D.; RAMESHBABU, N.; VENKATESWARLU, K. Effect of various additives on morphology and corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 4607-4615, 2012.

TALLARICO, D.A. *et al.* Surface characterization of Zr/Ti/Nb tri-layered films deposited by magnetron sputtering on Si (111) and stainless steel substrates. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 30, n. 5, 2012.

TALLARICO, D.A. *et al.* Growth and surface characterization of TiNbZr thin films deposited by magnetron sputtering for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 43, p. 45-49, 2014.

TELEGDI, J.; SHABAN, A.; VASTAG, G. **Biocorrosion – Steel**. In: Encyclopedia of Interfacial Chemistry Surface Science and Electrochemistry, Elsevier, 1a ed, p. 28-42, 2018.

THERMOFISCHER. **Table of Elements: X-ray photoelectron spectroscopy of atomic elements**. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table.html>. Acesso em: 08 de fevereiro de 2026.

VARGAS, C.A. *et al.* Morphological analysis of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloys manufactured by electron beam powder bed fusion. **Heliyon**, v. 9, n. 9, 2023.

SILVA VIEIRA, R.A. *et al.* Effect of temperature and pressure on the properties of titanium alloy Ti-6Al-4V produced from powder metallurgy. **Matéria**, v. 28, p. e20230196, 2023.

XU, G. *et al.* A review on microstructure design, processing, and strengthening mechanism of high-strength titanium alloys. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 35, n. 2, p. 258-277, 2025.

XU, W. *et al.* Effects of Mo content on corrosion and tribocorrosion behaviours of Ti-Mo orthopaedic alloys fabricated by powder metallurgy. **Corrosion Science**, v. 168, p. 108557, 2020.

YILMAZ, B. *et al.* Historical development of simulated body fluids used in biomedical applications: A review. **Microchemical Journal**, v. 155, p. 104713, 2020.

WANG, Y.; YU, H.; WANG, Y. *et al.* Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. **Materials & Design**, v. 85, p. 640-652, 2015.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, EDUSP, 1a ed., 166 p., 2013.

WU, T. *et al.* Role of polymorph microstructure of Ti6Al4V alloy on PEO coating formation in phosphate electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, v. 428, p. 127890, 2021.

ZHU, L. *et al.* The effect of surface roughness on PEO-treated Ti-6Al-4V alloy and corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 325, p. 22-29, 2017.