

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

ALINE CRISTINE NANUH DA SILVA

**PRODUÇÃO DE FILMES ÓXIDOS BIOCOMPATÍVEIS À BASE DE ZR SOBRE A
LIGA TI-6AL-4V POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA**

**Bauru/SP
2024**

ALINE CRISTINE NANUH DA SILVA

**PRODUÇÃO DE FILMES ÓXIDOS BIOCOMPATÍVEIS À BASE DE ZR SOBRE A
LIGA TI-6AL-4V POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutora à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz

**Bauru/SP
2024**

S586p Silva, Aline Cristine Nanuh da
Produção de filmes óxidos biocompatíveis à base de Zr
sobre a Liga Ti-6Al-4V por oxidação eletrolítica por plasma
/ Aline Cristine Nanuh da Silva. -- Bauru, 2024
57 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Nilson Cristino da Cruz

1. Materiais biomédicos. 2. Ligas de titânio. 3.
Corrosão. 4. Óxido de zircônio. I. Título.

ERRATA

SILVA, Aline Cristine Nanuh da. **Produção de filmes óxidos biocompatíveis à base de Zr sobre a Liga Ti-6Al-4V por oxidação eletrolítica por plasma.** 2024. 57 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2024.

Folha	Linha	Onde se lê	Leia-se
34 (14 no artigo)	2	<i>“The thickness values remained in the range of 3-5 μm for all PEO treated samples, (...)”</i>	<i>The thickness values remained in the range of 300 – 500 μm for all treated samples, (...)</i>

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ALINE CRISTINE NANUH DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 21 dias do mês de novembro do ano de 2024, às 10:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de ALINE CRISTINE NANUH DA SILVA, intitulada **Produção de filmes óxidos biocompatíveis à base de Zr sobre a liga Ti-6Al-4V por oxidação eletrolítica por plasma**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Sorocaba, Profª Drª ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. ANTONIO RIUL JUNIOR (Participação Virtual) do(a) Instituto de Física Gleb Wataghin / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. CLODOMIRO ALVES JUNIOR (Participação Virtual) do(a) Departamento de Ciências Naturais, Matemática e Estatística / Universidade Federal Rural do Semi-árido, Profª. Drª ROSANA FERNANDES ANTONIO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Materiais / Faculdade de Engenharia de Sorocaba - FACENS. Após a exposição pela doutoranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: **APROVADA**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ

Documento assinado digitalmente
 **NILSON CRISTINO DA CRUZ**
Data: 21/11/2024 15:20:42-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, por ter me dado a oportunidade e principalmente disposição para estudar e trabalhar no meio científico, sempre foi um sonho. Por ter me permitido chegar até aqui, superando obstáculos e atingindo objetivos que eu mesma não acreditava que alcançaria um dia.

À minha mãe Sonia e Vó Malfalda (in memoriam) que sempre estiveram comigo, por todo ensinamento, apoio, incentivo aos estudos.

Ao meu esposo, companheiro de vida, Fábio, por todo amor e incentivo nos bons e nos maus momentos.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pela oportunidade de trabalho concedida e aceite de orientação, Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel, sempre disposta a ajudar, ao auxílio com as análises de FTIR, o espaço de pesquisa, o Laboratório de Plasma tecnológico (LaPTec), além do apoio nos momentos difíceis, são pessoas boas, com coração enorme além de excelentes profissionais.

Ao Prof. Dr. Diego R. N. Correa, por ter me acolhido, pelo apoio, incentivo e confiança, no meu coração você é meu orientador também.

À amiga Dani, nos encontramos no início dessa jornada e não nos deixamos mais, sua amizade deixou esse período mais leve, sua presença foi essencial para minha caminhada.

À toda equipe do LAPTEC pela amizade, aprendizado e companheirismo.

*“Uma vida simples e tranquila traz mais
alegria que a busca pelo sucesso em uma
inquietação constante.”*

Albert Einstein

RESUMO

O Ti e suas ligas têm sido amplamente empregados na fabricação de implantes biomédicos para ortopedia e odontologia, especialmente a liga Ti-6Al-4V, liga de Ti mais utilizada no mundo. No entanto, a liberação de íons de Al e V a longo prazo tem sido relacionada a efeitos nocivos ao corpo humano. Nesse cenário, estratégias de modificação de superfície, como oxidação eletrolítica por plasma (PEO - *Plasma Electrolytic Oxidation*), têm sido frequentemente empregadas em ligas de Ti para atender às necessidades clínicas. Este estudo avaliou o efeito dos parâmetros elétricos de corrente alternada (AC - *Alternating Current*) na superfície da liga comercial Ti-6Al-4V imersa em solução eletrolítica rica em ZrO_2 , em relação aos aspectos químicos, físicos, estruturais e topográficos. As amostras tratadas com PEO foram avaliadas, verificou-se as combinações de parâmetros do PEO que obtiveram as melhores respostas ao recobrimento, e foram selecionadas para o teste eletroquímico em solução salina. Os resultados indicaram que os parâmetros elétricos AC afetam a duração e a intensidade das reações oxidativas e microdescargas de plasma, resultando em uma camada de óxido porosa e espessa. O tratamento com PEO promoveu a biocamuflagem da superfície, enriquecendo-a com compostos de TiO_2 , ZrO_2 e ZrTiO_4 e esgotando-a de Al e V. Após a triagem das amostras tratadas com PEO e análise da sua resistência a corrosão, os resultados sugerem que os revestimentos cerâmicos porosos de ZrO_2 - TiO_2 na liga Ti-6Al-4V podem ser uma alternativa viável para a fabricação de implantes biomédicos.

Palavras-chave: Biomaterial; PEO; Ti-6Al-4V; ZrO_2 ; Corrosão.

ABSTRACT

Ti and its alloys have been widely used in the manufacture of biomedical implants for orthopedics and dentistry, especially the Ti-6Al-4V alloy, the most widely used Ti alloy in the world. However, the long-term release of Al and V ions has been associated with harmful effects to the human body. In this scenario, surface modification strategies, such as plasma electrolytic oxidation (PEO), have been frequently employed in Ti alloys to meet clinical needs. This study evaluated the effect of electrical parameters on the surface of the commercial Ti-6Al-4V alloy immersed in a ZrO₂-rich electrolytic solution, in relation to chemical, physical, structural and topographical aspects. The samples treated with PEO were evaluated, the combinations of PEO parameters that obtained the best responses to the coating were verified, and they were selected for the electrochemical test in saline solution. The results indicated that electrical parameters affect the duration and intensity of oxidative reactions and plasma microdischarges, resulting in a thick porous oxide layer. PEO treatment promoted surface biocamouflage, enriching it with TiO₂, ZrO₂, and ZrTiO₄ compounds and depleting it of Al and V. After screening the PEO-treated samples and their corrosion resistance, the results indicated that ZrO₂-TiO₂ porous ceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy could be a viable alternative for the fabrication of biomedical implants.

Keywords: Biomaterial; PEO; Ti-6Al-4V; ZrO₂; Corrosion.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
1.1	Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma.....	7
1.2	Biomateriais	10
1.3	Ligas de titânio	11
1.4	Óxido de Zircônio	12
2	OBJETIVOS	14
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1	Materiais Utilizados	15
3.2	Preparação dos Substratos	15
3.3	Preparação da Solução Eletrolítica	16
3.4	Oxidação Eletrolítica Assistida a Plasma	16
3.5	Caracterização dos Filmes.....	17
3.5.1	Morfologia e Composição Química	17
3.5.2	Estrutura Cristalina e Composição de Fase	18
3.5.3	Molhabilidade e rugosidade	18
3.5.4	Espessura	19
3.5.5	Análises Eletroquímicas	19
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1	Artigo.....	20
4.2	Material Suplementar	41
5	CONCLUSÕES	48
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Biomateriais são materiais utilizados em dispositivos médicos destinados a interagir com sistemas biológicos, devendo possuir propriedades físicas, químicas e biológicas que permitam desempenhar a função desejada. Atualmente implantes biomédicos vêm sendo empregados em diversas áreas tais como cardiologia, terapia vascular, ortopedia e odontologia (Ratner *et al.*, 2004; Prasad *et al.*, 2017). De maneira geral, os metais são mais indicados para substituição de tecidos duros, devido à alta resistência mecânica, tenacidade à fratura e biocompatibilidade. Os materiais metálicos mais utilizados para essa finalidade são o aço inoxidável, ligas à base de cobalto-cromo ou titânio (Pesode and Barve, 2023). Contudo, a possível liberação de íons metálicos ou partículas tóxicas pela superfície metálica, podem provocar inflamações ou necrose dos tecidos (Kawachi *et al.*, 2000; Staiger *et al.*, 2006). Uma vez que a degradação do implante está relacionada com sua biocompatibilidade, a modificação de superfície de biomateriais metálicos tem sido extensamente empregada com o intuito de melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste de implantes biomédicos (Geetha *et al.*, 2009).

A liga Ti-6Al-4V é uma das ligas de titânio mais utilizadas para a fabricação de implantes cirúrgicos. Apesar de ter sido desenvolvida para uso aeroespacial, sua alta resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade levaram à sua utilização em larga escala pela indústria biomédica (Sarraf *et al.*, 2021). Porém, o uso deste material a longo prazo tem resultado na liberação de alumínio e vanádio, considerados tóxicos e associados a doenças tais como Alzheimer (Mirza *et al.*, 2017), neuropatias e osteomalácia. Além disso, por apresentar alto coeficiente de atrito, o desgaste do material pode levar à formação de resíduos de desgaste que resultam em reação inflamatória, causando dor e soltura dos implantes devido à osteólise. Neste sentido, estudos têm sido realizados para se obter implantes biomédicos com superfícies que combinem boas resistências à corrosão e ao desgaste, além de biocompatibilidade.

O óxido de zircônio é considerado bioinerte, provocando a formação de uma cápsula de tecido conjuntivo na superfície do implante. Entretanto, ele é biocompatível, ou seja, não induz a morte de tecidos ósseos quando implantado (Piconi and Maccauro, 1999). Além disso, o óxido é também osteoindutivo, ou seja, facilita a formação óssea na sua superfície (Hisbergues *et al.*, 2009). A utilização da zircônia (ZrO₂) para aplicações biomédicas foi introduzida em 1969 por Helmer e

Driskell (Helmer and Driskell, 1969). Contudo sua utilização como revestimento de implantes biomédicos ainda é um assunto pouco elucidado, fazendo-se necessário explorar as propriedades ao ser combinado com implantes biomédicos.

A técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) é uma técnica de recobrimento superficial baseada na eletrólise convencional, sendo utilizada principalmente em metais válvula, como Ti, Zr, Mg, V e Al. A técnica tem sido extensamente empregada para o recobrimento de superfícies de biomateriais metálicos, uma vez que proporciona a formação de uma camada de óxido biocompatível e osseointegrável, fortemente ligada ao substrato (Yerokhin *et al.*, 1999). Os revestimentos formados geralmente possuem excelente durabilidade, estabilidade química e alta dureza (Simchen *et al.*, 2020). Muitos estudos têm sido realizados nos últimos anos utilizando a técnica de PEO para recobrir superfícies de Ti a partir de aluminato, fosfato, silicato, ou uma mistura deles, porém, informações sobre a utilização de ZrO_2 ainda são bastante escassas (Yao *et al.*, 2006; Yao *et al.*, 2015).

1.1 Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma

O PEO é uma técnica de recobrimento superficial baseada na aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica. Conforme ilustrado na figura 1, durante o tratamento a amostra a ser tratada é conectada ao anodo da célula eletrolítica, que é normalmente construída em aço inoxidável e como catodo. O sistema eletrodo-amostra é imerso em uma solução aquosa com as espécies de interesse

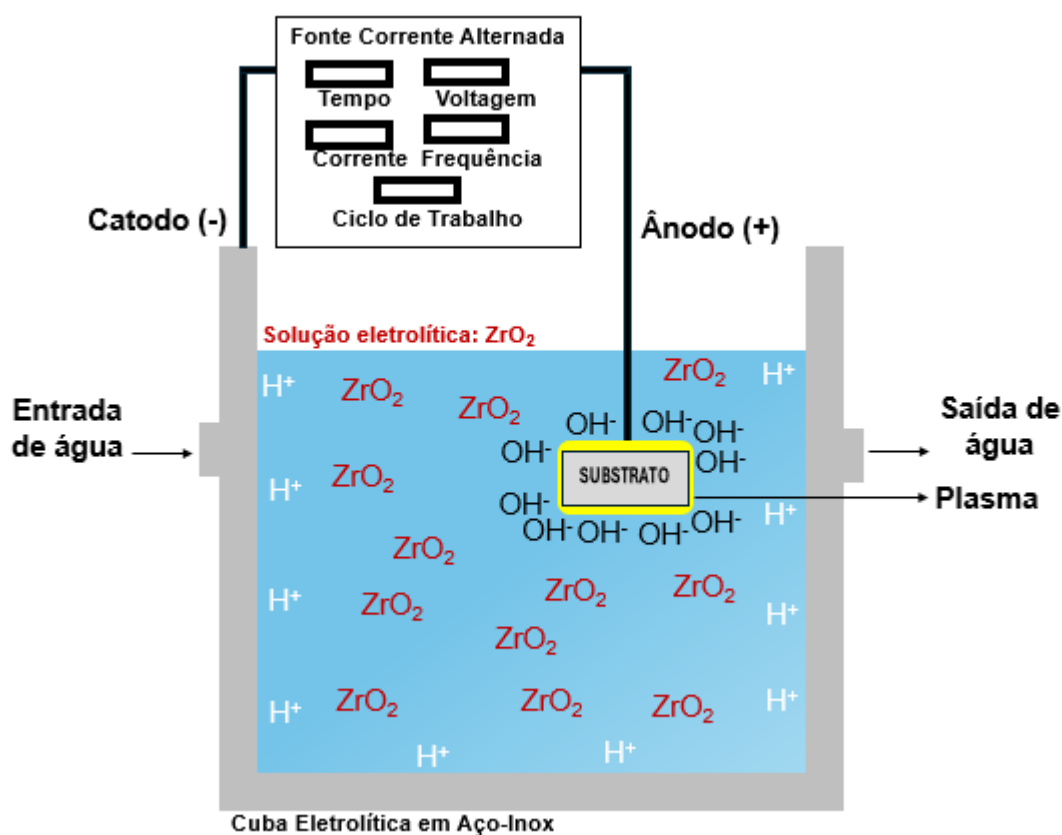


Figura 1: Representação esquemática de um sistema de oxidação eletrolítica assistida por plasma. Fonte: a autora.

Apesar de ter se originado a partir da eletrólise convencional a diferença relevante entre esta e o processo de PEO é a tensão aplicada. Em processos de oxidação eletrolítica assistida por plasma ela é consideravelmente maior do que em processos eletrolíticos convencionais, o que leva à formação de uma grande quantidade de gás envolvendo a amostra. A elevada diferença de potencial faz com que tal envelope gasoso seja ionizado, originando uma descarga luminosa que acelera a oxidação do substrato. À medida que esta camada de óxido se torna mais espessa, elevados campos elétricos começam a ser estabelecidos através dela e, quando a rigidez dielétrica desta camada é excedida, tem-se a formação de micro arcos (Yerokhin *et al.*, 1999). O surgimento desses micro arcos facilita a produção de camadas de óxido mais espessas, podendo resultar em filmes cristalinos duros e com maior porosidade (Clyne and Troughton, 2019). As diferenças entre os processos de oxidação eletrolítica assistida à plasma e o processo convencional vão além de tensão aplicada e podem ser resumidas na tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Diferenças entre a eletrólise convencional e a oxidação eletrolítica assistida à plasma. (Clyne and Troughton, 2019).

	Características
“Eletrólise convencional”	Baixas diferenças de potencial Segue as Leis de Faraday e Ohm Oxidação/ Redução Liberação de H ₂ no Cátodo Liberação de O ₂ no ânodo Sistema composto por duas fases: eletrodo–eletrólito
“Oxidação eletrolítica assistida à plasma”	Tensões maiores que a tensão de ruptura dielétrica Oxidação / Redução + Plasma Micro descargas elétricas Excesso de H ₂ / formação de O ₂ Sistema multifásico: metal–gás - dielétrico–gás–eletrólito

O substrato metálico imerso na solução eletrolítica sofre um processo de oxidação devido às descargas localizadas, promovendo a formação de uma camada de óxido. O revestimento formado possui excelente durabilidade, estabilidade química, alta dureza e boa adesão ao substrato (Curran and Clyne, 2006). O processo de formação da camada de óxido pode ser mais bem compreendido com o esquema apresentado na figura 2. Quando a tensão aplicada atinge a ruptura dielétrica da camada de óxido nativo (TiO₂) iniciam-se as micro descargas de plasma, a bolha de alta temperatura está cercada pela solução eletrolítica relativamente fria (ponto de ebulição da água), resultando no resfriamento do plasma na camada circunferencial mais externa, em seguida a bolha implode e a energia armazenada é liberada. A energia cinética é transferida para a camada de líquido e para a superfície do substrato, essa energia pode ser muito alta. A alta temperatura na bolha de plasma leva à fusão localizada da camada superficial do metal, esta superfície é extinta pela solução eletrolítica circundante após o colapso da bolha de plasma, levando a uma microestrutura de superfície única, com elementos provenientes do metal e da solução eletrolítica. A alta pressão local tende a entrar em erupção "crateras vulcânicas", antes que a solidificação finalmente ocorra.

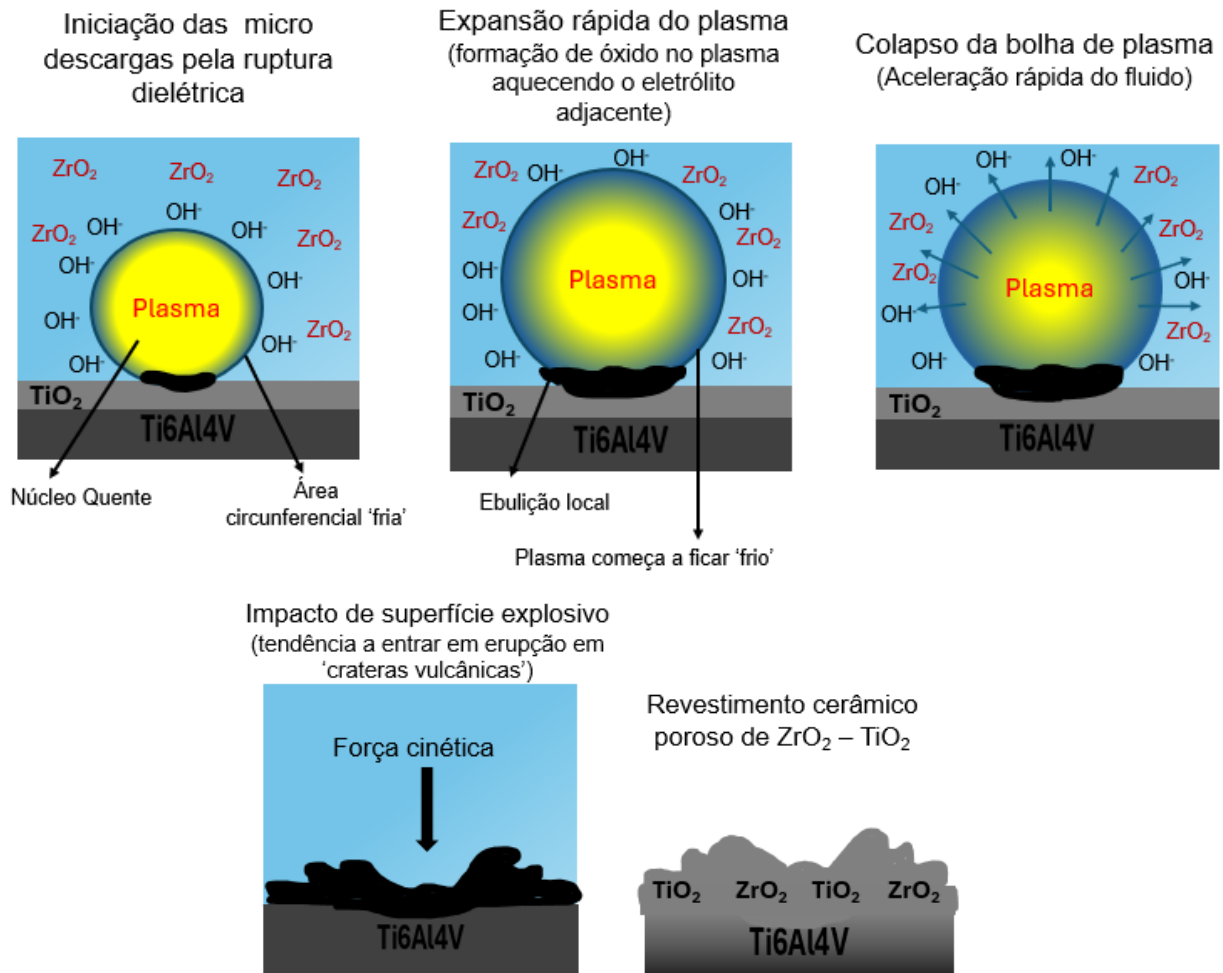


Figura 2: Esquema ilustrativo do processo de formação da camada de óxido pelo processo de oxidação eletrolítica assistida à plasma. Fonte: Adaptado de Arash Fattah-alhosseini (Fattah-Alhosseini, 2020) e Gupta (Gupta, 2007).

1.2 Biomateriais

Materiais utilizados em dispositivos médicos destinados a interagir com sistemas biológicos são denominados biomateriais, eles devem possuir propriedades físicas, químicas e biológicas que permitam desempenhar a função desejada. Atualmente implantes biomédicos vêm sendo empregados em diversas áreas tais como cardiologia, terapia vascular, ortopedia e odontologia (Ratner *et al.*, 2004; Prasad *et al.*, 2017).

Dentre os materiais que podem ser utilizados para esta finalidade estão metais, polímeros, compósitos, cerâmicas e vidros. De maneira geral os biomateriais utilizados na substituição de tecidos moles possuem propriedades muito diferentes

daqueles utilizados na substituição de tecidos duros. Metais são mais indicados para substituição de tecidos duros que deverão suportar carga, por sua alta resistência mecânica e tenacidade à fratura. Assim, os metais são bastante utilizados para próteses ortopédicas e odontológicas. Os materiais metálicos mais utilizados para essa finalidade são: aço inox, titânio, ligas à base de titânio e de cobalto. Entretanto, devido à sua boa biocompatibilidade e elevada resistência à fadiga e corrosão, o titânio e suas ligas detêm a maior fatia do mercado (Bandyopadhyay *et al.*, 2023). Uma limitação da utilização desses metais é a possível liberação de íons metálicos ou partículas tóxicas, produtos de corrosão e desgaste, que provocam inflamações e levam à necrose do tecido (Kawachi *et al.*, 2000; Staiger *et al.*, 2006).

O bom desempenho do biomaterial depende principalmente da reação do corpo ao implante, ou seja, a biocompatibilidade do material. Dois fatores são determinantes para a biocompatibilidade: a resposta do indivíduo induzida pelo material implantado e a degradação do material em contato com os fluidos corporais. Muitos estudos têm sido realizados no sentido de recobrir materiais metálicos com espécies químicas que tem maior afinidade com o tecido humano, por exemplo, os revestimentos cerâmicos óxidos que são biocompatíveis, o que resultaria em implantes médicos com as propriedades mecânicas do metal associada à bioatividade do revestimento cerâmico (Geetha *et al.*, 2009).

1.3 Ligas de titânio

A liga Ti-6Al-4V é uma das ligas de titânio mais utilizadas para a fabricação de implantes cirúrgicos, apesar de ter sido desenvolvida para uso aeroespacial. Sua alta resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade levaram à sua utilização em larga escala pela indústria biomédica. As ligas de titânio possuem elevada resistência específica (resistência por densidade), superando todos os outros biomateriais utilizados em implantes biomédicos (Geetha *et al.*, 2009).

As ligas de titânio, principalmente a liga Ti-6Al-4V, são muito empregadas graças a elevadas resistência à corrosão e biocompatibilidade. Porém, o uso desta liga em implantes pode provocar a liberação de alumínio e vanádio. Tais íons metálicos são tóxicos e são associados a problemas tais como doença de Alzheimer, neuropatias e osteomalácia. Além disso, o óxido de vanádio (V_2O_5) que se forma na

superfície também é nocivo à saúde. Ademais, essas ligas apresentam alto coeficiente de atrito que pode levar à formação de resíduos de desgaste que resultam em reação inflamatória causando dor e soltura dos implantes devido à osteólise.

Neste sentido, estudos têm sido realizados para se obter próteses cirúrgicas que combinem a boa resistência mecânica das ligas metálicas e a biocompatibilidade dos revestimentos cerâmicos, visando também a interrupção ou a diminuição da liberação de espécies tóxicas. Apesar de muitos artigos terem focado no revestimento de ligas de titânio óxido de titânio (Mu *et al.*, 2012; Yao *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2017), poucos estudos têm procurado a formação do óxido de zircônio nas superfícies do titânio (Yao *et al.*, 2008; Khorasanian *et al.*, 2011).

1.4 Óxido de Zircônio

O óxido de zircônio ganhou destaque como material utilizado para ferramenta de corte devido à sua elevada resistência ao desgaste. Porém suas estabilidades química e dimensional, além da resistência mecânica e tenacidade à fratura, despertaram interesse para sua aplicação como biomaterial no final dos anos 60. É considerado bioinerte, provocando a formação de cápsula de tecido conjuntivo a sua volta, entretanto, é biocompatível, ou seja, não provoca a morte do tecido ao redor do material. Ademais, a zircônia é também osteoindutiva, facilita a formação óssea na sua superfície visto que a cápsula de tecido conjuntivo formada não é espessa (Patil and Kandasubramanian, 2020).

A utilização da zircônia para aplicações biomédicas foi introduzida em 1969 por Helmer e Driskell (Helmer and Driskell, 1969), desde então muitos estudos foram publicados neste sentido. Entretanto a utilização óxido de zircônio como revestimento em ligas metálicas aplicadas à implantes biomédicos ainda é um assunto pouco elucidado, e muitas vezes os estudos mostram apenas uma pequena especificidade para cada tipo de aplicação.

Nikoomanzari e colaboradores (Nikoomanzari *et al.*, 2020) estudaram o revestimento de superfície da liga Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zircônia na microestrutura e comportamentos de corrosão em solução de Hank. Os autores demonstraram que o aumento da concentração de nanopartículas aumentou a porosidade e a hidrofobicidade dos revestimentos. Além

disso, o aumento da concentração de nanopartículas de ZrO_2 levou a redução da atividade antibacteriana dos revestimentos.

Nadimi e Dehghannian (Nadimi and Dehghanian, 2021), estudaram a incorporação de nanopartículas de ZnO e ZrO_2 em revestimento cerâmico de óxido de titânio sobre a liga Ti-6Al-4V usando fosfato de sódio como eletrólito. A incorporação dessas nanopartículas modificou a microestrutura do revestimento, apresentando ZnO como maior parte dos sedimentos nas cavidades e ZrO_2 na superfície do revestimento. Os autores atribuíram essa diferença de localização dos sedimentos à condutividade do eletrólito, que foi maior para o ZnO . As superfícies modificadas com nanopartículas de ZrO_2 aumentaram a rugosidade e melhoraram a hidrofobicidade da amostra. Além disso a presença de ambos os tipos de partículas aumentou a proteção à corrosão em solução de SBF. Os autores demonstraram ainda que a mistura de ZnO-ZrO_2 provocou o aumento das propriedades antibacterianas das amostras.

Molaei e colaboradores (Molaei *et al.*, 2022), estudaram a influência da adição em de três concentrações (1, 3 e 5 g/L) de nanopartículas de ZrO_2 no eletrólito do PEO nas características do filme formado em superfície de titânio. Os resultados mostraram que a maior concentração dessas nanopartículas induziu a uma maior porcentagem de poros e maior espessura dos filmes, aumentando também a rugosidade das amostras. Além disso, apesar da maior resistência à corrosão em meio de SBF ter sido encontrada no filme com a maior concentração de nanopartículas, a melhor biocompatibilidade foi encontrada para os filmes com concentração de 3 g/L de nanopartículas. Ambas as concentrações de nanopartículas apresentaram atividade antibacterianas.

Estes são apenas alguns exemplos de estudos mais recentes utilizando ZrO_2 para a melhoria das propriedades das ligas de titânio como biomateriais. Não obstante, apesar da vasta gama de artigos publicados, as propriedades dos revestimentos e a variação dos parâmetros de deposição ainda são pouco exploradas. Desta maneira, faz-se necessário explorar essas variações na deposição dos filmes e o resultado em suas propriedades mecânicas e tribológicas obtidas a partir das possíveis combinações.

2 OBJETIVOS

- Geral
 - Avaliar o efeito dos parâmetros elétricos no crescimento de um revestimento poroso de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ na liga biomédica Ti-6Al-4V realizando um tratamento com PEO em eletrólito rico em ZrO_2 .

- Específicos
 - Recobrir substratos de Ti-6Al-4V com óxido de zircônio;
 - Caracterizar a composição e a estrutura química do recobrimento;
 - Verificar os efeitos da variação dos parâmetros do PEO na estrutura e composição química das superfícies.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será apresentada uma descrição dos materiais utilizados, juntamente com os tratamentos de superfícies realizados. Em seguida, serão detalhadas as técnicas de caracterização e equipamentos utilizados na realização deste estudo.

3.1 Materiais Utilizados

A liga Ti-6Al-4V foi adquirida na forma de barras cilíndricas de 10 mm de diâmetro, com a classificação ASTM (American Society for Testing and Materials) F136 (grau 5). A Tabela apresenta a composição específica da liga determinada pela norma técnica e a composição química determinada por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (Oxford Instruments - EDS 6650, Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais-LMCMat, Unesp-Sorocaba). O óxido de zircônio foi procedente da Sigma-Aldrich Brasil Ltda., em pó com granulometria de 5 μm e com pureza de 99,0%. O hidróxido de potássio foi adquirido da Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

Tabela 2: Composição química da liga Ti-6Al4V grau 5 (%p).

Elementos	ASTM F136	EDS
Nitrogênio	0,05	0
Carbono	0,08	0,99
Hidrogênio	0,012	-
Ferro	0,25	0,66
Oxigênio	0,13	0,85
Alumínio	5,5 – 6,75	4,47
Vanádio	3,5 – 4,5	4,68
Titânio	Equilíbrio	88,45

3.2 Preparação dos Substratos

Os substratos utilizados foram amostras com dimensões de 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura.

Com o objetivo de obter maior homogeneidade dos substratos estes foram lixados com lixas 200, 400, 600, 800 e 1000 mesh. Em seguida, as superfícies foram submetidas a um processo de limpeza por lavagem ultrassônica (Cristófoli Biosegurança, Laboratório de Plasmas Tecnológicos-LaPTec, UNESP-Sorocaba) com solução detergente (Det Limp S32) durante 480 s e posteriormente enxaguadas em água destilada durante 480 s e em álcool isopropílico durante 480 s para remover eventuais resíduos de compostos orgânicos. Após a lavagem, as amostras foram secas por jatos de ar quente com o auxílio de um soprador térmico (Black & Decker, LaPTec, UNESP-Sorocaba).

3.3 Preparação da Solução Eletrolítica

A solução eletrolítica utilizada para realização deste trabalho foi composta de óxido de zircônio (ZrO_2) $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ e hidróxido de potássio (KOH) $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. O preparo da solução foi realizado através da mistura de 10 g de ZrO_2 e 2 g de KOH , pesados em uma balança analítica (Sartorius, LaPTec, UNESP-Sorocaba) colocados em um béquer de 500 mL e dissolvidos em aproximadamente 200 mL de água destilada. Em seguida, colocou-se a solução em um balão volumétrico de 1 L, completando-se o volume com água destilada.

3.4 Oxidação Eletrolítica Assistida a Plasma

Para a realização dos tratamentos foi utilizado um sistema constituído por uma fonte de tensão pulsada MAO-30 (Plasma Technology Ltda, LaPTec, UNESP-Sorocaba), uma cuba em aço inoxidável refrigerada a água, e uma pinça metálica usada como porta-amostras conectada ao anodo da fonte.

Os tratamentos foram realizados aplicando-se pulsos de 300, 350, 375, 400, 425, 450 e 500 V, com frequências de 60 Hz, 100 Hz, 250 Hz, 400 Hz, 550 Hz, 700 Hz, 850 Hz e 1000 Hz. Os ciclos de trabalho, definido pela Equação 1, foram 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% até 70%.

Equação 1

$$Dt = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100\%$$

Onde:

- $(t_{on} + t_{off})$ é a duração do pulso
- t_{on} é o tempo ligado
- t_{off} é o tempo desligado do pulso.

Os tempos de tratamento foram 1 min, 3 min, 5 min, 7 min, 10 min, 15 min e 20 min. A corrente não foi uma variável controlada durante o tratamento, sendo esta função da intensidade da tensão aplicada e seus foram valores registrados durante o tratamento a cada minuto.

3.5 Caracterização dos Filmes

3.5.1 Morfologia e Composição Química

O estudo da morfologia das amostras antes e após o tratamento foi realizado por um Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL JSM-6010LA, LMCMat, Unesp-Sorocaba). A energia do feixe de elétrons foi de 3 kV e as micrografias foram obtidas através da emissão de elétrons secundários. A ampliação é informada na parte inferior de cada micrografia.

A identificação da composição química das amostras foi realizada por um Espectroscópio de Energia Dispersiva de Raios X (Oxford Instruments - EDS 6650, LMCMat, Unesp-Sorocaba) com um espectrômetro acoplado ao microscópio utilizado. A energia do feixe de elétrons usada para a análise de EDS foi de 10 kV, a ampliação foi de 3.000X.

A identificação das estruturas químicas das amostras antes e após o tratamento, foi realizada por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (Jasco FTIR-410, LMCMat, Unesp-Sorocaba). A técnica utilizada para coletar os espectros de absorção foi a técnica de Reflexão Total Atenuada - ATR (do inglês, *Attenuated Total Reflection*). Os espectros resultantes foram obtidos a partir da adição de 128 varreduras, na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

A caracterização química da camada superficial foi realizada por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (Thermo K-Alpha XPS, Thermo Scientific,

Inc., Waltham, MA, EUA, Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas), operando com uma fonte de radiação monocromática de Al-K α (1486 eV), um tamanho de ponto de 400 μ m, um passo de energia de 200 eV (resolução de 1 eV) para espectros de varredura longa e um passo de energia de 50 eV (resolução de 0,01 eV) para espectros de alta resolução (varredura curta). Os espectros foram analisados usando o software CasaXPS® versão 2.3.24, e a calibração foi realizada com o pico C1s.

3.5.2 Estrutura Cristalina e Composição de Fase

A determinação da estrutura cristalina dos revestimentos obtidos por PEO foi realizada por Difração de Raios-X (Panalytical – X'Pert PRO MPD, LMCMat, Unesp-Sorocaba) com monocromador de grafite e detector de ionização, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056$ Å). A fonte de raios-X operou com potencial de 45 kV e corrente de 40 mA, no modo 2 θ com feixe incidente em 5°, a varredura dos ângulos foi de 20° a 80° e fenda divergente fixa de 1/4°. Foi utilizado um passo de 0,02°/s. Os difratogramas obtidos foram comparados com fichas cristalográficas do ICSD (INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE).

3.5.3 Molhabilidade e rugosidade

Para a investigação da molhabilidade dos filmes foi medido o ângulo de contato para água deionizada (Goniômetro Ramé-Hart 100-00, LMCMat, Unesp-Sorocaba). Foram analisadas gotas em três diferentes regiões da superfície. Para cada gota foram realizadas 10 medidas. Os valores de ângulo de contato apresentados correspondem à média aritmética de 30 medidas e o respectivo desvio padrão.

As medidas de rugosidade dos filmes obtidos após o tratamento foram realizadas por perfilometria (Perfilômetro Veeco Dektak D150, LMCMat, Unesp-Sorocaba). Os valores de rugosidade apresentados correspondem à média aritmética de 10 medidas realizadas em diferentes regiões da amostra, os valores apresentados referem-se a média e desvio padrão das medidas realizadas nas condições detalhadas na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros para a análise das amostras.

Os parâmetros utilizados para a análise das amostras	
Raio da ponta	12,5 μm
Duração da medida	12 s
Comprimento de varredura	100 μm
Carga Aplicada	3,0 mg

3.5.4 Espessura

A determinação da espessura dos revestimentos foi realizada pela inspeção de corrente parasita, utilizando um medidor Minipa-MCT401. Foram feitas 10 medições em áreas diversas de cada amostra.

3.5.5 Análises Eletroquímicas

Os testes de corrosão foram realizados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Metrohm Autolab, LMCMat, Unesp-Sorocaba). As medidas foram realizadas em solução aquosa de NaCl a 0,9%, utilizando um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência Ag/AgCl e a amostra com área exposta de 26,42 mm^2 como eletrodo de trabalho. A polarização potenciodinâmica foi avaliada em uma faixa de potencial de -1000 a 2000 mV, taxa de varredura 1 mV/s e passo de 1 mV. O potencial de circuito aberto (OCP) foi avaliado com o tempo 3600 segundos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Artigo

Os resultados deste trabalho estão apresentados na forma de artigo. Esse trabalho foi publicado na revista *Coatings* (ISSN 2079-6412), com Qualis A4 na área de Materiais, fator de impacto de 2,9. O enfoque deste trabalho foi a caracterização das amostras de Ti-6Al-4V após tratamento por oxidação eletrolítica a plasma com solução eletrolítica contendo ZrO₂. Variadas técnicas analíticas foram utilizadas para caracterizar aspectos como morfologia, composição química, estrutura cristalina, grau de cristalinidade, molhabilidade, espessura e resistência a corrosão. A versão do artigo pode ser encontrada em: <https://www.mdpi.com/2079-6412/14/7/866>.

Article

Production of Porous ZrO₂–TiO₂ Ceramic Coatings on the Biomedical Ti-6Al-4V Alloy via AC PEO Treatment and Their Effects on the Corrosion Behavior in 0.9% NaCl

Aline C. N. da Silva ¹, Rafael P. Ribeiro ², Elidiane C. Rangel ², Nilson C. da Cruz ² and Diego R. N. Correa ^{3,*}

¹ Department of Chemical Engineering and Civil Engineering, University of Sorocaba (UNISO), Sorocaba 18023-000, SP, Brazil; aline.nanuh@unesp.br

² Laboratory of Technological Plasma, Institute of Science and Technology, São Paulo State University (UNESP), Campus Sorocaba, Sorocaba 18087-180, SP, Brazil; rafael-parra.ribeiro@unesp.br (R.P.R.); elidiane.rangel@unesp.br (E.C.R.); nilson.cruz@unesp.br (N.C.d.C.)

³ Laboratory of Anelasticity and Biomaterials, School of Sciences, São Paulo State University (UNESP), Campus Bauru, Bauru 17033-360, SP, Brazil

* Correspondence: diego.correa@unesp.br; Tel.: +55-(14)-31036179

Abstract: Ti and its alloys have been vastly employed in the manufacturing of biomedical implants for orthopedy and dentistry, especially the Ti-6Al-4V alloy (wt%), which is the most-used Ti alloy worldwide. However, the ion release of Al and V in the long term has been related to harmful effects on the human body. In this scenario, surface modification strategies, such as plasma electrolytic oxidation (PEO), have often been performed in Ti alloys to match the clinical needs. This study evaluated the effect of electrical AC parameters on the surface of the commercial Ti-6Al-4V alloy immersed in ZrO₂-rich electrolytic solution regarding the chemical, physical, structural, and topographical aspects. Then, the selected PEO-treated samples surpassed the electrochemical test in saline solution. The results indicated that the electrical AC parameters affect the duration and intensity of the oxidative reactions and plasma micro-discharge steps, resulting in porous and thick oxide layers. PEO treatment promoted bio-camouflage of the surface, enriching it with TiO₂, ZrO₂, and ZrTiO₄ compounds and depleting it of Al and V. After screening the PEO-treated samples and their corrosion behavior, the results indicated that the porous ZrO₂–TiO₂ ceramic coatings in the Ti-6Al-4V alloy can be a viable alternative for the manufacturing of biomedical implants.

Keywords: biomaterial; Ti-6Al-4V; AC; PEO; ZrO₂; corrosion



Citation: da Silva, A.C.N.; Ribeiro, R.P.; Rangel, E.C.; da Cruz, N.C.; Correa, D.R.N. Production of Porous ZrO₂–TiO₂ Ceramic Coatings on the Biomedical Ti-6Al-4V Alloy via AC PEO Treatment and Their Effects on the Corrosion Behavior in 0.9% NaCl. *Coatings* **2024**, *14*, 866. <https://doi.org/10.3390/coatings14070866>

Academic Editors: Marta Mohedano and Raul Arrabal

Received: 24 May 2024

Revised: 2 July 2024

Accepted: 4 July 2024

Published: 10 July 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Metallic biomaterials play an essential role in current medicine, mainly in the repair, substitution, or fixation of hard tissues in the human body. Moreover, these materials significantly contribute to the treatment of traumas and diseases; the current biomaterials did not completely reproduce the complex cell and tissue functions in the human body, thus requiring the development of new strategies for manufacturing and processing [1]. Commercial metallic biomaterials, such as stainless steel, Co–Cr alloys, and Ti and its alloys, are extensively employed in orthopedic and dental implants for the replacement of bones and joints, especially in the hip and knee, where they are exposed to distinct biomedical loads under contact with body fluids [2]. To enhance the biocompatibility and durability of these implants, there is a growing demand for research and development of surface modification strategies to guarantee long-term success in their usage.

Titanium and its alloys have been the primary choice for the fabrication of biomedical implants due to their exceptional properties, including high mechanical strength-to-density ratio, low elastic modulus, corrosion resistance, biocompatibility, and osseointegration ability [3]. Ti-6Al-4V (wt%) ELI (Extra-Low Interstitial), also known as commercially pure titanium grade 5 (CP-Ti V), is the most used Ti alloy worldwide, especially in medicine, as

implants, plates, pins, and screws [4]. However, the Al and V ion release after long-term implantation via corrosion and wear mechanisms have been related to neurological and toxic reactions in the human body [5]. For example, studies have demonstrated the presence of Al ions in the brain tissue on patients with Alzheimer's disease, multiple sclerosis, and autism, while V was related to neurological problems. Thus, there is a growing demand for research in surface modification to obtain biomedical implants with surfaces that match the clinical needs [6–8].

Plasma electrolytic oxidation (PEO) is a conventional technique used to modify the surface of valve metals, like Ti and its alloys. The technique applied an anodic AC or DC potential in the metallic surface immersed in an electrolytic solution, resulting in the growth of a thick oxide layer. As this layer acts as an electrical insulator, it accumulates electrical charges until the advent of dielectric breakdown, which promotes plasma micro-discharges that turn the outer surface porous [9]. The local high temperature and pressure induces the synthesis of metastable phases, while the electrical field supplies the necessary driving force for chemical species in the electrolytic solution to be incorporated in the oxide layer [10]. Thus, the PEO-treated surfaces generally exhibit a thick and porous layer, firmly adherent to the substrate and decorated with strategic chemical species [11]. However, only a few reports have exploited the effect of the electrical parameters in the surface during PEO treatment with an AC power source due to its complex group of electrical parameters, which opens possibilities to obtain coatings with unique properties compared to those reported so far.

Zirconia (ZrO_2) is a non-harmful transition metal oxide with vast biomedical applications as ceramic materials and coatings [12,13]. It has demonstrated outstanding anticancer, antibacterial, and antioxidant actions in the human organism [14]. In addition, its excellent biocompatibility and chemical stability make the compound attractive for use in medicine, dentistry, and pharmacy, especially as endosseous implants, abutments, and drug deliveries [15]. Nikoomanzari et al. [16] investigated the surface aspects of PEO-treated Ti-6Al-4V alloy in a ZrO_2 -rich nanoparticle (NP) solution under a DC power source. The authors found a porous and thick oxide layer, with the ZrO_2 NPs absorbed through the pore walls, which significantly enhanced the antibacterial effect against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, and *Staphylococcus epidermidis*, and the anticorrosive behavior in Hank's solution. More recently, Nikoomanzari et al. [17] demonstrated the beneficial effect of the $\text{ZrTiO}_4/\text{TiO}_2$ composite coating, obtained via the same PEO treatment on the Ti-6Al-4V alloy, in the electrochemical, cytotoxicity, and photocatalytic behavior, which confirmed the great potential for biomedical application.

This study aims to evaluate the effect of electrical AC parameters on the growth of a porous $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ coating on the biomedical Ti-6Al-4V alloy by performing a PEO treatment in ZrO_2 -rich electrolyte. The surface of the PEO-treated samples was evaluated in terms of topography, chemical composition, phase proportion, thickness, roughness, and contact angle. Then, the preliminary electrochemical aspects in 0.9% NaCl were analyzed in selected samples to assess their potential for use as a biomedical implant.

2. Materials and Methods

Disk-shaped samples of Ti-6Al-4V (wt%) alloy (ASTM F136) [18], with dimensions of 10 mm diameter ($\varnothing$) $\times$ 3 mm thickness, were used as a substrate. Powders of zirconium oxide (ZrO_2 ; 99%; 5 μm) and potassium hydroxide (KOH; 90%; $\sim 50 \mu\text{m}$), purchased from Sigma-Aldrich Inc. (Cotia, Brazil), were used in the PEO treatments. The samples were preliminarily polished with waterproof SiC emery papers (#220 to #1000 mesh), sonicated in acetone, isopropyl alcohol, distilled water baths, and dried with air stream.

The electrolyte comprised an aqueous solution of $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZrO}_2$ and $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$. The PEO treatments were performed in a system consisting of a pulsed alternating current (AC) power supply (MAO-30, Plasma Technology Ltd., Hong Kong, China) in a water-cooled stainless-steel tank, which also served as the cathode, and a suspended electrode connected to the sample as the anode. The surface treatments were carried out

at voltages between 300 and 500 V, frequencies from 60 to 1000 Hz, duty cycles ranging from 10 to 70%, and treatment times of 1 up to 20 min. The sample nomenclatures and PEO parameters are summarized in Table 1.

Table 1. Evaluated electrical AC parameters.

Sample Designation	Voltage (V)	Time (min)	Duty Cycle (%)	Frequency (Hz)
300 V	300	5	40	1000
350 V	350			
375 V	375			
400 V	400			
425 V	425			
450 V	450			
500 V	500			
1 min	375	1	40	1000
3 min		3		
5 min		5		
7 min		7		
10 min		10		
15 min		15		
20 min		20		
10%	375	5	10	1000
20%			20	
30%			30	
40%			40	
50%			50	
60%			60	
70%			70	
60 Hz	375	5	40	60
100 Hz				100
250 Hz				250
400 Hz				400
550 Hz				550
700 Hz				700
850 Hz				850
1000 Hz				1000

The surface morphology was examined using scanning electron microscopy (SEM; JSM-6010LA, JEOL Ltd., Peabody, MA, USA), using the secondary electron beam mode (SE), with a spot size of 30 μm , at a voltage of 3 kV. Semi-quantitative chemical microanalysis and elemental mapping were performed using X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS; JEOL Ltd., Peabody, MA, USA), with the detector coupled to the SEM equipment, operating at 10 kV. In the transmittance mode, the vibrational characteristics of molecular groups absorbed in the surfaces were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR; Jasco Corp., Tokyo, Japan) at room temperature, with 128 scans and a resolution of 4 cm^{-1} . Further chemical characterization of the surface was determined with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS; Thermo K-Alpha model, Thermo Scientific, Inc., Waltham, MA, USA), operating with a monochromatic radiation source of Al- $\text{K}\alpha$ (1486 eV), a spot size of 400 μm , an energy step of 200 eV (resolution of 1 eV) for long-scan spectra, and an energy step 50 eV (resolution of 0.01 eV) for high-resolution spectra (short scan). The spectra were analyzed using the CasaXPS[®] software version 2.3.24, and the calibration was performed with the C1s peak. The phase composition was evaluated using X-ray diffraction (XRD; Panalytical X'Pert PRO, Westborough, MA, USA), with monochromatic Cu- $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.1544 \text{ nm}$), at a voltage of 45 kV, a current of 40 mA, in the θ -2 θ mode, with a scan speed of 0.02° per sec, and a step size of 0.02°. Phase indexation was performed using the Highscore Plus[®] 3.0 software version 3.0 and crystallographic datasheets from

the International Centre for Diffraction Data (ICDD). The surface wettability was checked with contact angle measurements (Ramé-hart Instrument Co., Succasunna, NJ, USA) using a droplet of distilled water (30 μL) at room temperature. Arithmetic roughness (R_a) was measured using optical profilometry (Dektak 150 profilometer, Veeco Metrology, Tucson, AZ, USA), with a stylus radius of 12.5 μm , scan length of 100 μm , for 12 s, and with an applied load of 3 mg. Eddy's current method (Minipa equipment, model MCT 401) was used to estimate the coatings' thicknesses. The average values were calculated from ten different regions in each sample.

The electrochemical tests were conducted in a three-electrode system, with the sample placed as the working electrode, a platinum wire (Pt) as the counter electrode, and an Ag/AgCl wire as the reference electrode. The electrolyte was composed of an aqueous 0.9% NaCl solution, simulating physiological body fluid [19], kept at room temperature for all the experiments. The sample area in contact with the electrolyte was limited by an O-ring ($\varnothing = 1\text{ cm}$). The experiments were performed in an Autolab PGSTAT128N potentiostat/galvanostat (Metrohm Ltd., Riverview, FL, USA). The open circuit potential (OCP) was measured for 3600 s, while the potentiodynamic polarization (PDP) test was measured in the range of -1 to 2 V vs. OCP, at a scan rate of $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, and a step of 1 mV . The obtained results were evaluated using NOVA 2.0[®] software version 2.1.5. An electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test was conducted with 10 points per decade, in the range 10^{-2} – 10^5 Hz , and with an amplitude of 10 mV vs. OCP.

3. Results

3.1. Effect of Electrical AC Parameters

The current density evolution as a function of the time for each electrical AC parameter of the PEO treatment is shown in Figure 1. Overall, all curves initially depicted a typical sharp decay resulting from the fast oxide layer growth under the anodic voltages, which limits the movement of electrical charges between the electrolyte and the metallic surface. The consecutive plateau in the current density can be linked with the equilibrium between the anodic oxidative reactions and the plasma micro-discharges locally occurring on the surface after the dielectric breakdown [9]. However, distinct aspects can be seen in the curves when varying the electrical AC parameters. The rise of the applied voltage produced more intense current densities, starting from $\sim 1.25\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ to values above $\sim 1.50\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, but all curves achieved $\sim 0.50\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ at the end of the treatment. The augment of the duration time did not change the overall aspect of the curves, following the same plateau after 3 min of treatment. The duty cycle variation produced a non-linear augment in the current density, from $\sim 0.50\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ to values above $1.00\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. The same trend can be seen for the frequency, where values above 700 Hz depicted the most intense current density values at the beginning of the treatment. From these results, it is possible to notice that the PEO parameters effectively modified the current density's magnitude in detriment of the curves' overall shape, which can directly impact the surface aspects of the samples. As pointed out by Vekateswarlu et al. [20], the distinct regions of the curves denote specific steps of the PEO treatments, such as anodic oxidation, dielectric breakdown, and steady-state regime, which can directly interfere with the surface aspects and incorporation of additives from the electrolyte.

The surface topography of the PEO-treated samples with the varying applied voltage is shown in Figure 2. The substrate depicted a smooth surface, with some grooves resulting from the metallographic preparation. Between 300 and 425 V, the samples were entirely covered by a thick oxide layer, having some minor pores uniformly distributed. Besides the oxidative reactions dominating this range, the increase in voltage produces a visible increase in pore size. Along 425 to 500 V, the surfaces seemed rough, with micro-sized pores surrounded by pancake-like structures resulting from solidifying melted species generated during the plasma micro-discharges. As pointed out by Wang et al. [21], the voltage can have a direct impact on the generation of energetic plasma micro-discharges, resulting in large pore sizes, which can positively promote cell viability and bone ingrowth.

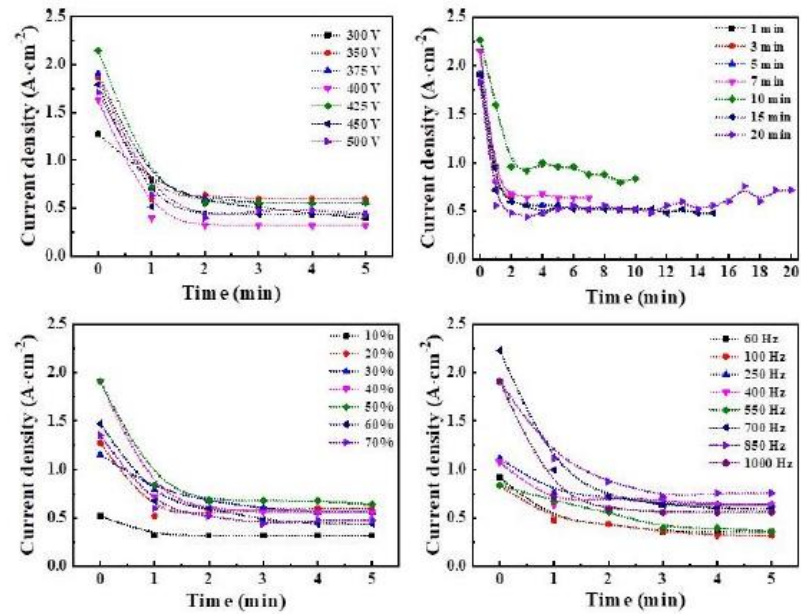


Figure 1. Current density vs. time plot for each electrical AC parameter.

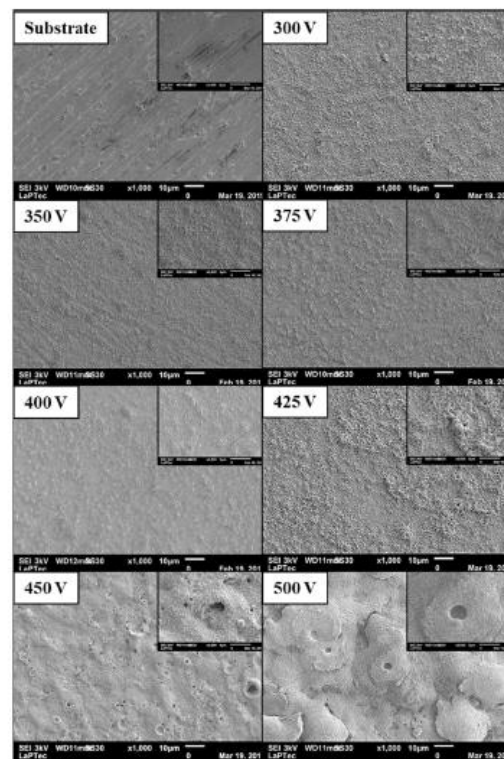


Figure 2. SEM imaging of the PEO-treated samples as a function of the applied voltage and zoomed view of the pore as inset.

The dependence of the surface topography with the duration time of the PEO treatment is shown in Figure 3. In the range of 1 and 3 min, the surface was coated by a smooth oxide layer, which completely covered the grooves from the substrate. Between 3 and 10 min, it is possible to note the distribution of minor pores along the oxide layer, indicating that the time was enough for the dielectric breakdown and the plasma micro-discharges. However, the treatment period between 10 and 20 min was too long, producing an exceeding growth of the oxide layer and resulting in the coverage of the pores. Li et al. [22] discussed that the duration time can be linked with the distinct PEO treatment steps illustrated in the current density plot. Thus, the time setup can interfere with the overall surface aspect, like topography and pores distribution.

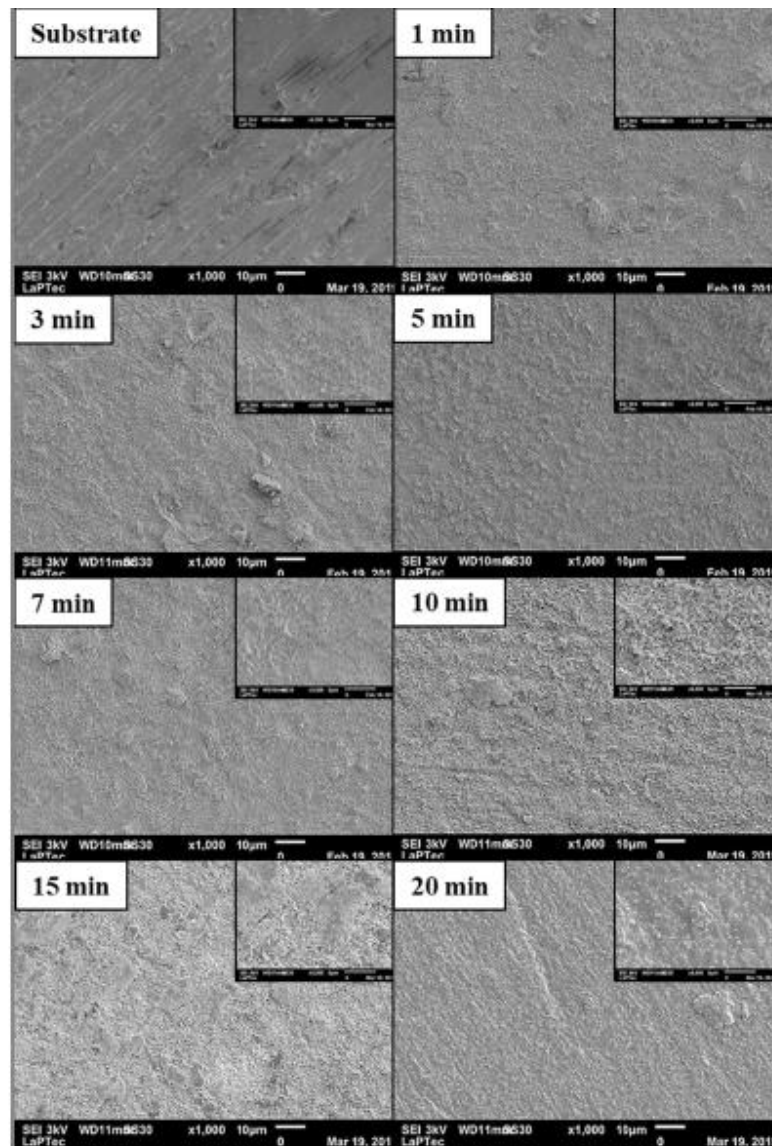


Figure 3. SEM imaging of the PEO-treated samples as a function of the duration time and zoomed view of the pore as inset.

The effect of the duty cycle in the surface topography of the PEO-treated samples is shown in Figure 4. The values between 10% and 40% did not effectively induce enough oxidative reactions on the surface once the grooves from the substrate are seen in the images. However, it was effective between 40% and 70%, where the surfaces depicted a rough aspect without marks of the grooves. Similarly, Abbas et al. [23] investigated the effect of duty cycle on the surface of commercially pure titanium grade 4 (CP-Ti IV) under PEO treatment in Ca- and P-rich electrolyte. The authors found that 60% of the duty cycle promoted the best combination of porous size, thickness, and roughness in the oxide layer, which enhanced the corrosion resistance in saline 3.5% NaCl solution.

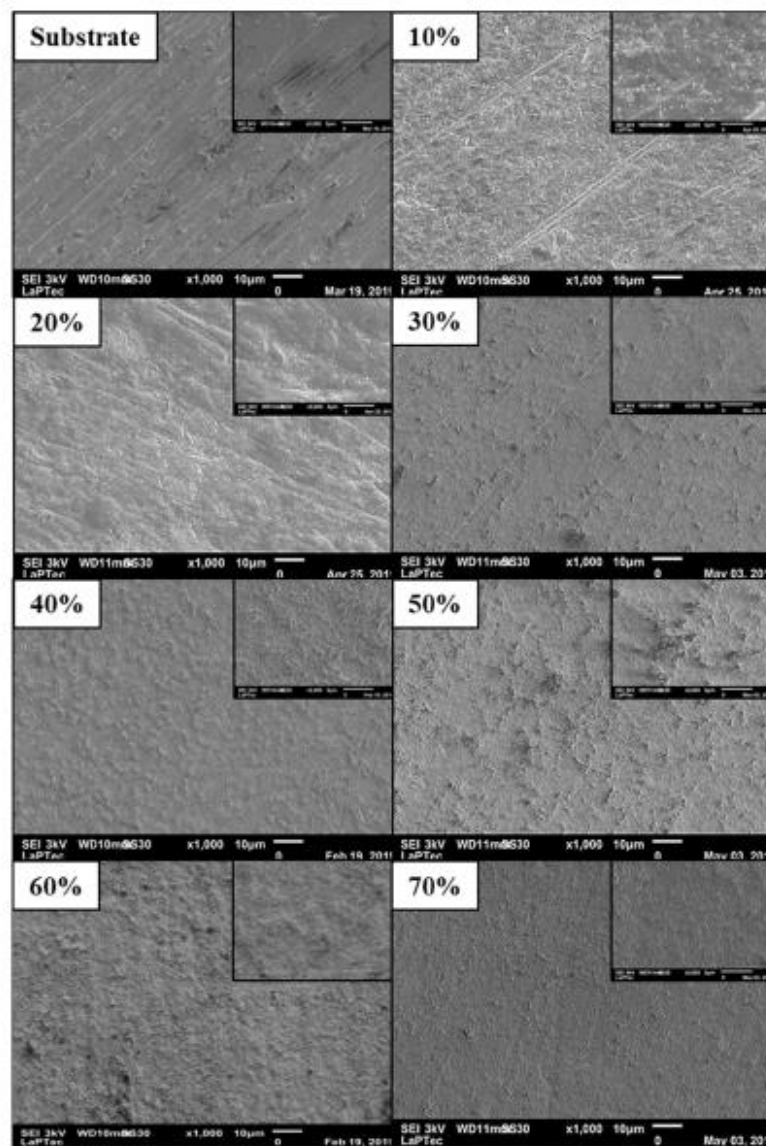


Figure 4. SEM imaging of the PEO-treated samples as a function of the duty cycle and zoomed view of the pore as inset.

The relationship between the frequency and surface topography of the PEO-treated samples can be seen in Figure 5. The samples treated between 60 and 550 Hz exhibited only a smooth surface without a precise pore distribution. However, some pores appeared between 550 and 1000 Hz and gradually increased in quantity and size. In particular, the PEO-treated sample at 1000 Hz depicted the most porous surface, with micro-sized pores distributed uniformly on the entire surface. Sobolev et al. [24] investigated the effect of frequency on the surface of the Ti-6Al-4V alloy after PEO treatment in a Na_2CO_3 and Na_2SiO_3 -rich electrolyte. After evaluating the frequency range of 200 to 1000 Hz, the authors found that, besides the similar topographies, the PEO-treated sample at 1000 Hz depicted a more compact and thick oxide layer, having better corrosion resistance in saline 3.5% NaCl solution.

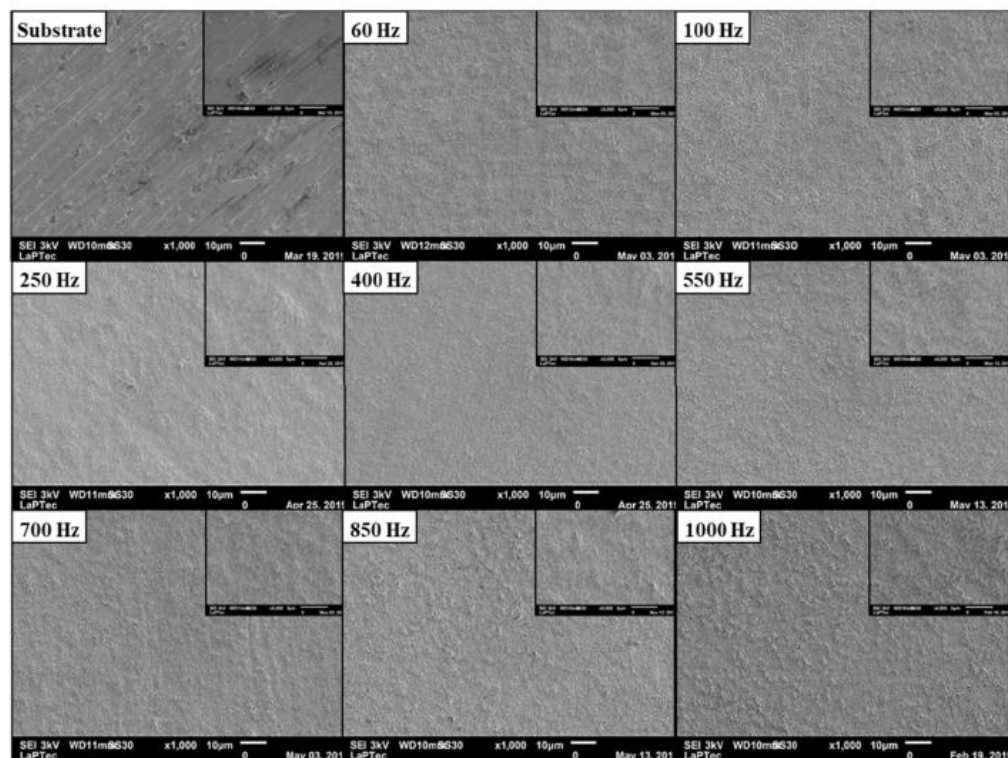


Figure 5. SEM imaging of the PEO-treated samples as a function of the frequency and zoomed view of the pore as inset.

The chemical proportion of the elements taken from EDS analysis for each electrical AC parameter is depicted in Figure 6. The results indicated that all the PEO-treated samples depicted a majority of oxygen (~60 at%), confirming the presence of a thick oxide layer. In addition, Ti and Zr elements were also predominant in the PEO-treated samples, probably in the form of metallic oxides. At the same time, Al and V elements remained as traces, with values lower than those detected for the substrate. This result shows that the PEO treatment was effective in bio-camouflaging the surface of the Al and V elements from the bulk in all evaluated parameters of this study. As Gabor et al. [25] highlighted, the PEO treatment on the Ti-6Al-4V alloy can favorably reduce the presence of Al and V elements on the surface, positively impacting the cell behavior for use as biomedical implants.

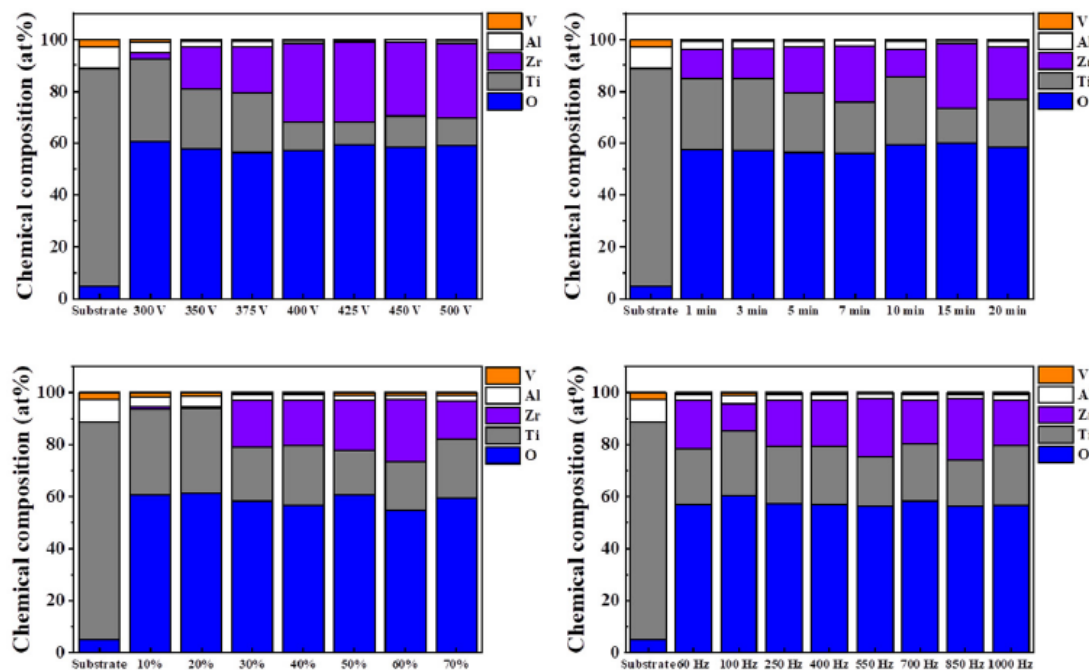


Figure 6. Semi-quantitative EDS analysis of the PEO-treated samples.

A view of the absorbed species in the outer surface of each sample can be seen in the FTIR spectrum exhibited in Figure 7. Overall, all samples depicted similar bands of chemical species naturally absorbed from the environment, indicating that the electrical AC parameters did not affect the chemical reactivity of the outer surface. It was possible to note vibrational bands related to organic compounds, like stretching H-O-H (1625 cm^{-1}), stretching C-O (1103 cm^{-1}), bending CH=CH (754 cm^{-1}), and also metallic oxides, like bending Ti-O-Ti (493 and 488 cm^{-1}) and Zr-O-Zr (568 and 478 cm^{-1}). The peak located at 568 cm^{-1} is attributed specifically to the monoclinic phase of ZrO_2 [26,27]. FTIR easily identifies the monoclinic ZrO_2 phase once its crystalline structure has a more significant number of active vibration modes in the infrared region than those presented by the tetragonal ZrO_2 phase and other Zr-based inorganic compounds [28]. In addition, the absorption bands attributed to Zr-O-Zr and Ti-O-Ti corroborate the results detected in the EDS results, which showed a predominance of Ti, Zr, and O in the coatings. It is possible to observe that the band attributed to H-O-H at 1625 cm^{-1} was wide, indicating different coordination states related to absorbed water molecules and other organic compounds. According to Mohsen et al. [28], the O-H terminal groups on the zirconia surface possess two coordination sites, one linked with a single Zr ion and the other with multi-coordinated two or three Zr ions. Thus, the presence of broad O-H bands reinforces the existence of the crystalline phase of ZrO_2 .

Further details about the chemical composition in the outer layer of selected PEO-treated samples can be seen in Figure 8, which depicts the survey spectra of the XPS analysis. The samples treated at 375 and 450 V were chosen to better comprehend the chemical aspects during the change from smooth to rough topography. Moreover, the EDS analysis indicated that the 15 min, 60 Hz, and 50% sample conditions were selected considering the amount of crystalline Zr oxide incorporated in the surfaces. The survey spectra and the quantitative results indicated the prominent presence of C and O on the outer surface in the form of organic molecules, as corroborated with FTIR. The Zr and Ti

appeared as secondary elements, indicating the formation of metallic oxides, probably the most stable being TiO_2 and ZrO_2 . Interestingly, the voltage increase from 375 V to 450 V increased the incorporation of Zr and diminished the amount of Ti, being a direct action of the driving force provided by the electric field, making it possible for more chemical species to be incorporated from the electrolyte [9]. The peculiar amount of Al detected in the 450 V sample can be related to the energetic plasma micro-discharges provided by the elevated anodic potential, which makes possible the removal of melted particles from the substrate, which solidify in the outer surface when in contact with the electrolyte [10]. The Au4f peak depicted in the 15 min sample is related to the sample holder and fixation of the equipment. Similarly, Maj et al. [29] investigated the chemical aspects of PEO-treated CP-Ti IV surfaces in a Na_2HPO_4 -rich electrolyte. The EDS and XPS results indicated a gradual enrichment of chemical species from the electrolyte in the oxide layer, being considerably different in the inner and outer regions of the coating.

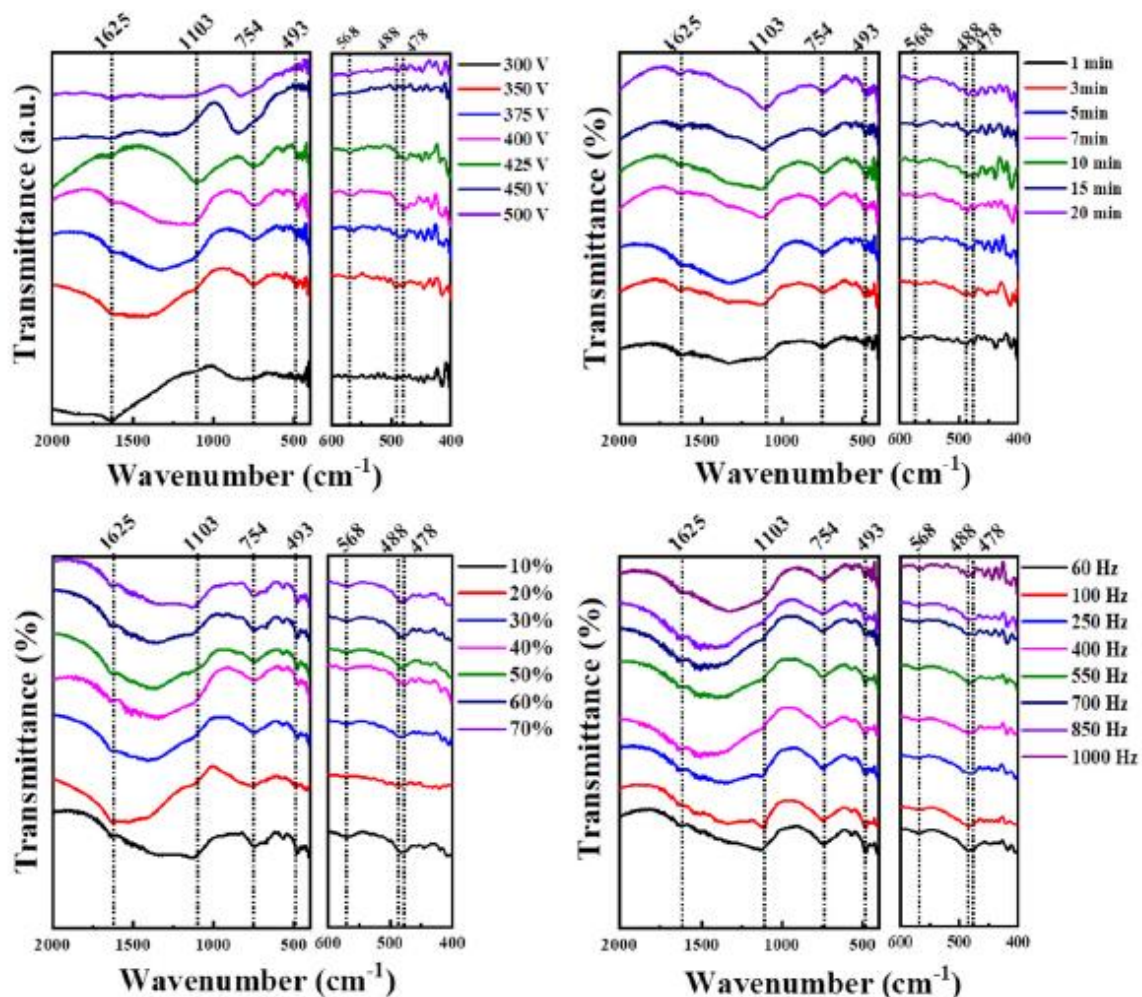


Figure 7. FTIR spectrum and zoomed view of the PEO-treated samples.

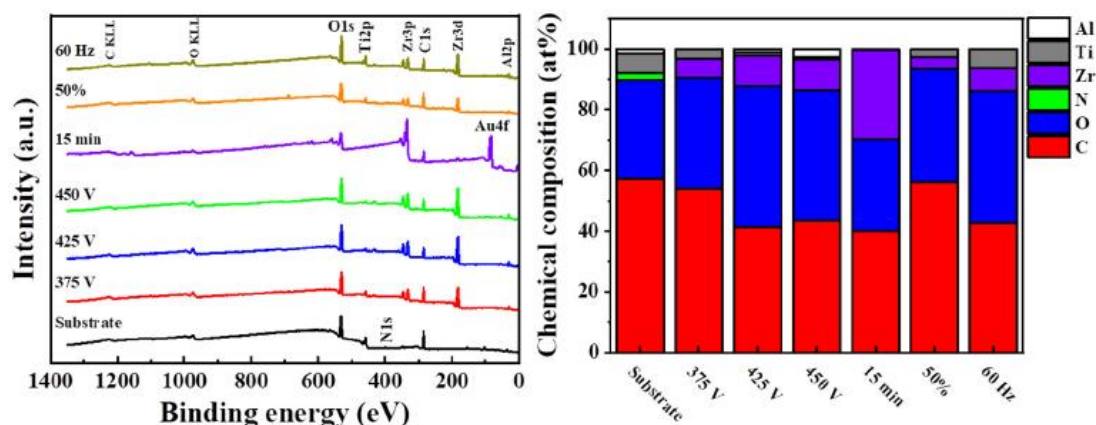


Figure 8. XPS analysis of the selected PEO-treated samples: (left) survey spectrums and (right) quantitative results.

The respective high-resolution spectrums for elements of interest in the samples are shown in Figure 9, and the quantitative results are depicted in Figure 10. The O1s spectrums of all samples exhibited peaks from O-H, C-O, and C=O groups; it is possible to conclude that the O-H peak in the O1s XPS spectrum should be mainly attributed to the presence of water, as already indicated with the FTIR results, and also a peak related to metallic oxides (M-O group). However, the PEO treatment resulted in a significant increase in the proportion of the M-O group and a decay in the O-H and C-O groups, evidencing the significant presence of the metallic oxides on the surfaces after the PEO treatment. The Ti2p spectrum of the substrate exhibited doublet peaks related to the Ti^{4+} (TiO_2) and sub-oxides, e.g., Ti^{2+} (TiO) and Ti^{3+} (Ti_2O_3), in similar proportions, and metal Ti^0 as a trace. After PEO treatment, all samples depicted a majority of TiO_2 and only minor amounts of sub-oxides. Similarly, the Zr3d spectrums of the PEO-treated samples showed doublet peaks related mainly to Zr^{4+} (ZrO_2) and a minor amount of sub-oxides, e.g., Zr^{2+} (ZrO) and Zr^{1+} ($ZrOH$), which could be formed during the plasma micro-discharges. Further details about the peak fitting of the high-resolution curves can be found in the Supplementary Materials. The presence of sub-oxides in the PEO-treated surfaces results from the local high pressure and temperature kept during the plasma micro-discharge and pore formation, favoring traces of amorphous and metastable phases [30].

The phase composition acquired from XRD measurements for each sample is shown in Figure 11. Overall, all the electrical AC parameters contributed significantly to modify the phase composition of the surfaces, depicting distinct amounts of anatase TiO_2 (CIF #7206075), monoclinic ZrO_2 (CIF #2108451), and $ZrTiO_4$ (CIF #176429) phases, together with the α -Ti (CIF #43416) phase originated from the bulk. All the PEO-treated samples depicted some diffraction peaks referred to oxide phases, indicating the successful covering of the surface by a uniform oxide layer. In terms of the applied voltage, the XRD profiles were composed mainly of monoclinic ZrO_2 and traces of anatase TiO_2 until 425 V, which were later replaced by a mixture of monoclinic ZrO_2 and $ZrTiO_4$, with traces of anatase TiO_2 , over 450 V. Regarding the duration time, extended times just provided intense diffraction peaks related to the oxides, without apparent changes in the phase proportion, which remained mainly composed of monoclinic ZrO_2 , with traces of $ZrTiO_4$ and anatase TiO_2 . For the duty cycle, the XRD profiles depicted significant peaks from oxides only above 30%, which remained almost composed of monoclinic ZrO_2 , with minor amounts of $ZrTiO_4$ and anatase TiO_2 . Lastly, the frequency did not change abruptly the phase composition of the oxides, altering only the intensity of the α -Ti peaks, which can be related to the distinct thicknesses of the coatings. Altogether, the results can be linked with the primary roles of

each electrical AC parameter in the PEO treatment [9,11]. The higher voltages directly affect the driving force of the chemical species and the energy of the plasma micro-discharges, favoring the growth of the oxide layer and the synthesis of other compounds, such as ZrTiO_4 . The extended duration time resulted in more incorporation of chemical species, the growth of a thick oxide layer, and intense diffraction peaks from oxide compounds. As the duty cycle is related to the percentage time of the applied voltage, it is natural that high duty cycles result in more oxide phases. Moreover, the frequency is related to the form of the periodic voltage, having more effect on the chemical and topographical aspects than the phase composition. As Echeverry-Rendón et al. [31] pointed out, adjusting of the electrical parameters in the PEO treatment of titanium surfaces can impact the surface characteristics such as phase composition, for instance. As a result, it can benefit the biological response, such as cell viability, adhesion, and proliferation.

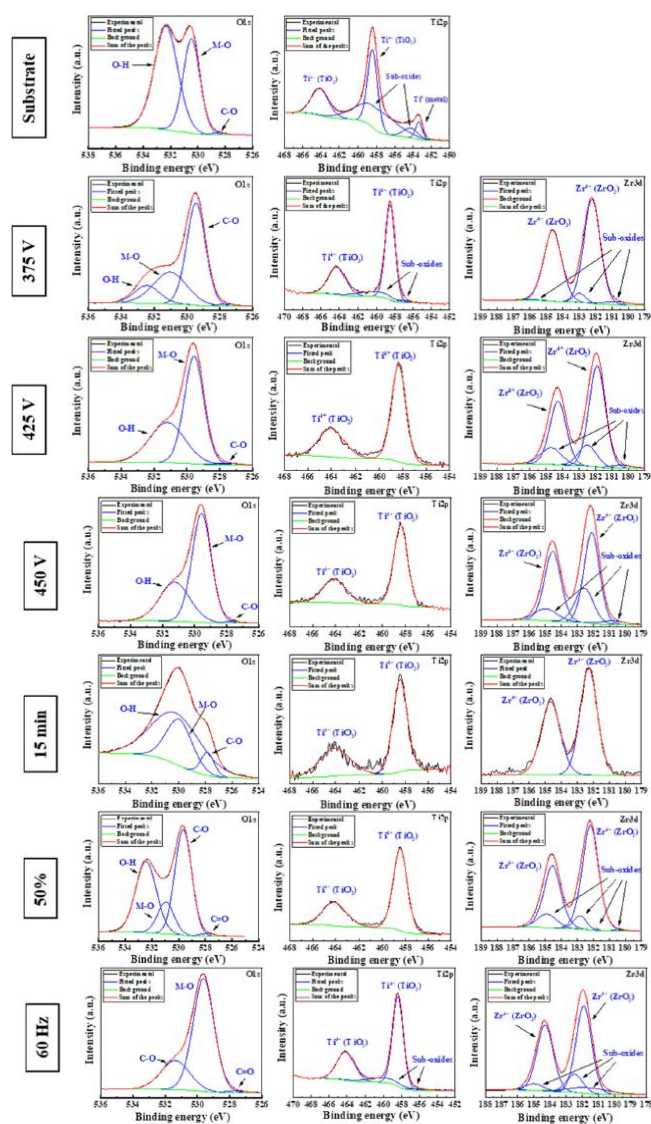


Figure 9. High-resolution XPS spectrums of the selected PEO-treated samples.

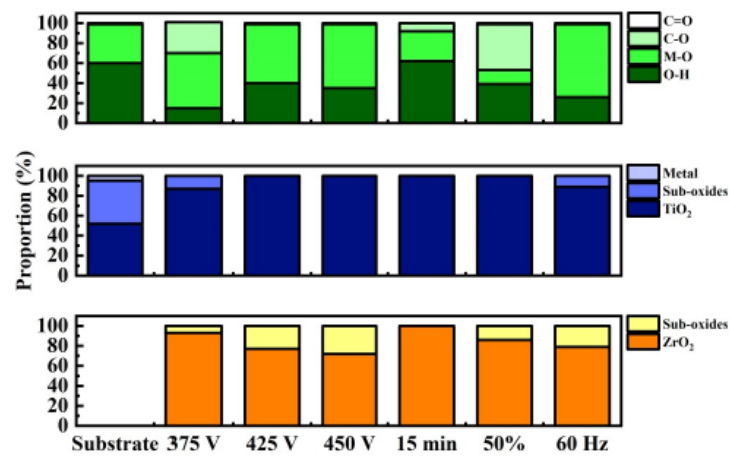


Figure 10. High-resolution XPS quantitative results.

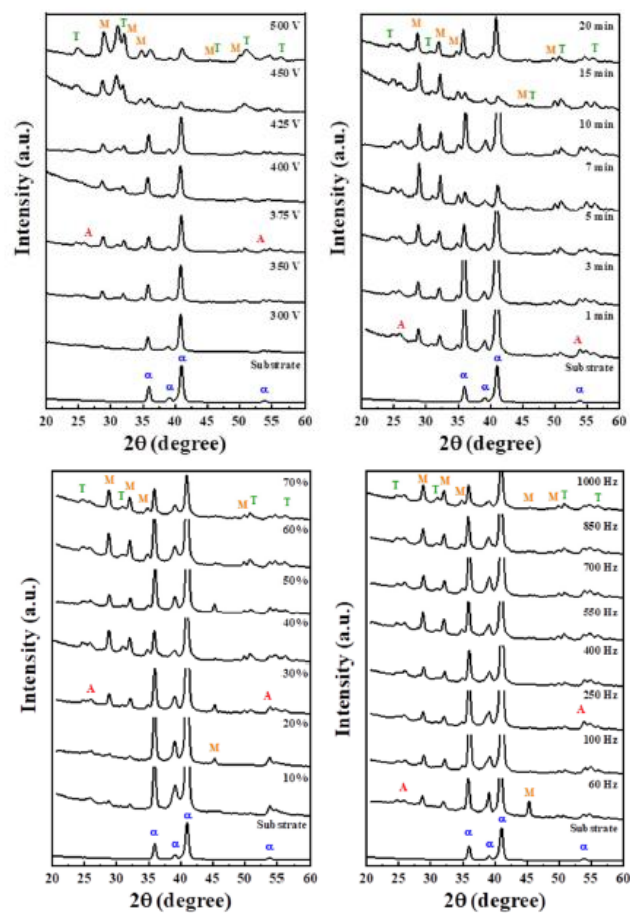


Figure 11. XRD profiles of the PEO-treated samples. Phases label: α-Ti (α), anatase TiO₂ (A), monoclinic (M) ZrO₂, and ZrTiO₄ (T).

The thickness, roughness, and contact angle values of the PEO-treated samples are depicted in Figure 12. The thickness values remained in the range of 3–5 μm for all PEO-treated samples, having a non-linear relationship with each electrical parameter. The roughness values remained in the order of some micrometers of all samples. Besides the roughness not producing a clear dependence on the electrical AC parameters, the rising of the applied voltage resulted in a gradual increase in the values, probably due to the large pore size as indicated through the SEM imaging. Lastly, all the PEO-treated samples possessed hydrophobic behavior, with contact angle values above 100° , higher than the substrate. This aspect can be directly linked with the enrichment of ZrO_2 in the outer layer, which has effective hydrophobic action in aqueous environments [17]. In summary, the distinct values of thickness, roughness, and contact angle result from the combined effect of anodic oxidation and plasma micro-charge generation, which impact the incorporation of chemical species from the electrolyte, porous formation, and coating growth [9].

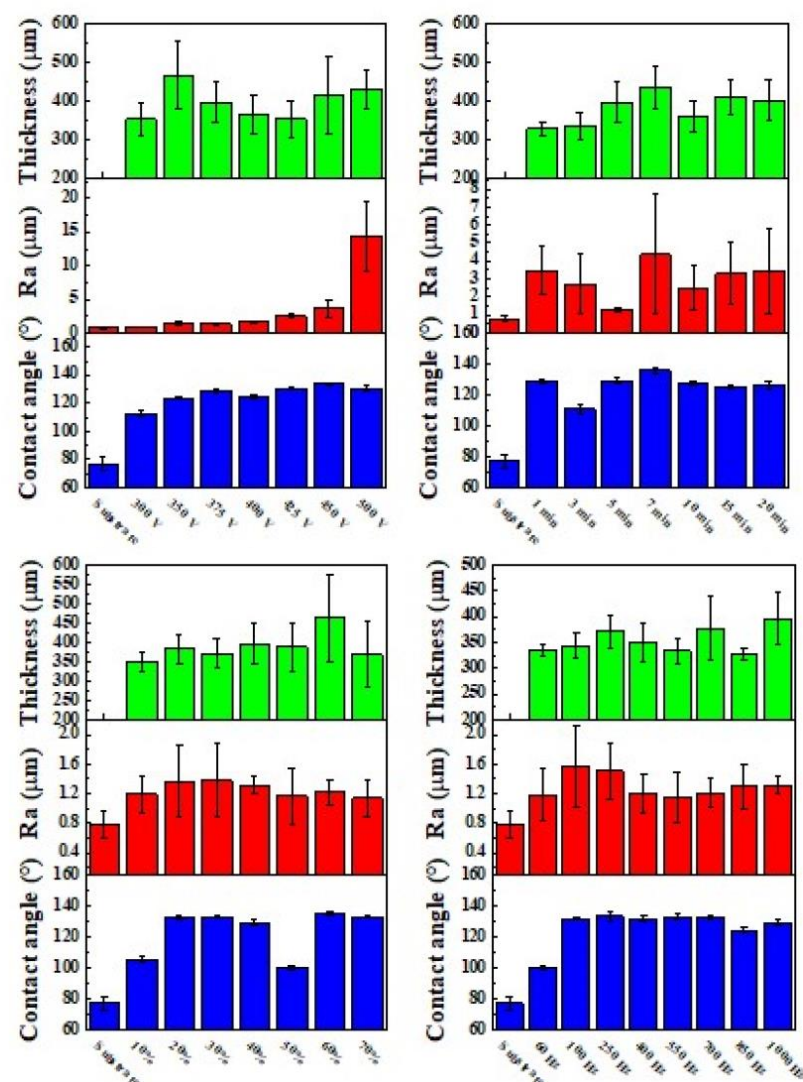


Figure 12. Physical aspects of the PEO-treated samples.

3.2. Preliminary Electrochemical Evaluation for Biomedical Applications

After screening the physical, chemical, structural, and topographical aspects of the PEO-treated samples regarding the electrical AC parameters, three conditions were selected for electrochemical evaluation: The sample treated at 375 V that exhibited a smooth surface with some minor pores, having similar amounts of Ti and Zr in the main form of anatase TiO_2 and monoclinic ZrO_2 . The sample treated at 500 V that had a rough surface with large pore and pancake structures, massive amounts of Zr, a mixture of anatase TiO_2 , monoclinic ZrO_2 , and ZrTiO_4 . Moreover, the sample treated at 20 min was chosen due to its characteristics being similar to the 375 V sample, differing in the higher amount of Zr incorporated into the surface.

The electrochemical behavior of the PEO-treated samples and the substrate in 0.9% NaCl solution is shown in Figure 13, and the respective quantitative results are depicted in Table 2. The OCP value indicates the thermodynamic stability of the test electrode (samples) in the given medium (electrolyte) [32,33]. Therefore, more negative OCP values reveal a predominance of anodic dissolution reactions during the corrosion [34]. In Figure 13a, the OCP curve of the substrate presented an upward behavior as a function of the immersion time. The increase in the OCP value after immersion suggests an improvement in the passive film formed, which leads to the inhibition of anodic surface reactions due to the forming of a protective barrier that isolates the metal from the medium [33]. The OCP result indicated that all the selected PEO-treated samples depicted nobler values than the substrate, with positive average values, indicating a more stable and protective oxide layer. The Zr-rich 20 min and 500 V samples had higher values than the 375 V sample. These results indicate that for the coatings investigated, the Zr content on the surface is more important than the roughness in terms of protection against corrosion, as the 375 V sample presented a lower Ra value (Figure 12), but with OCP values lower than the 20 min and 500 V samples. It is a result of the fact that Zr is a transition metal that, like Ti, presents a passivation behavior generating a protective film that is highly resistant to corrosion [32,34]. This factor justifies the more positive values presented for samples with higher Zr content. In the PDP curves (Figure 13b), it is possible to observe two regions: the cathodic region, which has more negative potential values than the corrosion potential, E_{corr} , and the anodic region, which has more positive values than E_{corr} . In the cathode region, water reduction and oxygen dissolution occur. In the anode region, hydrogen reduction and dissolution of metallic material (corrosion) occur [33]. Comparing the PDP curves of the coated samples with that of the substrate, a shift towards more positive potentials is observed. This anodic displacement represents the presence of a passive film that is more stable and, therefore, more protective than that present in the substrate [35]. The PDP curves indicated that the PEO-treated samples presented similar current density values to the substrate, in the order of $100 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$. However, The PEO coatings significantly enhanced the corrosion potential with a similar R_p value, evidencing the better protection ability of the PEO-treated surfaces enriched with Zr. The Bode diagrams, illustrated in the impedance modulus $|Z|$ and phase angle as a function of frequency (Figure 13c,d), indicated a gradual decrease in $|Z|$ from $\sim 10^2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ to $\sim 10^{-1} \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ and a peak in the phase angle at intermediary frequencies, respectively. It denotes the presence of a protective layer on the surfaces of the PEO-treated samples. The Nyquist plot (Figure 13e) exhibited a single semi-circle, which is characteristic of a unique constant phase element (CPE) related to the oxide layer. The respective electrochemical electric circuit (EEC), depicted in Figure 13f, comprised a solution, oxide, and metal components in a series connection. The quantitative results (Table 2) indicated a dominant capacitive behavior of the oxide layer, indicated by the n/p value being close to 1.0 [36], with polarization resistance (R_{ox}) higher than those of the solution (R_s) and the metallic surface (R_{ct}). Thus, it can be noted that the PEO-treated samples depicted better electrochemical behavior under 0.9% NaCl than the bare substrate, as expected by the earlier studies, which also evidenced the role of ZrO_2 in corrosion resistance [37].

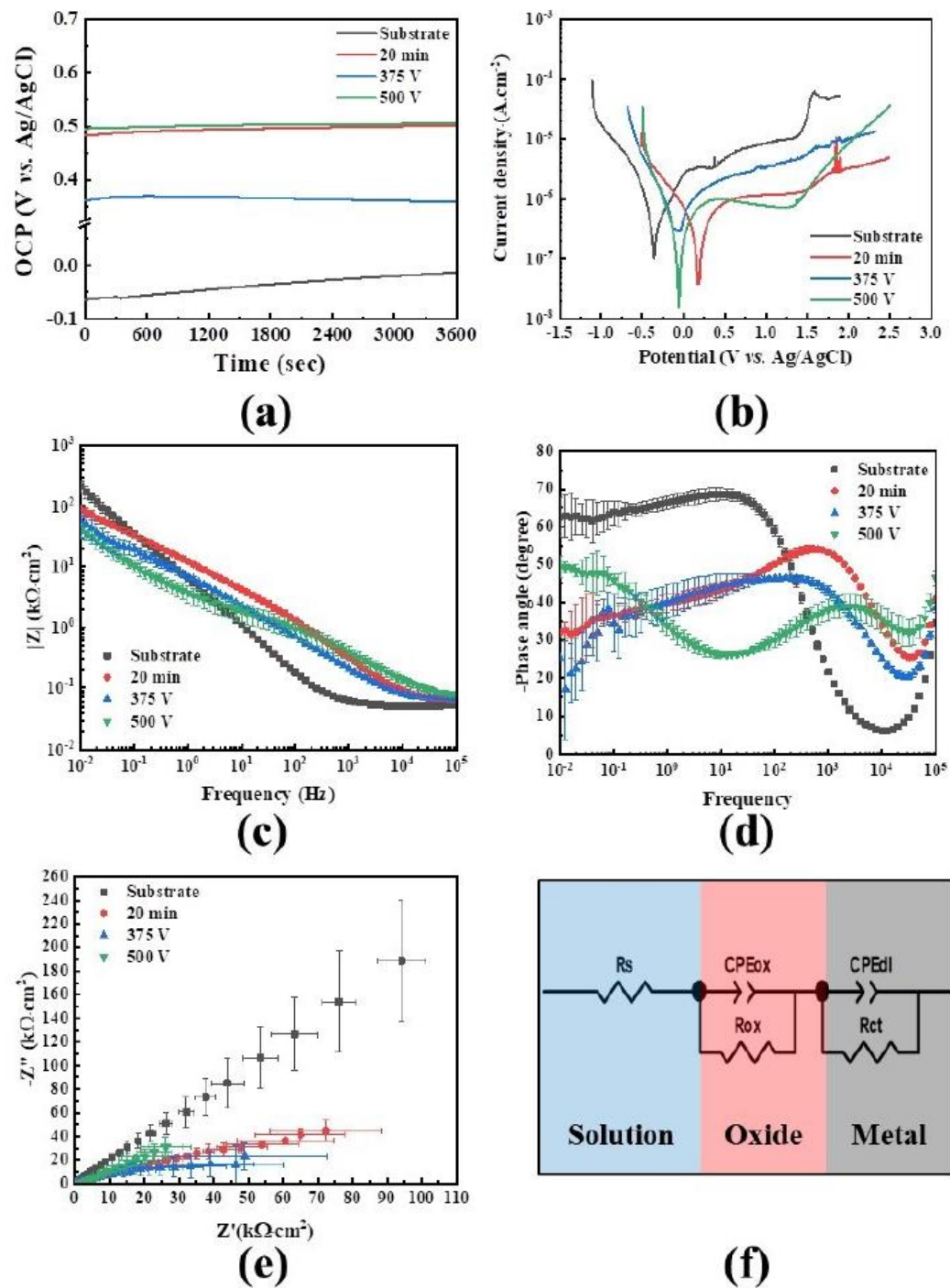


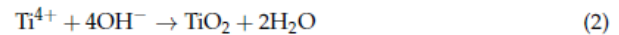
Figure 13. Electrochemical results of the selected PEO-treated samples: (a) OCP curves, (b) PDP curves, (c) Bode plot, (d) phase angle, (e) Nyquist plot, and (f) EEC diagram.

Table 2. Electrochemical parameters of the selected PEO-treated samples.

Analysis	Parameters	Substrate	20 min	375 V	500 V
OCP PDP	Average OCP (V)	−0.067	0.493	0.326	0.505
	E_{corr} (mV)	−381.3	182.5	−68.7	−55.5
	I_{corr} (nA·cm ^{−2})	302.3	532.5	659.3	105.5
EIS	R_p (MΩ·cm ²)	0.244	0.267	0.183	0.276
	R_s (MΩ·cm ²)	5.27×10^{-5}	4.67×10^{-5}	4.10×10^{-5}	3.33×10^{-5}
	CPE_{ox} (μF·cm ²)	78.8	11.9	9.1	20.9
	n/p	0.83	0.72	0.75	0.54
	R_{ox} (MΩ·cm ²)	3.38×10^{-3}	4.11×10^{-3}	4.87×10^{-3}	2.26×10^{-3}
	C_{dl} (μF·cm ²)	40.8	36.4	52.4	119.4
	n/p	0.83	0.60	0.58	0.61
	R_{ct} (MΩ·cm ²)	1.30×10^{-3}	0.13×10^{-3}	0.17×10^{-3}	0.35×10^{-3}
	χ^2	5.14×10^{-4}	2.17×10^{-3}	3.94×10^{-3}	6.37×10^{-4}

4. Discussion

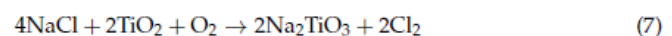
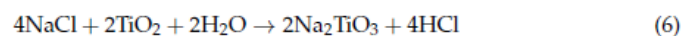
During the PEO treatment, the surface underwent an anodic potential, which induced oxidative reactions in the metallic titanium's surface placed as an anodic electrode (Equation (1)) and further TiO₂ growth (Equation (2)). At the same time, the water molecules in the electrolyte suffer hydrolysis (Equation (3)), while there is a reduction in hydrogen atoms in the cathodic electrode (Equation (4)) [10]. If the oxide coating grows, ZrO₂ particles from the electrolyte are gradually incorporated into the surface, enriching the outer region of the surface, as indicated with the EDS, FTIR, and XPS results.



With further oxide growth, the charge accumulation in the outer region promotes the dielectric breakdown and favors plasma micro-discharge generation. Thus, this step results in porous and rough topography, as indicated with the SEM images. However, the local high pressure and temperature during the plasma micro-discharges favor the synthesis of the ZrTiO₄ compounds, as indicated in Equation (5) [12], and the XRD results corroborate this.



According to Li et al. [38], when immersed in saline solution, the TiO₂ passive layer on the titanium surface reacts with NaCl, O₂, and water molecules to form Na₂TiO₃ (Equations (6) and (7)), which can be easily delaminated from the surface. Then, the reactive products HCl and Cl₂ diffuse through the passive layer and react with the metallic titanium, resulting in TiCl₄ (Equations (8) and (9)), which further transforms to TiO₂ (Equation (10)) and re-takes the reaction with NaCl. As indicated from the corrosion tests, the enrichment of ZrO₂ particles and the presence of ZrTiO₄ compound in the TiO₂ oxide layer hinder the corrosion mechanisms and protect the surface from degradation. Thus, it can be noted that the formation of porous ZrO₂–TiO₂ ceramic coatings on the Ti-6Al-4V alloys via the PEO treatment can be a helpful strategy to avoid the degradation of biomedical implants made of titanium.





5. Conclusions

This study used PEO treatment with a ZrO₂-rich electrolyte in the commercial Ti-6Al-4V alloy. The effect of the electrical AC parameters on the chemical, physical, structural, and topographical aspects of the surface was addressed. Then, selected PEO-treated samples were submitted to electrochemical evaluation in 0.9% NaCl solution. From the results reported in the present study, it is possible to conclude the following:

- The electrical AC parameters affected the initial current density without significant modification in the overall shape of the curves, indicating some minor changes in the oxidative reactions and plasma micro-discharges;
- The topography of the PEO-treated samples depended differently on each electrical AC parameter, interfering in the domain of oxidative reactions or plasma micro-discharges, resulting in a smooth and thick oxide layer with porous structures;
- The chemical analyses indicated that the PEO treatment successfully incorporated ZrO₂ in the TiO₂ layer, bio-camouflaging the surface of the potentially harmful Al and V ions. Moreover, the electrical AC parameters did not modify the ability to absorb organic molecules from the ambient environment, the plasma micro-discharges promote the formation of a considerable amount of ZrTiO₄;
- All the PEO-treated samples depicted micro-scaled thickness and roughness without clear dependence on the electrical AC parameters. However, all the PEO-treated samples showed considerable hydrophobic behavior compared to the bare substrate, which was related to the role of ZrO₂ enrichment on the surface;
- All the PEO-treated samples depicted micro-scaled thickness and roughness without clear dependence on the electrical AC parameters. However, all the PEO-treated samples showed considerable hydrophobic behavior compared to the bare substrate, which was related to the role of ZrO₂ enrichment on the surface;
- Electrochemical evaluation of selected PEO-treated samples in 0.9% NaCl indicated a considerable enhancement of the average OCP, corrosion current density, corrosion potential, and impedance values compared to the bare substrate. The EIS results indicated the presence of a single CPE element with a significant capacitive aspect, which provided protection and nobler behavior of the metallic surface;
- The selected PEO-treated samples resulted in porous ZrO₂-TiO₂ ceramic coatings with superior corrosion strength, which could benefit biomedical implants, especially those used for hard-tissue replacements in the long-term. Further biological and antimicrobial testing can be helpful to screen its potential thoroughly as a biomaterial.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/coatings14070866/s1>, Figure S1—High-resolution XPS spectrums of the substrate; Figure S2—High-resolution XPS spectrums of the PEO-treated sample at 375 V; Figure S3—High-resolution XPS spectrums of the PEO-treated sample at 425 V; Figure S4—High-resolution XPS spectrums of the PEO-treated sample at 450 V; Figure S5—High-resolution XPS spectrums of the PEO-treated sample at 15 min; Figure S6—High-resolution XPS spectrums of the PEO-treated sample at 50%; Figure S7—High-resolution XPS spectrums of the PEO-treated sample at 60 Hz; Table S1—Quantitative results of the high-resolution XPS spectrums.

Author Contributions: A.C.N.d.S.: Validation, Formal analysis, Investing, Data curation, Writing—Original Draft. R.P.R.: Formal analysis, Investigation, Writing—Review and Editing. E.C.R.: Data curation, Resources, Writing—Review and Editing. N.C.d.C.: Resources, Writing—Review and Editing, Funding acquisition. D.R.N.C.: Conceptualization, Methodology, Resources, Writing—Review and Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This study was funded by the National Council for Scientific and Technological Research (CNPq grants #407251/2018-9 and #404020/2023-2) and São Paulo Research Foundation (FAPESP grants #2018/24931-7 and #2021/13921-3) funding agencies.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data can be shared upon request.

Acknowledgments: The authors thank the Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano) for the XPS experiment (Proposal #24721/2019 and #20232420).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Sarraf, M.; Rezvani Ghomi, E.; Alipour, S.; Ramakrishna, S.; Liana Sukiman, N. A State-of-the-Art Review of the Fabrication and Characteristics of Titanium and Its Alloys for Biomedical Applications. *Bio-Des. Manuf.* **2022**, *5*, 371–395. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
2. Pesode, P.; Barve, S. A Review—Metastable β Titanium Alloy for Biomedical Applications. *J. Eng. Appl. Sci.* **2023**, *70*, 25. [\[CrossRef\]](#)
3. SHao, L.; Du, Y.; Dai, K.; Wu, H.; Wang, Q.; Liu, J.; Tang, Y. β -Ti Alloys for Orthopedic and Dental Applications: A Review. *Coatings* **2021**, *11*, 1446. [\[CrossRef\]](#)
4. Kaur, M.; Singh, K. Review on Titanium and Titanium Based Alloys as Biomaterials for Orthopaedic Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *102*, 844–862. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
5. Eliaz, N. Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials* **2019**, *12*, 407. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
6. Mirza, A.; King, A.; Troakes, C.; Exley, C. Aluminium in Brain Tissue in Familial Alzheimer's Disease. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2017**, *40*, 30–36. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
7. Exley, C.; Clarkson, E. Aluminium in Human Brain Tissue from Donors without Neurodegenerative Disease: A Comparison with Alzheimer's Disease, Multiple Sclerosis and Autism. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 7770. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
8. Mold, M.; Chmielecka, A.; Rodriguez, M.R.R.; Thom, F.; Linhart, C.; King, A.; Exley, C. Aluminium in Brain Tissue in Multiple Sclerosis. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2018**, *15*, 1777. [\[CrossRef\]](#)
9. Simchen, F.; Sieber, M.; Kopp, A.; Lampke, T. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of the Process and Applications. *Coatings* **2020**, *10*, 628. [\[CrossRef\]](#)
10. Sikdar, S.; Menezes, P.V.; Maccione, R.; Jacob, T.; Menezes, P.L. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1375. [\[CrossRef\]](#)
11. Aliofkhaezrai, M.; Macdonald, D.D.; Matykina, E.; Parfenov, E.V.; Egorkin, V.S.; Curran, J.A.; Troughton, S.C.; Sinebryukhov, S.L.; Gnedenkov, S.V.; Lampke, T.; et al. Review of Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium Substrates: Mechanism, Properties, Applications and Limitations. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2021**, *5*, 100121. [\[CrossRef\]](#)
12. Molaei, M.; Nouri, M.; Babaei, K.; Fattah-Alhosseini, A. Improving Surface Features of PEO Coatings on Titanium and Titanium Alloys with Zirconia Particles: A Review. *Surf. Interfaces* **2021**, *22*, 100888. [\[CrossRef\]](#)
13. Jiang, X.J.; Bao, S.J.; Zhang, L.W.; Zhang, X.Y.; Jiao, L.S.; Qi, H.B.; Wang, F. Effect of Zr on Microstructure and Properties of TC4 Alloy Fabricated by Laser Additive Manufacturing. *J. Mater. Res. Technol.* **2023**, *24*, 8782–8792. [\[CrossRef\]](#)
14. Bapat, R.A.; Yang, H.J.; Chaubal, T.V.; Dharmadhikari, S.; Abdulla, A.M.; Arora, S.; Rawal, S.; Kesharwani, P. Review on Synthesis, Properties and Multifarious Therapeutic Applications of Nanostructured Zirconia in Dentistry. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 12773–12793. [\[CrossRef\]](#)
15. Patil, N.A.; Kandasubramanian, B. Biological and Mechanical Enhancement of Zirconium Dioxide for Medical Applications. *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 4041–4057. [\[CrossRef\]](#)
16. Nikoomanzari, E.; Fattah-alhosseini, A.; Pajohi Alamoti, M.R.; Keshavarz, M.K. Effect of ZrO_2 Nanoparticles Addition to PEO Coatings on Ti-6Al-4V Substrate: Microstructural Analysis, Corrosion Behavior and Antibacterial Effect of Coatings in Hank's Physiological Solution. *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 13114–13124. [\[CrossRef\]](#)
17. Nikoomanzari, E.; Fattah-alhosseini, A.; Karbasi, M.; Nourian, A. A Versatile TiO_2/ZrO_2 Nanocomposite Coating Produced on Ti-6Al-4V via Plasma Electrolytic Oxidation Process. *Surf. Interfaces* **2022**, *32*, 102128. [\[CrossRef\]](#)
18. ASTM F136-13; Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2021.
19. Marcuz, N.; Ribeiro, R.P.; Rangel, E.C.; Cruz, N.C.; Possato, L.G.; Coan, K.S.; Grandini, C.R.; Correa, D.R.N. Exploiting the Effect of PEO Parameters on the Surface of AISI 1020 Low-Carbon Steel Treated in a TaOH-Rich Electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* **2024**, *477*, 130374. [\[CrossRef\]](#)
20. Venkateswarlu, K.; Rameshbabu, N.; Sreekanth, D.; Bose, A.C.; Muthupandi, V.; Babu, N.K.; Subramanian, S. Role of Electrolyte Additives on In-Vitro Electrochemical Behavior of Micro Arc Oxidized Titania Films on Cp Ti. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 6853–6863. [\[CrossRef\]](#)
21. Wang, R.; Ni, S.; Ma, L.; Li, M. Porous Construction and Surface Modification of Titanium-Based Materials for Osteogenesis: A Review. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2022**, *10*, 973297. [\[CrossRef\]](#)
22. Li, G.; Ma, F.; Liu, P.; Qi, S.; Li, W.; Zhang, K.; Chen, X. Review of Micro-Arc Oxidation of Titanium Alloys: Mechanism, Properties and Applications. *J. Alloys Compd.* **2023**, *948*, 169773. [\[CrossRef\]](#)

23. Abbas, A.; Kung, H.-P.; Lin, H.-C. Effects of Electrical Parameters on Micro-Arc Oxidation Coatings on Pure Titanium. *Micromachines* **2023**, *14*, 1950. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
24. Sobolev, A.; Kossenko, A.; Borodianskiy, K. Study of the Effect of Current Pulse Frequency on Ti-6Al-4V Alloy Coating Formation by Micro Arc Oxidation. *Materials* **2019**, *12*, 3983. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
25. Gabor, R.; Doubkova, M.; Gorosova, S.; Malanik, K.; Vandrovcova, M.; Cvrcek, L.; Drobikova, K.; Mamulova Kutlakova, K.; Bacakova, L. Preparation of Highly Wettable Coatings on Ti-6Al-4V ELI Alloy for Traumatological Implants Using Micro-Arc Oxidation in an Alkaline Electrolyte. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 19780. [\[CrossRef\]](#)
26. Tikhani, F.; Shirkavand Hadavand, B.; Fakhariyadeh Bafghi, H.; Jouyandeh, M.; Vahabi, H.; Formela, K.; Hosseini, H.; Paran, S.M.R.; Esmaili, A.; Mohaddespour, A.; et al. Polyurethane/Silane-Functionalized ZrO₂ Nanocomposite Powder Coatings: Thermal Degradation Kinetics. *Coatings* **2020**, *10*, 413. [\[CrossRef\]](#)
27. Gao, Y.; Masuda, Y.; Seo, W.-S.; Ohta, H.; Koumoto, K. TiO₂ Nanoparticles Prepared Using an Aqueous Peroxotitanate Solution. *Ceram. Int.* **2004**, *30*, 1365–1368. [\[CrossRef\]](#)
28. Mohsen, Q.; Al-Gethami, W.S.; Zaki, Z.; Alotaibi, S.H.; Ibrahim, M.M.; Ezzat, M.; Amin, M.A.; Kamel, M.M.; Mostafa, N.Y. Effect of PH on Hydrothermal Synthesis of ZrO₂ Nanoparticles and Their Electrocatalytic Activity for Hydrogen Production. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2022**, *17*, 22073. [\[CrossRef\]](#)
29. Maj, Ł.; Muhaffel, F.; Jarzębska, A.; Trelka, A.; Balin, K.; Bieda, M.; Cimenoglu, H. Unveiling the Mechanisms of Coating Formation during Micro-Arc Oxidation of Titanium in Na₂HPO₄ Electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* **2024**, *476*, 130224. [\[CrossRef\]](#)
30. Yang, G.; Meng, Y.; Qian, C.; Chen, X.; Liu, P.; Zhou, H.; Kang, B.; Tang, X.; Diao, L.; Zhou, F. Review of Microarc Oxidation of Titanium Implant. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2023**, *41*, 060801. [\[CrossRef\]](#)
31. Echeverry-Rendón, M.; Galvis, O.; Aguirre, R.; Robledo, S.; Castaño, J.G.; Echeverría, F. Modification of Titanium Alloys Surface Properties by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) and Influence on Biological Response. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2017**, *28*, 169. [\[CrossRef\]](#)
32. Rahmouni, K.; Besnard, A.; Oulmi, K.; Nouveau, C.; Hidoussi, A.; Aissani, L.; Zaabat, M. In Vitro Corrosion Response of CoCrMo and Ti-6Al-4V Orthopedic Implants with Zr Columnar Thin Films. *Surf. Coat. Technol.* **2022**, *436*, 128310. [\[CrossRef\]](#)
33. Moura de Souza Soares, F.; Barbosa, D.M.; Reis Corado, H.P.; de Carvalho Santana, A.I.; Elias, C.N. Surface Morphology, Roughness, and Corrosion Resistance of Dental Implants Produced by Additive Manufacturing. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *21*, 3844–3855. [\[CrossRef\]](#)
34. Zhang, Y.M.; Chai, F.; Hornez, J.-C.; Li, C.L.; Zhao, Y.M.; Traisnel, M.; Hildebrand, H.F. The Corrosion and Biological Behaviour of Titanium Alloys in the Presence of Human Lymphoid Cells and MC3T3-E1 Osteoblasts. *Biomed. Mater.* **2009**, *4*, 015004. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
35. Barril, S.; Mischler, S.; Landolt, D. Electrochemical Effects on the Fretting Corrosion Behaviour of Ti₆Al₄V in 0.9% Sodium Chloride Solution. *Wear* **2005**, *259*, 282–291. [\[CrossRef\]](#)
36. Ejenstam, L.; Tuominen, M.; Haapanen, J.; Mäkelä, J.M.; Pan, J.; Swerin, A.; Claesson, P.M. Long-Term Corrosion Protection by a Thin Nano-Composite Coating. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 2333–2342. [\[CrossRef\]](#)
37. Zhang, W.; Guo, H.; Sun, H.; Zeng, R.-C. Photogenerated Cathodic Protection and Invalidation of Silane/TiO₂ Hybrid Coatings. *J. Coat. Technol. Res.* **2017**, *14*, 417–424. [\[CrossRef\]](#)
38. Li, R.; Liu, L.; Cui, Y.; Liu, R.; Wang, F. Corrosion Behavior of Pure Ti under Continuous NaCl Solution Spraying at 600 °C. *npj Mater. Degrad.* **2022**, *6*, 53. [\[CrossRef\]](#)

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

4.2 Material Supplemar

Supplementary Materials

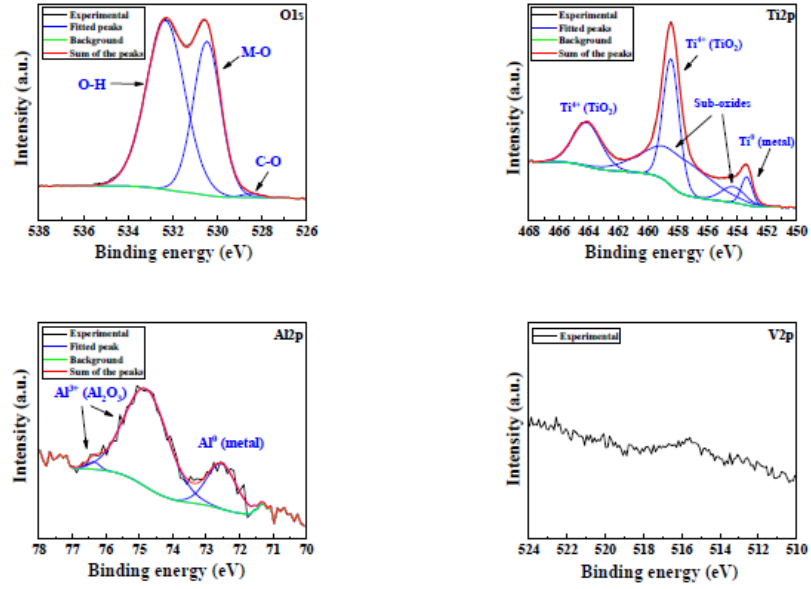
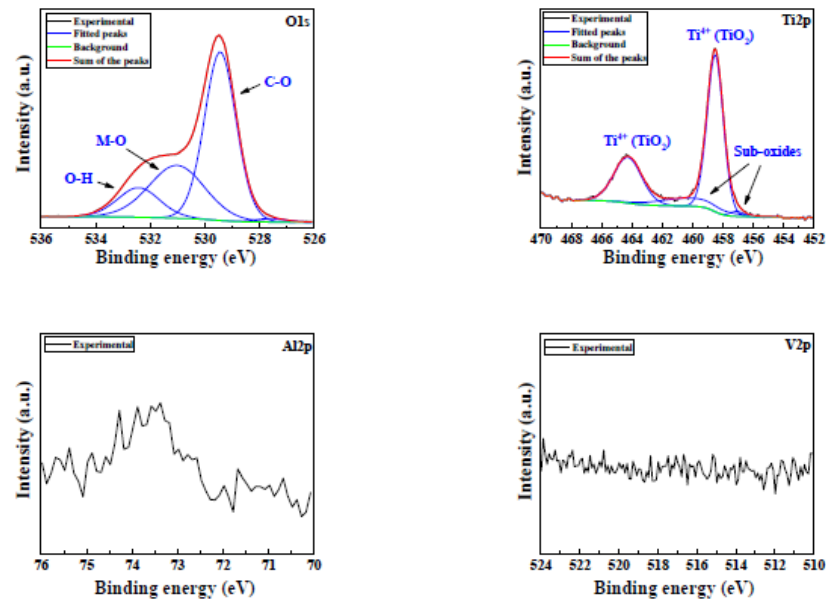


Figure S1. High-resolution XPS spectra of the substrate.



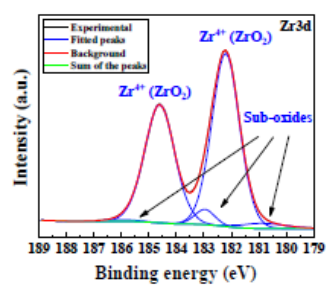


Figure S2. High-resolution XPS spectra of the PEO-treated sample at 375 V.

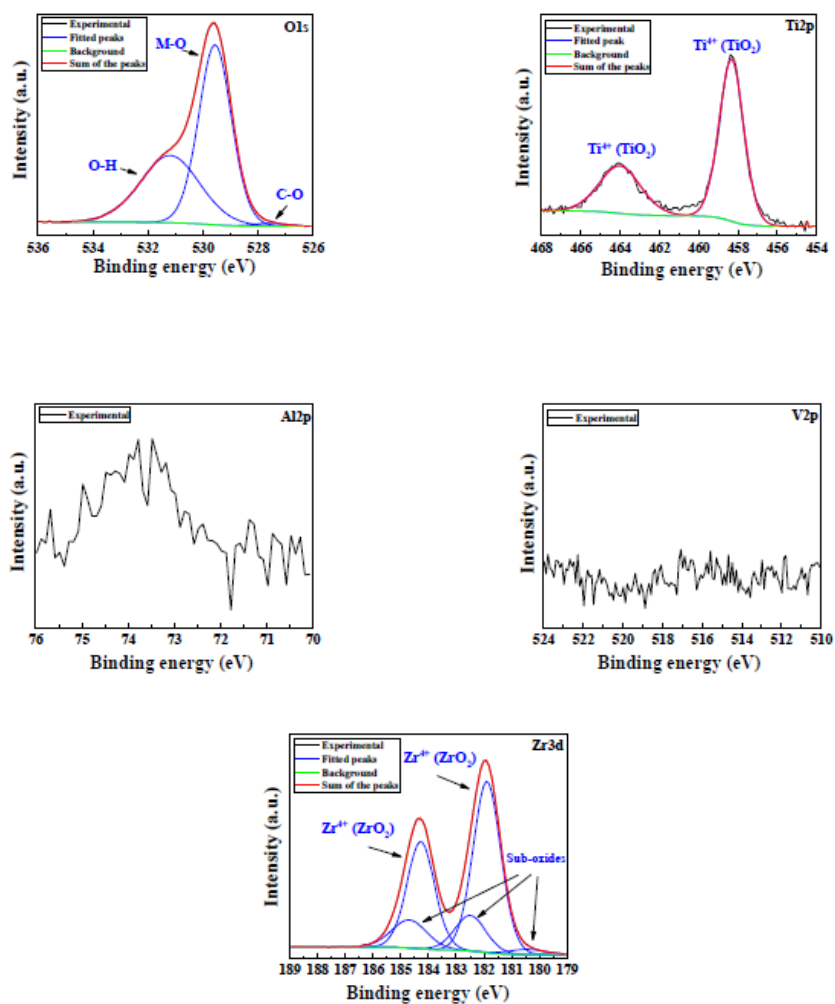


Figure S3. High-resolution XPS spectra of the PEO-treated sample at 425 V.

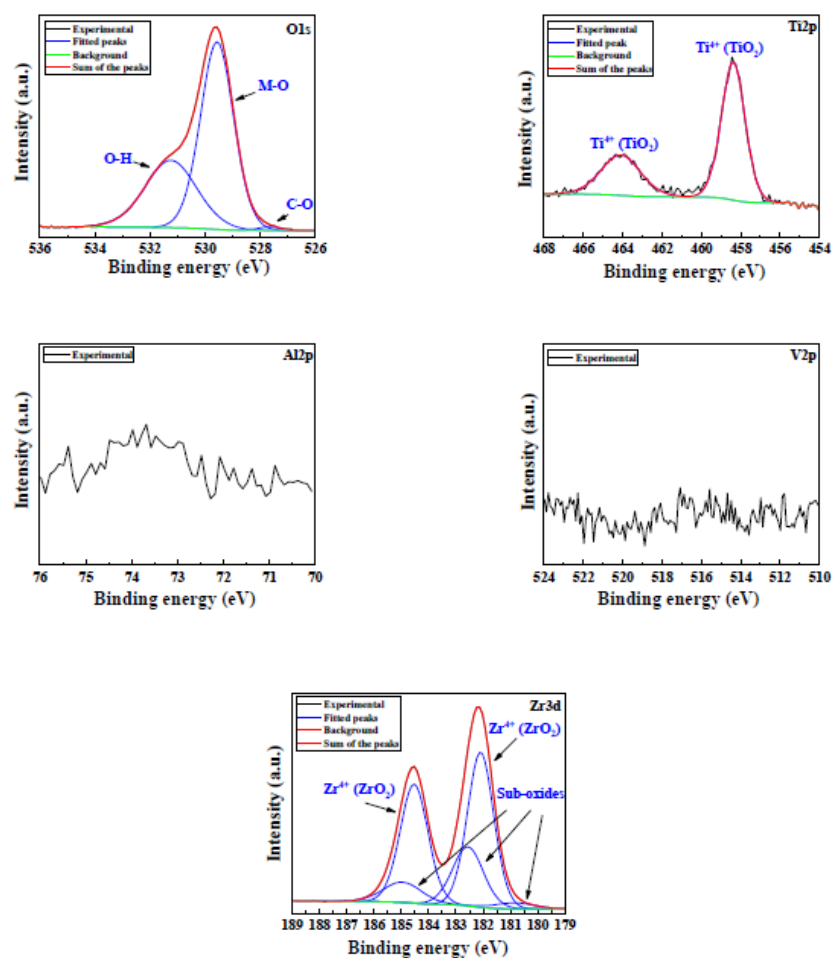
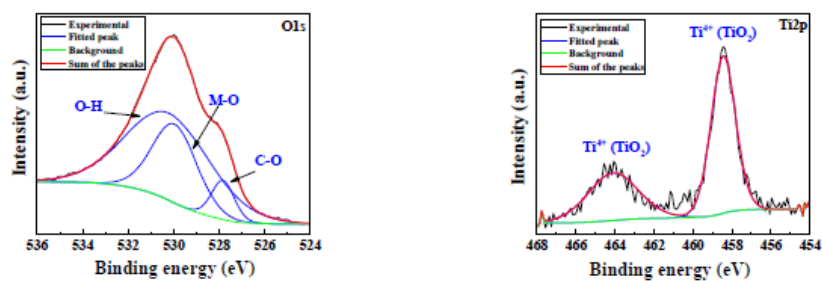


Figure S4. High-resolution XPS spectra of the PEO-treated sample at 450 V.



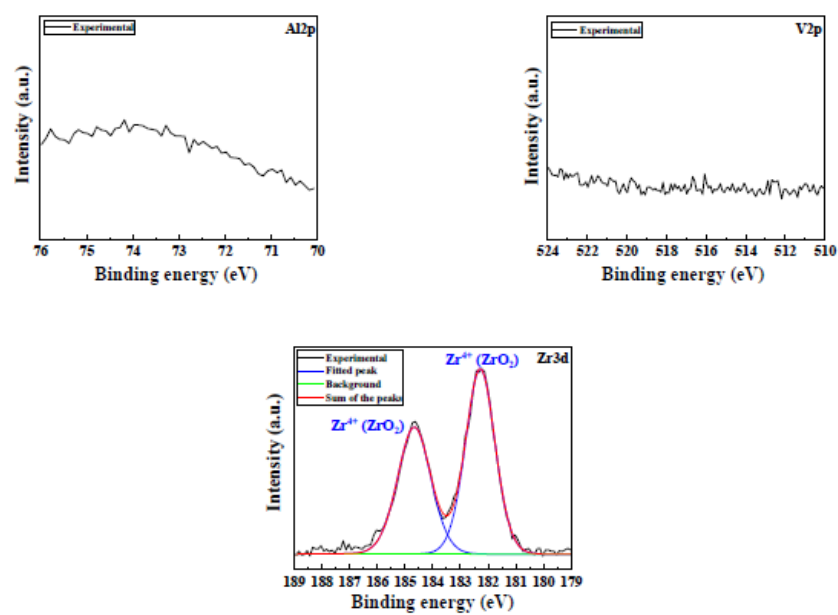
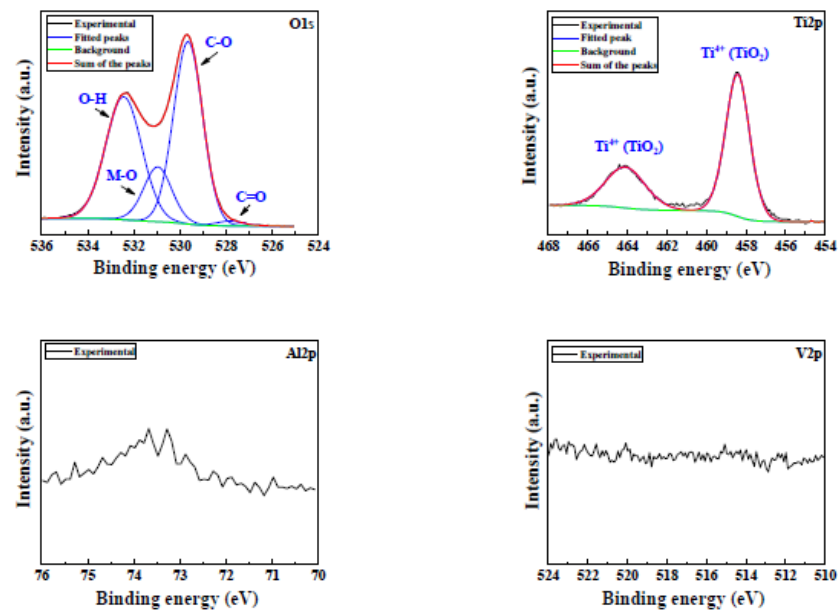


Figure S5. High-resolution XPS spectra of the PEO-treated sample at 15 min.



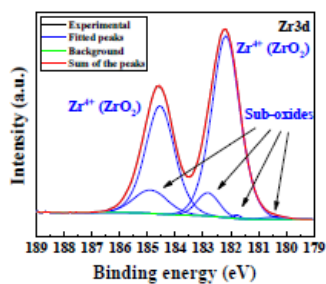


Figure S6. High-resolution XPS spectrums of the PEO-treated sample at 50%.

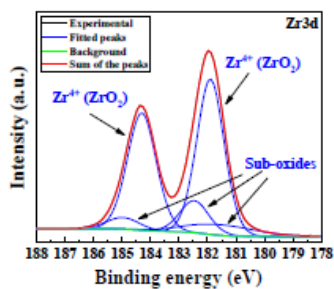
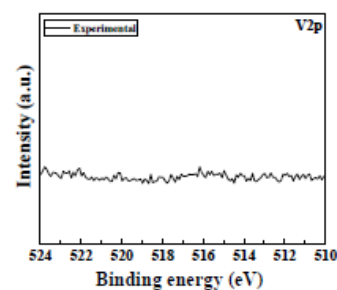
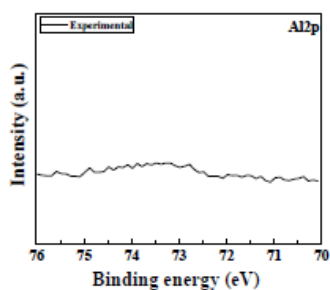
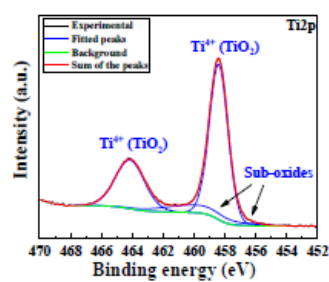
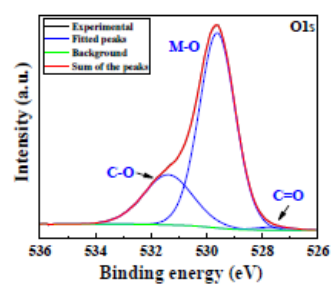


Figure S7. High-resolution XPS spectrums of the PEO-treated sample at 60 Hz.

Table S1. Quantitative results of the high-resolution XPS spectrums.

Sample	Spectrum	Residual	Chemical designation	Proportion (%)	Peak position (eV)
Substrate	O1s	1.76	O-H group	60%	532.33
			M-O group	39%	530.46
			C-O group	1%	528.50
	Ti2p	1.36	Ti ⁴⁺ (TiO ₂)	52%	458.44 (p _{3/2})
			Sub-oxides	43%	464.09 (p _{1/2})
			Ti ⁰ (metal)	5%	453.75 (metal)
	Al2p	0.93	Al ³⁺ (Al ₂ O ₃)	77%	74.79 (p _{3/2})
			Al ⁰ (metal)	23%	76.36 (p _{1/2})
					72.54 (metal)
375 V	O1s	0.82	O-H group	14%	532.43
			M-O group	55%	529.44
			C-O group	31%	527.62
	Ti2p	0.91	Ti ⁴⁺ (TiO ₂)	87%	458.50 (p _{3/2})
			Sub-oxides	13%	464.23 (p _{1/2})
	Zr3d	1.52	Zr ⁴⁺ (ZrO ₂)	93%	182.21 (d _{5/2})
			Sub-oxides	7%	184.61 (d _{7/2})
425 V	O1s	1.26	O-H group	40%	531.20
			M-O group	59%	529.56
			C-O group	1%	527.59
	Ti2p	1.61	Ti ⁴⁺ (TiO ₂)	100%	458.33 (p _{3/2})
					464.01 (p _{1/2})
	Zr3d	1.30	Zr ⁴⁺ (ZrO ₂)	77%	181.90 (d _{5/2})
			Sub-oxides	23%	184.28 (d _{7/2})
450 V	O1s	1.26	O-H group	35%	531.24
			M-O group	64%	529.57
			C-O group	1%	527.67
	Ti2p	1.18	Ti ⁴⁺ (TiO ₂)	100%	458.38 (p _{3/2})
					464.10 (p _{1/2})
	Zr3d	1.05	Zr ⁴⁺ (ZrO ₂)	72%	182.09 (d _{5/2})
			Sub-oxides	28%	184.53 (d _{7/2})
15 min	O1s	1.23	O-H group	62%	531.76
			M-O group	30%	531.65
			C-O group	8%	529.52
	Ti2p	1.13	Ti ⁴⁺ (TiO ₂)	100%	458.44 (p _{3/2})
					464.10 (p _{1/2})
	Zr3d	1.39	Zr ⁴⁺ (ZrO ₂)	100%	182.24 (d _{5/2})
					184.62 (d _{7/2})
50%	O1s	1.24	O-H group	39%	532.44
			M-O group	14%	531.00
			C-O group	46%	529.65
			C=O group	1%	527.85
	Ti2p	1.93	Ti ⁴⁺ (TiO ₂)	100%	458.42 (p _{3/2})
					464.11 (p _{1/2})

60 Hz	Zr3d	0.92	Zr ⁴⁺ (ZrO ₂)	86%	182.18 (d _{5/2})
			Sub-oxides	14%	184.55 (d _{7/2})
	O1s	1.02	M-O group	26%	531.38
			C-O group	73%	529.62
			C=O group	1%	527.62
	Ti2p	0.94	Ti ⁴⁺ (TiO ₂)	89%	458.39 (p _{3/2})
			Sub-oxides	11%	464.14 (p _{1/2})
	Zr3d	1.10	Zr ⁴⁺ (ZrO ₂)	79%	181.90 (d _{5/2})
			Sub-oxides	21%	184.31 (d _{7/2})

5 CONCLUSÕES

Este estudo utilizou tratamento PEO com eletrólito rico em ZrO_2 na liga comercial Ti-6Al-4V. O efeito dos parâmetros elétricos nas propriedades químicas, físicas, estruturais e morfológica foi abordado. Amostras selecionadas foram submetidas à avaliação eletroquímica em solução de NaCl a 0,9%. A partir dos resultados relatados no presente estudo, é possível concluir que:

- Os parâmetros elétricos do processo afetaram a densidade de corrente inicial sem modificação significativa na forma geral das curvas, indicando algumas pequenas alterações nas reações oxidativas e nas micro-descargas;
- A topografia das amostras tratadas com PEO dependeu de forma diferente de cada parâmetro elétrico, interferindo no domínio das reações oxidativas ou micro-descargas, resultando em uma camada de óxido com estruturas porosas;
- As análises químicas indicaram que o tratamento resultou na incorporação de ZrO_2 na camada de TiO_2 , biocamuflando a superfície do substrato. Além disso, as microdescargas promoveram a formação de uma quantidade considerável de ZrTiO_4 ;
- Todas as amostras tratadas com PEO apresentaram espessura e rugosidade em escala micrométrica sem dependência clara com os parâmetros elétricos do processo. Além disso, todas as amostras tratadas mostraram comportamento hidrofóbico considerável em comparação ao substrato sem recobrimento, o que foi relacionado à incorporação de ZrO_2 na superfície;
- A avaliação eletroquímica das amostras tratadas indicou um aumento considerável de OCP médio, densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e valores de impedância em comparação com a liga Ti-6Al-4V. Os resultados de EIS indicaram a presença de um único elemento CPE com um aspecto capacitivo significativo, que forneceu proteção e comportamento mais nobre da superfície metálica;
- Os tratamentos resultaram em revestimentos cerâmicos porosos de ZrO_2 - TiO_2 com resistência à corrosão superior, o que poderia beneficiar implantes biomédicos, especialmente aqueles usados para substituições de tecidos duros a longo prazo. Mas, testes biológicos devem ser realizados para se confirmar seu potencial como um biomaterial.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando que o trabalho aqui realizado possui outros desdobramentos que podem ser ainda explorados, sugere-se outras análises em continuidade ao exposto nesta tese. Neste sentido, seria importante:

- Avaliar os efeitos dos tratamentos sobre biocompatibilidade e atividade antibacteriana das amostras tratadas;
- Avaliar, através de ensaios físico-químicos, a estabilidade dos revestimentos de ZrO_2 em solução de SBF para simular a durabilidade no corpo humano;
- Determinar, com base nos ensaios já realizados e com os sugeridos acima, a melhor condição de tratamento para a realização de testes *in vivo*.

REFERÊNCIAS

BANDYOPADHYAY, A. et al. Improving biocompatibility for next generation of metallic implants. **Progress in Materials Science**, v. 133, p. 101053, 2023/03/01/2023. ISSN 0079-6425. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642522001347> >.

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, 2019/04/03 2019. ISSN 0950-6608. Available at: < <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492> >.

CURRAN, J.; CLYNE, T. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. **Acta materialia**, v. 54, n. 7, p. 1985-1993, 2006. ISSN 1359-6454.

FATTAH-ALHOSSEINI, A. **The effects of nano- and micro-particles on properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on titanium substrates: A review**. MOLAEI, M. Iran: Surfaces and Interfaces 2020.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in materials science**, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009. ISSN 0079-6425.

GUPTA, P. **Electrolytic plasma technology: Science and engineering—An overview**. TENHUNDFELD, G. Baton Rouge: Surface & Coatings Technology. 201 2007.

HELMER, J.; DRISKELL, T. Research on Bioceramics: Symposium on Use of Ceramics as Surgical Implants. **South Carolina: Clemson University**, 1969.

HISBERGUES, M.; VENDEVILLE, S.; VENDEVILLE, P. Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials**, v. 88, n. 2, p. 519-529, 2009. ISSN 1552-4973.

KAWACHI, E. Y. et al. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química nova**, v. 23, p. 518-522, 2000. ISSN 0100-4042.

KHORASANIAN, M. et al. Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti-6Al-4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyte. **Surface and coatings Technology**, v. 206, n. 6, p. 1495-1502, 2011. ISSN 0257-8972.

MIRZA, A. et al. Aluminium in brain tissue in familial Alzheimer's disease. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 40, p. 30-36, 2017. ISSN 0946-672X.

MOLAEI, M. et al. Incorporating TiO₂ nanoparticles to enhance corrosion resistance, cytocompatibility, and antibacterial properties of PEO ceramic coatings on titanium. **Ceramics International**, v. 48, n. 14, p. 21005-21024, 2022. ISSN 0272-8842.

MU, M. et al. Preparation and tribological properties of self-lubricating TiO₂/graphite composite coating on Ti6Al4V alloy. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 22, p. 8570-8576, 2012. ISSN 0169-4332.

NADIMI, M.; DEHGHANIAN, C. Incorporation of ZnO–ZrO₂ nanoparticles into TiO₂ coatings obtained by PEO on Ti–6Al–4V substrate and evaluation of its corrosion behavior, microstructural and antibacterial effects exposed to SBF solution. **Ceramics International**, v. 47, n. 23, p. 33413-33425, 2021/12/01/ 2021. ISSN 0272-8842. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221026481> >.

NIKOOMANZARI, E. et al. Effect of ZrO₂ nanoparticles addition to PEO coatings on Ti–6Al–4V substrate: Microstructural analysis, corrosion behavior and antibacterial effect of coatings in Hank's physiological solution. **Ceramics international**, v. 46, n. 9, p. 13114-13124, 2020. ISSN 0272-8842.

PATIL, N. A.; KANDASUBRAMANIAN, B. Biological and mechanical enhancement of zirconium dioxide for medical applications. **Ceramics International**, v. 46, n. 4, p. 4041-4057, 2020. ISSN 0272-8842.

PESODE, P.; BARVE, S. A review—metastable β titanium alloy for biomedical applications. **Journal of Engineering and Applied Science**, v. 70, n. 1, p. 25, 2023. ISSN 1110-1903.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, n. 1, p. 1-25, 1999. ISSN 0142-9612.

PRASAD, K. et al. Metallic biomaterials: current challenges and opportunities. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 884, 2017. ISSN 1996-1944.

RATNER, B. D. et al., Eds. **Biomaterials Science**. San Diego: Elsevier Academic Press, 2nd Edition ed. 2004.

SARRAF, M. et al. A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications. **Bio-design and Manufacturing**, p. 1-25, 2021. ISSN 2096-5524.

SIMCHEN, F. et al. Introduction to plasma electrolytic oxidation—An overview of the process and applications. **Coatings**, v. 10, n. 7, p. 628, 2020. ISSN 2079-6412.

STAIGER, M. P. et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. **Biomaterials**, v. 27, n. 9, p. 1728-1734, 2006. ISSN 0142-9612.

WANG, R. et al. Antimicrobial property, cytocompatibility and corrosion resistance of Zn-doped ZrO₂/TiO₂ coatings on Ti6Al4V implants. **Materials Science & Engineering C**, v. 75, p. 7-15, 2017. ISSN 0928-4931.

YAO, X. et al. Microstructure and antibacterial properties of Cu-doped TiO₂ coating on titanium by micro-arc oxidation. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 944-947, 2014. ISSN 0169-4332.

YAO, Z. et al. Preparation and structure of ceramic coatings containing zirconium oxide on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation. **journal of materials processing technology**, v. 205, n. 1-3, p. 303-307, 2008. ISSN 0924-0136.

YAO, Z.; JIANG, Z.; ZHANG, X. Effect of Na₂SO₄ on structure and corrosion resistance of ceramics coatings containing zirconium oxide on Ti-6Al-4V alloy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 9, p. 2929-2932, 2006. ISSN 0002-7820.

YAO, Z. et al. Preparation of thermal control coatings on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation in K₂ZrF₆ solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 269, p. 273-278, 2015. ISSN 0257-8972.

YEROKHIN, A. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and coatings technology**, v. 122, n. 2-3, p. 73-93, 1999. ISSN 0257-8972.