

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta Dissertação será disponibilizado somente a partir de 14/05/2026

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Faculdade de Engenharia e Ciências - Campus de Guaratinguetá

DENER PEDRO DA SILVA PALMA

MECANISMOS DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOTUBOS DE TiO_2
POR MEIO DE ENSAIOS SEQUENCIAIS DE OXIDAÇÃO ANÓDICA NOS MODOS
POTENCIOSTÁTICO E GALVANOSTÁTICO

Guaratinguetá

2025



DENER PEDRO DA SILVA PALMA

**MECANISMOS DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOTUBOS DE TiO_2
POR MEIO DE ENSAIOS SEQUENCIAIS DE OXIDAÇÃO ANÓDICA NOS MODOS
POTENCIOSTÁTICO E GALVANOSTÁTICO**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências, Guaratinguetá, para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:

Orientadora: Profa. Dra. Heloisa Andréa Acciari

Coorientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Guaratinguetá

2025

P171m Palma, Dener Pedro da Silva
Mecanismos de formação e crescimento de nanotubos de TiO₂ por meio de ensaios sequenciais de oxidação anódica nos modos potencioestático e galvanostático / Dener Pedro da Silva Palma. - Guaratinguetá, 2025.
119 f : il.
Bibliografia: f. 104 - 116

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2025.

Orientadora: Prof^a Dr^a Heloisa Andrea Acciari
Coorientadores: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro;
Roberto Zenhei Nakazato

1. Titânio. 2. Metais – Oxidação anódica. 3. Nanotubos.
I. Título.

CDU 533.5(043)

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta tese avança o conhecimento científico e técnico sobre superfícies de TiO₂, com potencial inovador para aplicações biomédicas em implantes mais seguros, funcionais e acessíveis. Os resultados contribuem para a indústria nacional de biomateriais, promovem formação de recursos humanos qualificados, fortalecem a internacionalização e a inserção local, regional e nacional. Além disso, alinham-se ao desenvolvimento sustentável, ao propor rotas reprodutíveis e de baixo impacto ambiental, ampliando a integração entre ciência, saúde e sociedade.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This thesis advances scientific and technical knowledge on TiO₂ surfaces, with innovative potential for biomedical applications in safer, more functional, and accessible implants. The results contribute to the national biomaterials industry, promote the training of qualified human resources, strengthen international cooperation and local, regional, and national integration. Furthermore, the work aligns with sustainable development by proposing reproducible, low-impact methods, fostering the integration of science, health, and society.

DENER PEDRO DA SILVA PALMA

**MECANISMOS DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOTUBOS DE TiO₂
POR MEIO DE ENSAIOS SEQUENCIAIS DE OXIDAÇÃO ANÓDICA NOS
MODOS POTENCIOSTÁTICO E GALVANOSTÁTICO.**


Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, para obtenção do título de Doutor em Engenharia.


Data da defesa: 14/11/2025

Banca Examinadora:


 Assinado de forma digital por
Heloisa Andrea
Acciari:13892105880
Dados: 2025.11.17 17:10:46 -03'00'

Profa. Dra. HELOISA ANDREA ACCIARI
Orientador - UNESP



Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA
UNESP

Documento assinado digitalmente
 LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
Data: 17/11/2025 18:28:18-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
UNESP

Documento assinado digitalmente
 NATAL NERIMIO REGONE
Data: 17/11/2025 19:11:45-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. NATAL NERIMIO REGONE
UNESP

Documento assinado digitalmente
 TAIANA SHE MIR MUI
Data: 17/11/2025 20:13:48-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. TAIANA SHE MIR MUI
SENAI

Dedico esta tese aos meus pais, Almira e João, pelo amor e dedicação; aos meus irmãos Karen e Gabriel, pelo companheirismo e apoio constante; aos meus avós Rosa e Anthero, em memória e eterna inspiração; ao meu sobrinho Matteo, razão de alegria e esperança; e aos meus amigos Diego, José, Joana e Micaella, pelo apoio em todos os momentos desta jornada.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Heloisa Andréa Acciari, e aos meus coorientadores, Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato e Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro, pela orientação dedicada, pelo apoio técnico e emocional, pelas correções, incentivo, paciência e compreensão ao longo de todo este processo de pesquisa.

Aos colegas e amigos de laboratório, em especial Cristina, José, Joana e Micaela, pela amizade, apoio, conversas e partilha de experiências, fundamentais tanto no Brasil quanto durante o período em Portugal.

Às alunas de iniciação científica Fernanda, Ana Luísa e Giovana, pela contribuição direta na elaboração deste trabalho, seja no apoio experimental, nas discussões ou na troca de conhecimentos.

Aos professores e funcionários da pós-graduação, pela disponibilidade, incentivo e pela constante troca de conhecimentos e experiências.

Ao Programa UNESP (edital PROPG nº 44/2022 – Inclusão Social de Alunos da Pós-Graduação da UNESP em Estágio no Exterior) e ao Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE – CAPES), que me proporcionaram, cada um, um estágio de seis meses na Universidade de Coimbra, em Portugal, totalizando um ano de experiência internacional essencial para o desenvolvimento desta tese.

À Profa. Dra. Ana Paula da Fonseca Piedade, por me acolher em seu laboratório no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra e por todo o suporte científico e humano durante o estágio.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), Código de Financiamento 001, pelo apoio fundamental. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Processo nº 2023/03466-2). Aos Programas Institucionais de Bolsas Científicas PROPe-Unesp e PROPG-Unesp, pelo suporte adicional a esta pesquisa.

À Universidade Estadual Paulista (Unesp), em especial:

Ao LAIMat - Laboratório de Imagens de Materiais, do Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT), da Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá (FEG-Unesp), pela obtenção de imagens por SEM/EDS e de perfilometria;

Ao Laboratório de Plasma, do Departamento de Física (DFI), da Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá (FEG-Unesp), pelas medidas de ângulo de contato;

Ao Laboratório de Microscopia Avançada, do Instituto de Química de Araraquara (IQ-Unesp), pelas imagens de FE-SEM;

Ao Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons, do Instituto de Química de Araraquara (IQ-Unesp), pelas análises por XPS;

Ao Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) e ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat), do Instituto de Ciência e Tecnologia - Câmpus de Sorocaba (ICT-Unesp), pelas análises de XRD, de rugosidade e medidas de ângulo de contato.

Ao MackGraphe – Centro de Pesquisa em Grafeno e Nanotecnologia, da Universidade Presbiteriana Mackenzie, pela obtenção de imagens por FE-SEM/EDS.

Ao Laboratório Institucional de Espectroscopia (LISPEC), do Instituto de Química da Universidade de Campinas (IQ-Unicamp), pelas análises Raman.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), pela disponibilização de infraestrutura e suporte técnico durante os experimentos (proposta nº 20233510).

À Universidade de Coimbra, ao CEMMPRE e ao Departamento de Engenharia Mecânica, bem como à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal, pelo apoio financeiro por meio dos projetos CEMMPRE (UIDB/00285) e ARISE (LA/P/0112).

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Sou como você me vê. Posso ser leve como uma brisa ou forte como uma ventania, depende de quando e como você me vê passar.”

Clarice Lispector

RESUMO

Nesta tese buscou-se compreender como se formam e crescem filmes de nanotubos de TiO_2 produzidos por oxidação anódica, explorando de que maneira diferentes condições de anodização e técnicas complementares podem modificar a superfície do titânio para aplicações biomédicas. A ideia central foi investigar como variáveis como o tipo de eletrólito (ácido ou básico, aquoso ou orgânico), o modo de aplicação do potencial ou da corrente e a associação com métodos adicionais, como a deposição física de vapor, influenciam a estrutura e as propriedades dos filmes obtidos. Assim, o trabalho experimental foi dividido em três seções. Inicialmente, analisou-se a anodização sequencial do titânio associada à deposição de prata por PVD. Verificou-se que a sobreposição de nanotubos durante a anodização sequencial não interfere na deposição de prata, já que o metal tende a se acumular principalmente nos topos dessas estruturas. Além disso, ficou claro que a forma como os nanotubos se organizam afeta a retenção de íons fluoreto, fundamentais para o seu crescimento. Esse capítulo apontou a anodização combinada ao PVD como uma rota promissora para gerar superfícies funcionais, com potencial de ação antimicrobiana e aplicações em sistemas de liberação controlada de fármacos. Em seguida, filmes nanoporosos e compactos foram submetidos a testes de imersão em água, solução ácida (H_3PO_4) e solução alcalina (KOH), como estratégia de torná-los mais hidrofílicos. Observou-se que os filmes nanoporosos, inicialmente hidrofóbicos, tornam-se mais hidrofílicos com o tempo de imersão. Já os filmes compactos apresentaram comportamento superhidrofílico desde o início, resultado atribuído à presença de partículas nanocristalinas em forma de cone. Esse capítulo mostrou como a morfologia inicial da superfície influencia diretamente a molhabilidade dos filmes e sugeriu que simples testes de imersão podem ser usados como uma ferramenta eficaz de modificação de superfície. Por fim, investigou-se a influência de diferentes eletrólitos e modos de anodização, onde verificou-se que soluções aquosas e orgânicas produzem resultados bastante distintos: enquanto o meio orgânico ácido (etilenoglicol + H_2O + NH_4F) levou à formação de nanotubos bem organizados, os meios aquosos resultaram em filmes compactos, amorfos, mas com núcleos nanocristalinos. Além disso, a comparação entre o modo potenciostático e o galvanostático mostrou que ambos permitem a formação de nanotubos, porém com arranjos diferentes. O modo galvanostático produziu uma superfície hierárquica, combinando estruturas em nano e microescala, que resultou em um comportamento superhidrofílico, altamente desejável para aplicações como biomateriais, por favorecer a interação célula-material. Em conjunto, os três estudos mostraram

que é possível controlar a morfologia e as propriedades superficiais do TiO₂ por meio de escolhas criteriosas dos parâmetros de anodização e do uso de técnicas auxiliares. Este trabalho contribui, portanto, para o avanço do entendimento sobre como os nanotubos e filmes anódicos se formam e como podem ser funcionalizados, abrindo caminho para o desenvolvimento de superfícies de titânio mais adequadas a implantes e dispositivos biomédicos.

Palavras-chave: Anodização; Nanotubos de TiO₂; Filmes compactos e nanoporoso; Molhabilidade; Funcionalização de superfícies; Biomateriais.

ABSTRACT

In this thesis, the formation and growth mechanisms of TiO₂ nanotube films produced by anodic oxidation were investigated, exploring how different anodization conditions and complementary techniques can modify the surface of titanium for biomedical applications. The central idea was to examine how variables such as the type of electrolyte (acidic or basic, aqueous or organic), the mode of potential or current application, and the association with additional methods, such as physical vapor deposition, influence the structure and properties of the obtained films. Accordingly, the experimental work was divided into three sections. Initially, the sequential anodization of titanium combined with silver deposition by PVD was analyzed. It was found that the overlap of nanotubes during sequential anodization does not interfere with silver deposition, since the metal tends to accumulate mainly on the tops of these structures. In addition, it became clear that the way nanotubes are organized affects the retention of fluoride ions, which are essential for their growth. This chapter identified anodization combined with PVD as a promising route to generate functional surfaces with potential antimicrobial activity and applications in controlled drug delivery systems. Subsequently, nanoporous and compact films were subjected to immersion tests in water, acidic solution (H₃PO₄), and alkaline solution (KOH) as a strategy to increase their hydrophilicity. It was observed that nanoporous films, initially hydrophobic, become more hydrophilic with increasing immersion time. In contrast, compact films exhibited superhydrophilic behavior from the outset, a result attributed to the presence of cone-shaped nanocrystalline particles. This chapter demonstrated how the initial surface morphology directly influences film wettability and suggested that simple immersion tests can be used as an effective surface modification tool. Finally, the influence of different electrolytes and anodization modes was investigated, revealing that aqueous and organic solutions produce markedly different results: while the acidic organic medium (ethylene glycol + H₂O + NH₄F) led to the formation of well-organized nanotubes, aqueous media resulted in compact, amorphous films containing nanocrystalline nuclei. In addition, the comparison between potentiostatic and galvanostatic modes showed that both allow the formation of nanotubes, but with different arrangements. The galvanostatic mode produced a hierarchical surface combining nano- and microscale structures, resulting in superhydrophilic behavior that is highly desirable for applications such as biomaterials, as it favors cell–material interaction. Taken together, the three studies demonstrated that it is

possible to control the morphology and surface properties of TiO₂ through careful selection of anodization parameters and the use of auxiliary techniques. This work therefore contributes to advancing the understanding of how anodic nanotubes and films are formed and how they can be functionalized, paving the way for the development of titanium surfaces better suited for biomedical implants and devices.

Keywords: Anodisation; TiO₂ nanotubes; Compact and nanoporous films; Wettability; Surface functionalization; Biomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos ensaios de anodização em diferentes séries de medidas.....	49
Figura 2 - Arranjo experimental destinado a realização de testes de anodização	52
Figura 3 - Representação esquemática das três séries experimentais de anodização, indicando o tempo total de 60 minutos, bem como as condições de interrupção e limpeza ultrassônica entre as etapas.....	56
Figura 4 - Transientes de corrente obtidos nas três séries de testes de anodização: (a) primeira série, com monitoramento contínuo e ininterrupto da corrente; (b) segunda série, com interrupções a cada 15 minutos seguidas da reaplicação do potencial; e (c) terceira série, em que a reaplicação do potencial foi acompanhada de etapas de limpeza ultrassônica da amostra. Ensaios realizados em duplicata.	57
Figura 5 - Imagens obtidas por SEM/EDS das superfícies modificadas.....	59
Figura 6 – Imagens de FE-SEM das superfícies de titânio modificadas por anodização: a) primeira série (monitoramento contínuo por 1 h); b) segunda série (reaplicação do potencial); c) terceira série (limpeza em banho de ultrassom).	61
Figura 7 – Imagens de FE-SEM das seções transversais dos filmes anodizados: (a, b) primeira série (40 s e 15 min), transição de camada compacta para arranjo de nanotubos (~400 nm); (c, d) segunda série (1º e 3º ciclo), com nanotubos mais longos e paredes com ranhuras, exceto na região lisa destacada; (e, f) terceira série (15 e 45 min), mostrando ruptura e crescimento de novas camadas após limpeza ultrassônica.	64
Figura 8 - Resultados do processo de PVD: (a–c) imagens de FE-SEM das superfícies dos substratos de silício recobertos com Ti (T0), Ti e Ag, com menor adição de Ag (T2) e Ti e Ag, com maior adição de Ag (T4), respectivamente; (d–f) imagens em secção transversal obtidas por FE-SEM mostrando os substratos recobertos com Ti e diferentes quantidades de Ag, com espessuras variando de 79 a 285 nm; (g–i) imagens dos testes antimicrobianos após 24 h de incubação, frente às bactérias <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> e <i>Staphylococcus aureus</i> , respectivamente, nas condições T0, T2 e T4, destacando o desempenho superior da amostra T4, com halos de inibição bem definidos.	65
Figura 9 - Mapeamento elementar por FE-SEM/EDX dos filmes obtidos após 1 h de anodização e recobrimento por Ag-PVD: (a) primeira série; (b) segunda série; e (c) terceira série.....	67

Figura 10 - Espectros de XPS e respectivos ajustes deconvoluídos obtidos para as superfícies de titânio modificadas após diferentes séries de testes de anodização e recobrimento por Ag-PVD, referentes aos elementos Ti, Ag e O.....	70
Figura 11 - Espectros de XPS e respectivos ajustes deconvoluídos obtidos para as superfícies de titânio modificadas após diferentes séries de testes de anodização e recobrimento por Ag-PVD, referentes aos elementos C e F.	71
Figura 12– Valores de ângulo de contato das superfícies de titânio modificadas: (a) após 1 h de testes de anodização; (b) após deposição de Ag-PVD nos filmes.	72
Figura 13 - Espectros de EIS obtidos para superfícies de titânio modificadas em solução de NaCl 0,9%, no potencial de circuito aberto. Diagramas no plano complexo (esquerda) e em formato de Bode (direita): (a) após 1 h de testes de anodização; (b) após deposição de Ag-PVD nos filmes.....	74
Figura 14 - Transientes de corrente-tempo correspondentes aos ensaios de anodização: (a) eletrólito de etilenoglicol; (b) eletrólito de H ₃ PO ₄ . Testes realizados em duplicata.	76
Figura 15 - Imagens obtidas por FE-SEM das superfícies de titânio após anodização a 50 V por 15 min em eletrólito de etilenoglicol: antes dos testes de imersão (a); após 20 dias de imersão em H ₂ O deionizada (b), em H ₃ PO ₄ 10% (em massa) (c); e em solução de KOH 0,1 mol/L (d).....	78
Figura 16 - Imagens obtidas por FE-SEM das superfícies de titânio após anodização a 30 V, por 360 min, em eletrólito de etilenoglicol: antes dos testes de imersão (a); após 20 dias de imersão em H ₂ O deionizada (b), em H ₃ PO ₄ 10% (em massa) (c); e em solução de KOH 0,1 mol/L (d).....	79
Figura 17 - Medidas de ângulo de contato de superfícies modificadas: titânio não anodizado (I); após anodização (II); após imersão em H ₂ O deionizada (III), solução de H ₃ PO ₄ (IV) e solução de KOH (V). Imagens representativas das gotas de água nas superfícies dos filmes durante as medições (o maior valor de ângulo de contato está no topo e o menor na parte inferior).....	81
Figura 18 - Espectros FT-IR obtidos para superfícies modificadas: após anodização; após imersão em H ₂ O deionizada, meio de H ₃ PO ₄ e meio de KOH.....	82
Figura 19 - Espectros de XPS exploratórios dos filmes nanoporosos e compactos, antes e após a imersão em meio de KOH.	83
Figura 20 - Espectros de picos de XPS deconvoluídos de filmes nanoporosos e compactos antes e depois da imersão em meio de KOH.	84
Figura 21 - Espectros de picos de XPS deconvoluídos de filmes nanoporosos e compactos antes e depois da imersão em meio de KOH.	85

Figura 22 - Espectros de picos de XPS deconvoluídos de filmes nanoporosos e compactos antes e depois da imersão em meio de KOH	86
Figura 23 - Curvas de corrente - tempo registradas continuamente durante os ensaios de anodização nos respectivos eletrólitos: (a) Et+NH ₄ F+H ₂ O; (b) Et+NH ₄ F+KOH; (c) KOH+NH ₄ F; (d) KOH. Ensaios em duplicata.	88
Figura 24 - Imagens obtidas por SEM em diferentes ampliações, do substrato de Ti após anodização no modo potenciostático, correspondentes: a, b) à amostra II (Et+H ₂ O+NH ₄ F); c, d) à amostra III (Et+KOH+NH ₄ F).....	89
Figura 25 - Imagens obtidas por SEM em diferentes ampliações e espectros Raman correspondentes, do substrato de Ti após anodização no modo potenciostático, correspondentes: (a-c) à amostra IV (KOH+NH ₄ F); (b- f) à amostra V (KOH).	91
Figura 26 - Gráfico de dispersão com os resultados das medidas de ângulo de contato da gota de água com diferentes regiões das superfícies modificadas. Imagens do contato da gota com a superfície menos hidrofílica (amostra II, acima) e mais hidrofílica (amostra IV, abaixo).....	94
Figura 27 - Topografias tridimensionais das superfícies obtidas após a anodização do titânio: (a) Et+NH ₄ F+H ₂ O; (b) Et+NH ₄ F+KOH; (c) KOH+NH ₄ F; (d) KOH.....	95
Figura 28 - Curvas de potencial - tempo registradas continuamente durante os ensaios de anodização no modo galvanostático, correspondentes à amostra II (Et+NH ₄ F+H ₂ O), a 2 e 4 mA/cm ² . Ensaios em duplicata.....	97
Figura 29 - Imagens obtidas por FE-SEM após anodização no modo galvanostático: (a-b) a 2 mA/cm ² ; (c-d) a 4 mA/cm ²	98
Figura 30 - Medida de ângulo de contato da gota de água com a superfície de titânio anodizada no modo galvanostático, com aplicação de 2 mA/cm ² de corrente, nas condições experimentais da amostra II (Et +NH ₄ F + H ₂ O).....	99
Figura 31 - Difractogramas de raios-X (DRX) das superfícies de titânio modificadas, antes e após a oxidação anódica: (a) modo potenciostático e (b) modo galvanostático.....	100
Figura 32 - Espectros de EIS obtidos em meio de NaCl 0,9% no formato de Bode, para as superfícies de titânio modificadas por anodização: (a) modo potenciostático; (b) modo galvanostático.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar (% em massa) determinada por SEM/EDS e correspondente às imagens da Figura 4.	60
Tabela 2 - Parâmetros morfológicos dos nanotubos de TiO ₂ obtidos nas três séries de ensaios de anodização.	62
Tabela 3 - Testes antibacterianos: valores médios e desvios-padrão dos testes de zona de inibição. n.a (não se aplica)	66
Tabela 4 – Composição dos filmes (em termos percentuais, erro \pm 5%) obtidos após 1 h de anodização e deposição de Ag por PVD.	68
Tabela 5 - Resultados da análise por SEM/EDS de diferentes regiões das superfícies modificadas. Composição elementar (% em massa).	93

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS.....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	ALTERAÇÕES NOS PARÂMETROS ELEMENTARES DA ANODIZAÇÃO.....	23
2.1.1	COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO.....	23
2.1.2	TEMPO DE ANODIZAÇÃO.....	27
2.1.3	POTENCIAL OU CORRENTE APLICADA.....	29
2.1.4	DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE CÉLULAS ELETROLÍTICAS	31
2.1.5	COMBINAÇÃO DE MÉTODOS.....	32
2.1.6	ANODIZAÇÃO SEQUENCIAL.....	40
2.2	DEPOSIÇÃO DE PRATA E PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS	43
2.3	SÍNTESE CRÍTICA DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1	MATERIAIS	48
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	48
3.3	ABORDAGENS EXPERIMENTAIS ADOTADAS NESTE TRABALHO.....	49
3.3.1	ENSAIOS SEQUENCIAIS DE ANODIZAÇÃO NO MODO POTENCIOSTÁTICO (ETAPA I) .	50
3.3.2	ANODIZAÇÃO SEGUIDA DE ENSAIOS DE IMERSÃO (ETAPA II).....	50
3.3.3	INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO (ETAPA III).....	51
3.4	ENSAIOS DE ANODIZAÇÃO	51
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ANODIZADAS.....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	ANODIZAÇÃO SEQUENCIAL E FUNCIONALIZAÇÃO POR PVD: FORMAÇÃO DE FILMES DE TiO ₂ NANOESTRUTURADOS COM DEPOSIÇÃO.....	55
4.1.1	TRANSIENTES DE CORRENTE	56
4.1.2	ANÁLISE DA MORFOLOGIA DOS FILMES POR SEM/EDS E FE-SEM.....	59
4.1.3	REVESTIMENTOS DE Ag E PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS	64
4.1.4	XPS	68
4.1.5	MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO	71
4.2	CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO ₂ COMPACTOS E NANOPOROSOS: EFEITO DE ENSAIOS DE IMERSÃO NA MOLHABILIDADE E ESTABILIDADE DOS FILMES.....	75

4.2.1	TRANSIENTES DE CORRENTE	75
4.2.2	ANÁLISE DA MORFOLOGIA DOS FILMES POR SEM/EDS E FE-SEM.....	77
4.2.3	MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO	80
4.2.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	81
4.2.5	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS).....	82
4.3	INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO NA FORMAÇÃO DE FILMES DE TiO ₂ . COMPARAÇÃO ENTRE OS MODOS POTENCIOSTÁTICO E GALVANOSTÁTICO	87
4.3.1	TRANSIENTES DE CORRENTE	87
4.3.2	ANÁLISE DA MORFOLOGIA DOS FILMES	88
4.3.3	MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO	93
4.3.4	RUGOSIDADE	95
4.3.5	ENSAIOS DE ANODIZAÇÃO NO MODO GALVANOSTÁTICO.....	95
5	CONCLUSÕES	102
	REFERÊNCIAS.....	104
	DADOS CURRICULARES.....	117

1 INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas têm sido amplamente estudados como materiais de escolha para implantes biomédicos devido à sua elevada resistência à corrosão, biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas. Entretanto, a bioinércia da sua superfície natural frequentemente limita a resposta celular e a integração óssea (WANG, T. *et al.*, 2019). Dessa forma, diferentes métodos de modificação de superfícies vêm sendo empregados com o objetivo de melhorar o desempenho dos implantes e possibilitar um maior entendimento sobre as características físico-químicas da interface osso-implante.

Entre as técnicas propostas, a anodização ou oxidação anódica destaca-se como um método simples, de baixo custo e altamente reprodutível para a formação de filmes de dióxido de titânio (TiO₂) em superfícies metálicas (MACAK *et al.*, 2007b; QUIROZ *et al.*, 2020). Esse processo baseia-se na oxidação controlada do titânio pela aplicação de um potencial elétrico em condições eletrolíticas específicas, permitindo a obtenção de filmes compactos, nanoporosos ou nanotubulares. A versatilidade da anodização possibilita controlar características estruturais e morfológicas por meio de parâmetros como composição do eletrólito, concentração de fluoretos, adição de água, solventes orgânicos, potencial aplicado, densidade de corrente e tempo de anodização (KOWALSKI *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2014).

Diversos estudos demonstram que a morfologia e as propriedades finais dos filmes podem ser ajustadas pela escolha adequada das condições de anodização. O aumento do tempo de anodização e do potencial aplicado tende a produzir nanotubos mais longos e de maior diâmetro, embora exista um limite crítico em que a corrosão excessiva leva ao colapso das paredes e à ruptura do filme (BHADRA *et al.*, 2020; WU, S. *et al.*, 2019). Também foi verificado que a variação da concentração de íons fluoreto afeta diretamente a velocidade de nucleação e o comprimento dos nanotubos, sem, contudo, estabelecer uma correlação linear com o diâmetro (YANG *et al.*, 2019). Além disso, a natureza do solvente exerce papel fundamental. NIU *et al.*, (2019) mostraram que eletrólitos à base de etilenoglicol produzem nanotubos uniformes, de paredes lisas e alinhamento vertical, enquanto o uso de dietilenoglicol e glicerol resulta em nanotubos mais curtos, com paredes sulcadas em formato de bambu e maior espaçamento entre tubos. Essas diferenças estão relacionadas às variações de viscosidade do meio, que influenciam diretamente na mobilidade iônica e na cinética de crescimento.

De modo complementar, eletrólitos aquosos ácidos ou básicos produzem respostas distintas na formação de filmes. Estudos indicam que a adição de ácido fosfórico em eletrólitos contendo etilenoglicol e fluoretos, por exemplo, retarda a formação inicial de nanotubos ao dificultar a migração de íons fluoreto, resultando em filmes de maior diâmetro, porém mais curtos (CHEN *et al.*, 2017). Por outro lado, eletrólitos básicos, especialmente aqueles contendo KOH, apresentam potencial promissor para evitar a corrosão acelerada que ocorre em meios ácidos, permitindo a formação de nanotubos mais longos e a obtenção de superfícies mais bioativas (TAIB *et al.*, 2017). Entretanto, ainda são poucos os estudos que exploram de maneira sistemática os eletrólitos alcalinos na anodização do titânio, configurando uma lacuna relevante na literatura.

Pesquisas recentes sobre anodização de titânio têm se concentrado também na combinação de duas ou mais tecnologias como forma de ampliar as possibilidades de controle da morfologia e das propriedades finais dos filmes (CHEN *et al.*, 2021a; MANSOORIANFAR *et al.*, 2021; MOHAN *et al.*, 2020; SOPHA *et al.*, 2020b). A formação de filmes de TiO₂ por oxidação anódica depende de múltiplos fatores, como número de etapas aplicadas, tipo de solvente orgânico, concentração de íons fluoreto no eletrólito, além de parâmetros clássicos como potencial, densidade de corrente e tempo de anodização. Nesse sentido, métodos combinados e rotas em multi-estágios têm recebido especial atenção na literatura recente. PISHKAR *et al.*, (2018) verificaram que o uso de anodização em duas etapas resultou em nanotubos com ordem estrutural superior, quando comparados àqueles obtidos por anodização em uma única etapa. De maneira semelhante, WANG, G. *et al.*, (2019) mostraram que a microfresagem prévia da superfície de titânio seguida da anodização foi capaz de gerar padrões hierárquicos micro e nanoestruturados, favorecendo a molhabilidade e a adesão celular.

NIU *et al.*, (2020) relataram que nanotubos de TiO₂ podem ser convertidos em estruturas cristalinas tipo nanopétalas por meio de simples ensaios de imersão em H₃PO₄, observando ainda a presença de picos de rutilo nos difratogramas, o que sugere uma rota de cristalização assistida pela dissolução parcial do filme. Em contrapartida, YANG *et al.*, (2019) observaram que em uma sequência de três anodizações sucessivas, a alternância entre camadas compactas e nanotubulares levou a filmes mais espessos, com nanotubos de maior comprimento e diâmetro na terceira etapa. ZHANG *et al.*, (2019) também demonstraram que ensaios galvânicos em multi-etapas resultaram em nanotubos mais organizados do que aqueles obtidos em anodizações em uma única etapa. XU, Z; JIANG, (2020) por sua vez, destacaram que a remoção parcial do

óxido por banho ultrassônico entre duas etapas de anodização possibilitou a formação de nanoporos de diâmetro significativamente maior. Por outro lado, OSSOWSKA *et al.*, (2021) exploraram a combinação entre oxidação térmica e anodização, obtendo filmes híbridos em ligas de Ti–13Nb–13Zr, nos quais a camada cristalina formada pelo tratamento térmico era recoberta por uma camada nanotubular bioativa. Essa abordagem combinada resultou em melhoria significativa da resistência à corrosão e da biocompatibilidade. Esses trabalhos evidenciam que a associação de métodos — sejam eles tratamentos mecânicos prévios, anodizações sequenciais ou imersões subsequentes — constitui uma estratégia simples, de baixo custo e altamente eficaz. Além de promover modificações estruturais relevantes, tais métodos permitem induzir processos de cristalização, alterar a molhabilidade e otimizar o desempenho biofuncional das superfícies (COTRUT *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2020; MOTOLA *et al.*, 2021).

Outra linha relevante de investigação é a funcionalização das superfícies por dopagem ou deposição de elementos bioativos. Filmes nanotubulares de TiO₂ têm sido estudados como matrizes para incorporação de agentes antibacterianos, como a prata, ou de agentes anti-inflamatórios, visando não apenas reduzir infecções, mas também estimular a osteogênese (CHOWDHURY; ARUNACHALAM, 2023; THUKKARAM *et al.*, 2020). A associação da anodização sequencial com técnicas de deposição física, como *sputtering*, amplia o potencial de personalização de superfícies para aplicações biomédicas. Ainda dentro do contexto de biomateriais, a molhabilidade é um parâmetro crucial, diretamente relacionada à adesão celular, à formação de apatitas e à integração osso-implante. Filmes compactos caracterizados por morfologia incomum, contendo partículas em forma de cone, mostraram comportamento superhidrofílico, provavelmente devido à elevada adsorção de grupos –OH e à nucleação da fase anatase (PALMA *et al.*, 2024). Já filmes nanotubulares ou nanoporosos, inicialmente hidrofóbicos devido ao efeito Cassie-Baxter, tendem a se tornar hidrofílicos com o tempo de exposição, conforme o ar aprisionado nos poros é substituído pela água por capilaridade (DURDU *et al.*, 2021b).

Considerando a diversidade de parâmetros, eletrólitos e combinações metodológicas relatadas na literatura, fica evidente que a anodização do titânio não apenas permite a formação de filmes com morfologias controláveis (compacta, porosa ou nanotubular), mas também possibilita ajustes nas propriedades químicas e funcionais da superfície. Apesar dos avanços, ainda persistem lacunas importantes, sobretudo no entendimento dos mecanismos de formação

em eletrólitos básicos, nas rotas multi-etapas e na influência de imersões subsequentes na modificação da molhabilidade. Dessa forma, esta tese tem como objetivo investigar de maneira aprofundada os mecanismos de formação e crescimento de filmes de TiO_2 produzidos por anodização em diferentes modos e condições eletrolíticas, incluindo eletrólitos orgânicos, ácidos e básicos, bem como explorar ensaios sequenciais e combinações com tratamentos de imersão. Busca-se, assim, não apenas contribuir para o avanço do conhecimento fundamental sobre a anodização, mas também propor alternativas viáveis para a produção de superfícies bioativas e funcionais em aplicações biomédicas.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo investigar os mecanismos de formação e crescimento de filmes de dióxido de titânio (TiO_2) obtidos por oxidação anódica em diferentes condições eletrolíticas. Serão avaliados os efeitos de eletrólitos orgânicos, ácidos e básicos, bem como estratégias multi-etapas e tratamentos de imersão, correlacionando a morfologia, a composição química, a molhabilidade e a funcionalização com prata às propriedades bioativas dos filmes, visando aplicações como implantes biomédicos.

5 CONCLUSÕES

Nesta tese, buscou-se compreender em profundidade os mecanismos de formação e crescimento de filmes de TiO_2 produzidos por oxidação anódica em diferentes condições experimentais, considerando ainda estratégias complementares de modificação da superfície do titânio voltadas para aplicações biomédicas. O objetivo central foi investigar como parâmetros eletroquímicos influenciam na morfologia, composição química e propriedades superficiais dos filmes anódicos. Para isso, três abordagens distintas foram exploradas ao longo do trabalho, permitindo não apenas analisar individualmente cada condição de anodização, mas também integrar os resultados em uma perspectiva mais ampla sobre o controle morfológico e funcional das superfícies de titânio.

Os resultados revelaram que a sobreposição de camadas nanotubulares pode ocorrer em condições específicas de anodização sequencial, sem comprometer a quantidade de prata incorporada, visto que a deposição de Ag por PVD tende a recobrir apenas os topos dos nanotubos. Além disso, observou-se que diferenças entre os arranjos morfológicos influenciaram diretamente a retenção de íons fluoreto dentro do filme, enfatizando que esses íons desempenham papel fundamental no mecanismo de dissolução do óxido e, portanto, no crescimento dessas estruturas. Neste sentido, a combinação entre anodização e PVD constituiu uma rota alternativa para a funcionalização da superfície do titânio, pelo potencial antimicrobiano da prata, como também pela perspectiva de utilização dessas superfícies como plataformas para liberação controlada de fármacos.

Verificou-se também que filmes compactos e porosos apresentaram diferenças marcantes com respeito às suas propriedades hidrofílicas. Além disso, simples ensaios de imersão podem ser empregados como estratégias bastante simples de modificação funcional de superfícies, sem necessidade de tratamentos térmicos ou outros processos adicionais mais complexos.

De forma integrada, de acordo com os estudos apresentados nesta tese, conclui-se que a morfologia, a composição química e as propriedades hidrofílicas dos filmes de TiO_2 podem ser moduladas de forma controlada por meio da escolha criteriosa dos parâmetros de anodização, da natureza dos eletrólitos e da associação com técnicas complementares, como o PVD. Os resultados aqui apresentados abrem novas perspectivas de continuidade, sobretudo na direção de se utilizar ensaios biológicos *in vitro* e *in vivo*, incluindo testes de citotoxicidade, adesão e

diferenciação celular, além de estudos de liberação controlada de agentes terapêuticos a partir de superfícies modificadas. Espera-se, portanto, que as investigações aqui apresentadas possam contribuir para o avanço de estratégias na área de engenharia de superfícies, aplicada a implantes e dispositivos biomédicos, reforçando o papel da anodização como uma ferramenta versátil, de baixo custo e altamente eficiente para a modificação funcional do titânio.

REFERÊNCIAS

- ACCIARI, H. A.; PALMA, D. P. S.; CODARO, E. N.; ZHOU, Q.; WANG, J.; LING, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, Z. Surface modifications by both anodic oxidation and ion beam implantation on electropolished titanium substrates. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 487, p. 1111–1120, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.216>. Acesso em: 18 mar. 2021.
- ADAMEK, G.; JAKUBOWICZ, J. Mechanoelectrochemical synthesis and properties of porous nano-Ti–6Al–4V alloy with hydroxyapatite layer for biomedical applications. **Electrochemistry Communications**, Filadélfia, v. 12, n. 5, p. 653–656, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.02.023>. Acesso em: 12 jun. 2022.
- AEIMBHU, A. Effect of calcination temperature on morphology, wettability and anatase/rutile phase ratio of titanium dioxide nanotube arrays. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 5, n. 7, p. 14950–14954, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.036>. Acesso em: 03 set. 2020.
- AGILAN, P.; SARANYA, K.; RAJENDRAN, N. Bio-inspired polydopamine incorporated titania nanotube arrays for biomedical applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, Amsterdã, v. 629, p. 127489, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127489>. Acesso em: 21 nov. 2023.
- AGUIRRE OCAMPO, R.; ECHEVERRÍA, F. Effect of the anodization parameters on TiO₂ nanotubes characteristics produced in aqueous electrolytes with CMC. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 469, p. 994–1006, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.097>. Acesso em: 07 fev. 2021.
- ALBETRAN, H.; LOW, I. M. Parameters controlling the crystallization kinetics of nanostructured TiO₂ – an overview. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 16, p. 25–35, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.279>. Acesso em: 14 ago. 2022.
- ARSALANI, N.; PANAHIAN, Y.; NASIRI, R. Fabrication of novel magnetic F-TiO₂(B)/carbon nanostructures nanocomposites as photocatalysts for malachite green degradation under visible light. **Materials Science and Engineering B: Solid-state materials for advanced technology**, Amsterdã, v. 251, p. 114448, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114448>. Acesso em: 22 jan. 2023.
- ATMACA, I.; DIKICI, B.; EZIRMIK, K. V.; GUNAY BULUTSUZ, A.; NIINOMI, M. Investigation of corrosion and wear performance of TiNbTaZr/Cr-Mo PVD coatings on 316L SS in Hanks's solution for improved biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 473, p. 130021, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130021>. Acesso em: 11 out. 2024.
- BHADRA, C. U.; DAVIDSON, D. J.; RAJA, D. H. Fabrication of titanium oxide nanotubes by varying the anodization time. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 33, p. 2711–2715, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.455>. Acesso em: 17 jul. 2021.

CABRERA-RODRÍGUEZ, O.; TREJO-VALDEZ, M. D.; TORRES-SANMIGUEL, C. R.; PÉREZ-HERNÁNDEZ, N.; BAÑUELOS-HERNÁNDEZ, Á.; MANRÍQUEZ-RAMÍREZ, M. E.; HERNÁNDEZ-BENÍTEZ, J. A.; RODRÍGUEZ-TOVAR, A. V. Evaluation of the performance of TiO₂ thin films doped with silver nanoparticles as a protective coating for metal prostheses. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 458, p. 127476, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129349>. Acesso em: 09 abr. 2024.

CAPELA, M. V.; ACCIARI, H. A.; CAPELA, J. M. V.; CARVALHO, T. M.; MELIN, M. C. S. Repeatability of corrosion parameters for titanium–molybdenum alloys in 0.9% NaCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 465, n. 1–2, p. 479–483, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.115>. Acesso em: 15 jan. 2025.

CARABILLÒ, A.; SORDETTI, F.; QUERINI, M.; MAGNAN, M.; AZZOLINI, O.; FEDRIZZI, L.; LANZUTTI, A. Tribological optimization of titanium-based PVD multilayer hard coatings deposited on steels used for cold rolling applications. **Materials Today Communications**, Oxford, v. 34, p. 105043, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105043>. Acesso em: 12 mar. 2024.

CHAVES, R. R.; FANTON, L.; FIGUEIREDO, R. S.; CARAM, R.; CREMASCO, A. Influence of anodically grown TiO₂ nanotubes on shear strength and fatigue behavior of pure titanium. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 494, p. 131358, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131358>. Acesso em: 20 nov. 2024.

CHEN, S.; CHEN, Q.; GAO, M.; YAN, S.; JIN, R.; ZHU, X. Morphology evolution of TiO₂ nanotubes by a slow anodization in mixed electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 321, p. 257–264, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.067>. Acesso em: 19 fev. 2021.

CHEN, S.; NI, Y.; ZHANG, J.; DAN, Y.; ZHANG, W.; SONG, Y.; ZHU, X. Double-anode anodization of metal Ti in two beakers. **Electrochemistry Communications**, Filadélfia, v. 125, p. 106991, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.106991>. Acesso em: 06 maio 2023.

CHERANMADEVI, P.; SARANYA, K.; RAJENDRAN, N. Surface phenomena and electrochemical behavior of phosphate ion incorporated titania nanotubes for boosting bone cell growth. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 969, p. 172321, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172321>. Acesso em: 12 set. 2024.

CHOPRA, D.; GULATI, K.; IVANOVSKI, S. Understanding and optimizing the antibacterial functions of anodized nano-engineered titanium implants. **Acta Biomaterialia**, Amsterdã, v. 127, p. 80–101, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.03.027>. Acesso em: 08 ago. 2022.

CHOUDHARY, R. K.; MISHRA, P.; KAIN, V.; SINGH, K.; KUMAR, S.; CHAKRAVARTTY, J. K. Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: effect of anodizing potential. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 283, p. 135–147,

2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.042>. Acesso em: 18 mar. 2023.

CHOWDHURY, S.; ARUNACHALAM, N. Surface functionalization of additively manufactured titanium alloy for orthopaedic implant applications. **Journal of Manufacturing Processes**, Londres, v. 102, p. 387–405, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.07.015>. Acesso em: 14 jan. 2025.

COTRUT, C. M.; IONESCU, I. C.; UNGUREANU, E.; BERBECARU, A.; ZAMFIR, R. I.; VLADSCU, A.; VRANCEANU, D. M. Evaluation of surface modification techniques on the ability of apatite formation and corrosion behavior in synthetic body fluid: an in vitro study. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdã, v. 22, p. 100866, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100866>. Acesso em: 05 out. 2022.

CUMMINGS, F. R.; MULLER, T. F. G.; MALGAS, G. F.; ARENDSE, C. J. Investigation of the growth and local stoichiometric point group symmetry of titania nanotubes during potentiostatic anodization of titanium in phosphate electrolytes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 85, p. 278–286, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2015.06.009>. Acesso em: 11 abr. 2021.

DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M. P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. **Corrosion Science**, Oxford, v. 49, n. 2, p. 939–948, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.002>. Acesso em: 03 mar. 2020.

DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M. P. The anodic oxidation of titanium and its alloys. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**, Oxford, p. 41–54, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095472117172>. Acesso em: 22 jan. 2019.

DURDU, S.; CIHAN, G.; YALCIN, E.; ALTINKOK, A. Characterization and mechanical properties of TiO₂ nanotubes formed on titanium by anodic oxidation. **Ceramics International**, Oxford, v. 47, n. 8, p. 10972–10979, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.218>. Acesso em: 18 jun. 2022.

DURDU, S.; SANCAK, M.; YALCIN, E.; USTA, M.; AKAGUNDUZ, E.; ALTINKOK, A. Surface characterization of TiO₂ nanotube arrays produced on Ti–6Al–4V alloy by anodic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 428, p. 127903, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127903>. Acesso em: 30 ago. 2022.

FERNANDES, J. A.; KOHLRAUSCH, E. C.; KHAN, S.; BRITO, R. C.; MACHADO, G. J.; TEIXEIRA, S. R.; DUPONT, J.; LEITE SANTOS, M. J. Effect of anodisation time and thermal treatment temperature on the structural and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes. **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 251, p. 217–223, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.04.025>. Acesso em: 14 maio 2021.

FUHR, L. T.; KUNST, S. R.; SOARES, L. G.; DEWES, Â.; MORISSO, F.; SCHNEIDER, E.; FERREIRA, J.; OLIVEIRA, C. Characterization of titanium oxide thin films obtained by galvanostatic anodization in black acacia pyroligny liqueur. **Journal of Materials**

Research and Technology, Rio de Janeiro, v. 29, p. 2520–2532, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.160>. Acesso em: 11 out. 2024.

GABOR, R.; CVRČEK, L.; DOUBKOVÁ, M.; NEHASIL, V.; HLINKA, J.; UNUCKA, P.; BUŘIL, M.; PODEPŘELOVÁ, A.; SEIDLEROVÁ, J.; BAČÁKOVÁ, L. Hybrid coatings for orthopaedic implants formed by physical vapour deposition and microarc oxidation. **Materials and Design**, Londres, v. 219, p. 110811, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110811>. Acesso em: 07 set. 2023.

GAO, A.; HANG, R.; BAI, L.; TANG, B.; CHU, P. K. Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 271, p. 699–718, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.180>. Acesso em: 14 abr. 2021.

GEYAO, L.; YANG, D.; WANGLIN, C.; CHENGYONG, W. Development and application of physical vapor deposited coatings for medical devices: a review. **Procedia CIRP**, Amsterdã, v. 89, p. 250–262, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.01.002>. Acesso em: 11 fev. 2021.

GOUDARZI, A.; SADRNEZHAAD, S. K.; JOHARI, N. The prominent role of fully-controlled surface co-modification procedure using titanium nanotubes and silk fibroin nanofibers in the performance enhancement of Ti–6Al–4V implants. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 412, p. 127001, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127001>. Acesso em: 18 out. 2022.

GRAZIANI, G.; BARBARO, K.; FADEEVA, I. V.; GHEZZI, D.; FOSCA, M.; SASSONI, E.; VADALÀ, G.; CAPPELLETTI, M.; VALLE, F.; BALDINI, N.; RAU, J. V. Ionized jet deposition of antimicrobial and stem cell friendly silver-substituted tricalcium phosphate nanocoatings on titanium alloy. **Bioactive Materials**, Pequim, v. 6, n. 8, p. 2629–2642, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.02.018>. Acesso em: 09 mar. 2022.

HU, N.; WU, Y.; XIE, L.; YUSUF, S. M.; GAO, N.; STARINK, M. J.; TONG, L.; CHU, P. K.; WANG, H. Enhanced interfacial adhesion and osseointegration of anodic TiO₂ nanotube arrays on ultra-fine-grained titanium and underlying mechanisms. **Acta Biomaterialia**, Amsterdã, v. 106, p. 360–375, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.02.009>. Acesso em: 21 ago. 2020.

HUANG, X.; LIU, Z. Growth of titanium oxide or titanate nanostructured thin films on Ti substrates by anodic oxidation in alkali solutions. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 232, p. 224–233, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.015>. Acesso em: 17 jan. 2020.

HUANG, Y.; XU, Z.; ZHANG, X.; CHANG, X.; ZHANG, X.; LI, Y. C.; YE, T.; HAN, R.; HAN, S.; GAO, Y.; DU, X.; YANG, H. Nanotube-formed Ti substrates coated with silicate/silver co-doped hydroxyapatite as prospective materials for bone implants. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 697, p. 182–199, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.139>. Acesso em: 04 fev. 2021.

HUANG, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, H.; QIAO, H.; ZHANG, X.; JIA, T.; HAN, S.; GAO, Y.; XIAO, H.; YANG, H. Fabrication of silver- and strontium-doped hydroxyapatite/TiO₂ nanotube bilayer coatings for enhancing bactericidal effect and osteoinductivity. **Ceramics International**, Oxford, v. 43, n. 1, p. 992–1007, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.031>. Acesso em: 11 mar. 2021.

JEDI-SOLTANABADI, Z.; PISHKAR, N.; GHORANNEVISS, M. Enhanced physical properties of the anodic TiO₂ nanotubes via proper anodization time. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, Oxford, v. 12, n. 2, p. 135–139, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40094-018-0290-3>. Acesso em: 06 maio 2020.

KALUĐEROVIĆ, M. R.; SCHRECKENBACH, J. P.; GRAF, H. L. Titanium dental implant surfaces obtained by anodic spark deposition: from the past to the future. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdã, v. 69, p. 1429–1441, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.068>. Acesso em: 13 abr. 2020.

KANG, K. W.; LIMANDRI, S.; CASTELLANO, G.; SUÁREZ, S.; TRINCAVELLI, J. Thickness determination of anodic titanium oxide films by electron probe microanalysis. **Materials Characterization**, Filadélfia, v. 130, p. 50–55, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.027>. Acesso em: 02 set. 2021.

KONDRIKOV, N. B.; TITOV, P. L.; SCHEGOLEVA, S. A.; KHORIN, M. A. Influence of formation conditions on the level of arrays ordering of anodic titanium oxide nanotubes. **Physics Procedia**, Amsterdã, v. 86, p. 37–43, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2017.01.015>. Acesso em: 18 jun. 2020.

KOWALSKI, D.; KIM, D.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: self-organized formation and applications. **Nano Today**, Londres, v. 8, n. 3, p. 235–264, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.04.010>. Acesso em: 27 fev. 2020.

KRASICKA-CYDZIK, E. Anodic layer formation on titanium and its alloys for biomedical applications. **Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications**, Londres, 2012. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/32763>. Acesso em: 19 ago. 2020.

LAYBIDI, F. H.; BAHRAMI, A.; ABBASI, M. S.; MOKHTARI, M. A.; DEHKORDI, M. J.; KARAMPOOR, M. R. The promising application of pectin/ε-polylysine as coating material on anodized titanium surfaces for orthopedic implants: preparation, characterization and biomedical properties. **Colloids and Surfaces A**, Amsterdã, v. 704, p. 135517, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135517>. Acesso em: 10 jan. 2025.

LEE, K.; MAZARE, A.; SCHMUKI, P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 19, p. 9385–9454, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr500061m>. Acesso em: 09 mar. 2020.

LEE, T. C.; ABDULLAH, H. Z.; KOSHY, P.; IDRIS, M. I. Deposition of novel bioactive nanoflower-like sodium titanate on TiO₂ coating via anodic oxidation for biomedical

applications. **Materials Letters**, Amsterdã, v. 216, p. 256–260, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.115>. Acesso em: 22 abr. 2021.

LIAO, M.; MA, H.; YU, D.; HAN, H.; XU, X.; ZHU, X. Formation mechanism of anodic titanium oxide in mixed electrolytes. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 95, p. 539–545, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.041>. Acesso em: 04 dez. 2020.

LU, N.; ZHANG, J.; DAN, Y.; SUN, M.; GONG, T.; LI, X.; ZHU, X. Growth of porous anodic TiO₂ in silver nitrate solution without fluoride: evidence against the field-assisted dissolution reactions of fluoride ions. **Electrochemistry Communications**, Filadélfia, v. 126, p. 107022, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107022>. Acesso em: 17 mar. 2022.

LU, X.; XIONG, S.; CHEN, Y.; ZHAO, F.; HU, Y.; GUO, Y.; WU, B.; HUANG, P.; YANG, B. Effects of statherin on the biological properties of titanium metals subjected to different surface modification. **Colloids and Surfaces B**, Amsterdã, v. 188, p. 110783, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110783>. Acesso em: 03 jul. 2021.

LV, L.; LI, K.; XIE, Y.; CAO, Y.; ZHENG, X. Enhanced osteogenic activity of anatase TiO₂ film: surface hydroxyl groups induce conformational changes in fibronectin. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdã, v. 78, p. 96–104, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.056>. Acesso em: 16 maio 2020.

MACAK, J. M.; ALBU, S.; KIM, D. H.; PARAMASIVAM, I.; ALDABERGEROVA, S.; SCHMUKI, P. Multilayer TiO₂ nanotube formation by two-step anodization. **Electrochemical and Solid-State Letters**, Pennington, v. 10, n. 7, p. 28–31, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2737544>. Acesso em: 18 fev. 2020.

MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Oxford, v. 11, n. 1–2, p. 3–18, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>. Acesso em: 21 mar. 2020.

MANDIĆ, V.; PANŽIĆ, I.; KRALJIĆ-ROKOVIĆ, M.; GABOARDI, M. Breakdown of the anodized nanostructured anatase for photovoltaic devices: the effect of water content in the electrolyte on preparation of large surfaces of nanotubes. **Ceramics International**, Oxford, v. 49, n. 9, p. 14844–14854, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.254>. Acesso em: 02 fev. 2024.

MANSOORIANFAR, M.; RAHIGHI, R.; HOJJATI-NAJAFABADI, A.; MEI, C.; LI, D. Amorphous/crystalline phase control of nanotubular TiO₂ membranes via pressure-engineered anodizing. **Materials and Design**, Londres, v. 198, p. 109314, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109314>. Acesso em: 11 ago. 2022.

MASAHASHI, N.; SEMBOSHI, S.; OHTSU, N.; OKU, M. Microstructure and superhydrophilicity of anodic TiO₂ films on pure titanium. **Thin Solid Films**, Amsterdã, v.

516, n. 21, p. 7488–7496, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.03.047>. Acesso em: 27 set. 2020.

MINAGAR, S.; BERNDT, C. C.; WANG, J.; IVANOVA, E.; WEN, C. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta Biomaterialia**, Amsterdã, v. 8, n. 8, p. 2875–2888, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.005>. Acesso em: 04 jun. 2021.

MOHAN, L.; DENNIS, C.; PADMAPRIYA, N.; ANANDAN, C.; RAJENDRAN, N. Effect of electrolyte temperature and anodization time on formation of TiO₂ nanotubes for biomedical applications. **Materials Today Communications**, Oxford, v. 23, p. 101103, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101103>. Acesso em: 19 nov. 2021.

MOTOLA, M.; ZAZPE, R.; HROMADKO, L.; PRIKRYL, J.; CICMANCOVA, V.; RODRIGUEZ-PEREIRA, J.; SOPHA, H.; MACAK, J. M. Anodic TiO₂ nanotube walls reconstructed: inner wall replaced by ALD TiO₂ coating. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 549, p. 149306 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149306>. Acesso em: 08 out. 2022.

NAKPAN, P.; AEIMBHU, A. Fabrication of titanium dioxide nanotubes by difference the anodization voltage and time. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 47, p. 3436–3440, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.290>. Acesso em: 03 jan. 2023.

NARAYANAN, R.; SESHADRI, S. K. Phosphoric acid anodization of Ti–6Al–4V: structural and corrosion aspects. **Corrosion Science**, Oxford, v. 49, n. 2, p. 542–558, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.021>. Acesso em: 15 jul. 2020.

NELSON, J.; JAIN, S.; PAL, P.; JOHNSON, H. A.; NOBLES, K. P.; JANORKAR, A. V.; WILLIAMSON, R. S.; ROACH, M. D. Anodized titanium with calcium and phosphorus surface enhancements for dental and orthopedic implant applications. **Thin Solid Films**, Amsterdã, v. 745, p. 139117, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139117>. Acesso em: 14 abr. 2023.

NIU, D.; HAN, A.; CHENG, H.; MA, S.; TIAN, M.; LIU, L. Effects of organic solvents in anodization electrolytes on the morphology and tube-to-tube spacing of TiO₂ nanotubes. **Chemical Physics Letters**, Amsterdã, v. 735, p. 136776, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136776>. Acesso em: 09 jun. 2020.

NIU, D.; ZHOU, Q.; ZHU, X.; FENG, X.; CHEN, S.; WANG, A.; SONG, Y. Formation of TiO₂ nanopetal architectures originated from anodic titanium oxide nanotubes. **Chemical Physics Letters**, Amsterdã, v. 759, p. 137950, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137950>. Acesso em: 05 fev. 2021.

NOORI, M.; ATAPOUR, M.; ASHRAFIZADEH, F.; ELMKHAH, H.; DI CONFIENGO, G. G.; FERRARIS, S.; PERERO, S.; CARDU, M.; SPRIANO, S. Nanostructured multilayer CAE-PVD coatings based on transition metal nitrides on Ti–6Al–4V alloy for biomedical applications. **Ceramics International**, Oxford, v. 49, n. 14, p. 23367–23382,

2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.169>. Acesso em: 26 nov. 2024.

OKAZAKI, Y.; GOTOH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, Amsterdã, v. 26, n. 1, p. 11–21, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.005>. Acesso em: 04 ago. 2020.

OLIVEIRA, N. T. C.; BIAGGIO, S. R.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C.; DI QUARTO, F. Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 49, n. 26, p. 4563–4576, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.04.042>. Acesso em: 22 mar. 2020.

OSSOWSKA, A.; OLIVE, J. M.; ZIELIŃSKI, A.; WOJTOWICZ, A. Effect of double thermal and electrochemical oxidation on titanium alloys for medical applications. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 563, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150340>. Acesso em: 19 set. 2022.

PALMA, D. P. S.; NAKAZATO, R. Z.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. Morphological and structural variations in anodic films grown on polished and electropolished titanium substrates. **Materials Research**, São Carlos, v. 22, n. supl. 1, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0362>. Acesso em: 10 out. 2020.

PALMA, D. P. S.; SILVA, G. P.; ZAGO, F. M.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. Characterization of modified titanium surfaces by anodisation and immersion tests. **Heliyon**, Londres, v. 10, n. 7, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28144>. Acesso em: 03 jun. 2025.

PALMA, D. P. S.; ZAGO, F. M.; RUBERTI, L.; PIEDEDE, A. P.; ACCIARI, H. A. Silver deposition on nanoporous and nanotubular TiO₂ films through sequential anodisation and physical vapor deposition. **Journal of Materials Research and Technology**, Rio de Janeiro, v. 39, p. 6867–6878, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.10.228>. Acesso em: 12 nov. 2025.

PAWLIK, A.; SOCHA, R. P.; HUBALEK KALBACOVA, M.; SULKA, G. D. Surface modification of nanoporous anodic titanium dioxide layers for drug delivery systems and enhanced SAOS-2 cell response. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdã, v. 171, p. 58–66, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.07.012>. Acesso em: 02 mar. 2020.

PIEDEDE, A. P.; VIEIRA, M. T.; MARTINS, A.; SILVA, F. In vitro behaviour of nanocrystalline silver-sputtered thin films. **Nanotechnology**, Bristol, v. 18, n. 10, p. 105103, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/10/105103>. Acesso em: 09 set. 2020.

PISHKAR, N.; GHORANNEVISS, M.; GHORANNEVIS, Z.; AKBARI, H. Study of the highly ordered TiO₂ nanotubes physical properties prepared with two-step anodization. **Results in Physics**, Amsterdã, v. 9, p. 1246–1249, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.02.009>. Acesso em: 20 maio 2021.

PISHKAR, N.; JEDI-SOLTANABADI, Z.; GHORANNEVISS, M. Reduction in the band gap of anodic TiO₂ nanotube arrays by H₂ plasma treatment. **Results in Physics**, Amsterdã, v. 10, p. 466–468, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.06.046>. Acesso em: 11 out. 2020.

QIN, J.; CAO, Z.; LI, H.; SU, Z. Formation of anodic TiO₂ nanotube arrays with ultra-small pore size. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 405, p. 126661, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126661>. Acesso em: 18 ago. 2022.

QUIROZ, H. P.; SERRANO, J. E.; DUSSAN, A. Magnetic behavior and conductive wall switching in TiO₂ and TiO₂:Co self-organized nanotube arrays. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 825, p. 154006, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154006>. Acesso em: 03 fev. 2021.

RAMADHANI, D. A. K.; SHOLEHA, N.; KHUSNA, N. N.; DIANTORO, M.; AFANDI, A. N.; OSMAN, Z.; PUJIARTI, H. Ag-doped TiO₂ as photoanode for high performance dye sensitized solar cells. **Materials Science for Energy Technologies**, Pequim, v. 7, p. 274–281, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2024.02.002>. Acesso em: 07 maio 2024.

RAMARIPA, P. S.; MODIBANE, K. D.; SELEKA, W. M.; SOMO, T. R.; MAKHADO, E.; MAKGOPA, K.; OGUNBAYO, T. B. Recent applications of analytical techniques and electrochemical methods in characterizations of the titanium dioxide composites. **International Journal of Electrochemical Science**, Amsterdã, v. 19, n. 1, p. 100444, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100444>. Acesso em: 18 nov. 2024.

REGONINI, D.; SATKA, A.; JAROENWORALUCK, A.; ALLSOPP, D. W. E.; BOWEN, C. R.; STEVENS, R. Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 74, p. 244–253, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.076>. Acesso em: 09 jan. 2021.

RODRÍGUEZ-CONTRERAS, A.; TORRES, D.; RAFIK, B.; ORTIZ-HERNANDEZ, M.; GINEBRA, M. P.; CALERO, J. A.; MANERO, J. M.; RUPEREZ, E. Bioactivity and antibacterial properties of calcium- and silver-doped coatings on 3D printed titanium scaffolds. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 421, p. 127903, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127903>. Acesso em: 18 mar. 2023.

SABZEHVAR, F.; SARRAF, S.; SOLTANIEH, M.; SEYEDEIN, S. H. Improving bioactivity of anodic titanium oxide (ATO) layers with chlorine ion addition in electrolytes. **Ceramics International**, Oxford, v. 51, n. 3, p. 3493–3509, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.327>. Acesso em: 10 jan. 2025.

SAHM, B. D.; DA COSTA VALENTE, M. L.; DOS REIS, A. C. Use of surface nanotechnology in 3D implants for antimicrobial action: a systematic review. **Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, Medicine, and Pathology**, Nova Iorque, v. 36, n. 3, p. 273–277, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ajoms.2023.08.016>. Acesso em: 16 out. 2023.

SATYANARAYANA, C. P.; RAJU, L. S.; DUMPALA, R.; SUNIL, B. R. A review on strategies to enhance the performance of the titanium based medical implants. **Materials Today Communications**, Oxford, v. 38, p. 107985, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107985>. Acesso em: 05 dez. 2023.

SEÇKIN, E.; ÜRGEN, M. A kinetic model for determining morphology transitions and growth kinetics of titania nanotubes during anodization of titanium in ethylene glycol based electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 409, p. 126840, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126840>. Acesso em: 12 abr. 2022.

ŞENASLAN, F.; TAŞDEMİR, M.; ÇELİK, A.; BOZKURT, Y. B. Enhanced wear resistance and surface properties of oxide film coating on biocompatible Ti45Nb alloy by anodization method. *Surface and Coatings Technology*, **Lausanne**, v. 469, p. 129797, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129797>. Acesso em: 27 out. 2024.

SHAN, D.; TAO, B.; FANG, C.; SHAO, H.; XIE, L.; FENG, J.; YAN, G. Anodization of titanium in reduced graphene oxide-citric acid electrolyte. **Results in Physics**, Amsterdã, v. 24, p. 104060, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104060>. Acesso em: 09 maio 2022.

SHEN, Y.; XIE, C.; XIAO, X. Black phosphorus-incorporated titanium dioxide nanotube arrays for near-infrared-triggered drug delivery. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, Amsterdã, v. 72, p. 103400, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103400>. Acesso em: 08 set. 2023.

SIMKA, W.; SADKOWSKI, A.; WARCZAK, M.; IWANIAK, A.; DERCZ, G.; MICHALSKA, J.; MACIEJ, A. Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 24, p. 8962–8968, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.129>. Acesso em: 17 nov. 2020.

SITI NUR HAZWANI, M. R.; LIM, L. X.; LOCKMAN, Z.; ZUHAILAWATI, H. Fabrication of titanium-based alloys with bioactive surface oxide layer as biomedical implants: opportunity and challenges. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China: (English Edition)**, Changsha, v. 32, n. 1, p. 1–44, 2022. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65776-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65776-X). Acesso em: 10 fev. 2023.

SIVAPRAKASH, V.; NARAYANAN, R. Synthesis of TiO₂ nanotubes via electrochemical anodization with different water content. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 37, p. 142–146, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.657>. Acesso em: 16 ago. 2021.

SOPHA, H.; HROMADKO, L.; MOTOLA, M.; MACAK, J. M. Fabrication of TiO₂ nanotubes on Ti spheres using bipolar electrochemistry. **Electrochemistry Communications**, Filadélfia, v. 111, p. 106669, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106669>. Acesso em: 23 out. 2020.

SOPHA, H.; NORIKAWA, Y.; MOTOLA, M.; HROMADKO, L.; RODRIGUEZ-PEREIRA, J.; CERNY, J.; NOHIRA, T.; YASUDA, K.; MACAK, J. M. Anodization of

electrodeposited titanium films towards TiO₂ nanotube layers. **Electrochemistry Communications**, Filadélfia, v. 118, p. 106788, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106788>. Acesso em: 14 set. 2021.

TAIB, M. A. A.; RAZAK, K. A.; JAAFAR, M.; LOCKMAN, Z. Initial growth study of TiO₂ nanotube arrays anodised in KOH/fluoride/ethylene glycol electrolyte. *Materials and Design*, **Londres**, v. 128, p. 195–205, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.097>. Acesso em: 08 ago. 2020.

THUKKARAM, M.; COOLS, P.; NIKIFOROV, A.; RIGOLE, P.; COENYE, T.; VAN DER VOORT, P.; DU LAING, G.; VERCRUYSSSE, C.; DECLERCQ, H.; MORENT, R.; DE WILDE, L.; DE BAETS, P.; VERBEKEN, K.; DE GEYTER, N. Antibacterial activity of a porous silver doped TiO₂ coating on titanium substrates synthesized by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 500, p. 144235, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144235>. Acesso em: 27 mar. 2021.

THULASI, G.; PRAGATHISWARAN, C.; ANUSUYA, N. Experimental investigation and analysis of corrosion inhibition of titanium modified by chitosan silver nanomaterials and its applications. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 37, p. 2780–2785, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.647>. Acesso em: 08 jan. 2022.

VAN HENGEL, I. A. J.; PUTRA, N. E.; TIEROLF, M. W. A. M.; MINNEBOO, M.; FLUIT, A. C.; FRATILA-APACHITEI, L. E.; APACHITEI, I.; ZADPOOR, A. A. Biofunctionalization of selective laser melted porous titanium using silver and zinc nanoparticles to prevent infections by antibiotic-resistant bacteria. **Acta Biomaterialia**, Amsterdã, v. 107, p. 325–337, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.02.044>. Acesso em: 19 out. 2021.

VAZIRGISNTZIKIS, I.; GEORGE, S. L.; PICHON, L. Surface characterisation and silver release from Ti-6Al-4V and anodic TiO₂ after surface modification by ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, **Lausanne**, v. 433, p. 128115, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128115>. Acesso em: 21 nov. 2023.

WANG, B.; WU, Z.; LAN, J.; LI, Y.; XIE, L.; HUANG, X.; ZHANG, A.; QIAO, H.; CHANG, X.; LIN, H.; ZHANG, H.; LI, T.; HUANG, Y. Surface modification of titanium implants by silk fibroin/Ag co-functionalized strontium titanate nanotubes for inhibition of bacterial-associated infection and enhancement of in vivo osseointegration. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 405, p. 126700, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126700>. Acesso em: 11 fev. 2022.

WANG, G.; WANG, S.; YANG, X.; YU, X.; WEN, D.; CHANG, Z.; ZHANG, M. Fretting wear and mechanical properties of surface-nanostructural titanium alloy bone plate. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 405, p. 126512, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126512>. Acesso em: 02 abr. 2022.

WANG, G.; WAN, Y.; REN, B.; LIU, Z. Bioactivity of micropatterned TiO₂ nanotubes fabricated by micro-milling and anodic oxidation. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdã, v. 95, p. 114–121, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.068>. Acesso em: 29 jan. 2020.

WANG, M.; TANG, T. Surface treatment strategies to combat implant-related infection from the beginning. **Journal of Orthopaedic Translation**, Amsterdã, v. 17, p. 42–54, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jot.2018.09.001>. Acesso em: 08 maio 2020.

WANG, T.; WANG, L.; LU, Q.; FAN, Z. Changes in the esthetic, physical, and biological properties of a titanium alloy abutment treated by anodic oxidation. **Journal of Prosthetic Dentistry**, Filadélfia, v. 121, n. 1, p. 156–165, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2018.03.024>. Acesso em: 17 nov. 2020.

WAW RZYNIAK, J.; KARCZEWSKI, J.; KUPRACZ, P.; GROCHOWSKA, K.; ZAŁĘSKI, K.; PSZYK, O.; COY, E.; BARTMAŃSKI, M.; SZKODO, M.; SIUZDAK, K. Laser-assisted modification of titanium dioxide nanotubes in a tilted mode as surface modification and patterning strategy. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 508, p. 145143, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145143>. Acesso em: 10 fev. 2021.

WU, L.; LI, C.; SONG, Y.; ZHANG, K.; ZHANG, J.; LI, P.; ZHU, X. What happens if anodic TiO₂ nanotubes are soaked in H₃PO₄ at room temperature for a long time? **Electrochemistry Communications**, Filadélfia, v. 105, p. 106501, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106501>. Acesso em: 07 ago. 2020.

WU, S.; WANG, S.; LIU, W.; YU, X.; WANG, G.; CHANG, Z.; WEN, D. Microstructure and properties of TiO₂ nanotube coatings on bone plate surface fabrication by anodic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 374, p. 362–373, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.019>. Acesso em: 18 dez. 2020.

XU, Z.; JIANG, X. Rapid fabrication of TiO₂ coatings with nanoporous composite structure and evaluation of application in artificial implants. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 381, p. 125094, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125094>. Acesso em: 22 set. 2021.

YANG, F.; FENG, X.; GE, F.; ZHANG, T.; QI, J.; LI, D.; ZHU, X. Rapid growth of titanium oxide nanotubes under the critical breakdown voltage: evidence against the dissolution reaction of fluoride ions. **Electrochemistry Communications**, Filadélfia, v. 103, p. 17–21, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.04.010>. Acesso em: 30 nov. 2020.

YAO, L.; WANG, H.; LI, L.; CAO, Z.; DONG, Y.; YAO, L.; LOU, W.; ZHENG, S.; SHI, Y.; SHEN, X.; CAI, C.; SHENG, L. Development and evaluation of osteogenesis and antibacterial properties of strontium/silver-functionalized hierarchical micro/nano-titanium implants. **Materials and Design**, Londres, v. 224, p. 111425, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111425>. Acesso em: 15 set. 2023.

ZAKIR, O.; AIT-KARRA, A.; IDOUHLI, R.; KHADIRI, M.; DIKICI, B.; AITYOUB, A.; ABOUELFIDA, A.; OUTZOURHIT, A. Effect of anodization time on the morphological, structural, electrochemical, and photocatalytic properties of anodic TiO₂ NTs. **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 322, p. 123939, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123939>. Acesso em: 08 dez. 2023.

ZAREBIDAKI, A.; MOFIDI, S. H. H.; NODEZH, A. S. Corrosion mechanism of titanium dioxide nanotubes in Ringer's solution. *Materials Today Communications*, Oxford, v. 29, p. 102943, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102943>. Acesso em: 19 out. 2022.

ZARKA, M.; DIKICI, B.; NIINOMI, M.; EZIRMIK, K. V.; NAKAI, M.; KASEEM, M. The Ti_{3.6}Nb_{1.0}Ta_{0.2}Zr_{0.2} coating on anodized aluminum by PVD: a potential candidate for short-time biomedical applications. *Vacuum*, Oxford, v. 192, p. 110450, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110450>. Acesso em: 21 jan. 2022.

ZHANG, J.; HUANG, W.; ZHANG, K.; LI, D.; XU, H.; ZHU, X. Bamboo shoot nanotubes with diameters increasing from top to bottom: evidence against the field-assisted dissolution equilibrium theory. *Electrochemistry Communications*, Filadélfia, v. 100, p. 48–51, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.019>. Acesso em: 09 jun. 2020.

ZHANG, K.; CAO, S.; LI, C.; QI, J.; JIANG, L.; ZHANG, J.; ZHU, X. Rapid growth of TiO₂ nanotubes under the compact oxide layer: evidence against the digging manner of dissolution reaction. *Electrochemistry Communications*, Filadélfia, v. 103, p. 88–93, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.015>. Acesso em: 02 set. 2020.

ZHANG, Z.; WANG, Q.; XU, H.; ZHANG, W.; ZHOU, Q.; ZENG, H.; YANG, J.; ZHU, J.; ZHU, X. TiO₂ nanotube arrays with a volume expansion factor greater than 2.0: evidence against the field-assisted ejection theory. *Electrochemistry Communications*, Filadélfia, v. 114, p. 106717, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106717>. Acesso em: 25 set. 2021.

ZHOU, Q.; TIAN, M.; YING, Z.; DAN, Y.; TANG, F.; ZHANG, J.; ZHU, J.; ZHU, X. Dense films formed during Ti anodization in NH₄F electrolyte: evidence against the field-assisted dissolution reactions of fluoride ions. *Electrochemistry Communications*, Filadélfia, v. 111, p. 106663, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106663>. Acesso em: 10 dez. 2020.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	Dener Pedro da Silva Palma 13/07/1993
Nacionalidade	Brasileira
Nome em citações bibliográficas:	PALMA, Dener Pedro da Silva; PALMA, D. P. S.
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/2031812985807758
ORCID	https://orcid.org/0000-0003-0637-3046
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2017 / 2019	Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Guaratinguetá, SP, Brasil.
2011 / 2015	Graduação em Tecnologia em Processos Metalúrgicos Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba (FATEC), Pindamonhangaba, SP, Brasil.
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
<p>PALMA, D. P. S.; ZAGO, F. M.; RUBERTI, L.; PIEDADE, A. P.; ACCIARI, H. A. Silver deposition on nanoporous and nanotubular TiO₂ films through sequential anodisation and Physical Vapor Deposition. Journal of Materials Research and Technology, v. 39, p. 6867–6878, 2025.</p> <p>PALMA, D. P. S.; SILVA, G. P.; ZAGO, F. M.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. Characterization of modified titanium surfaces by anodisation and immersion tests. Heliyon, v. 10, p. e28144, 2024.</p> <p>ACCIARI, H. A.; PALMA, D. P. S.; CODARO, E. N.; ZHOU, Q.; WANG, J.; LING, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, Z. Surface modifications by both anodic oxidation and ion beam implantation on electropolished titanium substrates. Applied Surface Science, v. 487, p. 1111–1120, 2019.</p>	

PALMA, D. P. S.; NAKAZATO, R. Z.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. Morphological and structural variations in anodic films grown on polished and electropolished titanium substrates. **Materials Research**, v. 22, p. 1–8, 2019.

PARTICIPAÇÃO EM BANCAS E ORIENTAÇÕES

Bancas de trabalhos de conclusão

PALMA, D. P. S. Participação em banca de Rayana Marcela Izidoro da Silva Santos. **Estudo do tratamento térmico de têmpera e revenimento do aço 4130**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Guaratinguetá, 2023.

PALMA, D. P. S. Participação em banca de Jéssica Antionuci. **Inovações nas tecnologias de modificação da superfície do titânio para diferentes aplicações**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Guaratinguetá, 2022.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

IX Workshop da Pós-Graduação em Engenharia, 9., 2025, (Guaratinguetá – SP).
Título do trabalho apresentado: *Estratégias sequenciais de anodização para a produção de filmes de TiO₂: dos nanotubos à funcionalização com prata*. 2025. (Workshop).

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 25., 2024, (Fortaleza – CE).
Título do trabalho apresentado: *Crescimento de filmes de TiO₂ nanoporosos e nanotubulares por meio de ensaios sequenciais de oxidação anódica*. 2024. (Congresso).

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 25., 2024, (Fortaleza – CE).
Título do trabalho apresentado: *Efeito da anodização galvanostática na morfologia e propriedades hidrofílicas de filmes de TiO₂*. 2024. (Congresso).

VII Workshop de Engenharia, 7., 2023, (Guaratinguetá – SP). (Workshop).

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 24., 2022, (Águas de Lindóia – SP).
Título do trabalho apresentado: *Caracterização de superfícies modificadas pela anodização do titânio e por testes de imersão*. 2022. (Congresso).

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 23., 2018, (Foz do Iguaçu – PR).

Título do trabalho apresentado: *Formação e caracterização de filmes de óxidos anódicos sobre titânio comercialmente puro*. 2018. (Congresso).

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 23., 2018, (Foz do Iguaçu – PR).

Título do trabalho apresentado: *Anodização com pulsos de corrente sobre superfícies de titânio eletropoladas e não eletropoladas*. 2018. (Congresso).

Workshop da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Engenharia de Produção, 1., 2017, (Guaratinguetá – SP).

Título do trabalho apresentado: *A influência do tempo de anodização nas variações morfológicas e estruturais nos filmes de TiO_2 formados sobre titânio*. 2017. (Workshop).