

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta
será disponibilizado somente a partir
de 27/02/2021.

DENER PEDRO DA SILVA PALMA

Variações morfológicas e estruturais nos filmes de TiO_2 formados pela anodização de titânio

DENER PEDRO DA SILVA PALMA

Variações morfológicas e estruturais nos filmes de TiO_2 formados pela anodização de titânio

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Heloisa Andréa Acciari
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

P171v	Palma, Dener Pedro da Silva Variações morfológicas e estruturais nos filmes de TiO₂ formados pela anodização de titânio / Dener Pedro da Silva Palma – Guaratinguetá, 2019. 61 f : il. Bibliografia: f. 56-61 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019. Orientadora: Prof^a Dr^a Heloisa Andrea Acciari Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro 1. Titânio 2. Metais – Oxidação anódica 3. Polimento eletrolítico 4. Materiais biomédicos I. Título. CDU 669.295(043)
-------	--

Ana Cristina Figueiredo Loureiro
Bibliotecária CRB-8/7094

DENER PEDRO DA SILVA PALMA

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

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr.ª Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. EDUARDO NORBERTO CODARO
Coorientador / UNESP-FEG



Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP/FEG



Prof. Dr. ROSINEI BATISTA RIBEIRO
UNIFATEA

DADOS CURRICULARES

DENER PEDRO DA SILVA PALMA

NASCIMENTO	13.07.1993 – Pindamonhangaba/ SP
FILIAÇÃO	João Bosco Jesus da Palma Almira Lemes da Silva Palma
2011/2014	Tecnologia em Processos Metalúrgicos, Graduação Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba
2016/2019	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP)

Dedico este trabalho de modo especial, à minha mãe Almira, ao meu pai João, aos meus irmãos Gabriel e Karen, e aos meus amigos Juliene, Diego e Rayana que me incentivaram à realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, fonte de vida e graça. Agradeço pela vida, inteligência, família e amigos.

Aos meus pais *Almira Lemes da Silva Palma* e *João Bosco Jesus da Palma*, e aos meus irmãos *Gabriel Benedito Silva Jesus da Palma* e *Karen Monique da Silva Palma*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre me incentivaram a dar continuidade aos meus estudos.

Aos meus irmãos de coração *Diego Martins Bastos*, *Julienne Osório Lacorte* e *Rayana Marcela Izidoro da Silva Santos* que estiveram ao meu lado nesta jornada, sempre me dando apoio e me incentivando a conquistar meus sonhos.

Sou grato à direção, a cada membro do corpo docente, técnico e administrativo da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Guaratinguetá, por me proporcionar meios e condições para esta realização.

Em especial, agradeço à minha orientadora *Prof.^a Dra. Heloisa Andréa Acciari* e ao meu co-orientador *Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro* pela atenção dispensada na discussão dos resultados, apoio, críticas e incentivos em todas as etapas.

Ao *Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato* e à *Prof.^a Dra. Conceição Aparecida Matsumoto Dutra* por todo o auxílio na parte experimental durante os ensaios de anodização e por compartilharem comigo seus ensinamentos e experiências na pesquisa. Do mesmo modo, ao *Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein* pela imensa colaboração na análise por microscopia eletrônica de varredura.

Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo em especial o técnico *Társis Mendes Germano* pela colaboração muito atenciosa e prestativa na análise por Difratometria de raios X.

Aos pesquisadores *Dra. Célia Aparecida Lino dos Santos*, *Me. André Luiz Nunis da Silva* e aos técnicos *Rogério de Melo* e *Gilmar Vieira Avancini* do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) pela possibilidade concedida de realizar o tratamento térmico das amostras.

O presente trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os materiais e equipamentos utilizados foram adquiridos com apoio da FAPESP por meio de projetos desenvolvidos previamente a esse trabalho, e parte das análises realizadas foram financiadas pela Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Unesp.

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

“Por favor, não tente entender o outro, esse não é o caminho. Tente entender você mesmo, pois você é uma miniatura do universo. Em você há todo o mapa da existência.”

Osho

RESUMO

Nas últimas décadas houve um enorme crescimento do uso titânio comercialmente puro nos mais variados setores da economia como por exemplo na indústria petrolífera, aeroespacial e biomédica. Na indústria biomédica o uso desse metal se caracteriza por ter propriedades mecânicas semelhantes às do osso do corpo humano, por apresentar excelente resistência à corrosão quando comparado com outros metais, e também por ser biocompatível. A biocompatibilidade do titânio ocorre em função da camada de óxido que é formada sobre a superfície deste metal quando exposto a uma atmosfera em que há a presença de oxigênio. Esta camada pode ser amorfa ou cristalina, geralmente quando formada espontaneamente os filmes são amorfos, porém para o uso biomédico é interessante que a fase cristalina anatase se forme sobre a superfície do titânio, pois de acordo com a literatura esta fase favorece a osseointegração. Sendo assim várias técnicas de modificação de superfície, como por exemplo, anodização, tratamento térmico, eletrodeposição, são estudadas para melhorar as propriedades da camada de TiO_2 . Por tanto, o objetivo desse trabalho foi investigar como os parâmetros de anodização e características de filmes anódicos estão relacionados. Os filmes foram obtidos por anodização em soluções de 0,25 e 2,5 mol L^{-1} de H_3PO_4 em três tempos de anodização (3, 6 e 12 horas), comparando dois tipos de substratos: superfícies de titânio eletropolidas e polidas com alumina, com a finalidade de obter uma superfície mais biocompatível por meio da formação de anatase. A fim de verificar os efeitos do tratamento térmico na camada de óxido, as amostras anodizadas em 3 horas foram submetidas à temperatura de 450 °C por uma hora em atmosfera inerte. Para a caracterização da camada de óxido formada utilizou-se micrografias via MEV, espectros Raman e DRX. Estas técnicas mostraram o efeito do polimento superficial sobre o crescimento do filme, ou seja, verificou-se que o filme se formou mais rapidamente na superfície polida com alumina, em comparação aos substratos de titânio eletropolidos.

PALAVRAS-CHAVE: Titânio. Anodização. Eletropolimento. Biomateriais. Anatase. Técnicas de modificação de superfície.

ABSTRACT

In the last decades, there has been a great growth in the use of commercially pure titanium in the most varied sectors of the economy, such as in the aerospace and biomedical industries. In the biomedical industry the use of this metal is due to its properties, such as mechanical strength, which is similar to human bone, as well as its excellent corrosion resistance compared to other metals, and also because of it is a biocompatible element. The biocompatibility of titanium occurs as a function of the oxide layer formed on the surface of this metal when it is exposed to an atmosphere where there is the presence of oxygen. This layer can be amorphous or crystalline, usually when it is formed spontaneously the films are amorphous, but for biomedical use it is interesting that the morphology of the anodic film is composed by the Crystalline phase of the anatase, because according to the literature this phase favors osseointegration. In order to improve the properties of the titanium oxide layer, various surface modification techniques have been studied, such as anodizing, heat treatment and electrodeposition. Thus, the proposal of this work was to investigate how the anodization parameters and the characteristics of anodic films are related. The films were obtained by anodization in 0.25 and 2.5 mol L⁻¹ H₃PO₄ solutions in three anodization times (3, 6 and 12 hours), comparing two types of substrates: electropolished and non-electropolished titanium surfaces, aimed to create a more biocompatible surface through anatase formation. In order to verify the effects of the heat treatment on the oxide layer, the samples anodized after 3 hours were subjected to a temperature of 450 °C for one hour in an inert atmosphere. The characterization of the anodic oxide layer was performed using SEM, Raman and XRD analysis. The obtained results showed the effect of the surface polishing on the growth of the films, that is, the films were found to have formed more rapidly on the polished surface using alumina compared to the electropolished substrates.

KEYWORDS: Titanium. Anodizing. Electropolish. Biomaterials. Anatase. Surface modification techniques.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de transformação de fases do titânio	18
Figura 2 - Mecanismo de formação do dióxido de titânio.....	21
Figura 3 - Estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) rutilo (b) anatase (c) bruquita.....	22
Figura 4 - Sistema de anodização	24
Figura 5 - Diferentes morfologias obtidas após a anodização.....	26
Figura 6 - Densidade de corrente x tempo durante a anodização do titânio comercialmente puro.....	28
Figura 7 Fluxograma das etapas de anodização	29
Figura 8 - Sistema de anodização	31
Figura 9 - Forno com atmosfera controlada e disposição das amostras antes do tratamento térmico.....	32
Figura 10 - Micrografia obtida por meio de MEV-SE da amostra 0,25 PE 12 h	34
Figura 11 - Espectros Raman das amostras anodizadas	35
Figura 12 - Imagens de MEV das amostras antes da anodização com magnificação de 5000 x: (a) eletropolida (b) polida com alumina	36
Figura 13 Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x: a) 0,25 PE 3 h; b) 0,25 PE 6 h; c) 0,25 PE 12 h; d) 2,5 PE 3 h; e) 2,5 PE 6 h; f) 2,5 PE 12	37
Figura 14 - Análise quantitativa dos grãos cristalinos das micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x: a) 0,25 PE 3 h; b) 0,25 PE 6 h; c) 0,25 PE 12 h; d) 2,5 PE 3 h; e) 2,5 PE 6 h; f) 2,5 PE 12	39
Figura 15 - Micrografia obtidas por MEV com magnificação de 500x: G) 0,25 PA 3h; H) 0,25 PA 6h; I) 0,25 PA 12h; J) 2,5 PA 3h; K) 2,5 PA 6h; L) 2,5 PA 12h.....	40
Figura 16 - análise quantitativa dos grãos cristalinos das micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x: (a) 0,25 PA 3h; (b) 0,25 PA 6h; (c) 0,25 PA 12h; (d) 2,5 PA 3h; (e) 2,5 PA 6h; (f) 2,5 PA 12h.....	41
Figura 17 - Micrografias obtidas via MEV da 0,25 PE 12 h com magnificação de: A) 500X; B)5000 X; C) 20000X; D) 40000X.	42
Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 20000x: (A) 2,5 PE 03 h; (B) 2,5 PE 06 h; (C) 2,5 PE 12 h; (D) 0,25 PE 03 h; (E)) 0,25 PE 06 h; (F) 0,25 PE 12 h; (G) 2,5 PA 03 h; (H) 2,5 PA 06 h; (I) 2,5 PA 12 h; (J) 0,25 PA 03 h; (K) 0,25 PA 06 h; (L) 0,25 PA 12 h;.....	43
Figura 19 - Gráfico da anodização do titânio das amostras eletropolidas anodizadas em solução de H ₃ PO ₄ 0,25 M.....	45
Figura 20 - Gráfico da anodização do titânio das amostras eletropolidas anodizadas em solução de H ₃ PO ₄ 2,5 M.....	45
Figura 21 - Gráfico da anodização do titânio das amostras polidas com alumina anodizadas em solução de H ₃ PO ₄ 0,25 M.....	46
Figura 22 - Gráfico da anodização do titânio das amostras polidas com alumina anodizadas em solução de H ₃ PO ₄ 2,5 M.....	47
Figura 23 - Gráfico da anodização do titânio das amostras anodizadas em 12h.....	48
Figura 24 - Difratoograma da amostra 0,25 PE em 03, 06 e 12 h	49
Figura 25 - Difratoograma da amostra 2,5 PE em 03, 06 e 12 h	50
Figura 26 - Difratoograma da amostra 0,25 PE 12 h após a anodização.....	51
Figura 27 - Difratoograma dos quatro grupos de amostras anodizadas em 3h.....	51
Figura 28 - Difratoograma dos quatro grupos de amostras anodizadas em 3h após o tratamento térmico.....	52
Figura 29 – Micrografia da secção transversal da amostra 2,5 PA 12 h	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas e físicas do titânio.....	17
Tabela 2 - Classificação do titânio comercialmente puro	19
Tabela 3 - Estrutura cristalina e parâmetros de rede do TiO_2	22
Tabela 4 - Espessura do filme anódico calculado pela lei de Faraday	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
HC	Hexagonal compacta
CCC	Cúbica de corpo centrado

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivo	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Titânio.....	17
2.2	Titânio comercialmente puro.....	19
2.3	Dióxido de titânio	19
2.4	Anodização	23
2.4.1	Mecanismo de formação dos filmes	23
2.4.2	Eletrólito	25
2.4.3	Tensão aplicada e tempo de anodização	26
3	MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1	Titânio grau 2	29
3.2	Preparo dos corpos de prova.....	29
3.2.1	Lixamento.....	29
3.2.2	Polimento	30
3.3	Anodização	30
3.3.1	Eletrólito.....	31
3.3.2	Potencial aplicado	31
3.4	Espessura do filme.....	31
3.5	Tratamento Térmico	32
3.6	Caracterização das amostras.....	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	Espectroscopia Raman	34
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Processamento de imagem	36
4.3	Curvas de anodização	44
4.4	Difratometria de Raios-X (DRX)	49
4.5	Espessura do Filme.....	53
5	CONCLUSÃO.....	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a utilização do titânio cresceu amplamente nos mais variados setores da engenharia de materiais como, por exemplo, na indústria biomédica, petroquímica e aeroespacial. O crescimento ocorre em função de que este metal apresenta propriedades como excelente biocompatibilidade, baixa massa específica, elevada resistência à corrosão e mecânica, entre outras (MOHAMMED, 2017; KANG et al., 2017; SORO et al., 2018).

Muitas das propriedades conferidas ao titânio ocorrem em função da camada de dióxido de titânio (TiO_2) que é formada sobre a superfície deste metal quando é exposto a uma atmosfera onde há a presença de oxigênio. O TiO_2 pode apresentar morfologia amorfa ou cristalina, sendo que as principais estruturas cristalinas apresentadas são, o rutilo, a anatase e a bruquita (YAZDANYAR; ASCHAUER; BOWEN et al. 2018).

De acordo com Domínguez-Trujillo et al. (2018) quando o titânio é aplicado no segmento biomédico, é muito importante que ocorra uma rápida osseointegração do implante ou da prótese, para que se obtenha um resultado positivo. Porém por ser um material inerte ao corpo humano, e também pela camada de TiO_2 formada espontaneamente geralmente ser amorfa há certa dificuldade da prótese se conectar ao tecido ósseo. Por este motivo diversas técnicas como a anodização, eletrodeposição, tratamento térmico, entre outras, vêm sendo desenvolvidas com o intuito de aumentar a cristalinidade da camada de óxido e melhorar as suas propriedades superficiais (SHAH et al. 2018).

Dentre as várias técnicas de modificação de superfície existentes, a anodização surge como uma importante técnica eletroquímica que consiste em crescer sobre a superfície do substrato de titânio uma camada fina e aderente de TiO_2 , aplicando-se uma corrente anódica no substrato imerso em um eletrólito adequado (CHOUDHARY et al. 2015). As vantagens em utilizar a anodização é que por meio desta técnica é possível controlar a espessura e a cristalinidade do filme, e também é possível anodizar peças de quaisquer dimensões e espessuras (KANG et al. 2017).

Nos últimos anos tem-se buscado aprimorar metodologias para favorecer o crescimento de filmes de TiO_2 a potenciais entre 20 e 60 V. Estes trabalhos visam alterar os parâmetros da anodização para produzir filmes finos ou espessos, compactos ou porosos e amorfos ou cristalinos (SI et al. 2009; OLIVEIRA et al., 2015).

1.1 Objetivo

Investigar as relações existentes entre os parâmetros da anodização e as características morfológicas e estruturais dos filmes de TiO_2 . Com o intuito de executar este projeto foram traçados objetivos específicos, a saber: avaliar a influência do polimento final, do tempo de anodização e da concentração do eletrólito na formação do filme de TiO_2 , bem como os efeitos do tratamento térmico após a anodização.

5 CONCLUSÃO

Foram crescidos filmes de TiO_2 sobre a superfície do titânio por meio da anodização, utilizando-se corrente contínua, com H_3PO_4 como eletrólito. De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

1. O polimento final está diretamente relacionado com o tempo de anodização. O tempo de anodização para as amostras polidas com alumina foi cerca de quatro vezes menor do que o tempo utilizado para anodizar as amostras eletropolidas.
2. Na análise do efeito da concentração do eletrólito nas características do filme verificou-se que este parâmetro torna-se preponderante no caso da superfície eletropolida. Já para as amostras polidas com alumina não foi possível verificar influência da concentração do eletrólito na formação do filme. Provavelmente fatores cinéticos dirigem esse processo na descrição de um mecanismo que não está completamente elucidado na literatura.
3. De acordo com os difratogramas obtidos foi possível observar que o tratamento térmico de uma hora produziu uma leve mudança na cristalinidade da camada de óxido.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N.; KAMARUDIN, S. K. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. **Journal Of Power Sources**, Amsterdam, v. 278, p.109-118, mar. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.014>>. Acesso em: 02 abr. 2018.
- ALAGARASI, A. et al. Ordered mesoporous nanocrystalline titania: A promising new class of photocatalytic materials. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 309, p.202-211, jul. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.001>>. Acesso em: 02 ago. 2018.
- ANIOŁEK, Krzysztof. The influence of thermal oxidation parameters on the growth of oxide layers on titanium. **Vacuum**, Oxford, v. 144, p.94-100, out. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.023>>. Acesso em: 03 abr. 2018.
- ASSEFPOUR-DEZFULY, M.; VLACHOS, C.; ANDREWS, E. H. Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces. **Journal Of Materials Science**, Nova York, v. 19, n. 11, p.3626-3639, nov. 1984.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F67-13(2017)**: Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). 13 ed. West Conshohocken: Astm International, 2017. 6 p.
- BLANCO, E. et al. Insights into the annealing process of sol-gel TiO₂ films leading to anatase development: The interrelationship between microstructure and optical properties. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 439, p.736-748, maio 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.058>>. Acesso em: 08 out. 2018.
- BOYER, Rodney. WELSCH, Gerhard. COLLINGS, E. W. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys**. Ohio: ASM International, 2007. 788 p.
- CABRERA, N; MOTT, N. F. Theory of the oxidation of metals. **Reports On Progress In Physics**, Bristol, v. 12, n. 1, p.163-184, 1 jan. 1949. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/308>>. Acesso em: 03 abr. 2017.
- CHEN, G. Z.; FRAY, D. J.; FARTHING, T. W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. **Nature**, Londres, v. 2590, n. 1989, p. 361–364, 2000.
- CHOUDHARY, R. K. et al. Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 283, p.135-147, dez. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.042>>. Acesso em: 05 jun. 2017.
- CIÊNCIAS DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA. **Oxidação-mecanismos de crescimento**. CETEC (LMDM) - Laboratório de Material Didático Multimídia – FINEP. Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=23&top=182> Acesso em: 20 jan. 2018.

CORDEIRO, J. M.; BARÃO, V. A. R. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants?. **Materials Science & Engineering C**, Amsterdam, v. 71, p. 1201–1215, fev. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.025>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

CUMMINGS, F. R. et al. 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, out. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.06.009>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties. **Chemistry Of Materials**, Washington, v. 22, n. 3, p.1173-1179, fev. 2010. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/cm902613h>>. Acesso em: 17 mar. 2018.

DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M.P. The anodic oxidation of titanium and its alloys. **Reference Module In Chemistry, Molecular Sciences And Chemical Engineering**, [s.l.], p.41-54, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11717-2>>. Acesso em: 09 ago. 2018.

DOMÍNGUEZ-TRUJILLO, C. et al. Bioactive coatings on porous titanium for biomedical applications. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 349, p.584-592, set. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.037>>. Acesso em: 13 out. 2018.

EKOI, E. J. et al. Tailoring oxide-layer formation on titanium substrates using microwave plasma treatments. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 325, p.299-307, set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.046>>. Acesso em: 11 jan. 2018.

FANG, W.; XING, M.; ZHANG, J. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Amsterdam, v. 32, p.21-39, set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.003>>. Acesso em: 12 jan. 2018.

GALVIS, O. A. et al. Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H₂SO₄/H₃PO₄ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 269, p.238-249, mai. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.036>>. Acesso em: 14 jan. 2018.

GAO, A. et al. Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 271, p.699-718, mai. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.180>>. Acesso em: 16 nov. 2018.

HATAMLEH, M. M. et al. Surface characteristics and biocompatibility of cranioplasty titanium implants following different surface treatments. **Dental Materials**, Oxford, v. 34, n. 4, p.676-683, abr. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.01.016>>. Acesso em: 26 nov. 2018.

HUANG, Xinwen; LIU, Zongjian. 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, out. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.015>>. Acesso em: 21 jan. 2018.

KALUDEROVIC, M. R.; SCHRECKENBACH, J. P.; GRAF, H. Titanium dental implant surfaces obtained by anodic spark deposition – From the past to the future. **Materials Science And Engineering: C**, Amsterdam, v. 69, p.1429-1441, dez. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.068>>. Acesso em: 20 jan 2018.

KANG, K. W. et al. Thickness determination of anodic titanium oxide films by electron probe microanalysis. **Materials Characterization**, Nova York, v. 130, p.50-55, ago. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.027>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

KAPUSTA-KOŁODZIEJ, J. et al. Effects of anodizing potential and temperature on the growth of anodic TiO₂ and its photoelectrochemical properties. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 396, p.1119-1129, fev. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.097>>. Acesso em: 28 jan. 2018

KELLER, F.; HUNTER, M. S.; ROBINSON, D. L. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 100, n. 9, p.411, 1953.

KRASICKA-CYDZIK, E. Anodic layer formation on titanium and its alloys for biomedical applications. **IntechOpen**, Londres, p.175-200, 16 mar. 2012. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/titanium-alloys-towards-achieving-enhanced-properties-for-diversified-applications/anodic-layer-formation-on-titanium-and-its-alloys-for-biomedical-applications>>. Acesso em: 18 jan 2018.

KOWALSKI, Damian; KIM, Doohun; SCHMUKI, Patrik. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. **Nano Today**, Oxford, v. 8, n. 3, p.235-264, jun. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.04.010>>. Acesso em: 13 jan. 2018.

LEYENS, Christoph. PETERS, Manfred. **Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications**. Darmstadt: WILEY-VCH, 2003. 527 p.

LIAO, M. et al. Formation mechanism of anodic titanium oxide in mixed electrolytes. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 95, p.539-545, nov. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.041>>. Acesso em: 02 fev. 2018.

LIU, X; CHU, P; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science And Engineering: R**, Amsterdam, v. 47, n. 3-4, p.49-121, 24 dez. 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X0400124X>>. Acesso em: 03 fev. 2018.

LV, L. et al. Enhanced osteogenic activity of anatase TiO₂ film: Surface hydroxyl groups induce conformational changes in fibronectin. **Materials Science And Engineering: C**, Amsterdam, v. 78, p.96-104, set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.056>>. Acesso em: 03 fev. 2018.

MARBA, V. C. et al. Effect of pulsed current frequency and anodisation time on surface properties of electropolished and nonelectropolished titanium substrates. **International Journal Of Corrosion**, [s.l.], v. 2018, p.1-8, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2018/3204301>>. Acesso em: 27 nov. 2018.

MARCELLO, B. A. **Caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor**. 2015. 99 f. Dissertação de mestrado (Tecnologia nuclear-materiais). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2015.

MASUDA, H.; FUKUDA, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. **Science**, Washington, v. 268, n. 5216, p.1466-1468, 9 jun. 1995.

METALS HANDBOOK. **Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials**. ASM International, p. 3199-3200, 1990.

MINAGAR, S. et al. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta Biomaterialia**, Oxford, v. 8, n. 8, p.2875-2888, ago. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.005>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

MOHAMMED, M. T. Development of a new metastable beta titanium alloy for biomedical applications. **Karbala International Journal Of Modern Science**, [s.l.], v.3, n.4, p.224-230, dez. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2017.08.005>>. Acesso em: 20 fev. 2018

MONFARDINI, Lucélia. Dióxido de Titânio. **PAINT & PINTURA**, São Paulo, v. 22, n. 219, p. 26 – 36, mar 2017.

OHTSU, N.; HIRANO, Y.; TAKIGUCHI, K. Comparison of NiTi alloy surfaces formed by anodization in nitric, phosphoric, and sulfuric acid electrolytes. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 335, p.306-313, fev. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.12.050>>. Acesso em: 26 out. 2018.

OHTSU, N.; KOMIYA, S.; KODAMA, K. Effect of electrolytes on anodic oxidation of titanium for fabricating titanium dioxide photocatalyst. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 534, p.70-75, maio 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.106>>. Acesso em: 12 jul. 2017.

OLIVEIRA, N. C. M. et al. Effects of titanium surface anodization with CaP incorporation on human osteoblastic response. **Materials Science And Engineering: C**, Amsterdam, v. 33, n. 4, p.1958-1962, mai. 2013.

PATIL, J. V. et al. Structural, morphological, and wettability study of electrochemically anodized 1D TiO₂ nanotube arrays. **Applied Physics A**, Nova York, v. 123, n. 10, p.610:1-8, 4 set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-017-1197-6>>. Acesso em: 26 nov 2018

PEDEFERRI, M. Titanium Anodic Oxidation: A Powerful Technique for Tailoring Surfaces Properties for Biomedical Applications. **Tms 2015 144th Annual Meeting & Exhibition**, [s.l.], p.515-520, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48127-2_65>. Acesso em: 20 jul. 2017.

PRASAD, S. et al. Biomaterial properties of titanium in dentistry. **Journal Of Oral Biosciences**, Amsterdam, v. 57, n. 4, p.192-199, nov. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.job.2015.08.001>>. Acesso em: 22 jul. 2017.

PRIDA, V. M. et al. Temperature influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 316, n. 2, p.110-113, set. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.021>>. Acesso em: 23 jul. 2017.

QUINTERO, D. et al. Anodic films obtained on Ti6Al4V in aluminate solutions by spark anodizing: Effect of OH^- and WO_4^{2-} additions on the tribological properties. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 310, p.180-189, jan. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.063>>. Acesso em: 25 ago. 2017.

REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO_2 nanotubes. **Materials Science And Engineering: R**, Amsterdam, v. 74, n. 12, p.377-406, dez. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>>. Acesso em: 18 nov. 2017.

REGONINI, D. et al. Factors influencing surface morphology of anodized TiO_2 nanotubes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 74, p.244-253, jul. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.076>>. Acesso em: 19 ago. 2018.

REGONINI, D. et al. Anodised TiO_2 nano-tubes: voltage ramp influence on the nano-structured oxide and investigation of phase changes promoted by thermal treatments. **Physica Status Solidi (a)**, Nova York, v. 204, n. 6, p.1814-1819, jun. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pssa.200675326>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

SHAH, A. et al. Surface Modification on Titanium Alloy for Biomedical Application. **Reference Module In Materials Science And Materials Engineering**, [s.l.], p.1-11, 2018.

SI, H. et al. Voltage-dependent morphology, wettability and photocurrent response of anodic porous titanium dioxide films. **Microporous And Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 119, n. 1-3, p.75-81, mar. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.09.042>>. Acesso em: 25 nov. 2018.

SIMKA, W. et al. Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 24, p.8962-8968, out. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.129>>. Acesso em 22 fev. 2017.

SORO, N. et al. Finite element analysis of porous commercially pure titanium for biomedical implant application. **Materials Science And Engineering: A**, Amsterdam, v. 725, p.43-50, maio 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.009>>. Acesso em: 18 nov. 2018.

SU, Zi. et al. Formation of crystalline TiO₂ by anodic oxidation of titanium. **Progress In Natural Science: Materials International**, Nova York, v. 23, n. 3, p.294-301, jun. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.04.004>>. Acesso em: 26 nov 2018

WOODRUFF, L. BEDINGER, G. Titanium-light, strong, and white. **U.S. Geological Survey Fact Sheet**. p. 3059-3060, ago. 2013. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/fs/2013/3059/>. Acesso em: 26 jan 2018.

WU, L.; LIU, J.; YU, M.; et al. Effect of anodization time on morphology and electrochemical impedance of anodic oxide films on titanium alloy in tartate solution. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 9, p. 5012–5024, jun. 2014. Disponível em: <<http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/90905012.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

XING, J. et al. Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode. **Corrosion Science**, Oxford, v. 75, p.212-219, out. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.004>>. Acesso em: 13 out. 2018.

YAZDANYAR, A.; ASCHAUER, U.; BOWEN, P. Interaction of biologically relevant ions and organic molecules with titanium oxide (rutile) surfaces: A review on molecular dynamics studies. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 161, p.563-577, jan. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.11.004>>. Acesso em: 13 jul. 2018.

ZWILLING, V. et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. **Surface And Interface Analysis**, Chichester, v. 27, n. 7, p.629-637, jul. 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199907\)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0)>. Acesso em: 28 jan. 2018.