

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA

RAFAELA PASSOS DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE TiCp E Ti6Al4V CONDICIONADAS
PELA TÉCNICA DE OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA E ADIÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS**

Juiz de Fora

2024

RAFAELA PASSOS DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE TiCp E Ti6Al4V CONDICIONADAS
PELA TÉCNICA DE OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA E ADIÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Odontologia. Núcleo de concentração: Imaginologia e Reabilitação Oral

Orientador: Dra. Fabíola Pessôa Pereira Leite

Juiz de Fora

2024

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Passos de Souza, Rafaela.

Caracterização de superfícies de TiCp e Ti6Al4V condicionadas pela técnica de oxidação eletrolítica por plasma e adição de nanopartículas / Rafaela Passos de Souza. -- 2024.

93 p.

Orientadora: Fabíola Pessoa Pereira Leite

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Faculdade de Odontologia. Programa de Pós-Graduação em Clínica Odontológica, 2024.

1. implantes dentários. 2. nanopartículas. 3. osseointegração . 4. oxidação eletrolítica por plasma. I. Pessoa Pereira Leite, Fabíola, orient. II. Título.

Rafaela Passos de Souza

Caracterização de superfícies de TiCp e Ti6Al4V condicionadas pela técnica de oxidação eletrolítica por plasma e adição de nanopartículas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Odontologia. Área de concentração: Clínica Odontológica.

Aprovada em 13 de agosto de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof.ª Dr.ª Fabíola Pessoa Pereira Leite - Orientadora e presidente da Banca
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Prof. Dr. Eduardo Machado Vilela - Membro titular interno
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Prof. Dr. Rodrigo Guerra de Oliveira - Membro titular externo
Faculdade de Ciências Médicas e da Saúde -SUPREMA

Juiz de Fora, 15/07/2024.



Documento assinado eletronicamente por Fabíola Pessoa Pereira Leite, Professor(a), em 13/08/2024, às 10:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Rodrigo guerra de Oliveira, Usuário Externo, em 13/08/2024, às 10:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por eduardo machado vilela, Usuário Externo, em 13/08/2024, às 10:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador 1863653 e o código CRC 3591F77F.

RAFAELA PASSOS DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE TiCp E Ti6Al4V CONDICIONADAS
PELA TÉCNICA DE OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA E ADIÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Odontologia. Núcleo de concentração: Imaginologia e Reabilitação Oral

Aprovada em: 13/08/2024

BANCA EXAMINADORA

Dra. Fabíola Pessoa Pereira Leite - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. Eduardo Machado Vilela
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. Rodrigo Guerra de Oliveira
Faculdade de Ciências Médicas e da Saúde de Juiz de Fora

Dedico este trabalho ao meu pai, José Alves de Souza.

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação só foi possível com a ajuda e apoio de várias pessoas e instituições, às quais gostaria de expressar a minha sincera gratidão.

Em primeiro lugar agradeço a Deus, que me concedeu forças e inspiração ao longo do curso de Mestrado, para desenvolver cada tarefa e enfrentar os desafios com coragem e determinação.

Agradeço à minha orientadora, Dra. Fabíola Leite, pela ajuda, paciência e incentivo ao longo de todo o processo. Seus conselhos e críticas construtivas foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, assim como as demais tarefas do curso de Mestrado.

Agradeço aos colaboradores desta pesquisa, Dra. Sheila Butler, e Dr. Vahid Dehnavi. O meu muito obrigada pelos inúmeros ensinamentos em pesquisa teórica e laboratorial, que foram fundamentais para o meu aprendizado e evolução enquanto pesquisadora.

Agradeço à Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora pela infraestrutura e recursos disponibilizados. A UFJF foi minha casa durante a graduação e mestrado, e sou muito grata a toda a equipe de professores e demais funcionários pela convivência e aprendizado nestes anos todos.

Um agradecimento especial à UNESP (Universidade Estadual Paulista), aonde tive meus primeiros contatos com a pesquisa laboratorial, com a ajuda do professor Alexandre Borges e de Thaís Taradella.

Agradeço aos professores Jean Soares, João Paulo Machado, Larissa Freitas e Ronaldo Luiz de Carvalho por toda a ajuda e orientações.

Agradeço à Universidade de Western Ontario, onde pude realizar um intercâmbio científico e cultural que tornou a experiência do mestrado ainda mais enriquecedora e proveitosa.

Aos meus colegas e amigos, agradeço pelo apoio moral, pelas conversas e pelos momentos de descontração que aliviaram a jornada. A convivência com vocês tornou este período mais leve e prazeroso.

Agradeço de coração à minha família, especialmente aos meus pais José Alves de Souza e Cíntia Passos de Almeida, e meus irmãos Gabriel, Maria Eduarda e Milla, por todo o amor, paciência e compreensão. Vocês sempre acreditaram em mim e me incentivaram a seguir em frente, mesmo nos momentos mais desafiadores.

Por fim, agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao programa ELAP (Emerging Leaders in the Americas Program) e à Global Affairs Canada pelo apoio e financiamento desta pesquisa.

A todos, meu sincero muito obrigada.

Rafaela Passos de Souza

**“Tudo o que você sempre quis está do outro lado do medo.”
(George Addair)**

RESUMO

Este estudo investiga o tratamento de superfície de titânio grau 4 (TiCp) e grau 5 (Ti6Al4V) através da técnica de oxidação eletrolítica por plasma (PEO) com adição de nanopartículas. A pesquisa visa melhorar a osseointegração de implantes dentários, combinando características bioativas de nanopartículas de hidroxiapatita (HA) e dióxido de titânio (TiO₂). Foram analisadas as propriedades químicas e estruturais dos revestimentos utilizando técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), difração de raios X (XRD), rugosidade e ângulo de contato. Os resultados mostraram que a PEO promoveu a formação de camadas porosas e homogêneas nos dois tipos de titânio, com uma boa adesão entre a camada oxidada e o substrato. As nanopartículas de HA e TiO₂ foram incorporadas com sucesso nas superfícies tratadas, evidenciadas pelos picos de difração de raios X e pela análise de EDS. A presença dessas nanopartículas aumentou a rugosidade e molhabilidade das superfícies, propriedades essenciais para a osseointegração. A razão cálcio/fósforo (Ca/P) encontrada nos revestimentos foi próxima à proporção ideal do osso humano, indicando uma alta bioatividade. A análise estatística dos ângulos de contato revelou que as amostras tratadas com nanopartículas apresentaram menor ângulo de contato, sugerindo uma maior molhabilidade e energia de superfície. A técnica de PEO mostrou-se eficaz na modificação de superfícies de titânio, proporcionando revestimentos com características favoráveis para a aplicação em implantes dentários.

Palavras-chave: implantes dentários; nanopartículas; osseointegração; oxidação eletrolítica por plasma.

ABSTRACT

This study investigates the surface treatment of grade 4 titanium (TiCp) and grade 5 titanium (Ti6Al4V) through the plasma electrolytic oxidation (PEO) technique with the addition of nanoparticles. The research aims to improve the osseointegration of dental implants by combining the bioactive characteristics of hydroxyapatite (HA) and titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles. The chemical and structural properties of the coatings were analyzed using techniques such as scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), roughness, and contact angle measurements. The results showed that PEO promoted the formation of porous and homogeneous layers on both types of titanium, with good adhesion between the oxidized layer and the substrate. The HA and TiO₂ nanoparticles were successfully incorporated into the treated surfaces, as evidenced by the XRD peaks and EDS analysis. The presence of these nanoparticles increased the roughness and wettability of the surfaces, which are essential properties for osseointegration. The calcium/phosphorus (Ca/P) ratio found in the coatings was close to the ideal proportion in human bone, indicating high bioactivity. Statistical analysis of the contact angles revealed that the samples treated with nanoparticles had lower contact angles, suggesting higher wettability and surface energy. The PEO technique proved effective in modifying titanium surfaces, providing coatings with favorable characteristics for application in dental implants.

Keywords: dental implants; nanoparticles; osseointegration; plasma electrolytic oxidation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Cilindro de titânio grau 5 (McMaster-Carr)	30
Figura 2 – Torno mecânico manual de precisão com motor Colchester	30
Figura 3 – Aparência dos discos obtidos a partir dos cilindros de titânio	31
Figura 4 – Espessura média das amostras, em milímetros	31
Figura 5 – Máquina LaboForce-50 (Struers S.A.S, França) e disco acoplador MD Gekko (Struers S.A.S., França)	32
Figura 6 – Discos de lixa d'água de granulação 400 e 600 (Buehler CarbiMet TM) .	32
Figura 7 – Suporte para amostras e vista superior mostrando um disco de titânio acoplado ao dispositivo	33
Figura 8 – Aspecto dos discos de titânio após polimento	33
Figura 9 – Isopropanol, água destilada, banheira ultrassônica (Branson 2510) e vista superior dos discos de titânio dispostos no recipiente a ser inserido na máquina ...	34
Figura 10 – Hidróxido de potássio, fosfato de sódio e acetato de cálcio hidratado .	35
Figura 11 – Nanohidroxiapatita e nanopartículas de titânio	35
Figura 12 – Delineamento dos grupos	36
Figura 13 – Balança SCOUT TM PRO, pesagem do hidróxido de potássio (3 g/L), fosfato dissódico (5 g/L) e acetato de cálcio hidratado (30 g/L)	37
Figura 14 – Aspecto do balão volumétrico após a dissolução dos compostos químicos da solução eletrolítica	37
Figura 15 – Kit medidor de pH (Orion Star A211)	38
Figura 16 – Esquerda: Corresponde ao ânodo do sistema eletrolítico (doação de elétrons). Porta-amostras feito em resina acetal, contendo uma haste para ser conectada à fonte de energia, cilindro de plástico acessório para posicionar os discos (de cor preta), círculo em borracha para isolamento elétrico e uma tampa rosqueável para fechamento do sistema. Direita: aço inoxidável (cátodo, recebe elétrons)	39
Figura 17 – Sistema montado para a efetivação da técnica de oxidação eletrolítica por plasma, contendo uma bacia de aço inoxidável, becker em banho-maria com solução eletrolítica em seu interior, cátodo (aço inoxidável), ânodo (disco de titânio no porta-amostras) e cabos conectando as células do eletrodo a uma fonte de energia	39

Figura 18 – Sistema de PEO incompleto, com destaque especial para o termômetro inserido no interior da solução eletrolítica	40
Figura 19 – Fonte variável (Keithley 2260-800-2, Tektronix Company, Estados Unidos da América)	40
Figura 20 – Interface gráfica do software utilizado para controlar o sistema estabelecido para o experimento (Native LabVIEW Driver for Series 2260B Programmable DC Power Supplies version 1.0.0)	41
Figura 21 – Sistema de equipamentos para realização da oxidação eletrolítica por plasma, formado pelo reator de oxidação eletrolítica por plasma ou reator PEO (acima à esquerda), sistema PWM (acima ao centro), software (área superior direita) e fonte variável (abaixo)	42
Figura 22 – Imagem do disco de titânio com magnificação de 20x, obtida com o microscópio digital (Keyence VHX-6000, Keyence Corporation, Osaka, Japão), onde uma régua virtual delimitou o raio da circunferência exposta ao tratamento por PEO.....	43
Figura 23 – Aspecto da amostra de titânio logo após o tratamento de superfície e limpeza com água destilada	44
Figura 24 – Aspecto dos discos de titânio condicionados no experimento piloto com diferentes tempos e densidades de corrente	45
Figura 25 – Microscópio eletrônico de varredura (Hitachi SU8230, Tóquio, Japão), acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (Bruker X-Flash FQ5060, Alemanha)	45
Figura 26 – Aspecto dos discos de titânio grau 5 condicionados por diferentes tempos	46
Figura 27 – Amostras do experimento piloto posicionadas no anteparo para análise por MEV-EDS	47
Figura 28 – Seções transversais montadas em resina epóxi	48
Figura 29 - Microscópio óptico digital (Keyence VHX-6000) e software (VHX)	49
Figura 30 – Difrátômetro de raios X (Rigaku SmartLab)	52
Figura 31 - Microscópio Confocal de Varredura a Laser Zeiss LSM800	53
Figura 32 – Goniômetro (Drop Shape Analyser) acoplado ao software (Advance software)	54
Figura 33 - Amostras de titânio grau 4 representativas dos grupos C, M, MH e MHTi, respectivamente	56

Figura 34 - Amostras de titânio grau 5 representativas dos grupos C, M, MH e MHTi, respectivamente	56
Figura 35 - Microscopia óptica da seção transversal da amostra 4M7 (área 2), com aumentos de 200x (à esquerda) e 1000x (à direita)	57
Figura 36 - Microscopia óptica de seção transversal representativa do grupo 5MH (5MH5, área 1), com aumentos de 200x (à esquerda) e 1000x (à direita)	57
Figura 37 - Amostra 5M10 (área 2), com algumas regiões de interrupção da camada oxidada. Aumentos de 200x (à esquerda) e 1000x (à direita)	57
Figura 38 – Imagens de MEV obtidas para a amostra 4M8, com os aumentos de 200x (acima, à esquerda), 500x (acima, à direita), 1000x (abaixo à esquerda) e 2000x (abaixo à direita)	58
Figura 39 – Amostra 4M8 (área 1), com aumento de 5000x. É possível observar os poros, que foram mensurados com a utilização do software ImageJ	59
Figura 40 – Apecto geral das amostras 4M8 (à esquerda) e 5MH2 (à direita), com o aumento de 500x	59
Figura 41 - Titânio grau 4, mostrando poros grandes, homogêneos e menos numerosos	60
Figura 42 - Titânio grau 5, superfície ondulada, com poros pequenos e numerosos, e um relevo aparentemente irregular	60
Figura 43 - Seção transversal da amostra 5M7, revelando um aspecto de homogeneidade	61
Figura 44 - Amostra 4MH5, com as respectivas mensurações de altura do revestimento produzido por PEO	62
Figura 45 - Aspecto dos fragmentos que se desprendiam do revestimento, indicados pelas setas brancas	62
Figura 46 - À esquerda, o espectro 1 mostra uma área extensa com aumento de 500x, enquanto à direita, os espectros 2 e 3 foram obtidos com aumento de 2000x em uma região mais específica ao redor dos poros	63
Figura 47 – Mapa de distribuição elementar para a amostra 4M7, com um aumento de 2000x	64
Figura 48 – Mapa de distribuição elementar para a amostra 4MH5, com ampliação de 2000x	65
Figura 49 - Resultados de varredura linear para a amostra 5MHTi4	65
Figura 50 – Fases presentes no grupo controle para o TiCp	66

Figura 51 – Fases presentes no grupo controle para o Ti64	67
Figura 52 – Padrão de fases de difração de raios X para todos os grupos	67
Figura 53 – Mapa topográfico de rugosidade para 4MHTi3 (à esquerda) e 5MH1 (à direita)	68
Figura 54 – Mensurações de ângulo de contato para o titânio grau 5, para os grupos C (acima à esquerda), M (acima à direita), MH (abaixo à esquerda), MHTi (abaixo à direita)	69
Figura 55 – Mensurações de ângulo de contato para o titânio grau 4, para os grupos C (acima à esquerda), M (acima à direita), MH (abaixo à esquerda), MHTi (abaixo à direita)	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Material, fabricantes e referência dos produtos utilizados nos experimentos	29
Tabela 2 – Relação das substâncias utilizadas no eletrólito experimental, suas fórmulas químicas, concentração e quantidade total utilizada	36
Tabela 3 – Valores da razão Ca/P para as amostras testadas, apresentando as médias no espectro de maior área e médias nas bordas de poros	64
Tabela 4 – Valores de rugosidade (Sa e Sz) para cada grupo	68
Tabela 5 – Estatística descritiva dos grupos quanto ao ângulo de contato, incluindo valores de média aritmética, desvio padrão e variância	69
Tabela 6 - Resultados de ANOVA para os valores de ângulo de contato	71
Tabela 7 - Resultados do teste de Tukey de comparações múltiplas	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TGF- β 1	Transforming Growth Factor Beta 1
PGE2	Prostaglandina E2
MPa	Megapascal
HA	Hidroxiapatita
PEO	Oxidação Eletrolítica por Plasma (Plasma Electrolytic Oxidation)
FAK	Focal Adhesion Kinase
MAPK	Mitogen-Activated Protein Kinase
pH	Potencial Hidrogeniônico
Ca/P	Razão Cálcio/Fósforo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia
XRD	Difração de Raios X
rpm	Rotação por Minuto (Revolutions per Minute)
nm	Nanômetro
g/L	Gramas por Litro
g	Gramas
mL	Mililitro
°C	Graus Celsius
Hz	Hertz
PWM	Modulação por Largura de Pulso (Pulse Width Modulation)
mA/cm ²	Miliampere por Centímetro Quadrado
SiC	Carboneto de Silício (Silicon Carbide)
kV	Quilovolt
g/mol	Gramas por Mol
CuK α	Radiação K α do Cobre
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
Ra	Rugosidade Média Aritmética
Rz	Rugosidade Média dos Dez Pontos
Sa	Rugosidade Média de uma Superfície
Sz	Altura Máxima de uma Superfície
3D	Tridimensional
μ L	Microlitro
mm	Milímetro
μ m	Micrômetro
SQ	Quadrado da Soma (Sum of Squares)
MQ	Quadrado Médio (Mean Square)
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetracético (Ethylenediaminetetraacetic Acid)
SBF	Simulated body fluid (solução simuladora de fluido corporal)

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{CuK}\alpha$	Radiação $\text{K}\alpha$ do Cobre
Å	Ångström
Θ	Teta (ângulo)
α	Alfa (nível de significância)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	PROPOSIÇÃO.....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1	Material utilizado.....	29
3.2	Obtenção das amostras	29
3.3	Delineamento dos grupos.....	34
3.4	Tratamento de superfície do titânio.....	36
3.4.1	Experimento piloto	42
3.4.2	Experimento principal	47
3.5	Ensaio	47
3.5.1	Microscopia óptica	49
3.5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	49
3.5.3	Difração de raios X	51
3.5.4	Rugosidade	52
3.5.5	Ângulo de contato	53
3.5.6	Análises estatísticas	54
4	RESULTADOS	56
4.1	Microscopia óptica	56
4.2	Microscopia eletrônica de varredura	58
4.3	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	63
4.4	Difração de raios X	66
4.5	Rugosidade	67
4.6	Ângulo de contato	69
5	DISCUSSÃO	73
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

1 INTRODUÇÃO

Os implantes osseointegrados foram conceitualizados por Per-Ingvar Brånemark, que em 1952 descobriu uma relação satisfatória entre o titânio e o osso de coelhos (ANTÔNIO et al., 2014). Os “Protocolos Brånemark” consistiam na fixação de uma prótese total parafusada sobre 5 a 6 implantes na mandíbula e de 6 a 8 implantes na maxila. Este número variava de acordo com a densidade óssea e da extensão da área a ser reabilitada (JEMT e JOHANSSON, 2006). Os implantes eram feitos de titânio grau 1, apresentando uma superfície lisa e não tratada, além disso, longos períodos de cicatrização eram necessários, chegando a até 6 meses em mandíbula e 8 meses para a maxila (ALBREKTSSON e WENNERBERG, 2004).

Nos anos seguintes, a investigação sobre o tema tornou-se cada vez maior, e em 1965 o pesquisador iniciou uma série de ensaios clínicos em humanos utilizando implantes de titânio. Anos depois publicou um de seus trabalhos mais citados, quando detalhou o fenômeno da osseointegração, trazendo resultados de 10 anos de uso clínico dos implantes dentários (BRANEMARK et al., 1977). O sucesso da terapia foi notável, e até hoje o titânio segue sendo o material de escolha na implantodontia odontológica, devido a suas propriedades favoráveis, além de permitir a fixação de próteses completas, parciais e unitárias, proporcionando maior conforto e segurança aos pacientes durante a mastigação (ALBREKTSSON e WENNERBERG, 2005).

Um aspecto crucial para o sucesso dos implantes dentários é a osseointegração ou estabilidade secundária, definida como a ligação direta entre o osso vivo e a superfície do implante, sem a intervenção de tecido fibroso (WALTER et al., 2022). Este fenômeno depende de diversos fatores, incluindo a biocompatibilidade do material, a geometria do implante, rugosidade adequada, qualidade óssea e estabilidade primária (DAYAN et al., 2019; KREVE et al., 2024).

O implante desempenha a função de substituir a raiz de um dente perdido e é instalado no osso da maxila ou mandíbula usando um protocolo de perfuração com a sequência de brocas cirúrgicas correspondente ao sistema escolhido (HUANG, HUANG e DING, 2023). O diâmetro e a forma das brocas variam de acordo com a geometria do implante, que também está relacionada à disponibilidade óssea, tipo de osso (cortical ou trabecular, por exemplo) e região onde a intervenção cirúrgica ocorrerá (SENNERBY et al., 2015). A terapia por implantes exige a integração entre

a parte cirúrgica e protética, em vias de proporcionar uma reabilitação completa e eficaz dos elementos dentários perdidos.

Após o período recomendado de osseointegração, que é em média de 4 meses para a mandíbula e 6 meses para a maxila (HUANG; HUANG; DING, 2023), o implante será exposto na cavidade oral por meio de uma cirurgia de reabertura para a colocação de um pilar de cicatrização, componente que possui a função de condicionamento inicial das gengivas (CHOKAREE et al., 2024). Esta etapa é fundamental para o sucesso da reabilitação oral, proporcionando estética e adaptação harmoniosa da prótese, bem como um comportamento biológico saudável e funcional (ANTÔNIO et al., 2014). A coroa sobre implante deve ser confeccionada de modo a formar um perfil de emergência bem delineado, trabalhando os tecidos gengivais e conferindo saúde (LOPS et al., 2022). Além disso, a prótese bem feita proporciona maior qualidade de vida ao paciente, que irá experimentar uma realidade mastigatória favorável, devido ao livre escoamento de alimentos, equilíbrio oclusal, ausência de inflamação, além de conforto durante os movimentos dentários excursivos de lateralidade e protusão (JAMCOSKI et al., 2014).

O momento de instalação da prótese dentária pode variar, e é entendido como “carga”. Caso a prótese (provisória ou definitiva) seja instalada no implante logo após a sua colocação, geralmente dentro de 48 horas, é classificado como “carga imediata”. Este tipo de técnica é recomendado em casos de boa qualidade óssea, estabilidade primária adequada do implante (geralmente acima de 30 Ncm), e em áreas onde a função mastigatória não será excessiva ou imediata (RUES et al., 2021; QUISPE-LÓPEZ et al., 2024). Neste caso, o tempo total de tratamento é reduzido, há uma melhor estética imediata e aceitação do paciente, já que não existe a necessidade de utilizar próteses removíveis durante o período de cicatrização.

Por sua vez, a carga mediata ou convencional consiste em colocar a prótese após um período de cicatrização que varia de 6 a 8 semanas, permitindo a osseointegração do implante e a espera de um tempo relativamente curto antes da colocação da prótese, além de reduzir riscos de complicações associadas ao carregamento prematuro. Será indicada quando a qualidade óssea é boa, mas a estabilidade primária pode não ser suficiente para suportar a carga imediata (POSSEBON et al., 2023). Por sua vez, a carga tardia envolve a a colocação da prótese após 3 a 6 meses na mandíbula e 6 a 8 meses na maxila, como o previsto

nos protocolos iniciais de Brånemark (ALBREKTSSON et al., 1981). É ideal para situações complexas, maximizando as chances de osseointegração completa, especialmente em casos de baixa densidade óssea, estabilidade primária questionável ou até mesmo em pacientes com fatores de risco para a osseointegração, como doenças sistêmicas e tabagismo (LIU et al., 2021).

O titânio oferece numerosas vantagens, como biocompatibilidade, inércia química e boas propriedades mecânicas; no entanto, ele não apresenta bioatividade, ou seja, não é capaz de gerar estímulos para que o osso humano se forme espontaneamente ao seu redor (ANIOŁEK et al., 2021). Diante disso, muitos estudos buscam melhorar as superfícies dos implantes dentários para reduzir o tempo de osseointegração, proporcionando características osteoindutivas e osteocondutivas (HAN et al., 2022), que estimulam a diferenciação das células ósseas e a liberação de fatores de crescimento como osteoblastos, TGF- β 1 e PGE2 (ZHAO et al., 2006; ANTÔNIO et al., 2014; LI et al., 2023b).

Existem vários graus de titânio, com diferentes composições químicas e propriedades. Esses graus são divididos principalmente entre duas categorias: titânio comercialmente puro (CP) e ligas de titânio, que podem combinar diversos elementos, tais como alumínio, vanádio, cromo, molibdênio, entre outros (MARIN e LANZUTTI, 2024). O titânio grau 4 (TiCp) é composto por 99% de titânio e pequenas quantidades de oxigênio, carbono nitrogênio e ferro. Sua resistência à tração é de cerca de 550MPa, além de ser altamente biocompatível e resistente à corrosão, caracterizando um material de boa processabilidade, ou seja, a fabricação e soldagem são favorecidas por sua pureza (FATTAH-ALHOSSEINI et al., 2018; OSAK et al., 2021). Por outro lado, a liga de titânio grau 5 é também denominada Ti6Al4V, ou simplesmente Ti64, devido à presença de 90% de Ti, 6% de alumínio e 4% de vanádio em sua composição. A resistência à tração deste material é superior à do grau 4, cerca de 1100MPa, sendo forte e durável, além de apresentar certa resistência à corrosão e ao calor. Entretanto o seu custo é mais elevado e a dificuldade de processamento é maior (TARDELLI, BOLFARINI e REIS, 2020; TUIKAMPEE et al., 2024). O TiCp é amplamente usado na implantodontia, entretanto nos últimos anos o grau 5 tem sido cogitado para tal uso, devido às suas propriedades favoráveis (NICHOLSON, 2020), o que o tornou objeto de investigação em diversos artigos científicos.

A nanotecnologia proporciona resultados significativos na melhoria das superfícies de implantes dentários (MARASLI et al., 2024). Através de várias técnicas, é possível entender e estimular funções celulares específicas, modulando a osseointegração por meio de transformações em escala nanométrica, imitando as características naturais do osso (HAN et al., 2022; SILVA et al., 2022). Certas estruturas envolvidas na osseointegração são influenciadas pelos picos, vales e poros presentes em nanosuperfícies, como por exemplo as integrinas, classificadas como glicoproteínas de membrana altamente ativas na adesão e motilidade celular (CALVANCANTI et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2023). Além disso, superfícies tratadas por nanotecnologia mostraram propriedades de adesão celular seletiva em diversos estudos, havendo maior afinidade por osteoblastos e menor adesão de fibroblastos (CAMARGO et al., 2021; WU et al., 2022; CHEN et al., 2024). Os osteoblastos estendem prolongamentos, conhecidos como filopódios e lamelipódios, que interagem com as irregularidades da superfície do implante, ancorando-se nessas nanoestruturas e promovendo assim, uma maior área de contato de uma adesão mais forte e estável. A maior afinidade destes prolongamentos pode também ativar vias de sinalização que promovem a diferenciação de osteoblastos em células maduras, capazes de depositar matriz óssea e eventualmente, mineralizar essa matriz (WU et al., 2022).

Alguns dos principais métodos para incorporar características em escala nanométrica em implantes odontológicos incluem monocamadas auto-organizadas, deposição de revestimentos bioativos, sinterização de nanopartículas, deposição por feixe iônico, oxidação eletrolítica por plasma, ataques ácidos, tratamentos térmicos, jateamento por partículas abrasivas, anodização, método sol-gel, tratamento alcalino, deposição eletroforética, deposição cristalina, litografia e impressão por contato, com a possibilidade de combinação entre diferentes técnicas (OH et al., 2009; KANG et al., 2015; LIU et al., 2020; HAN et al., 2022; SILVA et al., 2022; MUNTEAN et al., 2023; SOTOVA et al., 2023).

As superfícies modificadas são fundamentais para a eficácia da osseointegração, reduzindo o tempo necessário para apenas 28 dias em alguns casos, em comparação aos 6 meses originalmente requeridos pelos Protocolos Brånemark (ALBREKTSSON et al., 1981). Alguns estudos apontam que as superfícies criadas no titânio podem agir na fase inicial da osseointegração, conhecida como fase necrótica, suprimindo osteoclastos, relacionados à reabsorção

óssea, enquanto estimulam os osteoblastos, células secretoras de matriz óssea (ZHU et al., 2021).

Um desafio significativo nesse sentido é a toxicidade, devido ao risco de desprendimento do revestimento (THAKRAL et al., 2014; INCHINGOLO et al., 2023), o que se torna ainda mais crítico no momento de inserção do implante e obtenção da estabilidade primária (SILVA et al., 2021). Além disso, é necessário obter um condicionamento homogêneo da superfície, crucial para garantir a eficácia do tratamento e a integração do implante com o tecido biológico (ZHANG et al., 2023b). Algumas limitações dos tratamentos de superfície podem incluir variação de certas propriedades, tais como rugosidade, morfologia e composição química (INDIRA et al., 2015), afetando a resposta biológica; controle de tempo, temperatura e voltagem (INDIRA et al., 2015). O escalonamento e reprodutibilidade dos tratamentos também são aspectos críticos, o que reflete a possibilidade de reprodução fiel da escala laboratorial a nível industrial (ZHANG et al., 2023b).

Neste contexto, algumas pesquisas indicam que a incorporação de hidroxiapatita (HA) pode ser promissora e extremamente positiva (LU et al., 2021). A HA é um componente natural do osso, e sua presença nas superfícies dos implantes foi responsável pela melhoria na qualidade da osseointegração, bem como uma diferenciação acelerada das células osteoblásticas (THAKRAL et al., 2014; HU et al., 2022). A hidroxiapatita é capaz de formar uma forte ligação entre o implante e o osso, com forças de tensão entre 35 e 100MPa, dependendo da espessura da camada condicionada (HEIMANN, 2016). O titânio pode ser modificado através da adição propriamente dita de hidroxiapatita ou criação de condições que estimulem a sua deposição, como por exemplo a imersão em solução saturada de fosfato de cálcio, o que caracteriza um método biomimético (VASCONCELLOS et al., 2012; ANTONIO et al., 2014).

Entretanto, algumas complicações são recorrentes na incorporação de HA em superfícies de titânio (DUNNE et al., 2015). A ligação entre a camada de HA e o implante é frequentemente mecânica, o que pode causar certa fragilidade nos revestimentos, baixa resistência à fadiga, delaminação e até mesmo degradação ao longo do tempo (HEIMANN, 2016; JAAFAR et al., 2020). Além disso, partículas podem se desprender e causar reações inflamatórias no corpo (FIHRI, LEN e VARMA, 2017).

O dióxido de titânio (TiO_2) em seu formato nanoparticulado traz inúmeras vantagens quando incorporado aos revestimentos em titânio para fins odontológicos, como melhoria das propriedades antimicrobianas, devido a criação de espécies reativas de oxigênio (DICASTILLO et al., 2021), aumento da resistência à corrosão (DHIFLAOUI et al., 2023; ZHAO et al., 2024), melhoria das propriedades mecânicas e da bioatividade (KANG et al., 2022), além de conferir propriedades fotocatalíticas, uma vez que sob a luz UV as nanopartículas de TiO_2 podem decompor contaminantes orgânicos (CHAKHTOUNA et al., 2021; BAKHTIARI et al., 2023).

No contexto de tratamento de superfície de titânio, a incorporação de elementos que promovem a osseointegração tem se mostrado altamente eficaz através da técnica de oxidação eletrolítica por plasma (PEO), também conhecida como anodização por plasma ou micro-arco (BAROOGHI, SHEIKHI e AMIRI, 2020). A técnica de PEO aumenta a adesão celular e a proliferação osteoblástica, devido à formação de uma camada espessa, aderente, porosa e bioativa na superfície do implante, o que é crucial para a integração óssea (SIKDAR et al., 2021; ZHU et al., 2021). Neste processo um eletrodo metálico é submerso em um eletrólito aquoso de composição variada, contendo por exemplo nanopartículas e elementos bioativos (MAKURAT-KASPROLEWICZ e OSSOWSKA, 2023), o que resulta em uma camada de óxido cerâmico na superfície do metal.

Uma voltagem crescente é aplicada ao eletrodo de titânio submerso no eletrólito. Inicialmente o metal se comporta como um capacitor, acumulando carga elétrica na superfície, e quando essa voltagem chega ao seu nível crítico (voltagem de ruptura) ocorrem descargas de plasma na superfície do metal, conhecidas como microarcos (BAROOGHI et al., 2020; SIKDAR et al., 2021). As temperaturas na superfície das amostras podem chegar a 10000°C . O nível crítico dependerá da composição do eletrólito e material do eletrodo (FATTAH-ALHOSSEINI et al., 2018; SIMCHEN et al., 2020). As descargas de plasma provocam a formação de uma camada de óxido cerâmico na superfície do metal, que apresenta poros de diâmetros variados e que pode ser modificada pela adição de nanopartículas em vias de otimizar certas propriedades, como a bioatividade, resistência à corrosão e dureza superficial (SIMCHEN et al., 2020; KYRYLENKO et al., 2021). Em outras palavras, os elementos dissolvidos em água formam ânions e cátions, e quando uma tensão é aplicada, estes íons são atraídos para o ânodo e o cátodo, iniciando um processo de oxidação no ânodo (QIU et al., 2023).

As superfícies porosas formadas durante a PEO (oxidação eletrolítica por plasma) conferem inúmeras vantagens ao revestimento e apresentam melhorias significativas na osseointegração, por facilitarem a adesão celular e a interação com proteínas (ZENG et al., 2020; ROMERO-GAVILÁN et al., 2021; HAN et al., 2022). Essas superfícies promovem um maior recrutamento de macrófagos, essenciais para a resposta inflamatória inicial e para a subsequente regeneração óssea, com uma maior interação celular e modulação imune (BACHHUKA et al., 2020; ROMERO-GAVILÁN et al., 2021; KUSHIOKA et al., 2023). Além disso, as superfícies nanoporosas estão associadas à inibição da osteoclastogênese, resultando em menor reabsorção óssea e melhor formação óssea precoce. A fosforilação de FAK mediada por integrinas e a via adjunta MAPK são negativamente reguladas, havendo inibição da atividade dos osteoclastos (HE et al., 2022).

Diferentes concentrações de cálcio e fósforo e as estruturas desses revestimentos são controladas variando as concentrações de reagentes usados, o pH da solução eletrolítica e os parâmetros elétricos (KYRYLENKO et al., 2021). Os reagentes comumente usados incluem tripolifosfato, acetato de cálcio, glicerofosfato de cálcio, fosfato de sódio monobásico e fosfato trissódico (ROKOSZ et al., 2017), além da adição de nanopartículas (CAMARGO et al., 2021). A proporção entre cálcio e fósforo (Ca/P) nas superfícies dos revestimentos criados por PEO pode ser controlada através da concentração e constituição dos eletrólitos (BANSAL et al., 2023), buscando valores próximos àqueles encontrados no osso humano e na hidroxiapatita, de aproximadamente 1,67 (FIUME et al., 2021). Esse aspecto pode conferir uma maior bioatividade e adesão celular, tanto nos estágios iniciais quanto tardios da osseointegração (FERNÁNDEZ-LÓPEZ et al., 2024).

As pesquisas laboratoriais são de suma importância para compreender as propriedades e aplicabilidades de cada material previamente à realização de testes *in vivo*. Desta forma, o objetivo desta pesquisa será de condicionar superfícies de titânio graus 4 e 5, por meio da oxidação eletrolítica por plasma e adição de nanopartículas, buscando compreender as propriedades, características químicas e estruturais dos revestimentos criados em cada grupo de investigação.

A pesquisa foi realizada na Western University, Canadá, como parte de um intercâmbio de mestrado, fruto de uma colaboração internacional entre a Western University e a Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), visando o

desenvolvimento de novas abordagens na área de superfícies de implantes dentários.

2 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo é realizar o tratamento de superfície do titânio grau 4 (TiCp, composição pura) e liga de titânio grau 5 (Ti6Al4V) através da oxidação eletrolítica por plasma, incorporando diferentes nanopartículas ao eletrólito. Além disso, realizar testes que permitam a caracterização das superfícies obtidas, quanto às propriedades químicas e estruturais. Será realizado o MEV (microscopia eletrônica de varredura), EDS (espectroscopia de raios X por energia dispersiva), XRD (difração de raios-x), ensaio de rugosidade, ângulo de contato das amostras e também a análise das secções transversais dentro dos grupos analisados. Os constituintes do eletrólito foram selecionados de modo a mimetizar os elementos encontrados no osso humano e otimizar a biocompatibilidade.

Desta forma, as hipóteses deste estudo são:

1. O condicionamento do titânio através da oxidação eletrolítica por plasma irá aumentar a área de superfície e rugosidade.
2. Os componentes do eletrólito serão incorporados às superfícies tratadas.
3. A incorporação dos componentes do eletrólito nas superfícies de titânio será diferente de acordo com o tipo testado (TiCp puro ou liga Ti6Al4V).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material utilizado

Os materiais utilizados neste estudo, assim como suas respectivas fórmulas químicas, fabricantes e referências estão detalhados na tabela abaixo (Tabela 1).

Tabela 1- Material, fabricantes e referência dos produtos utilizados nos experimentos

Material	Fabricante	Fórmula química	Referência
Titânio grau 4	McMaster Carr	Ti	Lote: 4242N7 CAS: 7440-32-6
Titânio grau 5	McMaster Carr	Ti6Al4V	Lote: 89055K56 CAS: 1312-76-1
Acetato de cálcio hidratado	SIAL	Ca(C ₂ H ₃ O ₂)	CAS: C1000
Hidróxido de potássio	Milipore Sigma Canada Ltd	KOH	CAS: 1310-58-3
Fosfato dissódico	Milipore Sigma Canada Ltd	Na ₂ PO ₄	CAS: 7558-79-4
Nanohidroxiapatita	Sigma Aldrich	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	CAS: 00012167-74-7
Nanopartículas de dióxido de titânio anatase	Sigma Aldrich	TiO ₂	CAS: 00001317-70-0
Água destilada	Milipore Sigma Canada Ltd	H ₂ O	CAS: 7732-18-5

3.2 Obtenção das amostras

Foram obtidos cilindros de titânio (Figura 1) grau 4 (comercialmente puro ou TiCp) e grau 5 (liga composta por 6% de alumínio e 4% de vanádio, Ti6Al4V ou Ti64) (McMaster-Carr, Estados Unidos da América).



Figura 1 – Cilindro de titânio grau 5 (McMaster-Carr)

Os cilindros foram fatiados em discos pela máquina Pistorius, utilizando discos diamantados, sob irrigação constante. Para limpar ou regularizar as superfícies antes e após a ação da serra úmida era utilizado um torno mecânico de precisão Colchester (Figura 2) com ferramenta de inserção de carboneto a 1000 rpm (rotações por minuto). Foram obtidos 32 discos de titânio (Figura 3) grau 4 e cerca de 45 discos de titânio grau 5 (pois este grupo foi escolhido para a realização do experimento piloto). Cada amostra apresentava cerca de 1,2 milímetros de espessura (Figura 4) e 12,7 milímetros de diâmetro. O processamento dos cilindros para obtenção dos discos foi realizado no edifício de Physics and Astronomy Machine Shop (Western University, Ontario, Canadá), por um técnico em mecânica.



Figura 2 – Torno mecânico manual de precisão com motor Colchester

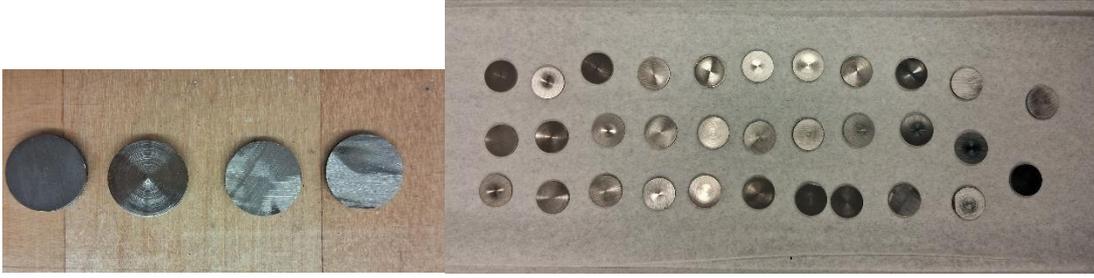


Figura 3 – Aparência dos discos obtidos a partir dos cilindros de titânio

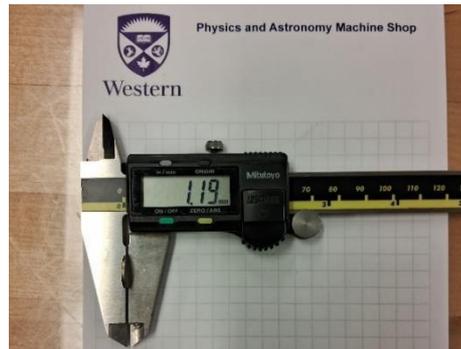


Figura 4 – Espessura média das amostras, em milímetros.

Em seguida os discos foram polidos utilizando o equipamento LaboForce-50 (Struers S.A.S., França), que recebia um dispositivo acoplador MD Gekko (Struers S.A.S., França), representados pela Figura 5. O equipamento estava localizado no edifício Surface Sciences (Western University, Ontario, Canadá). Lixas d'água Buehler (CarbiMet™) na sequência de granulação 400 (P800) e 600 (P1200) eram conectadas à máquina para a realização do polimento sob irrigação constante, a 150 rpm (rotações por minuto), para todas as amostras de titânio grau 4 e grau 5 (Figura 6). As lixas eram trocadas a cada 5 amostras polidas para proporcionar padronização e qualidade no resultado final.



Figura 5 – Máquina LaboForce-50 (Struers S.A.S, França) e disco acoplador MD Gekko (Struers S.A.S., França)



Figura 6 – Discos de lixa d'água de granulação 400 e 600 (Buehler CarbiMet™)

Um suporte para amostras foi fabricado no Physics and Astronomy Machine Shop (Western University, Ontario, Canadá), de modo a facilitar o procedimento de polimento (Figura 7). A amostra era inserida na parte superior do dispositivo com a face a ser polida exposta, e desta forma era possível segurar o porta-amostras e posicioná-lo na superfície da lixa acoplada à máquina de polimento. Uma pressão digital leve era aplicada pelo operador, empreendendo movimentos em direções variadas, verificando ocasionalmente o resultado obtido, para eliminar ranhuras e imperfeições e obter uma superfície regular, com um brilho característico (Figura 8). Após serem polidos, os discos eram secos com gás hidrogênio pressurizado,

gravados na face não polida por uma pistola elétrica, para distinção entre os tipos de titânio (grau 4 ou grau 5), e armazenados em recipientes etiquetados.

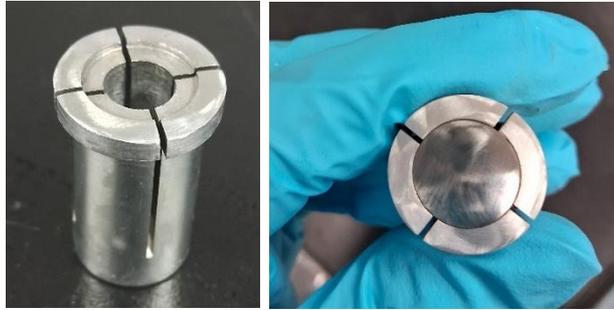


Figura 7 – Suporte para amostras e vista superior mostrando um disco de titânio acoplado ao dispositivo

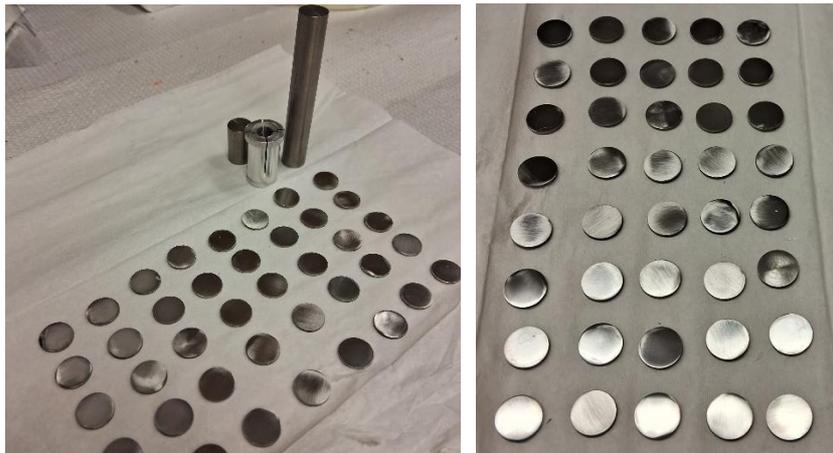


Figura 8 – Aspecto dos discos de titânio após polimento

Em seguida, as amostras foram higienizadas em banho ultrassônico (Branson 2510) com isopropanol por 10 minutos, lavadas com água destilada e secas com gás hidrogênio pressurizado (Figura 9).

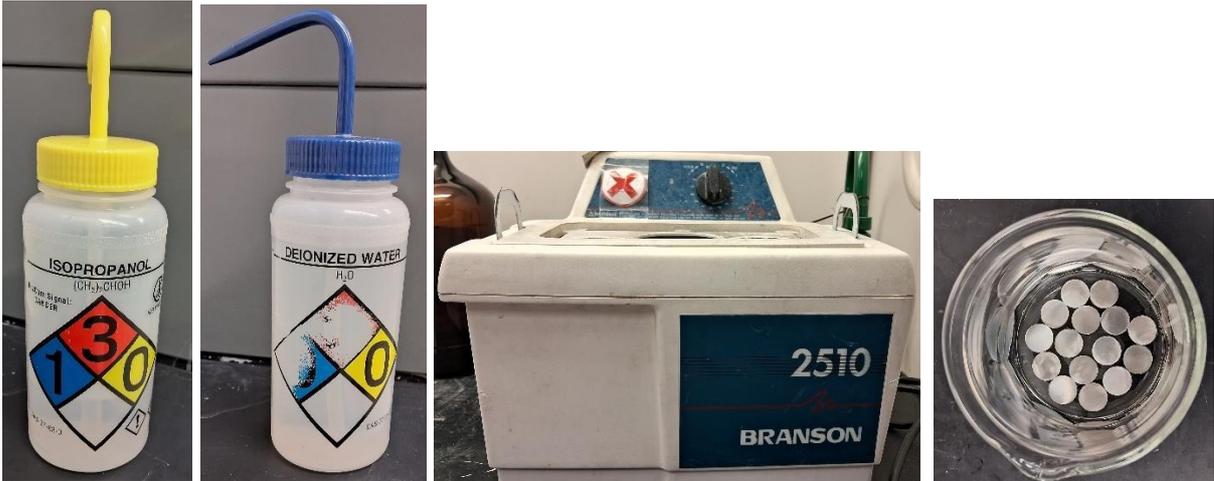


Figura 9 – Isopropanol, água destilada, banheira ultrassônica (Branson 2510) e vista superior dos discos de titânio dispostos no recipiente a ser inserido na máquina

3.3 Delineamento dos grupos

Os grupos de estudo foram divididos de acordo com o tipo de titânio investigado e a concentração de nanopartículas. Os componentes do eletrólito e suas respectivas concentrações (Tabela 2) foram escolhidos segundo extensa investigação na literatura, buscando adicionar elementos compatíveis com o osso humano, tais como cálcio, fósforo, sódio e potássio. Além disso, precisavam ser hidrossolúveis, uma vez que a solução eletrolítica é estabelecida em água destilada.

Todos os produtos descritos nessa seção foram adquiridos da empresa Millipore Sigma Canada Ltda. Foram utilizados hidróxido de potássio - KOH, fosfato dissódico - Na_2PO_4 e acetato de cálcio hidratado - $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, para compor o eletrólito principal (Figura 10), presente em todos os grupos (exceto o grupo controle, que não recebeu tratamento de superfície).



Figura 10 – Hidróxido de potássio, fosfato de sódio e acetato de cálcio hidratado

Outros compostos selecionados foram as nanopartículas de dióxido de titânio IV anatase (TiO_2), com tamanho de partícula inferior a 25 nm (nanômetros) e também nanohidroxiapatita (200 nm), que podem ser observados na Figura 11. Cada litro de solução eletrolítica produzida era suficiente para o condicionamento de 20 amostras de titânio, sendo um total de 64 amostras nos dois grupos. Uma vez que 16 discos não eram condicionados, por serem grupo controle, 3 litros de solução foram suficientes para executar o experimento em todas as amostras dos grupos teste.



Figura 11 – Nanohidroxiapatita e nanopartículas de titânio

Tabela 2 – Relação das substâncias utilizadas no eletrólito experimental, suas fórmulas químicas, concentração e quantidade total utilizada

Nome da substância	Fórmula química	Concentração	Quantidade total utilizada
Água destilada	H ₂ O	1 litro por solução preparada	3 litros
Hidróxido de potássio	KOH	3 g/L	9 g
Fosfato dissódico	Na ₂ PO ₄	5 g/L	15 g
Acetato de cálcio hidratado	Ca(C ₂ H ₃ O ₂)	30 g/L	90 g
Dióxido de titânio (IV) anatase	TiO ₂	10 g/L	30 g
Nanohidroxiapatita	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	3 g/L	9 g

Foram estabelecidos 4 grupos por grau de titânio, com 8 amostras cada (N=8), totalizando 32 discos por tipo de material (Figura 12).

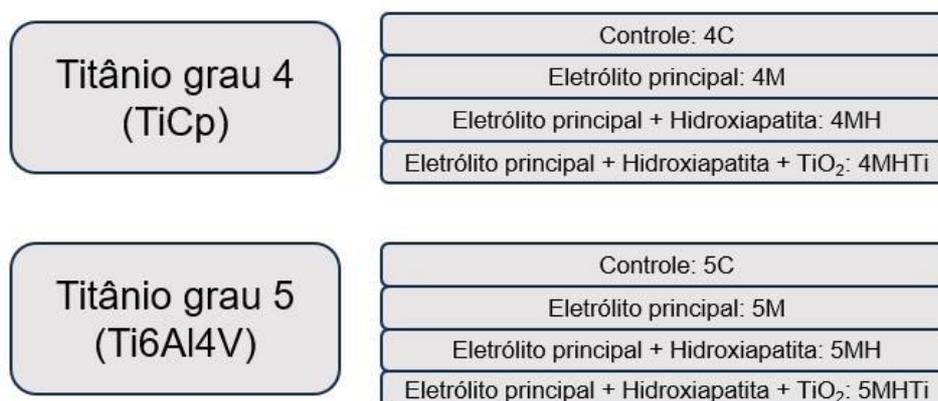


Figura 12 – Delineamento dos grupos

3.4 Tratamento de superfície do titânio

Após o polimento e limpeza das amostras, foi iniciado o processo de preparo da solução eletrolítica e do sistema construído para a realização do tratamento de superfície dos discos de titânio através da oxidação eletrolítica por plasma. Os componentes da solução eletrolítica foram pesados utilizando uma balança de precisão (SCOUT™ PRO), segundo a Figura 13.



Figura 13 – Balança SCOUT™ PRO, pesagem do hidróxido de potássio (3 g/L), fosfato dissódico (5 g/L) e acetato de cálcio hidratado (30 g/L)

O eletrólito foi preparado pela adição de um composto químico por vez a um balão volumétrico (Figura 14) graduado em 1000 mL (mililitros). Movimentos circulares foram realizados até a completa dissolução dos sólidos adicionados a 1 litro de água destilada.



Figura 14 – Aspecto do balão volumétrico após a dissolução dos compostos químicos da solução eletrolítica

Todas as soluções eletrolíticas produzidas tiveram o seu pH (potencial de hidrogênio) mensurado utilizando um kit medidor de bancada, representado pela Figura 15 (Orion Star A211). Os valores de pH de 10.38 (grupo M), 10.69 (grupo MH) e 9.9 (grupo MHTi) foram encontrados.



Figura 15 – Kit medidor de pH (Orion Star A211)

A solução eletrolítica foi então colocada em um becker, e este posicionado em banho-maria (imerso em água) dentro de uma bacia de aço inoxidável. Esta bacia se encontrava sob um agitador magnético com placa aquecedora (VWR®). Um ímã no interior do becker interagiu com o agitador magnético, permitindo assim a mistura constante da solução eletrolítica a 300 rpm (rotações por minuto), em uma temperatura entre 19 e 22°C.

Um dispositivo feito de polioximetileno (resina acetal) foi fabricado no edifício Physics and Astronomy Machine Shop (Western University, Ontario, Canadá), para conter o disco de titânio a ser tratado. Era composto por uma haste isolada por borracha transparente com uma extremidade circular de dimensões ideais para receber o disco de titânio, deixando apenas uma de suas faces exposta (Figura 16). Esta extremidade circular apresentava um sistema de abertura rosqueável e uma mola interna na qual o disco era encaixado, sendo em seguida isolado por uma margem circular de borracha.

Com o fornecimento de energia do sistema desligado, utilização de equipamentos de proteção individual e operação dos aparelhos por detrás de um vidro de segurança, o porta-amostras era acoplado a um pegador ajustável, mantendo a extremidade circular submersa na solução eletrolítica. Uma haste de aço inoxidável conectada a uma folha de malha retangular feita deste mesmo material era sustentada por uma pinça ajustável e submersa no eletrólito, posicionada paralelamente ao porta-amostras. O disco de titânio era alinhado de modo a manter-se diretamente exposto à malha de aço inoxidável, com uma distância de aproximadamente 8 centímetros.

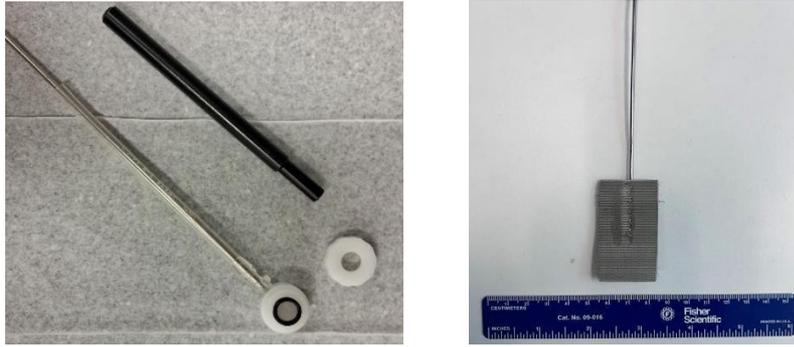


Figura 16 – Esquerda: Corresponde ao ânodo do sistema eletrolítico (doação de elétrons). Porta-amostras feito em resina acetala, contendo uma haste para ser conectada à fonte de energia, cilindro de plástico acessório para posicionar os discos (de cor preta), círculo em borracha para isolamento elétrico e uma tampa rosqueável para fechamento do sistema. Direita: aço inoxidável (cátodo, recebe elétrons)

Dois cabos terminal garra de jacaré conectados a uma fonte de energia foram ligados às hastes do ânodo e cátodo (Figura 17). A temperatura inicial e final da solução era mensurada por um termômetro químico mantido no interior da solução eletrolítica durante todo o procedimento (Figura 18).

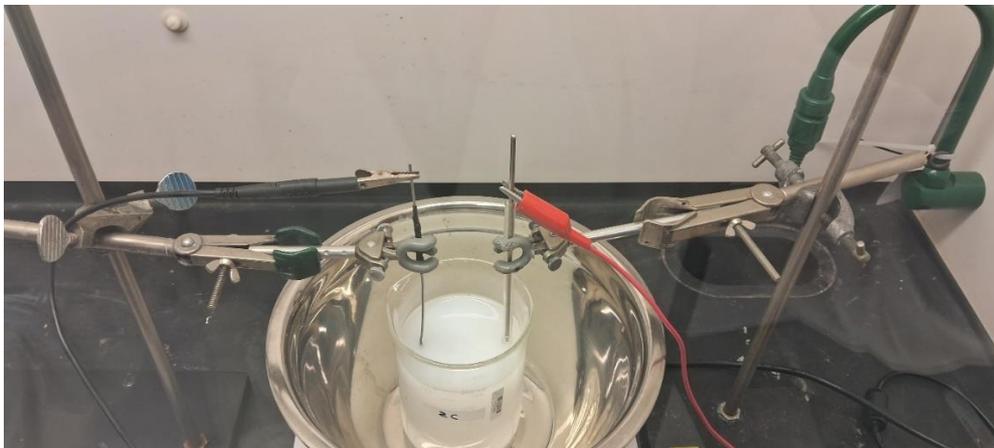


Figura 17 – Sistema montado para a efetivação da técnica de oxidação eletrolítica por plasma, contendo uma bacia de aço inoxidável, becker em banho-maria com solução eletrolítica em seu interior, cátodo (aço inoxidável), ânodo (disco de titânio no porta-amostras) e cabos conectando as células do eletrodo a uma fonte de energia



Figura 18 – Sistema de PEO incompleto, com destaque especial para o termômetro inserido no interior da solução eletrolítica

O fornecimento de energia para o sistema era feito por uma fonte variável (Keithley 2260-800-2, Tektronix Company, Estados Unidos da América), que também media informações a respeito da corrente elétrica e voltagem (Figura 19).



Figura 19 – Fonte variável (Keithley 2260-800-2, Tektronix Company, Estados Unidos da América)

Alguns parâmetros elétricos foram pré-definidos de acordo com um padrão evidenciado pela literatura. O ciclo de trabalho foi fixado em 20%, a frequência mantida constante no valor de 1000Hz, sendo o sistema do tipo galvanostático. A voltagem variava de acordo com o tempo, enquanto a corrente era contínua, pulsada

e unipolar. Os valores de densidade de corrente, corrente elétrica e tempo de condicionamento das amostras foram definidos com base em um experimento piloto.

A fonte variável era operada por meio de um software compatível com o seu sistema operacional (Native LabVIEW Driver for Series 2260B Programmable DC Power Supplies version 1.0.0), que permitia o controle do processo, pelas funções de ligar, desligar, controle do gráfico de voltagem e parâmetros elétricos (Figura 20).

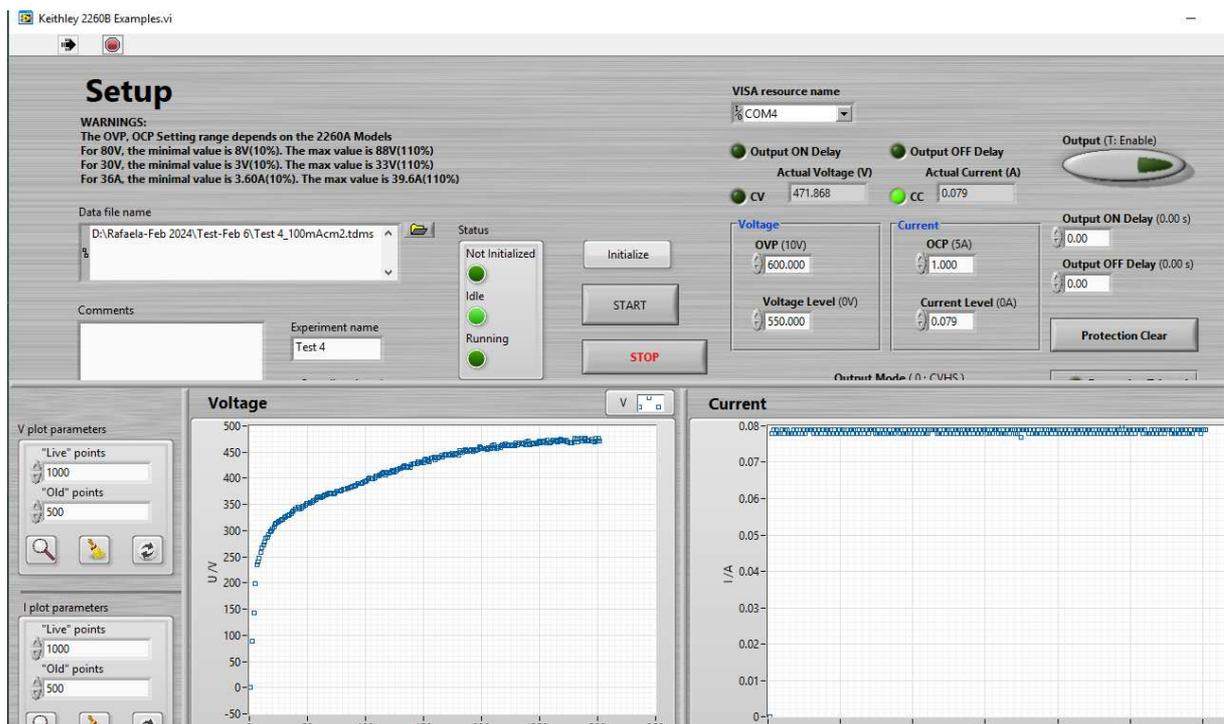


Figura 20 – Interface gráfica do software utilizado para controlar o sistema estabelecido para o experimento (Native LabVIEW Driver for Series 2260B Programmable DC Power Supplies version 1.0.0)

A energia fornecida pela fonte variável passava através de um sistema PWM antes de chegar ao eletrodo. Esse sistema era responsável pela modulação por largura de pulsos, sendo uma técnica de modulação digital de sinais que consiste em se transmitir uma informação pela variação da largura de uma onda quadrada. O modulador PWM é um amplificador operacional.

A Figura 21 representa o sistema completo para a realização da técnica de oxidação eletrolítica por plasma.

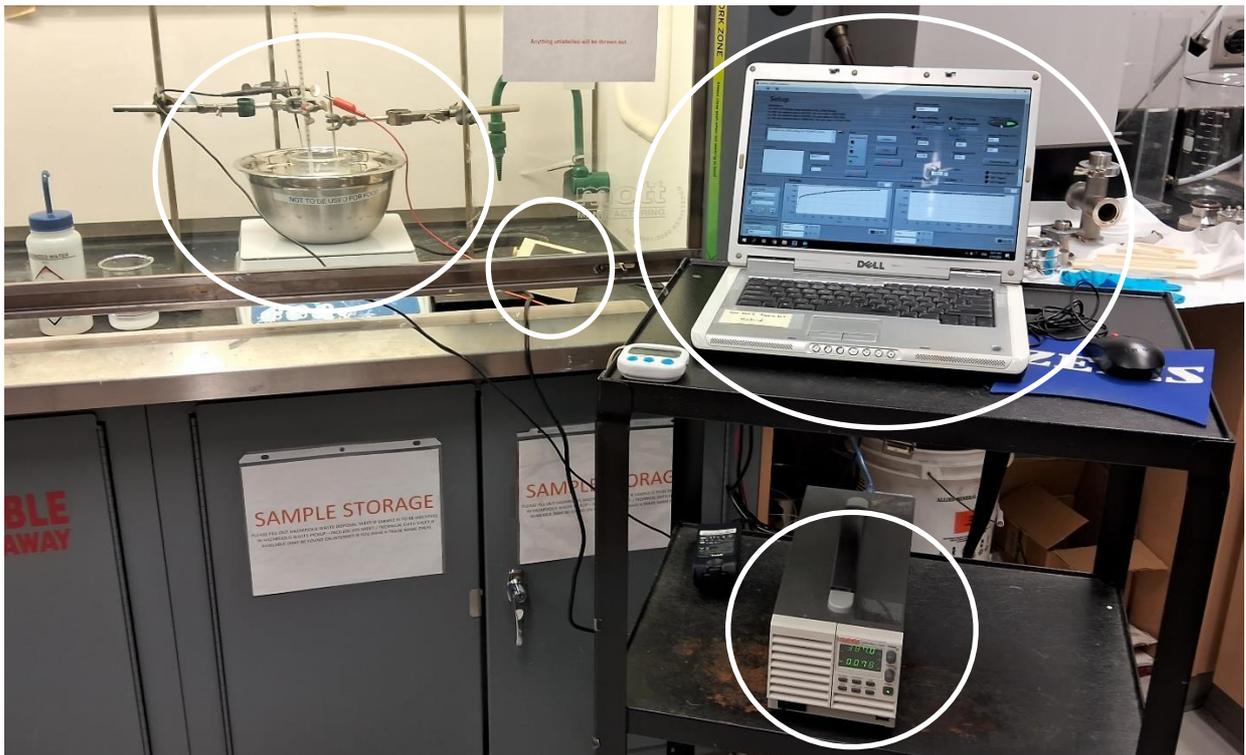


Figura 21 – Sistema de equipamentos para realização da oxidação eletrolítica por plasma, formado pelo reator de oxidação eletrolítica por plasma ou reator PEO (acima à esquerda), sistema PWM (acima ao centro), software (área superior direita) e fonte variável (abaixo)

3.4.1 Experimento piloto

O PEO é realizado mediante alguns parâmetros elétricos, que foram definidos de acordo com a literatura. Foi realizado um experimento piloto com diferentes voltagens e tempos de condicionamento, visando encontrar os padrões mais favoráveis para as condições eletroquímicas estabelecidas nesta pesquisa.

Inicialmente foi necessário calcular a área de exposição do disco, excluindo a borda encoberta pela tampa rosqueável do porta-amostras. O diâmetro do disco de titânio exposto ao condicionamento era de **1 cm**, segundo a Figura 22, e desta forma para calcular a área:

$\pi r^2 = \text{área da circunferência}$, onde $\pi = 3,14$ e r é o raio (diâmetro dividido por 2) = 0,5 cm. Desta forma:

$$3,14 \times 0,5^2 = \mathbf{0,785 \text{ cm}^2}$$

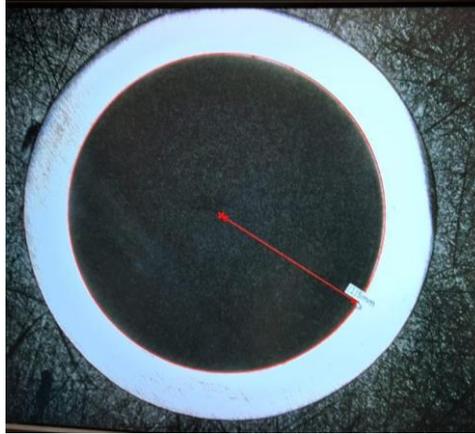


Figura 22 – Imagem do disco de titânio com magnificação de 20x, obtida com o microscópio digital (Keyence VHX-6000, Keyence Corporation, Osaka, Japão), onde uma régua virtual delimitou o raio da circunferência exposta ao tratamento por PEO

O cálculo da amperagem considera a área a ser tratada, e para o experimento piloto foram testadas as densidades de corrente de 30 mA/cm², 250 mA/cm² e 100 mA/cm², desta forma:

$$\begin{array}{r}
 \mathbf{250\ mA} \text{ ----- } 1\ \text{cm}^2 \\
 \\
 \mathbf{x} \quad \text{----- } 0,785\ \text{cm}^2 \\
 \\
 \mathbf{x = 196,25\ mA}
 \end{array}$$

Seguindo esses cálculos, para uma densidade de corrente de **100 mA/cm²**, a amperagem será de **78,5 mA**, e quando a densidade de corrente é **30 mA/cm²**, teremos o valor de corrente correspondente a **23,55 mA**.

O ciclo de trabalho descreve a proporção de tempo durante o qual um dispositivo está ativo em relação ao tempo total de um ciclo de operação, e foi padronizado em **20%**. Por sua vez, a frequência foi mantida constante em **1000 Hz**. O sistema foi estabelecido no modo galvanostático e pulsado.

O primeiro teste piloto foi realizado com 4 discos de titânio grau 5:

- 30 mA/cm² ou 23,55 mA por 2,5 minutos
- 250 mA/cm² ou 196,25 mA, durante 3 minutos
- 100 mA/cm² ou 78,5 mA (houve falha em um dos passos e as informações foram perdidas)

- 100 mA/cm² ou 78,5 mA, durante 5 minutos

O experimento piloto foi realizado no eletrólito principal (hidróxido de potássio, fosfato dissódico e acetato de cálcio hidratado). Inicialmente o eletrólito recebia o cátodo (folha de malha de aço inoxidável) e o ânodo (porta-amostras com disco de titânio), cuja face exposta era posicionada de frente para o cátodo. Os cabos para fornecimento de energia eram conectados a esses elementos com o sistema desligado, e após fechar o vidro protetor, e verificar todos os parâmetros elétricos na configuração do software, o botão de início era pressionado e o processo iniciado. Um cronômetro auxiliar foi utilizado para contabilizar o tempo de condicionamento, enquanto o operador acompanhava pela tela do computador a curva que se formava no gráfico. Ao final do tempo, o sistema era desligado, e o disco de titânio removido do porta-amostras, limpo com água destilada e seco através de jatos de gás hidrogênio pressurizado (Figura 23). Em seguida a amostra era identificada na face não tratada pelo nome correspondente ao grupo, utilizando um marcador permanente.



Figura 23 – Aspecto da amostra de titânio logo após o tratamento de superfície e limpeza com água destilada

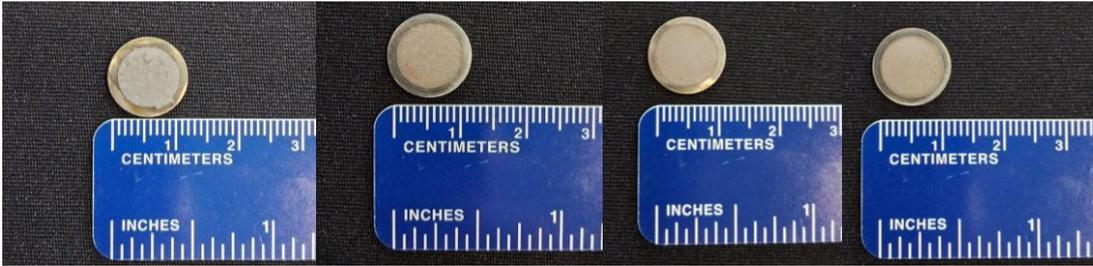


Figura 24 – Aspecto dos discos de titânio condicionados no experimento piloto com diferentes tempos e densidades de corrente

Em seguida o aspecto superficial e composição elementar das camadas obtidas foi analisado, assim como a proporção dos elementos encontrados (Figura 25), por meio da microscopia eletrônica de varredura (Hitachi SU8230, Tóquio, Japão) associada a espectroscopia de dispersão de energia por raios X (Bruker X-Flash FQ5060, Alemanha). A homogeneidade, número e tamanho dos poros nas amostras de titânio grau 5 foram considerados, assim como o comportamento da curva que relacionava o tempo de condicionamento com a voltagem. Desta forma, a equipe de pesquisadores optou por realizar os experimentos utilizando a densidade de corrente de 100 mA/cm^2 , que corresponde a uma corrente elétrica de 78,5 mA.



Figura 25 – Microscópio eletrônico de varredura (Hitachi SU8230, Tóquio, Japão), acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (Bruker X-Flash FQ5060, Alemanha)

A próxima etapa consistiu na identificação do tempo de condicionamento mais adequado. Para tal objetivo, foi feito um segundo experimento piloto com titânio grau 5, no qual o valor de corrente foi padronizado em 78,5 mA, mas com uma variação dos tempos de tratamento de superfície. Foram testadas 4 amostras, com tempos diferentes entre si, condicionadas por 10 (chamada de 5M1), 5 (5M2), 2 (5M3) e 1 (5M4) minutos, de acordo com a Figura 26.

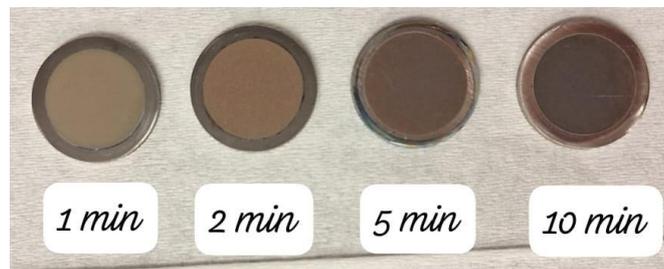


Figura 26 – Aspecto dos discos de titânio grau 5 condicionados por diferentes tempos

Para determinar o tempo ideal, analisou-se o comportamento das curvas no gráfico de tempo de condicionamento em relação à voltagem para cada amostra. Foi feita também uma análise microscópica (Figura 27), utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (Hitachi SU8230, Tóquio, Japão), associado a Espectroscopia de Dispersão de Energia de raios X (Bruker X-Flash FQ5060, Alemanha), sob diferentes magnitudes e observação (500x, 1000x, 2000x e 5000x). Eram analisados o tamanho e quantidade dos poros obtidos nas superfícies de titânio, sua distribuição e homogeneidade. Também foi observada a composição elementar das superfícies, buscando compreender a proporção de certos elementos de acordo com o que é encontrado no osso humano.

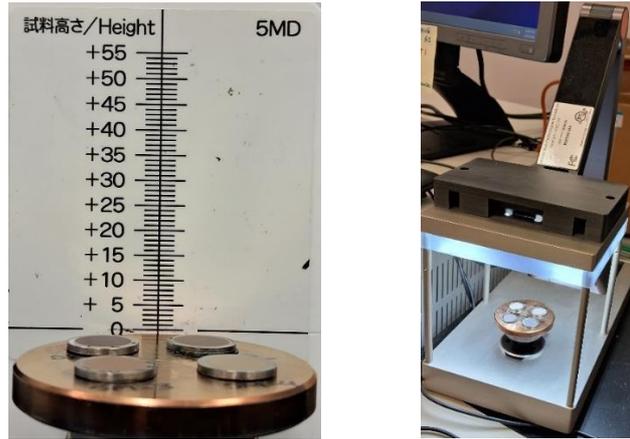


Figura 27 – Amostras do experimento piloto posicionadas no anteparo para análise por MEV-EDS

Foi determinado que o experimento seria realizado utilizando o tempo de tratamento de superfície de **5 minutos** para cada amostra, pois o comportamento elétrico e aspecto superficial obtidos com esse padrão foram de qualidade superior em comparação com os demais tempos testados.

3.4.2 Experimento principal

O experimento principal foi iniciado, seguindo as concentrações dos componentes para cada grupo de acordo com a Tabela 2 e a Figura 12 desta seção. Foram utilizadas 32 amostras para cada tipo de titânio (grau 4 ou grau 5), sendo 8 amostras para cada um dos 4 grupos dentro de um mesmo tipo de titânio. Todas as amostras eram identificadas pela sigla correspondente ao grupo e numeradas de 1 a 8 dentro de um mesmo grupo, por exemplo uma amostra de titânio grau 4 condicionada em eletrólito com os componentes básicos mais a nanohidroxiapatita era nomeada como 4MHx, sendo x um número de 1 a 8.

3.5 Ensaio

Esta pesquisa envolveu o desenvolvimento de tratamentos de superfície e caracterização de implantes, e por esse motivo foi realizado um procedimento de avaliação e compreensão das amostras através do método conhecido como “top-down” (do inglês, pode ser considerado como uma observação “de cima para baixo”). Neste modelo, os titânios grau 4 (TiCp) e grau 5 (Ti6Al4V) são observados partindo de uma escala macroscópica (a olho nu ou com o auxílio de uma lupa de

baixa ampliação), passando pela microscopia com menor poder de aumento, para em seguida ser feita a análise com um maior poder de aumento e captação de pequenos detalhes. Finalmente, é realizada uma análise mais profunda quanto a qualidade e quantidade de componentes elementares neste revestimento e suas propriedades estruturais, como a rugosidade e a molhabilidade. Foram avaliadas as superfícies e secções transversais das amostras de diferentes grupos de tratamento e tipos de titânio.

Preparação das seções transversais

As amostras foram montadas em epóxi segundo a Figura 28, para permitir a análise em seção transversal. Após a montagem, foram mecanicamente lixadas de forma sucessiva utilizando papéis de carbetto de silício (SiC) de diferentes granulometrias, garantindo uma preparação gradual e cuidadosa da superfície. Finalmente, as amostras foram submetidas a um polimento fino com uma mistura de sílica coloidal, contendo partículas de 0,04 μm de diâmetro, e peróxido de hidrogênio, resultando em uma superfície extremamente lisa e uniforme, pronta para análise detalhada.

As amostras observadas em seção transversal receberam um revestimento a ouro por pulverização catódica, onde átomos de ouro são depositados sobre a superfície da amostra em um ambiente de vácuo. O objetivo desta técnica é proporcionar a melhora da condutividade elétrica, qualidade da imagem e proteção da amostra (HEU et al., 2019).



Figura 28 – Seções transversais montadas em resina epóxi

3.5.1 Microscopia óptica

A análise do aspecto superficial visa compreender a forma geral, identificar defeitos e imperfeições visíveis, realizando uma inspeção em busca de áreas de interesse para subsequente abordagem em maiores ampliações. Foi utilizado um microscópio óptico digital (Keyence VHX-6000, Keyence Corporation, Osaka, Japão) conectado ao software VHX, com magnificação de 20 vezes (Figura 29).

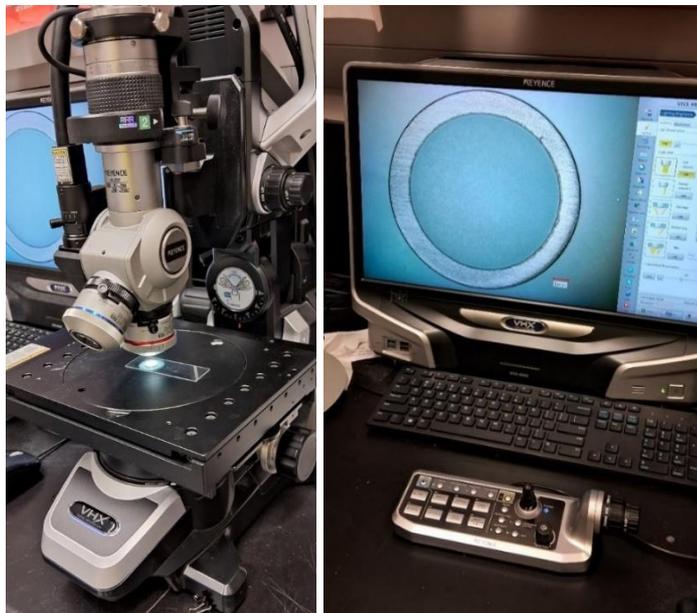


Figura 29 – Microscópio óptico digital (Keyence VHX-6000) e software (VHX)

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

Uma amostra representativa de cada grupo foi analisada por microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV/EDS) usando o MEV de pressão variável Hitachi SU3500 (Tóquio, Japão), acoplado a um detector de raios X Oxford AZtec X-Max50 (Abingdon, Oxfordshire, Reino Unido). Esse sistema pode ser observado na figura 25.

As análises de MEV/EDS foram realizadas utilizando uma voltagem aceleradora de 15 kV. Três áreas de uma amostra em cada grupo de estudo foram

observadas com ampliações de 500x, 1000x e 2000x, identificando os elementos através de espectros variados dentro de uma única imagem. O revestimento com ouro não foi necessário para as análises de superfície.

Uma outra amostra de cada grupo de estudo foi analisada por cortes transversais, e para isso foram revestidas com uma fina camada de ouro, visando minimizar artefatos de carga da amostra.

O software ImageJ (National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, Estados Unidos) foi usado para realizar mensurações de estruturas em destaque nas imagens obtidas através do MEV. A calibragem da escala de pixels no ImageJ foi realizada de acordo com a escala de cada imagem analisada.

A proporção molar de Ca/P foi calculada através da massa molar de cada elemento, em relação às porcentagens em peso (% weight) fornecidas pelo EDS. Esse cálculo resultava nas frações mássicas correspondentes a cada elemento, para obtenção da razão Ca/P. A massa molar do Ca foi padronizada em 40 gramas por mol de substância, e para o P, 31 g/mol.

As frações mássicas eram obtidas pela razão entre o valor da porcentagem em peso de um elemento (numerador) pela massa molar do mesmo (denominador):

$$\text{fração mássica} = \frac{\text{peso (\% weight)}}{\text{massa molar do elemento}}$$

Obtidas as frações mássicas de cada elemento era então calculada a razão Ca/P:

$$\text{Razão Ca/P} = \frac{\text{Fração mássica do Ca}}{\text{Fração mássica do P}}$$

A análise das seções transversais foi feita por meio do mapeamento das amostras, considerando que as cores emitidas pelos componentes apontavam a presença de cada um, enquanto regiões escuras definiam áreas pobres no elemento avaliado. O *line scan* de cada composto foi interpretado. Uma linha sobre a imagem

de seção transversal era traduzida em um gráfico demonstrando, no eixo x, a energia de raios-x emitida por cada átomo da amostra, medida em keV (kiloeltronvolts), e no eixo y era representada a contagem de raios X, detectados a cada nível de energia. Essa contagem é proporcional à quantidade de cada elemento presente na amostra de titânio, quando picos altos indicam maior frequência correspondente àquela energia específica.

3.5.3 Difração de Raios-X (DRX)

Uma amostra representativa para cada grupo de estudo foi utilizada. A composição de fases nas amostras dos grupos controle foi analisada por difração de raios X (DRX) convencional (modo Bragg-Bentano ou theta-2theta), usando o sistema de difração de raios X Rigaku SmartLab (Rigaku Corporation, Tóquio, Japão) com radiação $\text{CuK}\alpha$ (radiação de cobre K-alfa), cujo comprimento de onda é aproximadamente 1.54\AA (Figura 30). Os dados de difração foram adquiridos em um intervalo de 2θ de 20° a 85° , com uma largura de passo de $0,01^\circ$ e uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

“*Grazing incidence X-Ray Diffraction*” (GIXRD) é uma técnica utilizada no estudo de superfícies finas. Enquanto a técnica convencional de difração de raios-x emprega uma incidência perpendicular à superfície da amostra, na GIXRD este ângulo é muito pequeno (geralmente menor do que 5°), permitindo a análise de camadas superficiais delgadas sem penetrar profundamente no material (THUM et al., 2024). As amostras que receberam o tratamento de superfície por PEO foram analisadas por GIXRD, com um ângulo de incidência de 3 graus.

Os dados foram processados pelo software SmartLab Studio II (Rigaku Corporation, Tóquio, Japão). A base de dados International Centre for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ 2024 (Newtown Square, Pensilvânia, Estados Unidos) foi utilizada como referência para a identificação das fases.



Figura 30 – Difratorômetro de raios X (Rigaku SmartLab)

3.5.4 Rugosidade

As amostras foram analisadas através do Microscópio Confocal de Varredura a Laser Zeiss LSM800 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Alemanha), representado pela Figura 31. Este equipamento usa um feixe de laser de 405 nanômetros para escanear a superfície do material. A luz refletida na superfície é capturada através de um pinhole, uma pequena abertura responsável por colimar o feixe de laser. Este método é promissor, pois melhora a resolução espacial (profundidade) e a precisão na determinação das estruturas cristalinas, sendo capaz de criar pequenas fatias focais que, quando recombinadas, permitem medir alturas variadas. Essas fatias focais formam imagens tridimensionais e detalhadas da superfície (PENTASSUGLIA, AGOSTINO E TOMMASI, 2018).

Os dados foram processados usando o software Mountain's ConfoMap (Digital Surf, Besançon, França) e o software DragonFly (Oxford Research Instruments, Abingdon, Oxfordshire, Reino Unido). Geralmente, os valores de rugosidade são fornecidos em Ra (rugosidade média) e Rz (altura média dos picos), que representam medidas lineares (em 2D). No entanto, no caso de superfícies homogêneas, como é o titânio tratado por PEO, esses valores podem ser equivalentes a Sa e Sz, estabelecidos segundo a avaliação de área. Neste trabalho, as rugosidades foram mensuradas em Sa e Sz, levando em consideração um panorama em 3D, o que proporciona uma análise mais completa devido à visão detalhada e precisa da topografia de superfície.



Figura 31 - Microscópio Confocal de Varredura a Laser Zeiss LSM800

3.5.5 Ângulo de contato

Para a análise do ângulo de contato, foi utilizado um goniômetro (DSA30E Drop Shape Analyser, Kruss, Hamburgo, Alemanha), com processamento de dados feito por um software (Advance software), segundo a Figura 32. Neste experimento, uma gota de água destilada foi depositada sobre a superfície do titânio usando uma seringa controlada pelo software. O modo Young-Laplace foi utilizado, com a gota do tipo *sessile drop* (gota séssil), com a temperatura padronizada em 22,4°C. A gota apresentava em média 2,3 μL (microlitros), diâmetro médio de 3,11 mm (milímetros), e o ângulo de contato foi medido por 10 segundos (30 quadros/ segundo). O ângulo de contato entre a gota e a superfície do espécime foi calculado pelo software, e cada amostra recebia 3 gotas em pontos diferentes, sendo feitas 5 aferições por exemplar. O valor final de ângulo de contato para cada amostra foi obtido através do cálculo da média aritmética desses 5 valores.



Figura 32 – Goniômetro (Drop Shape Analyser) acoplado ao software (Advance software)

3.5.6 Análises estatísticas

Este trabalho investigou o desenvolvimento de superfícies de titânio, desta forma a maioria dos testes realizados foram qualitativos, em vias de caracterizar as superfícies obtidas.

Os valores de percentual em peso dos elementos presentes nos revestimentos foram analisados por meio do cálculo das médias e desvio padrão, buscando identificar as características obtidas de acordo com cada grupo de tratamento de superfície e grau de titânio.

No teste de rugosidade uma amostra representativa de cada grupo foi avaliada através do microscópio confocal de varredura a laser, e desta forma os resultados numéricos de S_a e S_z foram avaliados apenas quanto a média e desvio padrão entre os grupos

Os dados referentes à molhabilidade foram submetidos à avaliação estatística tanto descritiva, incluindo a média e o desvio padrão, quanto inferencial. No estudo inferencial, foi empregado o teste paramétrico de análise de variância de um fator (ANOVA), já que os grupos apresentaram distribuição normal de acordo com a verificação feita pelo software PAST. Ao menos 95% dos valores encontrados aproximavam-se da média, formando um gráfico de distribuição normal com formato característico de sino. O objetivo do teste de ANOVA é comparar a variância entre

as médias ou medianas de grupos diferentes, mostrando assim, se houve diferença entre eles. A hipótese nula foi de que não havia diferença estatisticamente significativa entre os discos submetidos a diferentes tratamentos por PEO e testados quanto a sua molhabilidade. O objetivo dessas avaliações foi determinar se os resultados observados são suficientemente extremos para rejeitar a hipótese nula e considerar efeitos diferentes entre os grupos. O teste de Tukey de comparações múltiplas era realizado para determinar se a diferença estatística entre os grupos era significativa.

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o Microsoft Excel (Microsoft Corporation, Redmond, Estados Unidos). O nível de significância (α) escolhido foi de 5%.

4 RESULTADOS

4.1 Microscopia óptica

4.1.1 Superfície

A **análise superficial** por microscopia óptica, com um aumento de 20x, mostrou que o aspecto geral das amostras era homogêneo. No entanto, houve uma diferença na coloração entre o TiCp (prateado) e o Ti6Al4V (marrom/ acastanhado), o que pode ser observado nas Figuras 33 e 34.



Figura 33 - Amostras de titânio grau 4 representativas dos grupos C, M, MH e MHTi, respectivamente

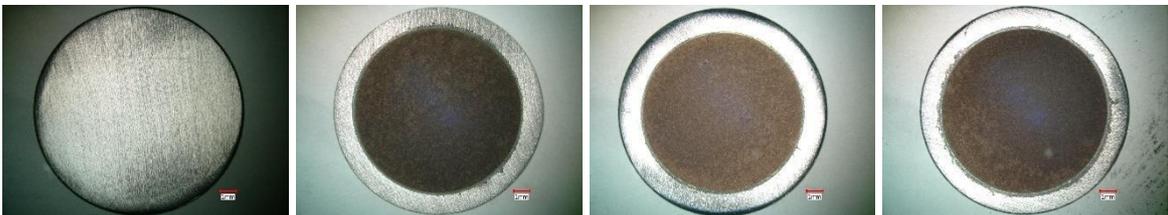


Figura 34 - Amostras de titânio grau 5 representativas dos grupos C, M, MH e MHTi, respectivamente

4.1.2 Seções transversais

As imagens das **seções transversais** foram obtidas em duas áreas distintas para cada amostra, com aumentos de 200x e 1000x. O aumento de 1000x, em particular, mostrou uma camada de aspecto homogêneo na superfície do titânio, sem variações expressivas de altura. Além disso, microestruturas com um certo padrão morfológico eram aparentes. Houve a formação de poros, distribuídos uniformemente por toda a área observada (Figuras 35 e 36).

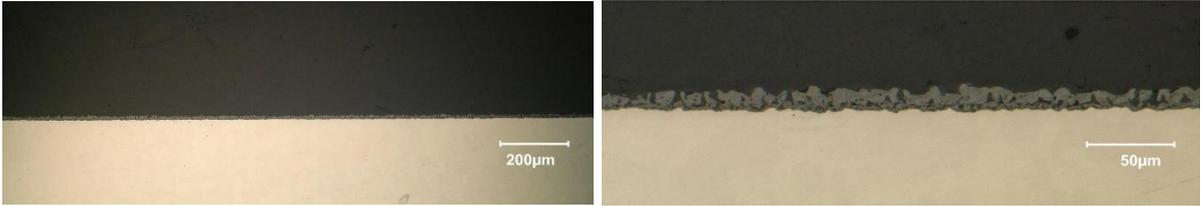


Figura 35 - Microscopia óptica da seção transversal da amostra 4M7 (área 2), com aumentos de 200x (à esquerda) e 1000x (à direita)

A camada produzida pelo PEO apresentou continuidade com o substrato no grupo de TiCp, o que indica uma boa condição de adesão. Não foram observadas interrupções ou delaminações consideráveis nas magnificações utilizadas neste ensaio, exceto em algumas áreas na amostra de titânio grau 5 submetida a PEO no eletrólito principal (5M10), segundo a Figura 37.

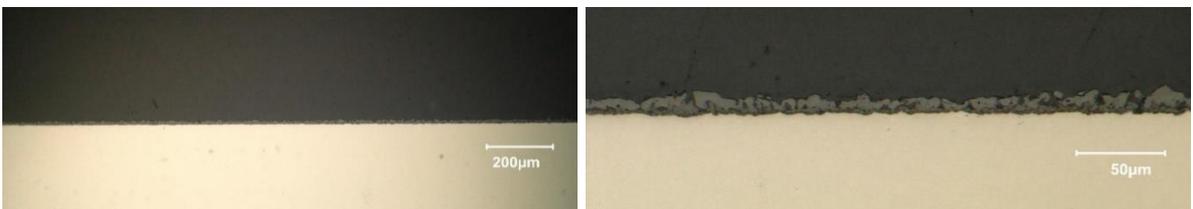


Figura 36 - Microscopia óptica de seção transversal representativa do grupo 5MH (5MH5, área 1), com aumentos de 200x (à esquerda) e 1000x (à direita)

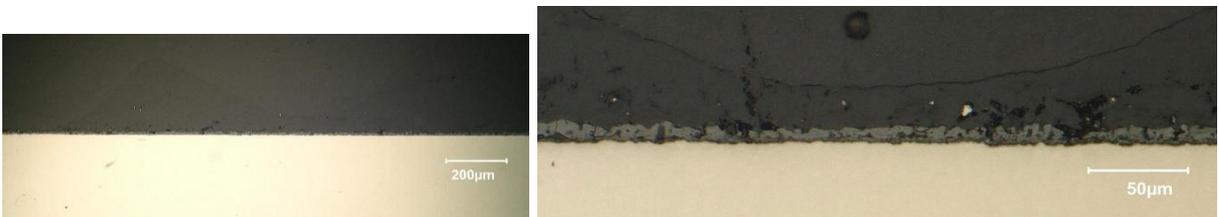


Figura 37 - Amostra 5M10 (área 2), com algumas regiões de interrupção da camada oxidada. Aumentos de 200x (à esquerda) e 1000x (à direita)

4.2 Microscopia eletrônica de varredura

4.2.1 Superfície

A análise da **superfície** das amostras através da microscopia eletrônica de varredura mostrou, inicialmente, por meio do aumento de 200x, a formação de poros de diferentes formatos circulares, que mantinham um padrão de homogeneidade e constância em todas as superfícies de titânio tratadas por PEO (Figura 38), diferenciando-se significativamente do grupo controle.

Camadas sobrepostas de poros foram observadas nos aumentos de 500x, 1000x e 2000x, com algumas linhas finas que podem indicar um princípio de ruptura ou artefatos oriundos do polimento das amostras.

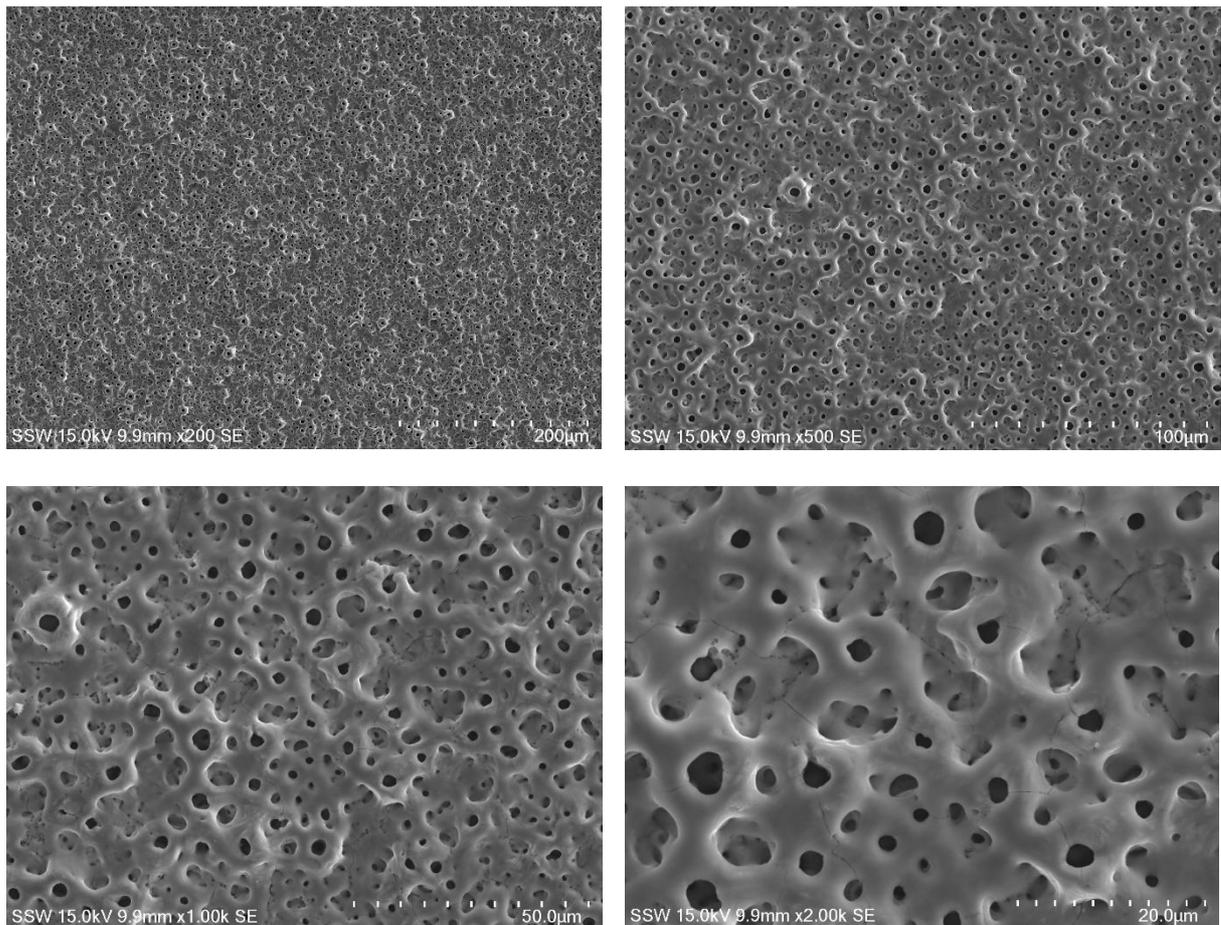


Figura 38 – Imagens de MEV obtidas para a amostra 4M8, com os aumentos de 200x (acima, à esquerda), 500x (acima, à direita), 1000x (abaixo à esquerda) e 2000x (abaixo à direita)

Os poros foram mensurados por meio do software ImageJ (National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, Estados Unidos). A mensuração aleatória de poros em diferentes magnificações revelou diâmetros variados (Figura 39), medindo entre 0,05 e 5,61 micrômetros (50 e 5610 nanômetros), com uma média de **2,08 μm** e desvio padrão de 1,85 μm .

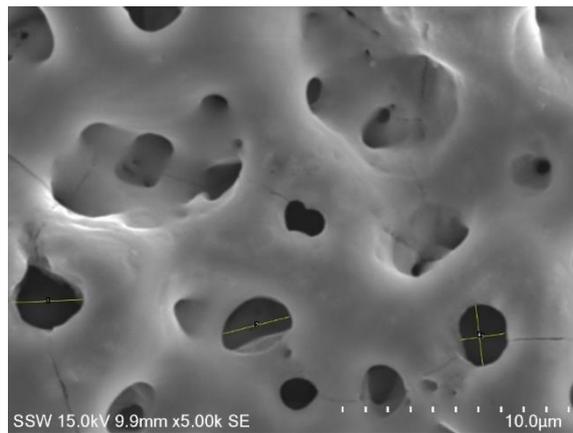


Figura 39 – Amostra 4M8 (área 1), com aumento de 5000x. É possível observar os poros, que foram mensurados com a utilização do software ImageJ

A figura 40 evidencia duas superfícies diferentes. Enquanto a imagem à esquerda representa o titânio grau 4 condicionado no eletrólito principal (4M8), a segunda imagem é representativa do grupo de Ti64 tratado com nanohidroxiapatita (5MH2 – Área 2).

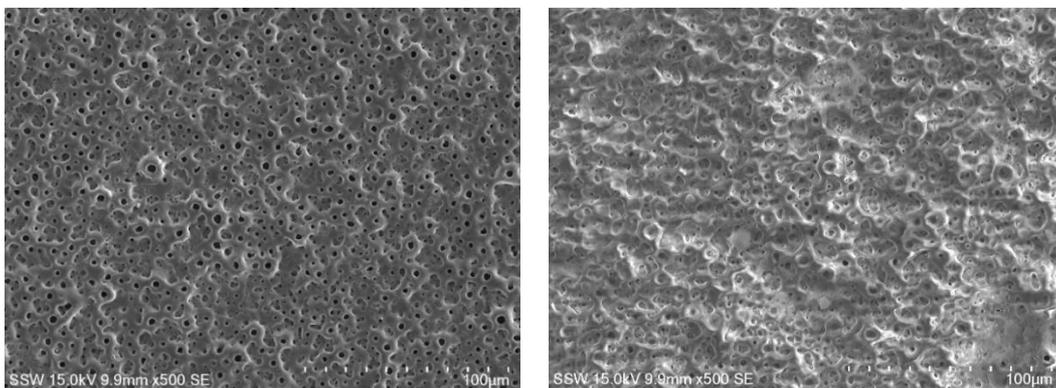


Figura 40 – Apecto geral das amostras 4M8 (à esquerda) e 5MH2 (à direita), com o aumento de 500x

As amostras observadas com aumento de 1000x apresentavam uma superfície definida para o TiCp, com poros de grandes diâmetros e em menor número, sem diferenças expressivas de alturas no revestimento (Figura 41). Por outro lado, as amostras de titânio tipo 5 (Ti6Al4V) possuíam contornos suavizados, com aspecto ondulado e muitas diferenças de altura no relevo. Além disso, os poros eram pequenos e numerosos em comparação, havendo regiões com poros incompletamente formados ou até mesmo ausentes (Figura 42).

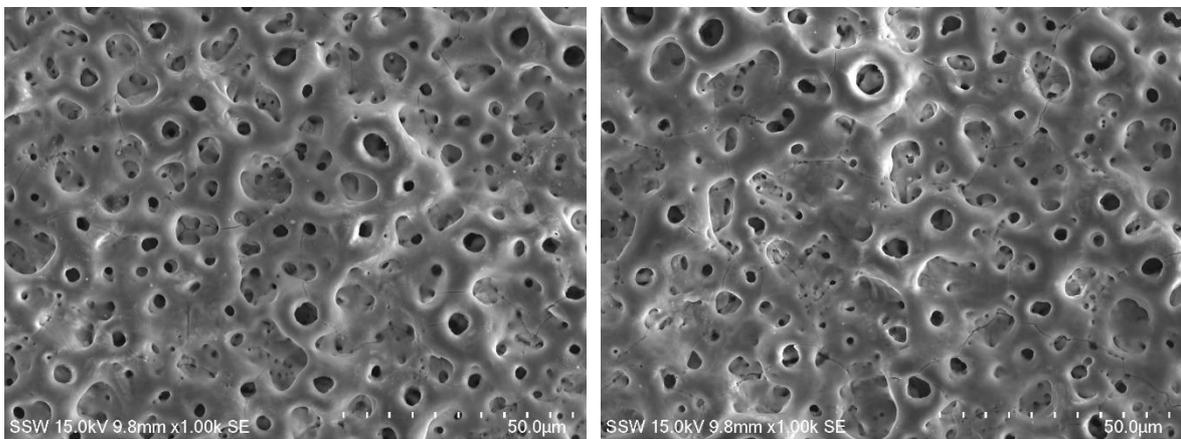


Figura 41 - Titânio grau 4, mostrando poros grandes, homogêneos e menos numerosos

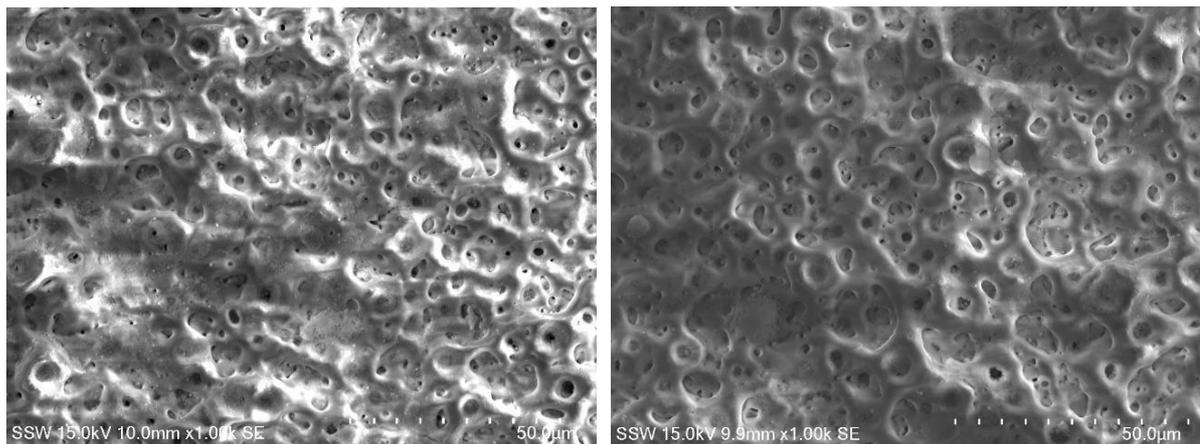


Figura 42 - Titânio grau 5, superfície ondulada, com poros pequenos e numerosos, e um relevo aparentemente irregular

4.2.2 Seções transversais

As **seções transversais** das amostras à luz do MEV evidenciaram um aspecto geral de continuidade entre o substrato de titânio e a camada de revestimento, sem a presença de espaços vazios nesta região. Os poros distribuíam-se regularmente, com tamanhos variados através da camada oxidada, e ocasionalmente dois ou mais poros uniam-se para formar um maior, proporcionando um aspecto de formigueiro ou túneis (Figura 43).

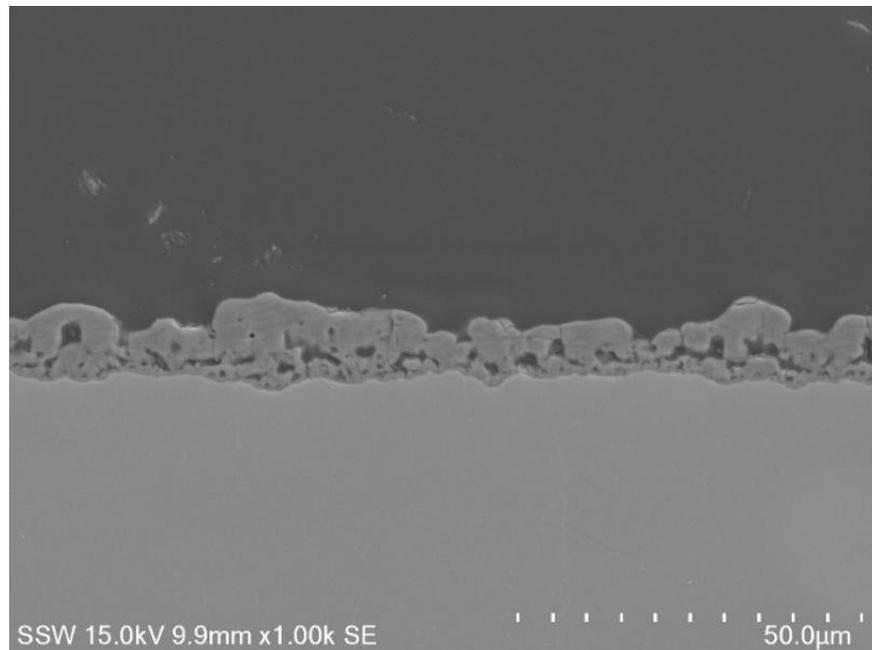


Figura 43 - Seção transversal da amostra 5M7, revelando um aspecto de homogeneidade

A altura do revestimento seguia um certo padrão de distribuição, proporcionando equilíbrio. O valor máximo da espessura da camada condicionada foi de 18,7 μm , e o mínimo de 7,15 μm para a amostra 4MH5 (Figura 44).

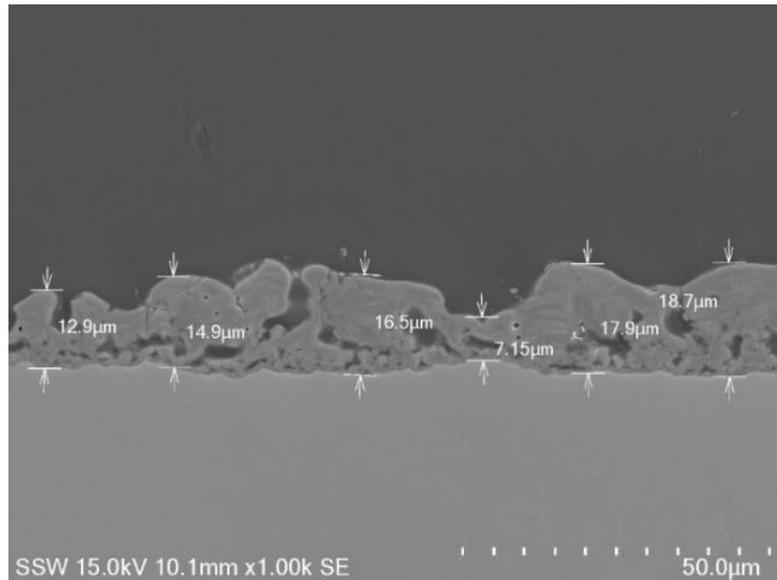


Figura 44 - Amostra 4MH5, com as respectivas mensurações de altura do revestimento produzido por PEO

Por outro lado, a superfície mais externa da camada oxidada apresentou regiões em processo de delaminação (observadas por meio de halos de luz e rachaduras nas imagens do MEV – Figura 45), com alguns desprendimentos e deposição de fragmentos.

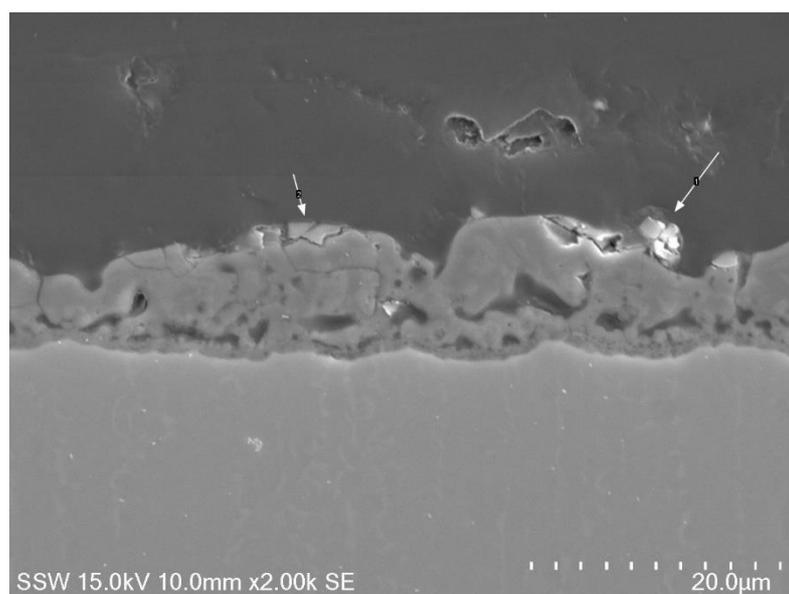


Figura 45 - Aspecto dos fragmentos que se desprendiam do revestimento, indicados pelas setas brancas

4.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

4.3.1 Superfície

Os resultados de **superfície** obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) mostraram que as amostras apresentavam uma composição elementar relacionada às características do substrato e da solução eletrolítica. Os revestimentos incorporaram elementos presentes no eletrólito, tais como fósforo, cálcio e carbono, além de oxigênio, associado ao processo de oxidação.

A proporção Ca/P foi calculada com base nas médias dos espectros de áreas maiores (aumento de 500x). Os espectros de áreas menores foram obtidos em regiões que margeavam os poros, sendo analisadas com maior magnificação, margeando os poros e contendo elementos que derreteram e foram expelidos durante a oxidação eletrolítica por plasma, resultando na formação desses poros. A Figura 46 exemplifica as regiões de espectros que abrangem uma área maior e aqueles de característica específica para a amostra 4M8.

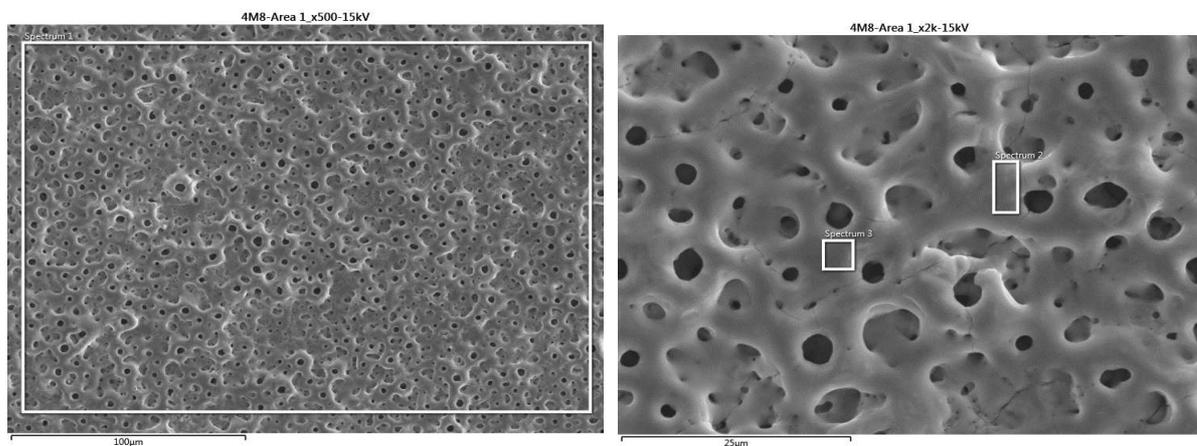


Figura 46 - À esquerda, o espectro 1 mostra uma área extensa com aumento de 500x, enquanto à direita, os espectros 2 e 3 foram obtidos com aumento de 2000x em uma região mais específica ao redor dos poros

A proporção média de Ca/P para áreas maiores foi de 3,24 para 4M8; 3,05 para 4MH3; 3,18 na amostra 4MHTi4; 2,37 em 5M7; 2,08 em 5MH2 e, finalmente, 2,28 na amostra 5MHTi3. O valor mais próximo da proporção Ca/P ideal em espectros maiores foi de 2,08 para 5MH2. Para áreas mais específicas ao redor de poros, a proporção mais próxima foi de 1,87 na amostra 5MHTi3 (Tabela 3).

Tabela 3 – Valores da razão Ca/P para as amostras testadas, apresentando as médias no espectro de maior área e médias nas bordas de poros

	Média no espectro de maior área	Média em bordas de poros
4M8	3,24	2,65
4MH3	3,05	2,84
4MHTi4	3,18	2,21
5M7	2,37	2,13
5MH2	2,08	2,06
5MHTi3	2,28	1,87

4.3.2 Seções transversais

Por outro lado, as **seções transversais** com ampliação de 2000x mostraram um padrão interessante de distribuição de elementos. A interpretação dos mapas de distribuição elementar e as análises de varredura linear (*line scan*) de diferentes áreas em cada amostra revelaram que o substrato de titânio não tratado apresentava em sua composição os elementos típicos do TiCp (Ti) e do Ti6Al4V (Ti, Al, V). A presença desses elementos diminuía na camada oxidada, que passava a conter outros elementos, como cálcio, fósforo e oxigênio. Esse padrão pode ser observado nas figuras 47 e 48.

A área externa das amostras apresentou alta incidência de carbono, devido ao revestimento aplicado durante o preparo para o teste. O elemento ouro (Au) também foi identificado em toda a extensão das seções transversais analisadas.

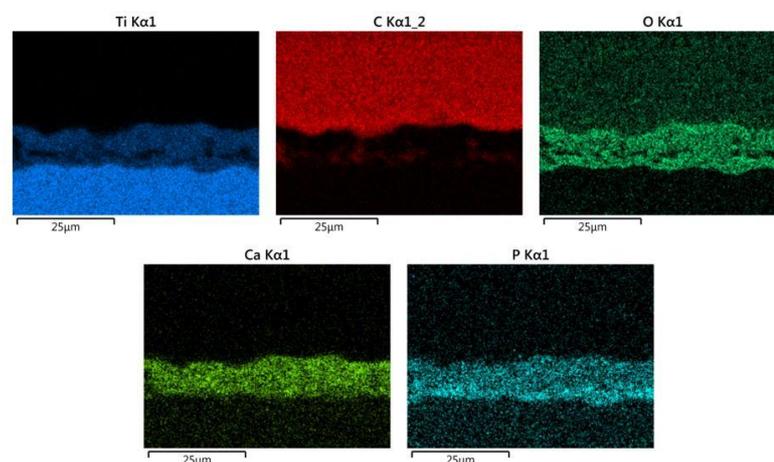


Figura 47 – Mapa de distribuição elementar para a amostra 4M7, com um aumento de 2000x

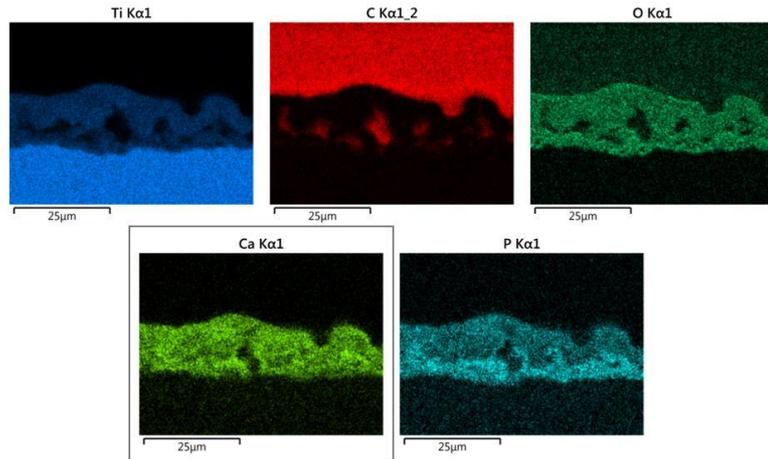


Figura 48 – Mapa de distribuição elemental para a amostra 4MH5, com ampliação de 2000x

Os resultados da varredura linear para a amostra 5MHTi4 (Figura 49) apontaram a presença dos elementos cálcio e fósforo incorporados de forma homogênea na camada de condicionamento, além de oxigênio, típico do processo de oxidação eletrolítica por plasma. Por tratar-se de titânio grau 5, observou-se a presença dos elementos Ti e Al no substrato, e estes tornam-se menos abundantes na camada condicionada, devido à incorporação de outros elementos.

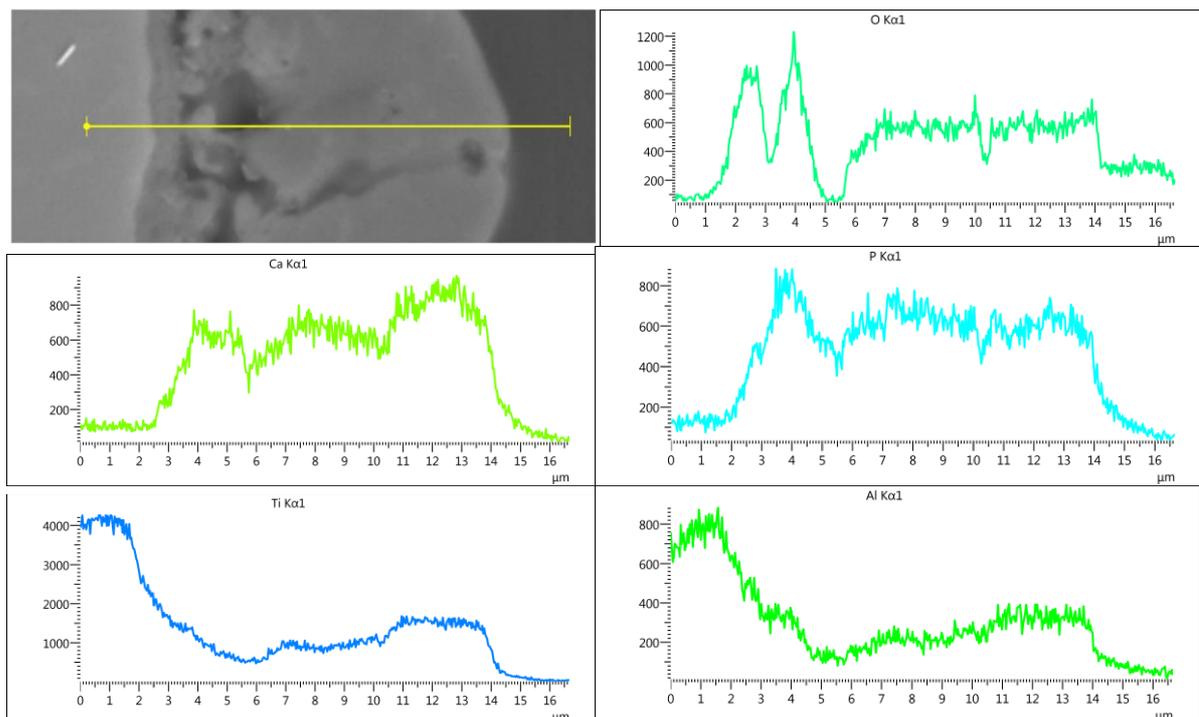


Figura 49 - Resultados de varredura linear para a amostra 5MHTi4

4.4 Difração de raios X (DRX)

Os resultados de difração de raios X revelaram a presença de fases cristalinas de hidroxiapatita, titânio, anatase e rutilo, com diferentes intensidades de picos entre os grupos avaliados.

Nos grupos controle, os picos principais são de titânio, sem a presença de rutilo ou anatase (Figuras 50 e 51). As amostras condicionadas no eletrólito principal indicavam a presença de fases cristalinas, evidenciadas pelos picos significativos de rutilo e anatase. A amostra de titânio grau 4 condicionada no eletrólito principal (4M6) apresentou a maior quantidade de rutilo e anatase dentre todos os grupos (Figura 52).

No grupo 4MH, os picos distintos na região de 25-30° 2 θ indicam a presença de anatase e rutilo, enquanto o grupo 5MH mostra um padrão mais espalhado, sugerindo menor cristalinidade ou a presença de fase amorfa (sem estrutura definida). Os grupos 4MHTi e 5MHTi apresentaram tanto fases de rutilo quanto de anatase (Figura 52).

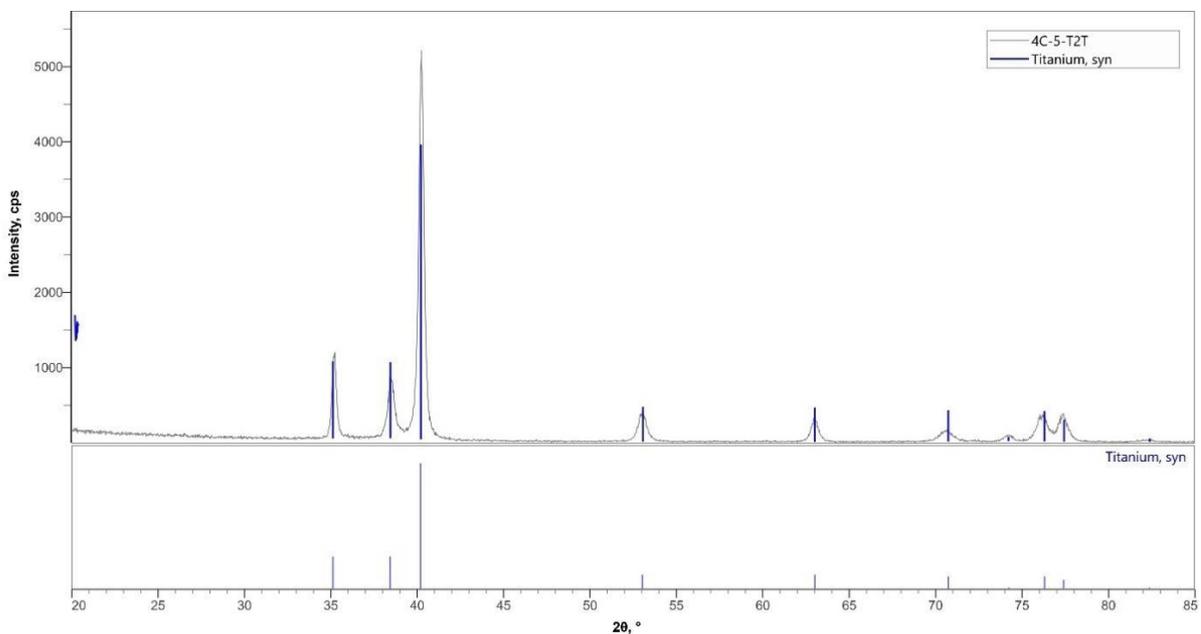


Figura 50 – Fases presentes no grupo controle para o TiCp

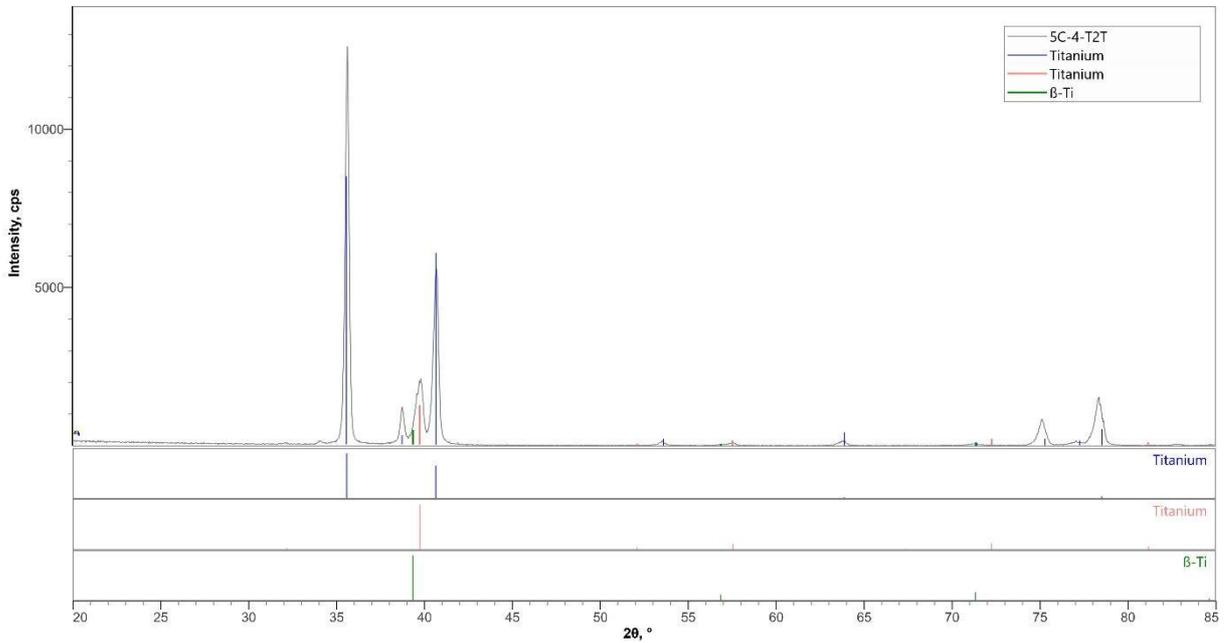


Figura 51 – Fases presentes no grupo controle para o Ti64

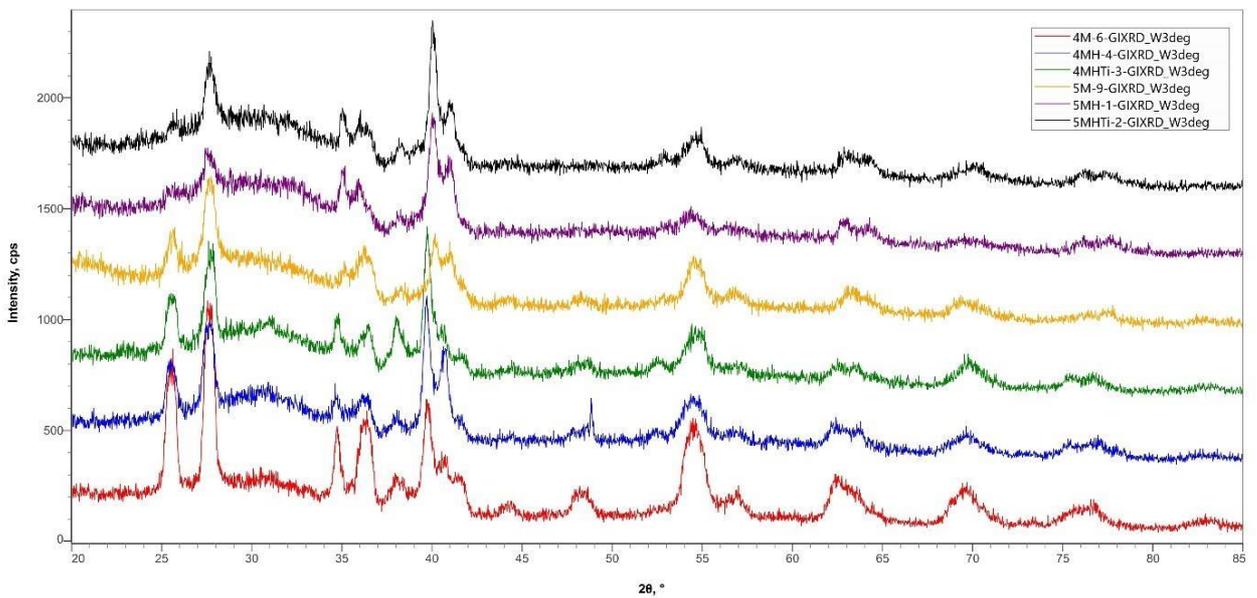


Figura 52 – Padrão de fases de difração de raios X para todos os grupos

4.5 Rugosidade

Os valores de rugosidade foram medidos em micrômetros (μm) nas dimensões de área (3D), utilizando os parâmetros Sa, Sz e Sq. Para a análise, os

valores mais relevantes foram Sa e Sz, segundo a tabela 4. Uma amostra de cada grupo foi investigada.

Tabela 4 – Valores de rugosidade (Sa e Sz) para cada grupo

	Sa	Sz
4M	1,5	20
4MH	2,6	24
4MHTi	2,4	24
5M	1,6	19
5MH	1,7	27
5MHTi	1,8	21

Os valores de Sa e Sz encontrados variaram entre 1,5 e 2,6 μm para Sa, com o grupo 4MH apresentando a maior rugosidade média e o grupo 4M a menor. Os valores de Sz variaram entre 19 e 27 μm . Os parâmetros de mensuração de altura para teste de rugosidade seguiram as normas ISO 25178 (ISO 25178-2:2021). A Figura 53 representa o mapa topográfico da superfície tratada por PEO, e a distribuição de cores para as amostras 4MHTi3 (à esquerda) e 5MH1 (à direita).

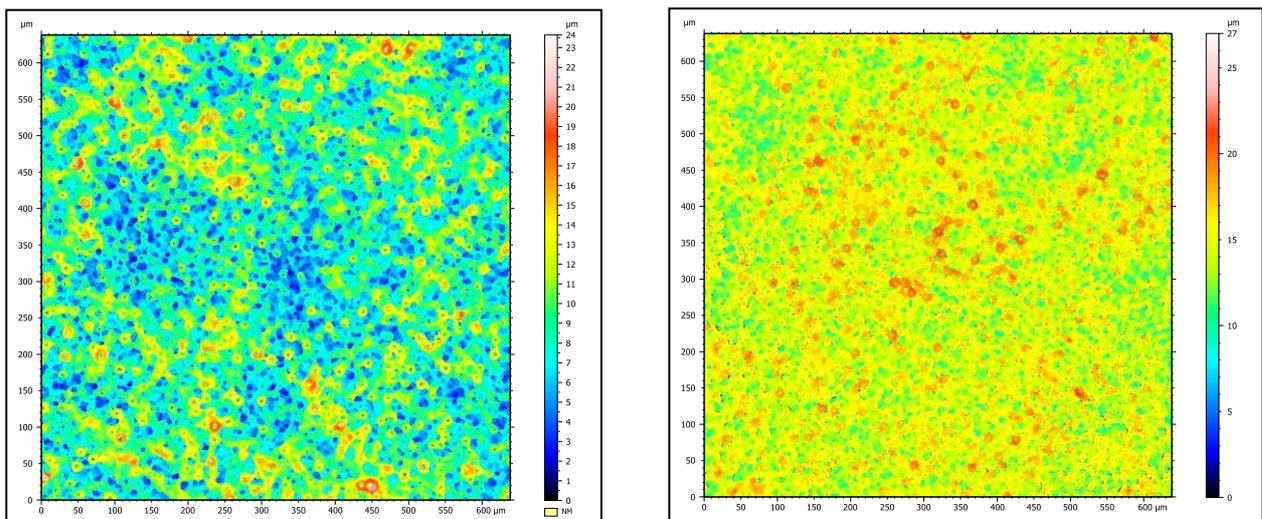


Figura 53 – Mapa topográfico de rugosidade para 4MHTi3 (à esquerda) e 5MH1 (à direita)

4.6 Ângulo de contato

Os valores de ângulo de contato estão listados na Tabela 5, incluindo os dados relativos às médias, desvio padrão e variância de cada grupo. As figuras 54 e 55 apresentam mensurações de ângulo de contato para o titânio grau 5 e 4, respectivamente.

Tabela 5 – Estatística descritiva dos grupos quanto ao ângulo de contato, incluindo valores de média aritmética, desvio padrão e variância

GRUPO	MÉDIA ARITMÉTICA	DESVIO PADRÃO	VARIÂNCIA
4C	75,81°	6,54°	42,7103635
4M	37,93°	4,24°	18,0013666
4MH	38,28°	6,07°	15,2153167
4MHTi	34,99	4,39°	19,3016071
5C	77,35°	8,01°	64,098882
5M	42,67°	5,6°	31,825931
5MH	24,1°	9,38°	87,9915481
5MHTi	25,21°	7,14°	50,9417138

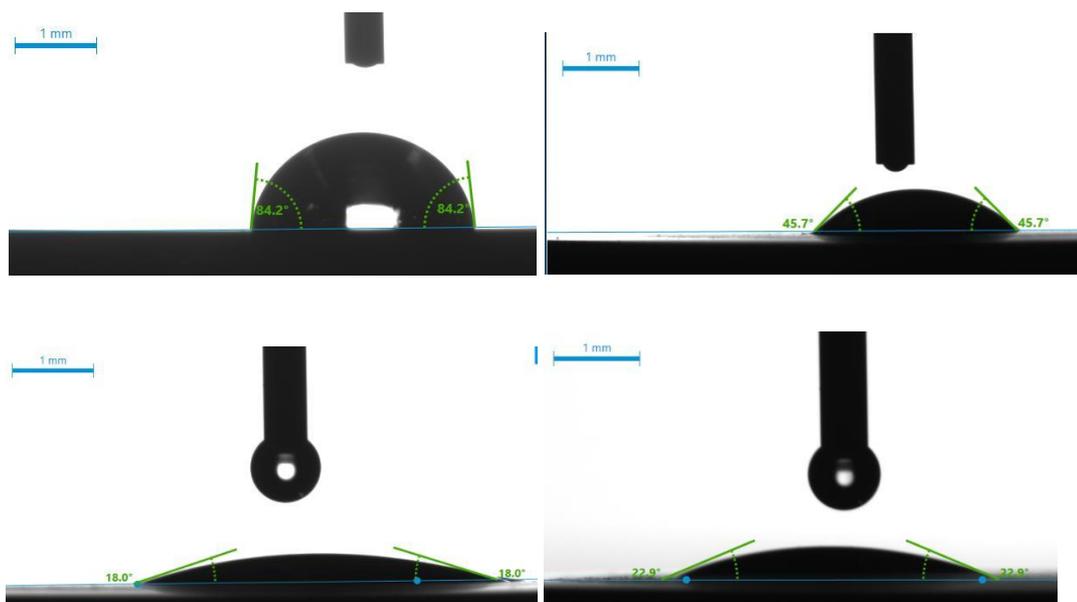


Figura 54 – Mensurações de ângulo de contato para o titânio grau 5, para os grupos C (acima à esquerda), M (acima à direita), MH (abaixo à esquerda), MHTi (abaixo à direita)

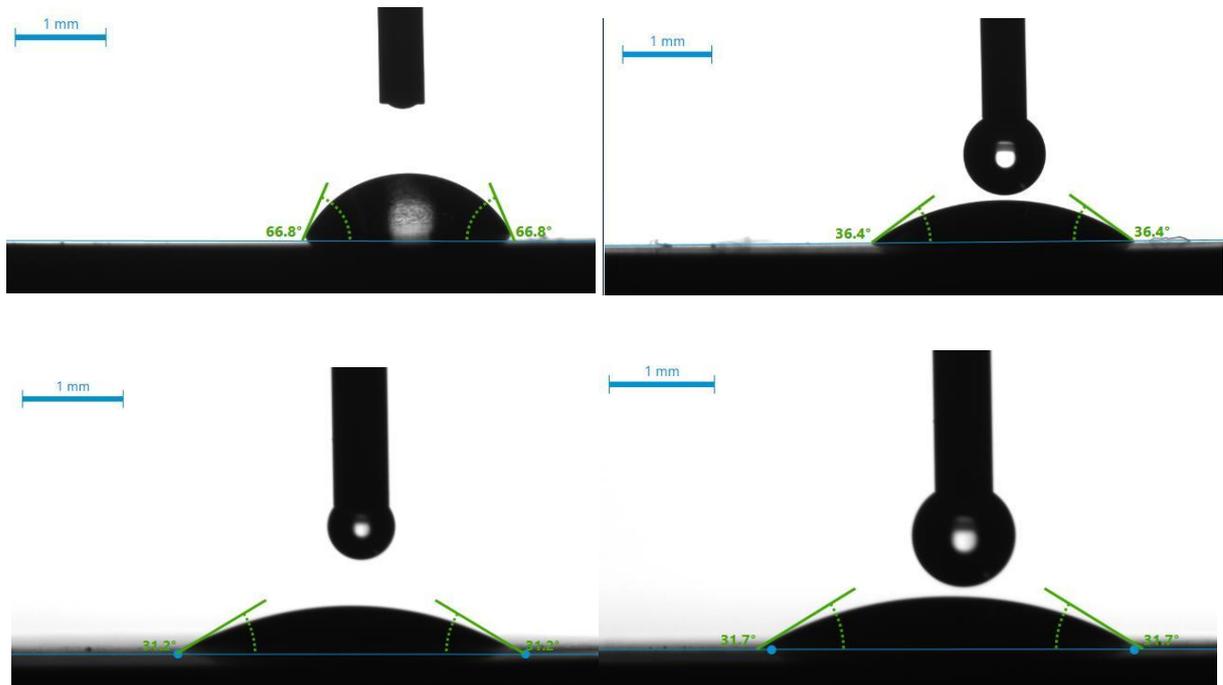


Figura 55 - Mensurações de ângulo de contato para o titânio grau 4, para os grupos C (acima à esquerda), M (acima à direita), MH (abaixo à esquerda), MHTi (abaixo à direita)

O teste de análise de variância de um fator (ANOVA) foi realizado para analisar os dados de molhabilidade. O valor crítico de F foi obtido a partir de uma tabela padronizada, com base nos graus de liberdade entre os grupos (numerador) e dentro dos grupos (denominador), onde k representa o número total de grupos e N é o número total de intervenções em todos os grupos. Desta forma:

$$F_{\text{crítico}}: \frac{k-1}{N-k} = \frac{8-1}{320-8} = \frac{7}{312}$$

O valor crítico de F tabelado para os padrões acima foi de 2,03, a um nível de significância de 5%. O valor de F calculado foi obtido a partir da razão entre as médias quadráticas entre os grupos e dentro de cada grupo:

$$F = \frac{MQ \text{ (entre grupos)}}{MQ \text{ (dentro de cada grupo)}}$$

Se o valor de F calculado fosse maior que o F crítico, a hipótese nula seria rejeitada, indicando que as médias são estatisticamente diferentes. Da mesma forma, se o valor de p fosse menor que 0,05, a hipótese nula também seria rejeitada, apontando para a existência de diferença significativa.

Os resultados do teste ANOVA para o ângulo de contato estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados de ANOVA para os valores de ângulo de contato

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	120480,3415	7	17211,48	417,138306	2,99E-154	2,038976
Dentro dos grupos	12873,38243	312	41,26084			

O teste de ANOVA foi seguido pelo teste de comparações múltiplas de Tukey, com o objetivo de identificar entre quais grupos as diferenças estatísticas eram significativas. Este teste comparou as médias dos tratamentos realizados através do cálculo da diferença mínima significativa (DMS). As médias com diferenças inferiores à DMS foram consideradas semelhantes, enquanto diferenças superiores à DMS foram consideradas estatisticamente diferentes.

$$\Delta = q \frac{s}{\sqrt{r}}$$

O valor de q foi tabelado e padronizado de acordo com o número de tratamentos/ grupos (8) no eixo x, e o número de graus de liberdade do resíduo (312) no eixo y, resultando em um valor de 4,29. S representa a raiz quadrada do quadrado médio do resíduo, enquanto r é a raiz quadrada do número de repetições por grupo (40 aferições de ângulo de contato por grupo). Dessa forma, o delta

encontrado foi 4,357, e as médias que apresentassem uma diferença maior que este valor foram consideradas significativamente diferentes.

Para interpretar dos resultados da análise de Tukey, foi necessário ordená-los em ordem decrescente, observando a diferença entre pares em sequência para classificar cada grupo. Grupos com diferenças estatisticamente significativas receberam letras diferentes, enquanto aqueles sem diferenças significativas receberam letras iguais. Os resultados de Tukey para a análise de diferença entre os grupos submetidos à goniometria estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados do teste de Tukey de comparações múltiplas

Grupo	Média	Letra
5C	77,35	A
4C	75,81	A
5M	43,94	B
4MH	39,38	C
4M	37,93	C
4MHTi	34,99	C
5MHTi	25,21	D
5MH	24,10	D

O ângulo de contato é compreendido como a hidrofobicidade da superfície, e quanto mais próximo de zero for este valor, maior é a capacidade de espalhamento de um líquido cujas propriedades assemelham-se à da água destilada. Houve semelhança estatisticamente significativa entre os grupos controle, que por sua vez foram diferentes das demais amostras. O ângulo de contato foi maior para os grupos não tratados (mais hidrofóbicos), diminuindo para os eletrólitos M, MH e MHTi, independentemente do tipo de titânio avaliado.

Houve diferença entre o TiCp e o Ti64 tratados nos eletrólitos com os mesmos componentes, sendo que o ângulo formado entre uma gota de água destilada e a superfície de titânio grau 4 é menor que Ti6Al4V para o grupo M e maior para MH e MHTi.

5 DISCUSSÃO

O aspecto geral das amostras de titânio grau 4 e grau 5 condicionadas pela oxidação eletrolítica por plasma foi homogêneo e regular. No entanto, houve uma diferença expressiva na coloração, atribuída à composição química dos materiais. O TiCp, sendo puro, apresentou uma coloração mais prateada devido a uma camada de óxido mais uniforme e fina. Em contraste, o Ti64, contendo 6% de alumínio e 4% de vanádio, exibiu uma coloração marrom-acastanhada, provavelmente devido à presença de óxidos desses elementos, além dos óxidos de titânio (CASADEBAIGT, MONCEAU e HUGUES, 2020; CABALLERO et al., 2019).

A coloração mostrou-se homogênea dentro de cada grau de titânio, sugerindo que a adição de nanopartículas não alterou essa propriedade nas amostras testadas, independentemente do grupo. A adesão e a homogeneidade da camada de óxido sobre o substrato de titânio nas seções transversais foram maiores para o grau 4, possivelmente devido à sua característica mais pura e inerte. Em contraste, o titânio grau 5 pode apresentar conflitos químicos que tornam a camada formada por PEO mais fragilizada. Estudos indicam que ligas de titânio com elementos adicionais tendem a formar camadas de óxido menos estáveis (BRICE et al., 2016).

A amostra do grupo 5, obtida através do eletrólito principal, apresentou maior delaminação em ambas as áreas de análise. Isso pode ser atribuído a artefatos de técnica durante o revestimento, polimento e seccionamento das amostras para obtenção das seções transversais, ou até mesmo à formação de fase amorfa. Os demais grupos de titânio grau 5 exibiram uma interface de alta qualidade, sem delaminações, sendo comparável ou superior ao grupo de TiCp (CABALLERO et al., 2019; XIE e GAO, 2023). Portanto, a delaminação observada na amostra do grupo 5 com eletrólito principal não parece ser devida ao tipo de titânio, mas provavelmente à artefatos de técnica.

Este problema técnico é consistente com as observações de Liu et al. (2019), que relataram dificuldades semelhantes na preparação de amostras para análise de seções transversais. Para melhorar a integridade da superfície já condicionada pelo PEO, pode ser sugerido realizar um tratamento adicional para eliminar pedaços soltos. A investigação da viabilidade de um condicionamento ácido, ímã magnético, jateamento de água ou ar para limpeza e eliminação de detritos soltos pode ser necessária. Liu et al. (2019) e Xie e Gao (2023) sugerem que esses métodos podem

aumentar significativamente a qualidade da superfície tratada, reduzindo a presença de detritos soltos.

A técnica de oxidação eletrolítica por plasma possui vantagens em relação a outros métodos de condicionamento de superfície de implantes, relacionadas à espessura e aderência do revestimento, incorporação de nanopartículas no interior da camada oxidada, resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas (ALIOFKHAZRAEI et al., 2021; SIKDAR et al., 2021). A adesão dessas camadas é superior à obtida pela deposição por pulverização de plasma devido à sua espessura, firmeza, características compactas e ausência de fissuras de penetração profunda (HUANG et al., 2022). As camadas formadas pelo PEO são mais densas e aderentes, proporcionando melhor resistência ao desgaste e à corrosão, em comparação com os revestimentos obtidos por pulverização de plasma (ZHENG et al., 2023).

Os poros formaram-se de maneira diferente de acordo com cada tipo de titânio investigado, com aspectos como tamanho e numerosidade visivelmente distintos. O TiCp pode ser consumido mais rapidamente que o Ti64 durante a oxidação eletrolítica por plasma, resultando em poros menos numerosos e de maior diâmetro, além de um relevo menos ondulado em comparação com Ti64. Em contraste, o Ti64 apresenta elementos como Al (estabilizador da fase alfa) e V (estabilizador da fase beta), conferindo maior dureza, resistência à corrosão e às altas temperaturas (LI et al., 2023a). Aumentos de 20.000x ou o uso da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) podem ser recursos adicionais em pesquisas futuras, tornando viável a visualização de nanopartículas presentes no revestimento, já que com a magnificação máxima utilizada neste trabalho (5000x) não seria possível observar partículas individuais menores do que 100 nm, apenas aglomerados de partículas (GARCIA e PEREIRA, 2023).

Os poros formados por tratamentos de superfície em implantes podem ser de diversas dimensões, interferindo nas propriedades do revestimento e influenciando a dinâmica de crescimento celular e vascularização (YAO et al., 2021). Poros com tamanhos inferiores a 100 nm são chamados de nanoporos, eficazes para a adsorção de proteínas e moléculas bioativas, otimizando a adesão inicial de células, mas insuficientes para a osseointegração completa por não permitirem a vascularização adequada (HAN et al., 2021). Mesoporos, entre 2 e 50 μm , também otimizam a adesão celular inicial e a proliferação de fibroblastos, mas são

inapropriados para a vascularização (KARAGEORGIU e KAPLAN, 2005). Poros médios (50-150 μm) promovem a vascularização e formação óssea inicial, permitindo a penetração de capilares sanguíneos (HAN et al., 2021). Poros grandes (150-400 μm) são ideais para a formação óssea robusta e integração do implante, com espaço para a formação de vasos maiores (DEERING et al., 2023), enquanto macroporos, superiores a 400 μm , trazem integração mecânica e resistência estrutural (KUMAR et al., 2019).

O tamanho ideal dos poros para a osseointegração é amplamente pesquisado, com um consenso de que poros entre 100 e 700 μm são adequados para promover a adesão e proliferação celular, criando um ambiente favorável à formação de nova matriz óssea (ZAHARIN et al., 2018; ALKENTAR et al., 2023). Esses tamanhos evitam a oclusão dos poros e proporcionam uma área adequada para a fixação celular (WANG et al., 2020; CHEN et al., 2021; DANTAS et al., 2021; ARABNEJAD et al., 2016).

A combinação de diferentes tamanhos de poros pode potencializar a osseointegração, gerando uma sinergia funcional (LU et al., 2021). Microporos fornecem espaço para a vascularização e crescimento ósseo, enquanto nanoporos aumentam a bioatividade e a adesão celular inicial. A presença de poros em múltiplas escalas pode acelerar a integração do implante ao tecido ósseo, melhorando tanto a fixação inicial quanto a longo prazo (YAO et al., 2021). A investigação de superfícies de titânio realizada nesta pesquisa identificou medidas variadas de poros, o que se mostra promissor à luz dos conceitos defendidos atualmente pelos pesquisadores.

Comparando um grupo de TiCp produzido no eletrólito principal com o que recebeu também a incorporação de hidroxiapatita, é possível observar a presença dos mesmos elementos, mas com médias de concentrações ligeiramente diferentes entre os grupos. A amostra 4MH3, condicionada em um ambiente com acréscimo de cálcio, oxigênio, hidrogênio e fósforo (presentes na nanohidroxiapatita), apresentou médias de Ca e P superiores às do grupo condicionado no eletrólito principal, enquanto as médias de O e Ti diminuiram. A adição de nanopartículas de dióxido de titânio no grupo MHTi parece ter causado uma pequena queda nas médias de Ca e P em comparação ao grupo MH, embora ainda superiores aos valores do eletrólito principal (M). O mesmo padrão foi observado nos grupos de Ti6Al4V, indicando que

essas mudanças podem significar a incorporação de nanopartículas nas superfícies tratadas por PEO.

A razão cálcio/fósforo é essencial na caracterização da composição mineral dos ossos humanos e sua resistência estrutural, sendo idealmente 1,67, a mesma proporção encontrada na hidroxiapatita (Baizhan et al., 2023; Eliaz e Metoki, 2017; Sossa et al., 2018). Esse padrão é crucial para a estrutura e função do osso, proporcionando biocompatibilidade e propriedades como osteoindução e osteocondução (Drevet et al., 2023; Li et al., 2023c). A escolha dos componentes dos eletrólitos nos diversos grupos estabelecidos nesta pesquisa visou incluir elementos biocompatíveis para incorporação aos revestimentos, aproximando-se da proporção ideal de cálcio e fósforo encontrada no corpo humano. Os valores de Ca e P evidenciados pela composição elementar de EDS assemelharam-se aos do osso humano, com variações entre 2,08 e 3,24, dependendo do espectro abordado em cada amostra e das nanopartículas adicionadas aos grupos. Como a maioria dos valores encontrados era superior a 1,67, pode ser sugerido nos próximos experimentos o acréscimo de componentes contendo P, para aumentar o valor no denominador da fração, o que resultará em um menor valor final desta proporção.

As razões Ca/P foram melhores para o titânio grau 5, por estarem mais próximas da média ideal encontrada no osso humano, em comparação ao TiCp. Isso é significativo porque a razão Ca/P é um indicador importante da bioatividade dos implantes, sugerindo que o titânio grau 5 pode oferecer melhor integração óssea e desempenho clínico. Estudos anteriores também destacaram a importância de uma razão Ca/P adequada para a osseointegração, corroborando nossos achados (KUMAR e MOHANTY, 2022). As melhores médias gerais foram aquelas nos grupos em que houve acréscimo de nanohidroxiapatita. Os espectros que envolviam áreas maiores de superfície apresentaram uma média geral mais distante da proporção ideal de Ca/P, em comparação com os valores encontrados para bordas de poros. Este fenômeno provavelmente é devido ao efeito de vulcão provocado pelas microdiscargas na superfície do titânio, aonde as altíssimas temperaturas levam ao derretimento do metal e sua “erupção”, concentrando os materiais expelidos nas bordas de poros, de acordo com o que também foi observado por Mortazavi e seus colaboradores (2019), e também por Wang et al. (2024). Isso leva a inferir que possivelmente em bordas de poros há uma maior bioatividade, vantajosa para a

sinalização inicial e adesão celular, seguidas pela produção óssea e preenchimento destes poros.

A camada oxidada apresentou oxigênio de forma abundante e homogênea, indicando sucesso na técnica de oxidação eletrolítica por plasma (SIKDAR et al., 2021). Além disso, os elementos cálcio e fósforo presentes nos ingredientes do eletrólito foram encontrados em toda a superfície condicionada, sugerindo uma incorporação eficaz e homogênea ao longo da camada oxidada, desejável para conferir propriedades de biocompatibilidade aos implantes dentários e otimizar o processo de osseointegração (KORYTKIN et al., 2021; LÓPEZ-VALVERDE et al., 2021; ZHANG et al., 2023a). Os achados desta pesquisa corroboram os resultados de Kyrylenko et al. (2021), que realizaram tratamento de superfícies de titânio por PEO usando eletrólitos ricos em cálcio e fósforo, otimizando a incorporação dos elementos através de um agente quelante (EDTA). As amostras apresentaram melhora na biocompatibilidade e bioatividade, evidenciada pela indução de cristalização de apatitas em soluções simuladoras de fluidos corporais. Além disso, os revestimentos permitiram a adesão e proliferação de células eucarióticas, enquanto inibiam a adesão e crescimento de bactérias (KYRYLENKO et al., 2021).

Neste estudo os elementos eram identificados mais facilmente nas amostras onde a camada de revestimento externo em carbono era mais espessa e homogênea, o que pode ser devido à proteção e isolamento elétrico fornecidos por esta camada. A abundância dos elementos Ca e P foi maior nos grupos com presença de nanopartículas, evidente no mapeamento de elementos, onde os grupos tratados apenas no eletrólito principal apresentavam cores menos brilhantes em relação aos grupos que receberam nanohidroxiapatita e nanopartículas de dióxido de titânio, tanto para o grau 4 quanto para o grau 5.

Os picos de difração de raios X em aproximadamente $25-30^\circ 2\theta$ podem ser atribuídos a fases cristalinas de hidroxiapatita (SOSSA et al., 2018), enquanto picos entre $40-50^\circ 2\theta$ provavelmente indicam as fases principais do titânio (rutilo e anatase), enquanto a presença de picos entre $60-70^\circ 2\theta$ pode sugerir a formação de compostos de titânio e fósforo, ou a presença de dióxido de titânio (AHOUNBAR et al., 2019).

As fases rutilo e anatase são polimorfos do dióxido de titânio, apresentando diferentes propriedades e funções. O rutilo possui uma estrutura tetragonal, com características de maior estabilidade térmica, resistência mecânica, maior índice de

refração, além de menor área de superfície específica comparada com a anatase. A fase anatase, por sua vez, possui estrutura tetragonal com disposição de átomos diferente do rutilo, com maior atividade fotocatalítica (conferindo características autolimpantes e antimicrobianas), maior área de superfície específica e biocompatibilidade (DIEBOLD, 2003; LUTTRELL et al., 2014). A anatase se transforma em rutilo aos 400-1200°C (EDDY et al., 2023), e a dinâmica desta mudança de fases cristalinas pode ser compreendida através da análise por difrações de raios X nos grupos de tratamento de superfície. Durante as descargas por microarcs ou oxidação eletrolítica por plasma, a superfície de titânio é submetida à altíssimas temperaturas, na faixa de 3726.85 °C a 9726.85°C, o que pode estimular as mudanças de fases. Tais transformações podem também ser influenciadas pelos componentes presentes no eletrólito e voltagem (DEHNAVI et al., 2014).

Nos grupos tratados por PEO com nanopartículas de HA e dióxido de titânio anatase, foi possível identificar as fases rutilo e anatase. A anatase confere propriedades fotocatalíticas e biocompatibilidade aos revestimentos, enquanto a fase rutilo traz estabilidade mecânica e térmica, e desta forma a combinação de fases pode proporcionar superfícies de implantes dentários com otimização em resistência, durabilidade e promoção da osseointegração (CARDOSO et al., 2024).

A adição de nanohidroxiapatita parece afetar os padrões de difração de raios X, sendo observada no grupo 4MH, porém há uma redução na intensidade relativa dos picos de anatase e rutilo comparado ao grupo 4M, o que pode significar uma menor incorporação de dióxido de titânio, uma interferência da HA na formação das fases, ou até mesmo diferença de temperatura que não viabilizou a conversão de anatase em rutilo. O mesmo ocorre na comparação entre 5MH e 5M. Já em MHTi, observa-se que os picos de anatase e rutilo são mais intensos, sugerindo que a adição de nanopartículas de TiO₂ interfira na formação dessas fases, tanto para o grau 4 quanto para o grau 5, o que resulta em variações na quantidade ou na cristalização.

As propriedades conferidas pelas fases rutilo e anatase foram otimizadas nos grupos MHTi, conforme observado no estudo de Hanaor e Sorrell (2011), que destacaram a relação significativa na formação dessas fases devido a parâmetros de síntese, como temperatura e tempo de tratamento térmico. A transformação de anatase para rutilo ocorre em temperaturas elevadas, mas a presença do TiO₂

facilita a coexistência dessas fases, melhorando expressivamente as propriedades fotocatalíticas e estruturais do material, resultando em uma sinergia funcional (HANAOR e SORRELL, 2011).

A osseointegração dos implantes dentários feitos em titânio está relacionada às propriedades dessa superfície e sua interação com as células ósseas e o sangue no leito cirúrgico (HAN et al., 2022). A rugosidade moderada favorece a adesão e a proliferação de osteoblastos, células secretoras de matriz óssea (LE GUÉHENNEC et al., 2007; WENNERBERG e ALBREKTSSON, 2009; NOVAES et al., 2021), promovendo a deposição de matriz extracelular rica em cálcio, fundamental à formação óssea (ALBREKTSSON et al., 1981; BRUNETTE et al., 2001; ZHANG et al., 2020). Além disso, uma rugosidade adequada permite interação mecânica otimizada entre o osso e a superfície do implante, levando a uma fixação mais duradoura e estável (DAVIES, 2003; NOVAES et al., 2010; ZHANG et al., 2020). A resposta celular é favorecida pela presença de estruturas de características na escala micro e nano, como os microporos e as nanopartículas (ROSSI et al., 2012; ZHAO et al., 2018; ZHANG et al., 2020).

Diversas pesquisas e estudos de meta-análises indicam que os valores ideais de rugosidade S_a estão entre 1,5 e 3,0 μm , melhorando o processo de osseointegração ao favorecer a adesão inicial de células e vascularização ao redor do implante (BUSER et al., 2004; LE GUÉHENNEC et al., 2007; NOVAES et al., 2021). Esses valores são favoráveis por representarem uma superfície suficientemente rugosa para promover a adesão celular e a formação óssea, sem no entanto causar acúmulo de placa bacteriana (LE GUÉHENNEC et al., 2007; NOVAES et al., 2021; WENNERBERG e ALBREKTSSON, 2010).

Os valores de S_z refletem a altura média dos picos, considerando que picos mais pronunciados ajudam na fixação inicial do implante, enquanto vales são espaços favoráveis à deposição óssea (WENNERBERG e ALBREKTSSON, 2000; ALBREKTSSON et al., 1981; ZHAO et al., 2018). Valores de S_z na faixa de 10 a 50 μm são considerados como adequados (LE GUÉHENNEC et al., 2007; WENNERBERG & ALBREKTSSON, 2010; ZHAO et al., 2018). Muitos fabricantes buscam produzir seus implantes seguindo tais parâmetros de rugosidade, visando reproduzir as propriedades biomecânicas desejáveis para a osseointegração (ZHAO et al., 2018; ZHANG et al., 2020).

Os valores de S_a e S_z encontrados nessa pesquisa estão dentro do considerado ideal para a osseointegração, sendo que a melhor rugosidade foi obtida para as amostras 4MH e 4MHTi, cujos valores de S_a foram 2,6 e 2,4 μm , respectivamente. Essas características são evidenciadas através de uma maior variabilidade de cores no mapa topográfico de rugosidade, em comparação com outros grupos, o que representa diferenças expressivas entre picos (elevações) e vales (depressões), apontados por um gradiente de cores frias (azul), para regiões mais baixas; e cores quentes (vermelho) representando áreas mais altas (LEKSYCKI e KRÓLCZYK, 2021). Nossos achados corroboram com Shin et al (2011), que obtiveram valores de rugosidade entre 2 e 3 μm para amostras de Ti puro condicionadas pela oxidação eletrolítica por plasma em dois diferentes eletrólitos contendo respectivamente pirofosfato de potássio e trifosfato de potássio, pela densidade de corrente de 200 mA/cm². Os testes biológicos em solução simuladora de fluido corporal (SBF) evidenciaram uma boa bioatividade destas amostras, devido à formação de apatita biomimética.

A melhor molhabilidade foi encontrada nos grupos 5MH e 5MHTi, o que demonstra maior energia de superfície e bom espalhamento de líquidos. Essa propriedade é importante, pois superfícies hidrofílicas permitem a chegada de sangue, adesão inicial de células, proliferação e diferenciação (CHEN et al., 2021; MOLAEI et al., 2022; LI et al., 2024). As nanopartículas presentes no titânio tratado podem alterar a química e a topografia de superfície (MANIVASAGAN et al., 2021; LI et al., 2023a), proporcionando aumento na rugosidade e na energia de superfície (PRICE et al., 2004; KULKARNI et al., 2015). As amostras condicionadas com nanopartículas apresentavam o aumento da energia de superfície e da hidrofília, conseqüentemente os ângulos de contato eram menores, especialmente para o titânio grau 5. Os diferentes tipos de titânio condicionados no mesmo meio obtiveram rugosidade aproximadamente semelhantes, porém o ângulo de contato do TiCp era menor, provavelmente devido à composição do material (WANG et al., 2022).

Houve uma correlação entre a rugosidade (S_a e S_z) e o ângulo de contato, onde superfícies mais rugosas tendem a ter ângulos de contato menores, indicando maior molhabilidade e maior energia de superfície. Estudos recentes corroboram essa relação, como Boonrawd et al (2021), que observaram um perfil de rugosidade entre 2-3 μm e uma queda no ângulo de contato nos grupos tratados em processamento por plasma eletrolítico, produzindo superfícies super hidrofílicas em

titânio. Além disso, as superfícies criadas provaram ser bioativas em culturas celulares, testes de adesão e proliferação, e também permitiram a formação de hidroxiapatita após a imersão em cultura de células ósseas por 21 dias.

Além disso, a composição do material, como a presença de nanopartículas, também influencia suas propriedades de rugosidade e molhabilidade. Por exemplo, os grupos tratados com hidroxiapatita, como 4MH e 5MH, exibiram menores ângulos de contato e maior rugosidade. Esses achados são semelhantes aos de Lokeshkumar et al (2023), que utilizaram uma liga de Ti e Nióbio condicionada em diferentes eletrólitos contendo proporções equivalentes de Si/P, com ou sem a adição de nanopartículas de hidroxiapatita. Foi observado que a adição de nanoHA proporcionou melhor citocompatibilidade, rugosidade e molhabilidade em relação à não adição do composto.

Neste estudo, superfícies de titânio grau 4 e grau 5 foram condicionadas pela técnica de oxidação eletrolítica por plasma com a incorporação de nanopartículas, evidenciando propriedades relevantes para otimizar a osseointegração durante a terapia com implantes dentários. Experimentos laboratoriais são essenciais para preceder ensaios in vivo, com limitações inerentes à reprodutibilidade da técnica em escala industrial, custo elevado e complexidade. Entretanto, achados importantes foram feitos nessa investigação, fornecendo base teórica para o aperfeiçoamento dos condicionamentos por PEO e uma compreensão maior sobre suas potencialidades.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os achados desta pesquisa mostraram que o tratamento de superfícies de implantes de titânio pela técnica de oxidação eletrolítica por plasma e adição de nanopartículas resulta em camadas com poros de tamanhos variados e distribuídos de forma homogênea, com alta qualidade de adesão.

A composição elementar, assim como propriedades de rugosidade e hidrofília, foram otimizadas em grupos nos quais houve a adição de nanopartículas. Ficou claro que a técnica de PEO é promissora, e que os componentes do eletrólito foram incorporados ao revestimento, reproduzindo proporções Ca/P próximas ao encontrado no osso humano. O titânio grau 4 apresentou certa vantagem em relação ao grau 5, entretanto não é possível definir qual é a melhor opção dentre os grupos sem que sejam feitos testes biológicos.

Desta forma, estudos futuros devem ser realizados para investigar a compatibilidade biológica dos revestimentos, através de implantes com geometrias realistas, testes de culturas celulares para verificar adesão, proliferação e diferenciação das células nas superfícies tratadas, associando esses novos achados aos resultados já encontrados em análises de caracterização. Em seguida devem ser feitos testes em animais e por fim, ensaios clínicos em humanos, aplicando os melhores resultados encontrados na análise geral.

REFERÊNCIAS

- AHOUNBAR, E.; MOUSAVI KHOEI, S. M.; OMIDVAR, H. Characteristics of in-situ synthesized hydroxyapatite on TiO₂ ceramic via plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International*, v. 45, n. 3, p. 3118-3125, 2019.
- ALBREKTSSON, T.; BRANEMARK, P. I.; HANSSON, H.-A.; LINDSTRÖM, J. Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. *Acta Orthopaedica Scandinavica*, v. 52, n. 2, p. 155–170, 1981.
- ALBREKTSSON, T.; WENNERBERG, A. Oral implant surfaces: Part 1—review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. *International Journal of Prosthodontics*, v. 17, n. 5, p. 536-543, 2004.
- ALBREKTSSON, T.; WENNERBERG, A. The impact of oral implants— past and future, 1966 2042. *Journal of the Canadian Dental Association*, v. 71, n. 5, p. 327–327, 2005.
- ALIOFKHAZRAEI, M.; MACDONALD, D. D.; MATYKINA, E.; PARFENOV, E. V.; EGORKIN, V. S.; CURRAN, J. A.; TROUGHTON, S. C.; SINEBRYUKHOV, S. L.; GNEDENKOV, S. V.; LAMPKE, T.; SIMCHEN, F.; NABAVI, H. F. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. *Applied Surface Science Advances*, v. 5, p. 100121, 1 set. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121>.
- ALKENTAR, Y.; CHEN, H.; WU, X.; ZHANG, Y. Investigating mechanical and surface porosity values of high-performing 3D-printed titanium alloys along with stress-relieving heat treatments. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 44, n. 5-6, p. 567-580, 2023. DOI: 10.1007/s00170-022-09416-4.
- ANIOŁEK, K.; ŁOSIEWICZ, B.; KUBISZTAL, J.; OSAK, P.; STRÓŻ, A.; BARYLSKI, A.; KAPTACZ, S. Mechanical Properties, Corrosion Resistance and Bioactivity of Oxide Layers Formed by Isothermal Oxidation of Ti-6Al-7Nb Alloy. *Coatings*, v. 11, n. 5, p. 505, 2021. DOI: 10.3390/coatings11050505.
- ANTÔNIO, C. A.; VIEIRA, E. A.; GUASTALDI, A. C.; ROCHA, L. A. Hydroxyapatite coating deposited on grade 4 titanium by plasma electrolytic oxidation. *Materials Research*, v. 17, n. 6, p. 1427-1433, 2014.
- ARABNEJAD, S.; BURNETT JOHNSTON, R.; PURA, J. A.; SINGH, B.; TANZER, M.; PASINI, D. High-strength porous biomaterials for bone replacement: a strategy to assess the interplay between cell morphology, mechanical properties, bone ingrowth and manufacturing constraints. *Acta Biomaterialia*, v. 30, p. 345-356, 2016.
- BACHHUKA, A.; MADATHIPARAMBIL VISALAKSHAN, R.; LAW, C. S.; SANTOS, A.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; KARNATI, S.; VASILEV, K. Modulation of macrophages differentiation by nanoscale-engineered geometric and chemical features. *ACS Applied Bio Materials*, v. 3, n. 3, p. 1496-1505, 2020.

BAIZHAN, D.; SAGDOLDINA, Z.; BUITKENOV, D.; KAMBAROV, Y.; NABIOLDINA, A.; ZHUMABEKOVA, V.; BEKTASOVA, G. Study of the structural-phase state of hydroxyapatite coatings obtained by detonation spraying at different O₂/C₂H₂ ratios. *Crystals*, v. 13, p. 1564, 2023.

BAKHTIARI, F.; FORUHAR, N.; ZELATI, A.; AMOUAMOUHA, M. Morphology, size control, and photocatalytic activities of titanium dioxide nanoparticles synthesized by microemulsion method. *AIP Advances*, v. 13, n. 8, p. 085124, 2023.

BANSAL, G.; GAUTAM, R.K.; MISRA, J.P.; MISHRA, A. Coating Methods for Hydroxyapatite—A Bioceramic Material. In: VERMA, A.; SETHI, S.K.; OGATA, S. (eds.). *Coating Materials. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*. Singapore: Springer, 2023. https://doi.org/10.1007/978-981-99-3549-9_13

BAROOGHI, B.; SHEIKHI, M.; AMIRI, A. Effect of processing time on microstructure of surface and corrosion resistance of coatings resulting from plasma electrolytic oxidation on titanium alloy in hydroxyapatite nano-particles electrolyte. *Transactions B, Mechanical Engineering*, v. 27, n. 1, p. 302-309, 2020.

BOONRAWD, W.; AWAD, K. R.; VARANASI, V.; MELETIS, E. I. Wettability and in-vitro study of titanium surface profiling prepared by electrolytic plasma processing. *Surface and Coatings Technology*, v. 414, p. 127119, 2021. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127119.

BRÅNEMARK, P.-I.; HANSSON, B.; ADELL, R.; BREINE, U.; LINDSTRÖM, J.; HALLÉN, O.; ÖMAN, A. Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw: Experience from a 10-year period. *Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery*, Suplemento No. 16, 1977.

BRICE, D. A.; SAMIMI, P.; GHAMARIAN, I.; LIU, Y.; BRICE, R. M.; REIDY, R. F.; COTTON, J. D.; KAUFMAN, M. J.; COLLINS, P. C. Oxidation behavior and microstructural decomposition of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V-1B sheet. *Corrosion Science*, v. 112, p. 338-346, 2016.

BRUNETTE, D. M.; TENGVALL, P.; TEXTOR, M.; THOMSEN, P. Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications. *Springer*, 2001.

BUSER, D.; BROGGINI, N.; WIELAND, M.; et al. Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface. *Journal of Dental Research*, v. 83, n. 7, p. 529-533, 2004.

CABALLERO, A.; DING, J.; BANDARI, Y.; WILLIAMS, S. Oxidation of Ti-6Al-4V during wire and arc additive manufacture. *3D Printing and Additive Manufacturing*, v. 6, n. 3, p. 144, 2019.

CAMARGO, S. E. A.; XIA, X.; FARES, C.; REN, F.; HSU, S. M.; BUDEI, D.; ARAVINDRAJA, C.; KESAVALU, L.; ESQUIVEL-UPSHAW, J. F. Nanostructured Surfaces to Promote Osteoblast Proliferation and Minimize Bacterial Adhesion on Titanium. *Materials (Basel)*, v. 14, n. 16, p. 4357, 2021. DOI: 10.3390/ma14164357.

CARDOSO, G. C.; GRANDINI, C. R.; RAU, J. V. Comprehensive review of PEO coatings on titanium alloys for biomedical implants. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 31, p. 311-328, 2024. DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.06.068.

CASADEBAIGT, A.; MONCEAU, D.; HUGUES, J. Influence of microstructure and surface roughness on oxidation kinetics at 500–600 °C of Ti–6Al–4V alloy fabricated by additive manufacturing. *Oxidation of Metals*, v. 90, n. 5-6, p. 633, 2018.

CAVALCANTI ADAM, E. A.; GORLACH, A.; HERZIG, K. H.; BOUTRUP, T.; MECKLENBURG, M.; HINSSEN, H. Cell spreading and focal adhesion dynamics are regulated by spacing of integrin ligands. *Biophysical Journal*, v. 92, p. 2964–2974, 2007.

CHAKHTOUNA, H.; BENZEID, H.; ZARI, N.; et al. Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 44638–44666, 2021.

CHEN, S.; YU, Z.; FANG, G.; LIU, Z.; FU, P.; XU, W. Development and application of porous titanium scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 56, p. 35-54, abr. 2021.

CHEN, Y.-W.; CHIANG, T.; CHEN, I.-H.; YUH, D.-Y.; TSENG, H.-Y.; WANG, C.-W.; HOU, H.-H. Titanium Surfaces with a Laser-Produced Microchannel Structure Enhance Pre-Osteoblast Proliferation, Maturation, and Extracellular Mineralization In Vitro. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 25, p. 3388, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms25063388>.

CHOKAREE, P.; POOVARODOM, P.; CHAIJAREENONT, P.; RUNGSIYAKULL, P. Effect of Customized and Prefabricated Healing Abutments on Peri-Implant Soft Tissue and Bone in Immediate Implant Sites: A Randomized Controlled Trial. *Journal of Clinical Medicine*, v. 13, n. 3, p. 886, 2024. DOI: 10.3390/jcm13030886.

DANTAS, T. P.; DA SILVA, J. V.; CORREA, D. S.; CAETANO, L. C. Surface engineering on titanium implants for osseointegration: Micro and nanostructures and biomolecules. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 109, n. 2, p. 173-188, fev. 2021.

DAVIES, J. E. Understanding peri-implant endosseous healing. *Journal of Dental Education*, v. 67, n. 8, p. 932-949, 2003.

DAYAN, C.; GECKILI, O.; BURAL, C. The Influence of Implant Shape on Primary Stability of Implants With a Thread Cutting and Forming Design: An Ex Vivo Study. *Journal of Oral Implantology*, v. 45, n. 3, p. 181-185, Jun. 2019. DOI: 10.1563/aaid-joi-D-18-00158.

DEERING, J.; MAHMOUD, D.; RIER, E.; LIN, Y.; NASCIMENTO PEREIRA, A. C. do; TITOTTO, S.; FANG, Q.; WOHL, G. R.; DENG, F.; GRANDFIELD, K.; ELBESTAWI, M. A.; CHEN, J. Osseointegration of functionally graded Ti6Al4V porous implants: Histology of the pore network. *Biomaterials Advances*, v. 155, p. 213697, 2023.

DEHNAVI, Vahid. Surface modification of aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation. 2014. Tese (Doutorado) – *Electronic Thesis and Dissertation Repository*, Western University, Ontario, 2014.

DHIFLAOUI, H.; BEN SALEM, S.; SALAH, M.; DABAKI, Y.; CHAYOUKHI, S.; GASSOUMI, B.; HAJJAJI, A.; AMLOUK, M.; BENHAYOUNE, H. Influence of TiO₂ on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Hydroxyapatite HaP + TiO₂ Nanocomposites Deposited Using Spray Pyrolysis. *Coatings*, v. 13, n. 7, p. 1283, 2023.

DICASTILLO, C. L.; GUERRERO CORREA, M.; MARTÍNEZ, F. B.; STREITT, C.; GALOTTO, M. J. Antimicrobial Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles. In: *Antimicrobial Resistance - A One Health Perspective*. *IntechOpen*, 2021.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DREVET, R.; FAURÉ, J.; BENHAYOUNE, H. Bioactive calcium phosphate coatings for bone implant applications: a review. *Coatings*, v. 13, p. 1091, 2023. DOI: 10.3390/coatings13061091.

DUNNE, C. F.; GIBBONS, J.; FITZPATRICK, D. P.; SMYTH, N. A. On the fate of particles liberated from hydroxyapatite coatings in vivo. *Irish Journal of Medical Science*, v. 184, p. 125-133, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11845-014-1243-8>.

EDDY, D. R.; PERMANA, M. D.; SAKTI, L. K.; SHEHA, G. A. N.; SOLIHUDDIN; HIDAYAT, S.; TAKEI, T.; KUMADA, N.; RAHAYU, I. Heterophase polymorph of TiO₂ (anatase, rutile, brookite, TiO₂ (B)) for efficient photocatalyst: fabrication and activity. *Nanomaterials*, v. 13, p. 704, 2023. DOI: 10.3390/nano13040704. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano13040704>.

ELIAZ, N.; METOKI, N. Calcium phosphate bioceramics: a review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications. *Materials (Basel)*, v. 10, n. 4, p. 334, 2017. DOI: 10.3390/ma10040334.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; KESHAVARZ, M.K.; MOLAEI, M.; et al. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process on Commercially Pure Ti Surface: Effects of Electrolyte on the Microstructure and Corrosion Behavior of Coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 49, p. 4966–4979, 2018.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ, P.; ALVES, S.A.; SAN-JOSE, J.T.; GUTIERREZ-BERASATEGUI, E.; BAYÓN, R. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as a Promising Technology for the Development of High-Performance Coatings on Cast Al-Si Alloys: A Review. *Coatings*, v. 14, p. 217, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings14020217>.

FIHRI, A.; LEN, C.; VARMA, R. S.; et al. Hydroxyapatite: a review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 347, p. 48-76, 2017. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.07.006.

FIUME, E.; MAGNATERRA, G.; RAHDAR, A.; VERNÉ, E.; BAINO, F. Hydroxyapatite for Biomedical Applications: A Short Overview. *Ceramics*, v. 4, n. 4, p. 542-563, 2021.

GARCIA, A. B.; PEREIRA, C. D. Observação de nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão. *Revista Brasileira de Nanotecnologia*, v. 8, n. 2, p. 45-52, ago. 2023.

HAN, Y.; LIAN, M.; WU, Q.; QIAO, Z.; SUN, B.; DAI, K. Effect of pore size on cell behavior using melt electrowritten scaffolds. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, [S. l.], v. 9, p. 629270, 2021. DOI: [10.3389/fbioe.2021.629270](https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.629270).

HAN, W.; FANG, S.; ZHONG, Q.; QI, S. Influence of Dental Implant Surface Modifications on Osseointegration and Biofilm Attachment. *Coatings*, v. 12, n. 1654, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings12111654>.

HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.

HE, Y.; WANG, B.; WANG, X.; WANG, G.; WANG, C.; FU, Z.; FU, M.; CHEN, W.; SHI, C.; ZHANG, Y. Nanoporous titanium implant surface promotes osteogenesis by suppressing osteoclastogenesis via integrin $\beta 1$ /FAKpY397/MAPK pathway. *Bioactive Materials*, v. 8, p. 109–123, 2022.

HEIMANN, R. B. Plasma-sprayed hydroxylapatite-based coatings: Chemical, mechanical, microstructural, and biomedical properties. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 25, p. 827–850, 2016.

HEU, R.; SHAHBAZMOHAMADI, S.; YORSTON, J.; CAPEDER, P. Target Material Selection for Sputter Coating of SEM Samples. *Microscopy Today*, v. 27, n. 4, p. 32-36, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/S1551929519000610>.

HU, F.; FAN, X.; PENG, F.; YAN, X.; SONG, J.; DENG, C.; LIU, M.; ZENG, D.; NING, C. Characterization of Porous Titanium-Hydroxyapatite Composite Biological Coating on Polyetheretherketone (PEEK) by Vacuum Plasma Spraying. *Coatings*, v. 12, p. 433, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings12040433>.

HUANG, T.; WANG, X.; GAO, Z.; ZHAO, Y.; GU, Q.; WANG, Y.; WU, G. Incorporation of inorganic elements onto titanium-based implant surfaces by one-step plasma electrolytic oxidation: an efficient method to enhance osteogenesis. *Biomaterials Science*, v. 10, p. 6656, 2022.

HUANG, Y. C.; HUANG, Y. C.; DING, S. J. Primary stability of implant placement and loading related to dental implant materials and designs: A literature review. *Journal of Dental Sciences*, v. 18sennerby, n. 4, p. 1467-1476, out. 2023. DOI: [10.1016/j.jds.2023.06.010](https://doi.org/10.1016/j.jds.2023.06.010).

INCHINGOLO, A. M.; MALCANGI, G.; FERRANTE, L.; DEL VECCHIO, G.; VIAPIANO, F.; INCHINGOLO, A. D.; MANCINI, A.; ANNICCHIARICO, C.; INCHINGOLO, F.; DIPALMA, G.; MINETTI, E.; PALERMO, A.; PATANO, A. Surface

Coatings of Dental Implants: A Review. *Journal of Functional Biomaterials*, v. 14, n. 5, p. 287, 2023. DOI: 10.3390/jfb14050287.

INDIRA, K.; MUDALI, U.K.; NISHIMURA, T.; RAJENDRAN, N. A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, v. 1, p. 28, 2015. DOI: 10.1007/s40735-015-0024-x.

ISO 25178-2:2021. Especificações geométricas de produtos (GPS) — Textura da superfície: Areal — Parte 2: Termos, definições e parâmetros de textura da superfície. Genebra: Organização Internacional para Padronização, 2021.

JAAFAR, A.; HECKER, C.; ÁRKI, P.; JOSEPH, Y. Sol-gel derived hydroxyapatite coatings for titanium implants: a review. *Bioengineering*, v. 7, n. 4, p. 127, 2020.

JAMCOSKI, V. H.; FAOT, F.; DE MATTIAS SARTORI, I. A.; VIEIRA, R. A.; TIOSSI, R. Occlusal concepts application in resolving implant prosthetic failure: case report. *Journal of Oral Implantology*, v. 40, n. 2, p. 203-210, abr. 2014. DOI: 10.1563/AAID-JOI-D-11-00164.

JEMT, T.; JOHANSSON, J. Implant treatment in the edentulous maxillae: a 15-year follow-up study on 76 consecutive patients provided with fixed prostheses. *Clinical Implant Dentistry and Related Research*, v. 8, n. 2, p. 61-69, 2006. DOI: 10.1111/j.1708-8208.2006.00003.x.

KANG, C. G.; HONG, S. J.; KIM, K. H.; SHIN, K. D. Osseointegration of implants surface-treated with various diameters of TiO₂ nanotubes in rabbit. *Journal of Nanomaterials*, v. 2015, Article ID 634650, 2015.

KANG, B.; LAN, D.; LIU, L.; DANG, R.; YAO, C.; LIU, P.; MA, F.; QI, S.; CHEN, X. Antibacterial Activity and Bioactivity of Zn-Doped TiO₂ Coating for Implants. *Coatings*, v. 12, n. 9, p. 1264, 2022.

KARAGEORGIU, V.; KAPLAN, D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials*, v. 26, n. 27, p. 5474-5491, 2005.

KORYTKIN, A. A.; ORLINSKAYA, N. Y.; NOVIKOVA, Y. S.; GERASIMOV, S. A.; DAVYDENKO, D. V.; KULAKOVA, K. V.; TVERDOKHLEBOV, S. I.; BOLBASOV, E. N. Biocompatibility and osseointegration of calcium phosphate-coated and non-coated titanium implants with various porosities. *Sovrem Tekhnologii Med.*, v. 13, n. 2, p. 52-57, 2021. doi: 10.17691/stm2021.13.2.06.

KREVE, S.; FERREIRA, I.; DA COSTA VALENTE, M. L. et al. Relationship between dental implant macro-design and osseointegration: a systematic review. *Oral and Maxillofacial Surgery*, v. 28, p. 1-14, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10006-022-01116-4>

KULKARNI, M.; PATIL-SEN, Y.; JUNKAR, I.; KULKARNI, C. V.; LORENZETTI, M.; IGLIČ, A. Wettability studies of topologically distinct titanium surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 129, 47-53, 2015.

KUMAR, P. S.; KS, S. K.; GRANDHI, V. V.; GUPTA, V. The effects of titanium implant surface topography on osseointegration: literature review. *JMIR Biomedical Engineering*, v. 4, n. 1, p. e13237, 2019.

KUMAR, Ritesh; MOHANTY, Smita. Hydroxyapatite: A versatile bioceramic for tissue engineering application. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 32, n. 12, p. 4461-4477, 2022. DOI: 10.1007/s10904-021-01901-4.

KUSHIOKA, J.; CHOW, S. K.; TOYA, M.; TSUBOSAKA, M.; SHEN, H.; GAO, Q.; LI, X.; ZHANG, N.; GOODMAN, S. B. Bone regeneration in inflammation with aging and cell-based immunomodulatory therapy. *Inflammation and Regeneration*, v. 43, n. 1, p. 29, 2023. DOI: 10.1186/s41232-023-00279-1.

KYRYLENKO, S.; WARCHOŁ, F.; OLESHKO, O.; HUSAK, Y.; KAZEK-KĘSIK, A.; KORNIENKO, V.; DEINEKA, V.; SOWA, M.; MACIEJ, A.; MICHALSKA, J.; JAKÓBIK-KOLON, A.; MATUŁA, I.; BASIAGA, M.; HULUBNYCHA, V.; STOLARCZYK, A.; PISAREK, M.; MISHCHENKO, O.; POGORIELOV, M.; SIMKA, W. Effects of the sources of calcium and phosphorus on the structural and functional properties of ceramic coatings on titanium dental implants produced by plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering: C*, v. 119, p. 111607, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111607>.

LEKSYCKI, K.; KRÓLCZYK, J. B. Comparative assessment of the surface topography for different optical profilometry techniques after dry turning of Ti6Al4V titanium alloy. *Measurement*, v. 169, p. 108378, 2021.

MARIN, E.; LANZUTTI, A. Biomedical Applications of Titanium Alloys: A Comprehensive Review. *Materials*, v. 17, p. 114, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma17010114>.

LE GUÉHENNEC, L.; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials*, v. 23, n. 7, p. 844-854, 2007.

LI, G.; CAI, L.; ZHOU, H.; LI, Y.; HAN, Y. Review of micro-arc oxidation of titanium alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 948, p. 169773, 2023a

LI, R., LI, S., ZHANG, Y., JIN, D., LIN, Z., TAO, X., WU, Q. Titanium surfaces with biomimetic topography and copper incorporation to modulate behaviors of stem cells and oral bacteria. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 11, Article 1223339. 2023b

LI, J.; ZHANG, T.; LIAO, Z.; WEI, Y.; HANG, R.; HUANG, D. Engineered functional doped hydroxyapatite coating on titanium implants for osseointegration. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 27, p. 122-152, 2023c. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.09.239.

LI, J.; ZHENG, Y.; YU, Z.; KANKALA, R. K.; LIN, Q.; SHI, J.; CHEN, C.; LUO, K.; CHEN, A. Surface-modified titanium and titanium-based alloys for improved osteogenesis: A critical review. *Heliyon*, 10, Article e23779, 2024.

LIU, J.; et al. Achieving Ti6Al4V alloys with both high strength and ductility via selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*, v. 766, p. 138319, 2019

LIU, Y.; WANG, R.; LI, W.; ZHANG, Q.; ZHOU, Y.; WU, H. Magnesium-incorporated sol-gel Ta₂O₅ coating on Ti6Al4V and in vitro biocompatibility. *Surface and Coatings Technology*, v. 394, p. 125915, 2020.

LIU, W.; CAI, H.; ZHANG, J.; WANG, J.; SUI, L. Effects of immediate and delayed loading protocols on marginal bone loss around implants in unsplinted mandibular implant-retained overdentures: a systematic review and meta-analysis. *BMC Oral Health*, v. 21, n. 1, p. 122, 2021.

LOKESHKUMAR, E.; PREMCHAND, C.; MANOJKUMAR, P.; SHISHIR, R.; KRISHNA, L. R.; PRASHANTH, K. G.; RAMESHBABU, N. Effect of electrolyte composition on the surface characteristics of plasma electrolytic oxidation coatings over Ti 40Nb alloy. *Surface & Coatings Technology*, v. 465, p. 129591, 2023. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129591.

LÓPEZ-VALVERDE, N.; LÓPEZ-VALVERDE, A.; ARAGONESES, J. M.; MACEDO DE SOUSA, B.; RODRIGUES, M. J.; RAMÍREZ, J. M. Systematic review and meta-analysis of the effectiveness of calcium-phosphate coating on the osseointegration of titanium implants. *Materials (Basel)*, v. 14, n. 11, p. 3015, 2021. doi: 10.3390/ma14113015.

LOPS, D.; ROMEO, E.; CALZA, S.; PALAZZOLO, A.; VIVIANI, L.; SALGARELLO, S.; BUFFOLI, B.; MENSI, M. Association between Peri-Implant Soft Tissue Health and Different Prosthetic Emergence Angles in Esthetic Areas: Digital Evaluation after 3 Years' Function. *Journal of Clinical Medicine*, v. 11, n. 21, p. 6243, 2022. DOI: 10.3390/jcm11216243.

LU, X.; WU, Z.; XU, K.; WANG, X.; WANG, S.; QIU, H.; LI, X.; CHEN, J. Multifunctional Coatings of Titanium Implants Toward Promoting Osseointegration and Preventing Infection: Recent Developments. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 9, 7 dez. 2021, p. 783816. DOI: 10.3389/fbioe.2021.783816.

LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile?--Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, v. 4, p. 4043, 2014.

MAKURAT-KASPROLEWICZ, B.; OSSOWSKA, A. Recent advances in electrochemically surface treated titanium and its alloys for biomedical applications: A review of anodic and plasma electrolytic oxidation methods. *Materials Today Communications*, v. 34, p. 105425, mar. 2023. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.105425.

MANIVASAGAM, V.; SABINO, R. M.; KANTAMA, P.; POPAT, K. C. Surface modification strategies to improve titanium hemocompatibility: a comprehensive review. *Materials Advances*, v. 2, n. 1, p. 21-33, 2021.

MARASLI, C.; KATIFELIS, H.; GAZOULI, M.; LAGOPATI, N. Nano-based approaches in surface modifications of dental implants: A literature review. *Molecules*, v. 29, n. 13, p. 3061, 2024. DOI: 10.3390/molecules29133061.

MOLAEI, M.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; NOURI, M.; NOURIAN, A. Systematic optimization of corrosion, bioactivity, and biocompatibility behaviors of calcium-phosphate plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates. *Ceramics International*, v. 48, n. 5, p. 6322-6337, 2022.

MORTAZAVI, G.; JIANG, J.; MELETIS, E. I. Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium. *Applied Surface Science*, v. 488, p. 370–382, 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.250.

MUNTEAN, R.; BRÎNDUȘOIU, M.; BUZDUGAN, D.; NEMEȘ, N. S.; KELLENBERGER, A.; UȚU, I. D. Characteristics of Hydroxyapatite-Modified Coatings Based on TiO₂ Obtained by Plasma Electrolytic Oxidation and Electrophoretic Deposition. *Materials*, v. 16, p. 1410, 2023.

NASCIMENTO, M. do; BRITO, T. O.; LIMA, A. M.; ELIAS, C. N. Protein interactions with osseointegrable titanium implants. *Brazilian Journal of Oral Sciences*, v. 22, p. e238749, 2023. DOI: <https://doi.org/10.20396/bjos.v22i00.8668749>.

NICHOLSON, J. W. Titanium Alloys for Dental Implants: A Review. *Prosthesis*, v. 2, n. 2, p. 100-116, 2020.

NOVAES, A. B.; SOUZA, S. L. S.; BARROS, R. R. M.; PEREIRA, K. K. N.; IEZZI, G.; PIATTELLI, A. Influence of implant surfaces on osseointegration. *Brazilian Dental Journal*, v. 21, n. 6, p. 471-481, 2010.

NOVAES, A. B.; SOUZA, S. L. S.; DE OLIVEIRA, P. T.; SOUZA, A. M. Current perspectives on the role of surface modifications in implant osseointegration. *Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, v. 36, n. 3, p. 519-530, 2021.

OH, S.; BRAMMER, K. S.; LI, Y. S. J.; JIN, S. Stem cell fate dictated solely by altered nanotube dimension. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 106, n. 7, p. 2130–2135, 2009.

OSAK, P.; MASZYBROCKA, J.; ZUBKO, M.; RAK, J.; BOGUNIA, S.; ŁOSIEWICZ, B. Influence of Sandblasting Process on Tribological Properties of Titanium Grade 4 in Artificial Saliva for Dentistry Applications. *Materials*, v. 14, n. 24, p. 7536, 2021.

PENTASSUGLIA, S.; AGOSTINO, V.; TOMMASI, T. EAB—Electroactive Biofilm: A Biotechnological Resource. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, p. 110-123, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13461-4>.

POSSEBON, A. d.; SCHUSTER, A. J.; CHAGAS-JÚNIOR, O. L. et al. Immediate versus conventional loading of mandibular implant-retained overdentures: a 3-year follow-up of a randomized controlled trial. *Clinical Oral Investigations*, v. 27, p. 5935–5946, 2023.

PRICE, R. L.; WAITE, J. H.; ETSCHIEDT, K. Nanometer surface roughness increases select osteoblast adhesion on carbon nanofiber compacts. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 70, p. 129–138, 2004.

QIU, T.; TAN, L.; ZHAI, D.; et al. Correlation between plasma electrolytic oxidation coating on Ti6Al4V alloy and cathode current. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 54, p. 333-345, 2023.

QUISPE-LÓPEZ, N.; MARTÍN-MARTÍN, S.; GÓMEZ-POLO, C.; FIGUERAS-ALVAREZ, O.; SÁNCHEZ-JORGE, M. I.; MONTERO, J. Primary and Secondary Stability Assessments of Dental Implants According to Their Macro-Design, Length, Width, Location, and Bone Quality. *Applied Sciences*, v. 14, p. 4841, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app14114841>.

ROKOSZ, K.; HRYNIEWICZ, T.; GAIASCHI, S.; CHAPON, P.; RAAEN, S.; PIETRZAK, K.; MALORNY, W. Characterisation of calcium- and phosphorus-enriched porous coatings on CP titanium grade 2 fabricated by plasma electrolytic oxidation. *Metals*, v. 7, n. 9, p. 354, 2017.

ROMERO-GAVILÁN, F.; CERQUEIRA, A.; ANITUA, E.; et al. Protein adsorption/desorption dynamics on Ca-enriched titanium surfaces: biological implications. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, v. 26, p. 715–726, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00775-021-01886-4>.

ROSSI, F.; RICCI, L.; MARCHETTI, E.; et al. Immediate loading of dental implants in fresh extraction sockets in the esthetic zone: A clinical evaluation. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, v. 27, n. 2, p. 361-370, 2012.

RUES, S.; SCHMITTER, M.; KAPPEL, S. et al. Effect of bone quality and quantity on the primary stability of dental implants in a simulated bicortical placement. *Clinical Oral Investigations*, v. 25, p. 1265–1272, 2021.

SENNERBY, L.; PAGLIANI, L.; PETERSSON, A.; VERROCCHI, D.; VOLPE, S.; ANDERSSON, P. Two different implant designs and impact of related drilling protocols on primary stability in different bone densities: an in vitro comparison study. *The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, v. 30, n. 3, p. 564-568, 2015.

SHIN, K. R.; KO, Y. G.; SHIN, D. H. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. S478–S481, 2011. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.056.

SIKDAR, S.; MENEZES, P. V.; MACCIONE, R.; JACOB, T.; MENEZES, P. L. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials*, v. 11, n. 1375, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11061375>.

SILVA, G. A. F.; FAOT, F.; POSSEBON, A. P. D. R.; DA SILVA, W. J.; DEL BEL CURY, A. A. Effect of macrogeometry and bone type on insertion torque, primary stability, surface topography damage and titanium release of dental implants during surgical insertion into artificial bone. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 119, p. 104515, 2021.

SILVA, R.C.S.; AGRELLI, A.; ANDRADE, A.N.; MENDES-MARQUES, C.L.; ARRUDA, I.R.S.; SANTOS, L.R.L.; VASCONCELOS, N.F.; MACHADO, G. Titanium Dental Implants: An Overview of Applied Nanobiotechnology to Improve Biocompatibility and Prevent Infections. *Materials*, v. 15, p. 3150, 2022. DOI: 10.3390/ma15093150.

SIMCHEN, F.; SIEBER, M.; KOPP, A.; LAMPKE, T. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of the Process and Applications. *Coatings*, v. 10, n. 7, p. 628, 2020.

SOSSA, P. A. F.; GIRALDO, B. S.; GARCIA, B. C. G.; PARRA, E. R.; ARANGO, P. J. A. Comparative study between natural and synthetic Hydroxyapatite: structural, morphological and bioactivity properties. *Matéria*, v. 23, n. 4, 2018. DOI: 10.1590/s1517-707620180004.0551.

SOTOVA, C.; YANUSHEVICH, O.; KRIHELI, N.; GRIGORIEV, S.; EVDOKIMOV, V.; KRAMAR, O.; NOZDRINA, M.; PERETYAGIN, N.; UNDRITSOVA, N.; POPELYSHKIN, E.; et al. Dental Implants: Modern Materials and Methods of Their Surface Modification. *Materials*, v. 16, p. 7383, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16237383>.

TARDELLI, J. C. D.; BOLFARINI, C.; REIS, A. C. Comparative analysis of corrosion resistance between beta titanium and Ti-6Al-4V alloys: A systematic review. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 62, p. 126618, 2020.

THAKRAL, G. K.; TANDON, P.; MARWAHA, N.; SINGH, S. Nanosurface – The Future of Implants. *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, v. 8, n. 5, p. 7-10, 2014.

THUM, L.; ARZTMANN, M.; ZIZAK, I.; GRÜNEBERGER, R.; STEIGERT, A.; GRIMM, N.; WALLACHER, D.; SCHLATMANN, R.; AMKREUTZ, D.; GILI, Albert. In situ cell for grazing-incidence x-ray diffraction on thin films in thermal catalysis. *Review of Scientific Instruments*, v. 95, n. 3, p. 033904, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0179989>.

TUIKAMPEE, S.; CHAIJAREENONT, P.; RUNGSIYAKULL, P.; YAVIRACH, A. Titanium Surface Modification Techniques to Enhance Osteoblasts and Bone Formation for Dental Implants: A Narrative Review on Current Advances. *Metals*, v. 14, n. 5, p. 515, 2024.

VASCONCELLOS, L. M. R. de; RODARTE, Y.; PRADO, R. F. do; VASCONCELLOS, L. G. O. de; ALENCASTRO GRAA, M. L. de; ALVES CAIRO, C. A. Porous Titanium by Powder Metallurgy for Biomedical Application: Characterization, Cell Cytotoxicity and in vivo Tests of Osseointegration. InTech, 2012. DOI: 10.5772/47816.

WALTER, N.; STICH, T.; DOCHEVA, D.; ALT, V.; RUPP, M. Evolution of implants and advancements for osseointegration: A narrative review. *Injury*, v. 53, suplemento 3, p. S69-S73, novembro 2022.

WANG, X.; XU, S.; ZHOU, S.; XU, W.; LEARY, M.; CHOONG, P.; QIAN, M.; BRANDT, M.; XIE, Y. M. Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: a review. *Biomaterials*, v. 224, p. 119511, 2020.

WANG, Xiao; FU, Cheng; ZHANG, Chunlai; QIU, Zhengyao; WANG, Bo. A Comprehensive Review of Wetting Transition Mechanism on the Surfaces of Microstructures from Theory and Testing Methods. *Materials*, v. 15, n. 14, p. 4747, 2022.

WANG, Y.; BA, F.; CHAI, Z.; ZHANG, Z. A review of thermal control coatings prepared by micro-arc oxidation on light alloys. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 19, n. 3, p. 100514, 2024. DOI: 10.1016/j.ijoes.2024.100514.

WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T. Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 15, n. 3, p. 331-344, 2000.

WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T. Effects of titanium surface topography on bone integration: A systematic review. *Clinical Oral Implants Research*, v. 20, supl. 4, p. 172-184, 2009.

WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T. On implant surfaces: A review of current knowledge and opinions. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 25, n. 1, p. 63-74, 2010.

WU, B.; TANG, Y.; WANG, K.; ZHOU, X.; XIANG, L. Nanostructured Titanium Implant Surface Facilitating Osseointegration from Protein Adsorption to Osteogenesis: The Example of TiO₂ NTAs. *International Journal of Nanomedicine*, v. 17, p. 1865-1879, 2022.

XIE, Bingyu; GAO, Kai. Research Progress of Surface Treatment Technologies on Titanium Alloys: A Mini Review. *Coatings*, v. 13, n. 9, p. 1486, 2023.

YAO, Yt.; YANG, Y.; YE, Q. et al. Effects of pore size and porosity on cytocompatibility and osteogenic differentiation of porous titanium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 32, p. 72, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10856-021-06548-0>.

ZAHARIN, H. A.; MUSTAFFA, N.; SHAMSUDDIN, S.; ZAINUDIN, E. S.; SHUKEY, M. F.; AZMAN, H. A. Effect of Unit Cell Type and Pore Size on Porosity and Mechanical Behavior of Additively Manufactured Ti6Al4V Scaffolds. *Materials*, v. 11, n. 12, p. 2402, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/11/12/2402>.

ZENG, Y.; KOMASA, S.; NISHIDA, H.; AGARIGUCHI, A.; SEKINO, T.; OKAZAKI, J. Enhanced osseointegration and bio-decontamination of nanostructured titanium based on non-thermal atmospheric pressure plasma. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 21, n. 10, p. 3533, 2020.

ZHANG, Y.; WEI, L.; CHENG, X.; et al. Surface modification of titanium implants by nanostructured coatings for improved osseointegration. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 108, n. 6, p. 1510-1523, 2020.

ZHANG, Y.; SUN, N.; ZHU, M.; QIU, Q.; ZHAO, P.; ZHENG, C.; BAI, Q.; ZENG, Q.; LU, T. The contribution of pore size and porosity of 3D printed porous titanium scaffolds to osteogenesis. *Biomaterials Advances*, v. 133, p. 112651, 2022. DOI: 10.1016/j.msec.2022.112651.

ZHANG, C.; DUAN, G.; LI, J.; XIAO, D.; SHI, F.; DUAN, K.; GUO, T.; FAN, X.; WENG, J. Hydrothermal growth of biomimetic calcium phosphate network structure on titanium surface for biomedical application. *Ceramics International*, v. 49, n. 11, Part A, p. 16652-16660, June 2023a.

ZHANG, Y.; LI, S.; LIN, Y.; DI, P.; LIU, Y. Macro to Micro: Surface Modification of Titanium Dental Implants. In: GULATI, K. (ed.). *Surface Modification of Titanium Dental Implants*. Cham: Springer, 2023b. DOI: 10.1007/978-3-031-21565-0_3.

ZHAO, G.; ZINGER, O.; SCHWARTZ, Z.; WIELAND, M.; LANDOLT, D.; BOYAN, B. D. Osteoblast-like cells are sensitive to submicron-scale surface structure. *Clinical Oral Implants Research*, v. 17, p. 258–264, 2006.

ZHAO, G.; SCHWARTZ, Z.; WIELAND, M.; et al. High surface energy enhances cell response to titanium substrate microstructure. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 74, n. 1, p. 49-58, 2018.

ZHAO, X.; ZHANG, X.; ZHOU, Z.; MENG, F.; LIU, R.; ZHANG, M.; HAO, Y.; XIE, Q.; SUN, X.; ZHANG, B.; WANG, X. Atomic layer deposited TiO₂ nanofilm on titanium implant for reduced the release of particles. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 12, 2024.

ZHENG, H.; HE, S.; ZHOU, L.; YUAN, J.; JIANG, B.; NI, X.; LU, K.; ZHANG, P.; ZHAO, Q. A cytocompatible microporous Sr-doped titanium dioxide coating fabricated by plasma electrolytic oxidation. *Frontiers in Materials*, v. 10, 1210728, 2023.

ZHU, G.; WANG, G.; LI, J. J. Advances in implant surface modifications to improve osseointegration. *Materials Advances*, v. 2, p. 933-949, 2021.