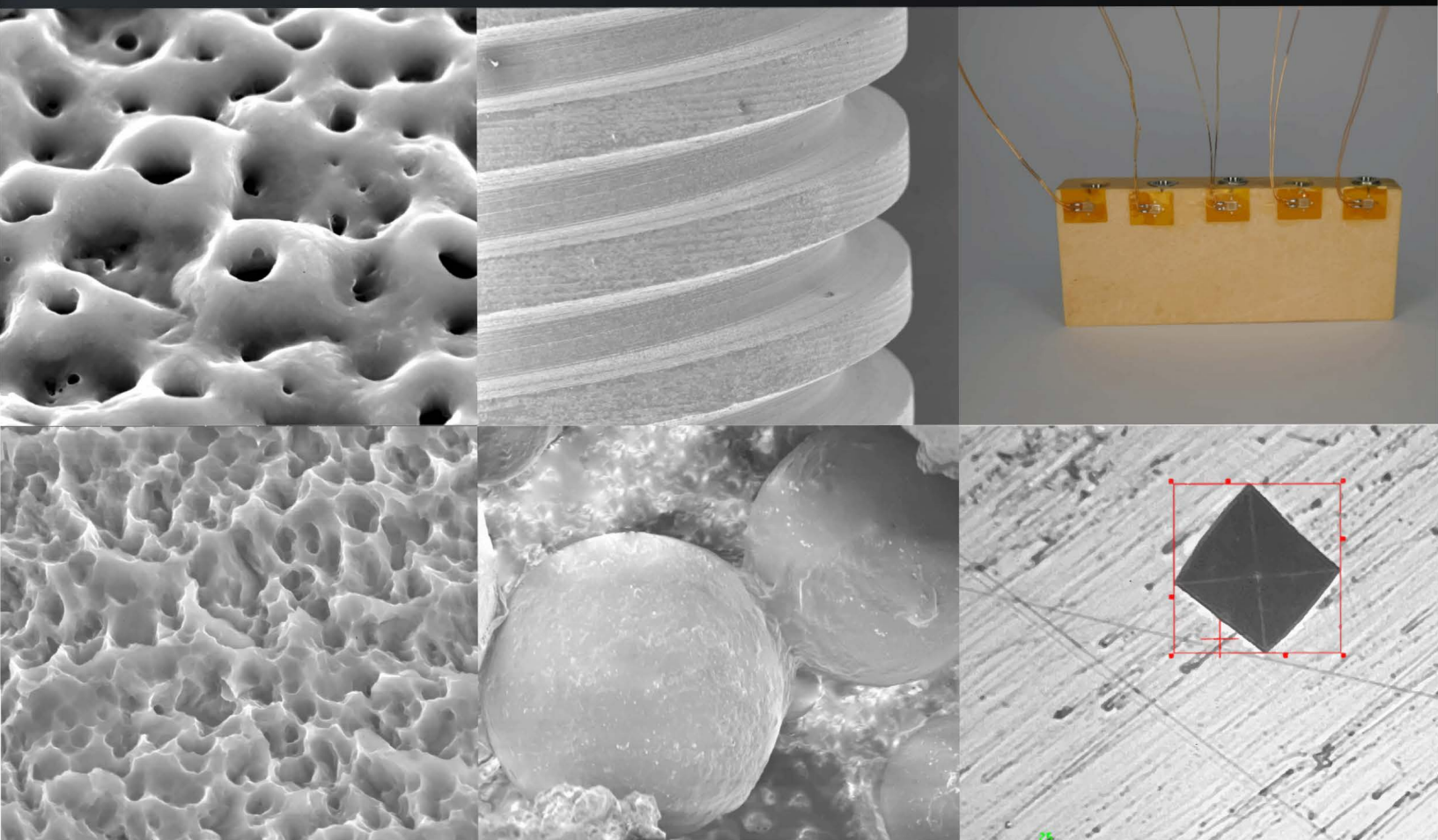


BIOMATERIAIS

Propriedades e Aplicações

1ª Edição

CARLOS NELSON ELIAS • ANA KARINE ROCHA DE ANDRADE NATTRODT
ROBERTO HIRSCH MONTEIRO • BRUNO MARTINS DE SOUZA



2023

Diagramação da capa de autoria de Ana Karine Rocha de Andrade Nattrodt e Marvin Nascimento

Todas as informações nos textos, figuras, tabelas e fontes de pesquisa são de inteira responsabilidade do(s) autor(es).

Todos os direitos autorais são reservados aos autores dos capítulos. Nenhuma parte desta obra poderá ser armazenada, reproduzida ou transmitida por quaisquer que sejam os meios sem permissão prévia do autor, exceto para uso acadêmico. Neste caso, citar a fonte.

Ficha Catalográfica

I59 Propriedades e Aplicações dos Biomateriais / Carlos Nelson Elias (coord.); Ana Karine Nattrodt (coord.); Roberto Hirsch Monteiro (coord.); Bruno Martins de Souza (coord.). 1. ed., Recife: Even3, 2022.
467 p.
PDF Vários colaboradores
ISBN: 978-85-5722-791-0
DOI: 10.29327/BIOMAT22
1. Biomateriais. 2. Titânio e suas ligas. 3. Implantes dentários

CDD: 617.693

5 FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE Ti-6Al-4V POR INCORPORAÇÕES DE ÍONS E/OU PARTÍCULAS EM REVESTIMENTOS OBTIDOS POR ANODIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA: UMA REVISÃO

Kennedy Queiros Pessoa¹, UFRGS², ORCID 0000-0001-6328-2867;

Joel da Silva Rodrigues, IFRS³, ORCID 0000-0003-4037-8879;

Célia de Fraga Malfatti, UFRGS², ORCID 0000-0002-0819-479X.

ISBN: 978-85-5722-791-0

DOI: 10.29327/BIOMAT22.597551

COMO CITAR

PESSOA, K. Q.; RODRIGUES, J. S; MALFATTI, C. F.. FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE Ti-6Al-4V POR INCORPORAÇÕES DE ÍONS E/OU PARTÍCULAS EM REVESTIMENTOS OBTIDOS POR ANODIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA: UMA REVISÃO. *In*: ELIAS, C. N.; NATTRODT, A. K. de A.; MONTEIRO, R. H.; de SOUZA, B. M. (Ed.). *Propriedades e Aplicações dos Biomateriais*. [S.l.]: EVEN3, Recife - PE, Brasil. 2023. p. 67-77.

Tópicos

5.1	Introdução	68
5.2	<i>Plasma Electrolytic Oxidation</i>	69
5.3	Eletrólitos e incorporações	70
5.4	Conclusões	74
	Referências	75

RESUMO

Neste trabalho serão discutidos os principais artigos que envolvem revestimentos obtidos por anodização assistida por plasma (PEO), com adição ou incorporação de elementos específicos, em substratos de Ti-6Al-4V visando aplicações biomédicas. Todavia, deixar-se-á as aplicações abertas para se descobrir como a

¹ Email: engkennedypessoa@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

incorporação de íons vem sendo empregada em Ti-6Al-4V e PEO nos últimos 10 anos. A PEO é capaz de produzir um revestimento cerâmico espesso, duro e denso em substratos de titânio e suas ligas. O processo PEO usa eletrólitos fracos alcalinos ou ácidos, que são ecologicamente corretos, e produzem revestimentos de óxidos que são formados sob aplicação de altas tensões elétricas. O processo PEO é considerado uma ótima abordagem para aplicações biomédicas, eletrônicas, aeroespaciais e automotivas. Os principais parâmetros/variáveis que afetam a qualidade da camada de óxido produzida no PEO são: eletrólito, potencial, corrente, tempo de processamento e rugosidade da superfície. O PEO proporciona também a possibilidade de se incorporar elementos, como Sr, Zn e Ca, nas ligas de titânio para diversas aplicações, sendo implantes médicos uma delas. Essas incorporações podem ser oriundas de adições no eletrólito do PEO, ou, até mesmo, a partir do próprio eletrólito. Para aplicações biomédicas os eletrólitos eram, em sua maioria, a base de cálcio e fosfatos, além de outros elementos para incorporação (como Zn e Mg), para promover a formação de HA, que já garante propriedades biomédicas. Nas pesquisas consultadas os principais elementos incorporados foram: Zn, Mg, Zr, W, Cu, Sr, Mn, B, S e Si.

Palavras-chave: PEO, MAO, Ti6Al4V, Incorporação.

5.1 Introdução

Uma técnica nova e promissora para tratamento eletroquímico da superfície é o processo de anodização assistida por plasma (*Plasma Electrolytic Oxidation* - PEO), capaz de produzir um revestimento cerâmico espesso, duro e denso em ligas de titânio, alumínio, magnésio e outros substratos de ligas leves. Essa técnica também é denominada frequentemente de *Micro-Arc Oxidation* (MAO), *Plasma Chemical Oxidation* (PCO), ou também *Anodic Oxidation by Spark Discharge* [20].

O processo PEO faz uso de eletrólitos alcalinos fracos ou eletrólitos ácidos fracos, que são ecologicamente corretos, e produzem revestimentos de óxidos que são formados sob aplicação de altas tensões elétricas. Durante o processo de PEO, a espessura do óxido formado na superfície do substrato cresce na faixa de dezenas a centenas de microns, o que pode elevar a resistência à corrosão, resistência ao desgaste e propriedades de barreira térmica. DadoS os métodos de se produzir o PEO, ele tem sido considerado uma ótima abordagem para aplicações biomédicas, eletrônicas, aeroespaciais e automotivas do que outros tratamentos convencionais de modificação da superfície [20].

O *Plasma Electrolytic Oxidation* proporciona muitas vantagens: uma grande gama de propriedades de revestimento, resistência ao desgaste, resistência à corrosão; não causa a deterioração de propriedades do substrato onde foi produzida; alta resistência de ligação metalúrgica na interação revestimento-substrato; possibilita o processamento de peças com geometria complexa e de grande tamanho; o procedimento experimental e os equipamentos são simples e fáceis de operar; não se faz necessário controle atmosférico e nem vácuo; como já dito, é uma técnica ecologicamente correta, devido ao uso de eletrólitos alcalinos, e nenhuma exaustão nociva é ocasionada pelo processo [19].

Os revestimentos gerados por PEO são caracterizados por uma estrutura porosa e a evolução dos poros é definida pelas características da descarga empregada. O tamanho e a distribuição dos poros são influenciados pelo tipo de eletrólito usado e sua condutividade, tensão aplicada, tempo e estado da superfície do substrato, incluindo a rugosidade, tamanho dos grãos, tensão residual, elementos de liga, etc. [14].

O PEO proporciona também a possibilidade de se incorporar elementos, como Sr, Zn e Ca, nas ligas de titânio para diversas aplicações, sendo implantes médicos uma delas. Essas incorporações podem ser oriundas de adições no eletrólito do PEO, ou até mesmo a partir do próprio eletrólito. Esse processo envolve a transformação da superfície em uma nova fase, ou o refinamento da microestrutura superficial para alterar as propriedades da superfície. A camada de óxido porosa é formada, em sua maioria, a partir do material base, nesse caso o Ti-6Al-4V, e em menor proporção pelos compostos presentes no eletrólito [22].

Neste trabalho serão discutidos os principais artigos que envolvem revestimentos obtidos por PEO, com dopagem ou incorporações de elementos específicos, em substratos de Ti-6Al-4V visando aplicações biomédicas. Todavia deixar-se-á as aplicações abertas para se descobrir com quais finalidades a incorporação de íon vem sendo empregada em Ti-6Al-4V e PEO nos últimos 10 anos.

5.2 Plasma Electrolytic Oxidation

O processo de PEO produz a formação eletroquímica de camadas de óxido em metais e suas ligas a partir de *sparks* e descargas de micro arco. Esse método permite criar camadas de óxidos protetores, e também cataliticamente ativos. O uso de PEO permite a criação de camadas de óxidos de composição desejada, a partir da composição do eletrólito escolhido e empregado. Todavia, durante o PEO, é criada uma camada intermediária de óxidos do metal ou liga utilizada, e essa camada situa-se entre o substrato e a camada de revestimento funcional externa, o que procede à formação de camadas de revestimento onde a fase ativa está localizada na camada mais externa do revestimento [23].

O PEO, por ser um processo eletroquímico que envolve a eletrólise de uma solução aquosa acompanhada de processos nos eletrodos, libera hidrogênio gasoso e a oxidação do metal ou liga acontece na superfície anódica enquanto a liberação de H_2 ocorre na superfície catódica [10].

Na figura 5.1 podemos observar uma representação esquemática do aparato necessário à execução do PEO.

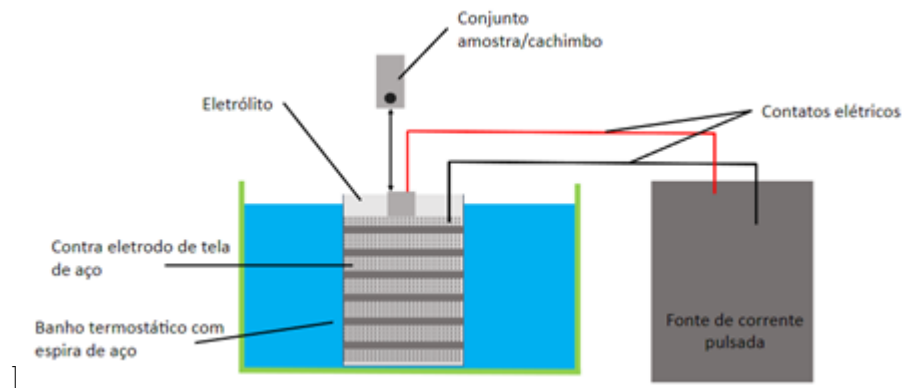


Figura 5.1 – Representação esquemática do procedimento PEO.

Fonte: Grupo de PEO do LAPEC-UFRGS

Na figura 5.1, observa-se que como cátodo é utilizada uma tela de aço, o que possibilita que o fluxo elétrico em qualquer parte do eletrólito seja direcionado para a amostra ensaiada presente no cachimbo. O

banho termostático com espira de aço faz parte do sistema de resfriamento necessário durante o PEO.

O processo de PEO possui 3 parâmetros que influenciam o resultado obtido no PEO, sendo eles: o material do substrato, o eletrólito escolhido e o regime elétrico.

Um dos principais parâmetros na síntese de revestimentos por PEO é a tensão aplicada. É demonstrado que ao se aumentar a tensão o tamanho dos poros aumenta e o número de poros diminui. A intensidade da tensão aplicada afeta também a composição das fases das camadas de óxido. A aplicação de tensão anódica e catódica tem impacto relevante nas propriedades estruturais, físicas e químicas da camada formada através de PEO, na qual a fonte de alimentação de corrente de pulso é empregada [21].

5.3 Eletrólitos e incorporações

Tabela 6 – Eletrólitos e incorporações.

Autores	Ano	Eletrólito	Incorporações da pesquisa
Mu M, Liang J, Zhou X, Xiao Q [11]	2013	20.0 g/l Na ₃ PO ₄ , 2.0 g/l KOH in distilled water with the addition of 20.0 g/l submicron sized MoS ₂ particles, 100 ml/l ethanol e 0.5 g/l additive	MoS ₂ particles
Zhou L, Lü GH, Mao FF, Yang SZ [30]	2014	aqueous electrolyte containing 0.02 mol/L β -glycerophosphate disodium (β -GPNa ₂), 0.2 mol/L calcium acetate (Ca(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O), (0,50 mg/L e 5 mg/L nos eletrólitos 1, 2 e 3, respectivamente), nano-Ag (0,50 mg/L e 5 mg/L nos eletrólitos 1, 2 e 3, respectivamente)	nano-Ag (0, 50 mg/L e 5 mg/L nos eletrólitos 1, 2 e 3, respectivamente)
Muhaffel F, Kaba M, Cempura G, Derin B, Kruk A,Atar E, Cimenoglu H [12]	2019	MAO (10 g/L Na ₂ SiO ₃ , 5 g/L Na ₃ PO ₄ pH 12.38); MAO-Al (10 g/L Na ₂ SiO ₃ , 5 g/L Na ₃ PO ₄ , 10 g/L α -Al ₂ O ₃ pH 12.37); MAO-Zr (10 g/L Na ₂ SiO ₃ , 5 g/L Na ₃ PO ₄ , 10 g/L m-ZrO ₂ pH 12.37)	10 g/L de α -Al ₂ O ₃ ou m-ZrO ₂
Wang R, Zhou T, Liu J,Zhang X, Long F,Liu L [24]	2021	4 g/L Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O, 10 g/L (NaPO ₃) ₆ and 10 g/L NaAlO ₂ ; 4 g/L Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O, 10 g/L (NaPO ₃) ₆ , 10 g/L NaAlO ₂ and 4 g/L Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	4 g/L Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O

Matykina E, Arrabal R, Mingo B, Mohedano M, Pardo A, Merino MC [8]	2016	$C_4H_6CaO_4$ - 0.12 M, ($NaPO_3$) ₆ - 0.01 M, KOH - 0.018 M e $C_4H_6CaO_4$ - 0.12 M, ($NaPO_3$) ₆ - 0.01 M, KOH - 0.018 M, $C_6H_5NO_3$ - 5 mL/L	Ca e P
Chen X, Liao D, Jiang X, Zhang D, Shi T [1]	2020	Sodium tungstate inincreasing concentrations from 1 to 5 g/l was dispersed in asodium silicate (Na_2SiO_3)–sodium phosphate (Na_3PO_4) system	W
Park SY, Choe HC [16]	2020	Calcium Acetate variando entre 0.1200, 0.1350, 0.1425 e 0.1500 mol/L, Calcium Glycerophosphate variando 0.0200 mol/L, Magnesium Acetate variando entre 0, 0.0075, 0.0150 e 0.0300 mol/L, Sodium Metasilicate variando entre 0 e 0.0010	Ca, P, Si e Mg
Liang T, Wang Y, Zeng L, Liu Y,Qiao L, Zhang S, Zhao R,Li G, Zhang R, Xiang J, Xiong F, Shanaghi A, Pan H,Zhao Y [7]	2020	11 g/L KOH and 10 g/L EDTA-CuNa ₂ . 15g/L and 5g/L phytic acid	copper contents of 1.01 wt% and 1.92 wt%
Wang Y, Zhao S, Li G,Zhang S, Zhao R, Dong A, Zhang R [25]	2020	The electrolyte solution consisted of phytic acid variando entre 5, 8 e 11 g/L, KOH variando entre 3, 6 e 9 g/L, EDTA-CuNa ₂ variando entre 2, 6 e 10 g/L, and EDTA-ZnNa ₂ variando entre 2, 6 e 10.	Cu, Zn e P
Fazel M, Shamanian M, Salimijazi HR [3]	2020	.1 M $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, 0.05 M $C_3H_7CaO_6P \cdot H_2O$, 0.15 $MC_{10}H_{18}N_2Na_2O_{10}$ and 20 g/l NaOH	Ca e P

<p>Li R, Ying B, Wei Y, Xing H, Qin Y, Li D [6]</p>	<p>2020</p>	<p>The first group is 0.085 M calcium acetate ((CH₃COO)₂ · Ca) and 0.01 M β-glycerophosphate disodium (β-GP), with the addition of 0.03 M strontium acetate ((CH₃COO)₂ · Sr), The second group is 0.02 M (CH₃COO)₂ · Ca, 0.015 M (CH₃COO)₂ · Sr, 0.045 M sodium silicate (NaSiO₃ · 9H₂O), 0.375 M sodium hydroxide (NaOH), and 0.045 Methylene diamine tetra-acetic acid disodium salt (EDTA-2Na).</p>	<p>Sr</p>
<p>Kaseem M, Choe HC [5]</p>	<p>2021</p>	<p>electrolyte solution consisting of Ca, P, Zn, Mg, Sr, and Mn species. To prepare 7 ions solution, calcium acetate (0.12 M), calcium glycerophosphate (0.019 M), zinc acetate (0.0075 M), magnesium chloride (0.0075 M), manganese acetate (0.0075 M), and sodium metasilicate (0.001 M) were mixed together in 1000 mL of distilled water.</p>	<p>Ca, P, Zn, Mg, Sr e MN</p>
<p>Zhang R, Zhong S, Zeng L, Li H, Zhao R, Zhang S, Duan X, Huang J, Zhao Y [29]</p>	<p>2021</p>	<p>H12Phyand 15 g/L, Na₂MgY variando entre 5, 10, 15 e 20 g/L e KOH variando entre 0, 2, 5, 8 e 11</p>	<p>Mg</p>
<p>Faverani LP, Silva WP, de Sousa CA, Freitas G, Bassi AP, Shibli JA, Barão VA, Rosa AL, Sukotjo C, Assunção WG [2]</p>	<p>2022</p>	<p>The electrolyte solution was prepared by dissolving Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, NH₄H₂PO₄ (3.6 × 10⁻⁴ M) in 1 L of distilled water, with a molar ratio of 1.67</p>	<p>Ca e P</p>

Quintero D, Galvis O, Calderón JA, Gómez MA, Castaño JG, Echeverría F, Habazaki H [17]	2015	P (NaH ₂ PO ₂ :10 g/L, EDTANa ₂ :7.44 g/L, (CH ₃ COO) ₂ Ca:1.78 g/L, NaOH:4.04 g/L), P-Si (NaH ₂ PO ₂ :10 g/L, Na ₂ SiO ₃ :5 g/L) e P-S (NaH ₂ PO ₂ :10 g/L, Al ₂ (SO ₄) ₃ :10.6 g/L, NaOH:8.08 g/L)	Ca, P, Si e S
Yu JM, Kim HJ, Ahn SG, Choe HC [28]	2020	Calcium acetate monohydrate [Ca (CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O], calcium glycerophosphate (C ₃ H ₇ CaO ₆ P), zinc acetate dehydrate [(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn · 2H ₂ O], strontium acetate hemihydrate [Sr(CH ₃ COO) ₂ · 0.5H ₂ O], magnesium acetate tetrahydrate [(CH ₃ COO) ₂ Mg · 4H ₂ O], manganese (II) acetate tetrahydrate [Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O], and sodium metasilicate nonahydrate (Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O)	Ca, P, Zn, Mn, Sr, Mg e Si
Yu JM, Cho HR, Choe HC [27]	2022	Ca (CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O, C ₃ H ₇ NaCaO ₆ P, Sr(CH ₃ COO) ₂ · 0.5H ₂ O, and Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O	Ca, P, Sr e Si
Park SY, Choe HC [15]	2022	calcium acetate monohydrate and calcium glycerophosphate containing Si and Mg ions	Si, Mg, Ca e P
Nadimi M, Dehghanian C [13]	2021	sodium phosphate (Na ₃ PO ₄) and sodium hydroxide (NaOH) were used as a base-electrolyte and conductivity-enhancer. In order to improve coating properties, ZrO ₂ and ZnO nanoparticles were added to the electrolyte.	ZrO ₂ and ZnO nanoparticles
Molaeipour P, Allahkaram SR, Akbarzadeh S [9]	2022	10 g/L NaAlO ₂ , 4 g/L KOH, and 7.5 g/L boron carbide nanoparticles	7.5 g/L boron carbide nanoparticles

van Hengel IA, Laçin M, Minneboo M, Fratila- Apachitei LE, Apachitei I, Zadpoor AA [4]	2021	0.15 M calcium acetate and 0.02 M calcium glycerophosphate in 800 ml demineralized water supplemented with 1.0 M strontium acetate.	Ca e Sr
Ríos JM, Quintero D, Castaño JG, Echeverría F, Gómez MA [18]	2022	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 10 g/L, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.44 g/L e EDTANa ₂ variando entre 3.72, 7.44 e 11.16 g/L	EDTA
Yang C, Cui S, Wu Z, Zhu J, Huang J, Ma Z, Fu RK, Tian X, Chu PK, Wu Z [26]	2021	10 g of $(\text{NaPO}_3)_6$, 10 g of EDTA-2Na, 0/5/10/15 g of $\text{Ce}(\text{Ac})_3$, and 0/5/10 g of K_2ZrF_6 were mixed in 1 L of deionized water	Ce e Zr

5.4 Conclusões

A partir da revisão bibliográfica realizada, conclui-se que:

- As adições de MoS_2 , K_2ZrF_6 e $\text{Ce}(\text{Ac})_3$ melhoram as propriedades tribológicas e produzem efeitos de lubrificantes;
- A adição de nano-Ag melhora as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão, não apresenta citotoxicidade e demonstra boa viabilidade celular e ação antibacteriana;
- A incorporação de partículas de ZrO_2 melhora a resistência à corrosão, ao desgaste, aumenta a rugosidade superficial e o contato de tecido ósseo com o implante;
- Eletrólitos com acetato de cálcio e fosfatos favorecem a formação de HA, e ao se incorporar Zn e Mg aumenta-se essa formação de HA, melhora-se a resistência à corrosão, além também da fixação de células osteoblásticas na superfície de implantes com esse tratamento. A presença de P no eletrólito favorece também a incorporação de zinco na camada de óxido formada pelo processo PEO;
- Em eletrólitos com KOH e Na_2WO_4 a presença de W beneficia o desempenho tribológico e reduz a porosidade. A incorporação de W possibilita a formação de camada bifásica, com a camada mais externa

funcionando como uma armadilha de elétron que melhora a atividade antibacteriana por meio da indução ROS;

- Em outros eletrólitos a incorporação de W aumenta a espessura do revestimento, todavia não muda significativamente a composição de óxido, sendo os principais ainda o rutilo e a anatase, e uma pequena quantidade de trióxido de tungstênio;
- A adição de Cu_2O melhora a morfologia da superfície e o desempenho anti-incrustante de ligas de Ti-6Al-4V, além de melhorar a ação antibacteriana. A adição de Zn e Cu num mesmo eletrólito gera, normalmente, efeito de competição entre esses elementos. Os revestimentos contendo Cu-Zn-P possuem excelentes habilidades antibacterianas e citocompatibilidade, todavia devem ser bem dosadas;
- A adição de grafeno em eletrólitos à base de silicato e fosfato produz uma camada de óxido cerâmico densa, sendo esse revestimento composto principalmente de rutilo e anatase. Essa adição contribui para o aumento da resistência ao desgaste da liga de titânio Ti-6Al-4V;
- A adição de Sr em eletrólitos à base de fosfato e silicato promove rugosidade e hidrofobicidade em amostras de Ti-6Al-4V. Ocasionalmente também adesão, proliferação e diferenciação celular. Os revestimentos de fosfato apresentam melhor biocompatibilidade e atividade osteogênica em comparação com silicatos;
- Os implantes biofuncionalizados com estrôncio apresentaram poros menores, espessura de camada de TiO_2 mais fina, taxa de liberação de Ca^{2+} quatro vezes menor, predominantemente fases de TiO_2 anatase e fases contendo Sr, em comparação com os implantes biofuncionalizados em eletrólitos contendo apenas espécies de Ca/P;
- A adição de nanopartículas de carboneto de boro ao eletrólito reduz o tamanho e a densidade dos poros do revestimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq.

Referências

- [1] Xiaowen Chen et al. “Effect of tungsten doping on the performance of MAO coatings on a Ti6Al4V drill pipe”. Em: *Surface Innovations* 8.5 (2020), pp. 279–286.
- [2] Leonardo P. Faverani et al. “Mapping Bone Marrow Cell Response from Senile Female Rats on Ca-P-Doped Titanium Coating”. Em: *Materials* 15.3 (jan. de 2022), p. 1094. ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma15031094. URL: <http://dx.doi.org/10.3390/ma15031094>.
- [3] Mohammad Fazel, Morteza Shamanian e Hamid Reza Salimijazi. “Enhanced corrosion and tribocorrosion behavior of Ti6Al4V alloy by auto-sealed micro-arc oxidation layers”. Em: *Biotribology* 23 (2020), p. 100131.
- [4] Ingmar van Hengel et al. “The effects of plasma electrolytically oxidized layers containing Sr and Ca on the osteogenic behavior of selective laser melted Ti6Al4V porous implants”. Em: *Materials Science and Engineering: C* 124 (mar. de 2021), p. 112074. DOI: 10.1016/j.msec.2021.112074.

- [5] Mosab Kaseem e Han-Cheol Choe. “Acceleration of bone formation and adhesion ability on dental implant surface via plasma electrolytic oxidation in a solution containing bone ions”. Em: *Metals* 11.1 (2021), p. 106.
- [6] Ruiyan Li et al. “Comparative evaluation of Sr-incorporated calcium phosphate and calcium silicate as bioactive osteogenesis coating orthopedics applications”. Em: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 600 (2020), p. 124834.
- [7] Tao Liang et al. “Copper-doped 3D porous coating developed on Ti-6Al-4V alloys and its in vitro long-term antibacterial ability”. Em: *Applied Surface Science* 509 (2020), p. 144717.
- [8] E Matykina et al. “In vitro corrosion performance of PEO coated Ti and Ti6Al4V used for dental and orthopaedic implants”. Em: *Surface and Coatings Technology* 307 (2016), pp. 1255–1264.
- [9] Parisa Molaeipour, Saeed Allahkaram e Sajjad Akbarzadeh. “Corrosion inhibition of Ti6Al4V alloy by a protective plasma electrolytic oxidation coating modified with boron carbide nanoparticles”. Em: *Surface and Coatings Technology* 430 (dez. de 2021), p. 127987. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127987.
- [10] Golsa Mortazavi, Jiechao Jiang e Efstathios I Meletis. “Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium”. Em: *Applied Surface Science* 488 (2019), pp. 370–382.
- [11] Ming Mu et al. “One-step preparation of TiO₂/MoS₂ composite coating on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties”. Em: *Surface and Coatings Technology* 214 (2013), pp. 124–130.
- [12] Faiz Muhaffel et al. “Influence of alumina and zirconia incorporations on the structure and wear resistance of titania-based MAO coatings”. Em: *Surface and Coatings Technology* 377 (2019), p. 124900.
- [13] Mahdi Nadimi e Changiz Dehghanian. “Incorporation of ZnO–ZrO₂ nanoparticles into TiO₂ coatings obtained by PEO on Ti-6Al-4V substrate and evaluation of its corrosion behavior, microstructural and antibacterial effects exposed to SBF solution”. Em: *Ceramics International* 47 (ago. de 2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.08.248.
- [14] TSN Sankara Narayanan, Jisoo Kim e Hyung Wook Park. “High performance corrosion and wear resistant Ti-6Al-4V alloy by the hybrid treatment method”. Em: *Applied Surface Science* 504 (2020), p. 144388.
- [15] Seon-Yeong Paek e Han-Cheol Choe. “Surface Characteristics of Dental Implant Doped with Si, Mg, Ca, and P Ions via Plasma Electrolytic Oxidation”. Em: *Korean Journal of Metals and Materials* 60 (abr. de 2022), pp. 263–271. DOI: 10.3365/KJMM.2022.60.4.263.
- [16] Seon-Yeong Park e Han-Cheol Choe. “Functional element coatings on Ti-alloys for biomaterials by plasma electrolytic oxidation”. Em: *Thin Solid Films* 699 (2020), p. 137896.
- [17] David Quintero et al. “Control of the Physical Properties of Anodic Coatings Obtained by Plasma Electrolytic Oxidation on Ti6Al4V Alloy”. Em: *Surface and Coatings Technology* 283 (out. de 2015). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.052.
- [18] Jesus Rios et al. “Effect of EDTA addition on the biotribological properties of coatings obtained from PEO on the Ti6Al4V alloy in a phosphate-based solution”. Em: *Surfaces and Interfaces* 30 (mar. de 2022), p. 101857. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.101857.
- [19] Pedro Bell Santos. “Anodização assistida por plasma (PEO) em liga de Ti6Al4V obtida por manufatura convencional e manufatura aditiva (DMLS), para aplicação biomédica”. Em: (2022).

- [20] Soumya Sikdar et al. “Plasma electrolytic oxidation (PEO) process—processing, properties, and applications”. Em: *Nanomaterials* 11.6 (2021), p. 1375.
- [21] M Soleymani Naeini, M Ghorbani e E Chambari. “Synthesis of composite coating containing TiO₂ and HA nanoparticles on titanium substrate by AC plasma electrolytic oxidation”. Em: *Metallurgical and Materials Transactions A* 50 (2019), pp. 3310–3319.
- [22] B Ratna Sunil, A Sandeep Kranthi Kiran e Seeram Ramakrishna. “Surface functionalized titanium with enhanced bioactivity and antimicrobial properties through surface engineering strategies for bone implant applications”. Em: *Current Opinion in Biomedical Engineering* (2022), p. 100398.
- [23] IG Tarkhanova et al. “Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization”. Em: *Surface and Coatings Technology* 362 (2019), pp. 132–140.
- [24] Ruoyun Wang et al. “Bilayer microstructure of antibacterial TiO₂ coating on Ti6Al4V fabricated via micro-arc oxidation in W-containing electrolytes”. Em: *Surface and Coatings Technology* 413 (2021), p. 127094.
- [25] Yaping Wang et al. “Preparation and in vitro antibacterial properties of anodic coatings co-doped with Cu, Zn, and P on a Ti–6Al–4V alloy”. Em: *Materials Chemistry and Physics* 241 (2020), p. 122360.
- [26] Chao Yang et al. “High efficient co-doping in plasma electrolytic oxidation to obtain long-term self-lubrication on Ti6Al4V”. Em: *Tribology International* 160 (mar. de 2021), p. 107018. DOI: 10.1016/j.triboint.2021.107018.
- [27] Ji-Min Yu, Hye-Ri Cho e Han-Cheol Choe. “Electrochemical Characteristics of Sr/Si-doped Hydroxyapatite Coating on the Ti Alloy Surface via Plasma Electrolytic Oxidation”. Em: *Thin Solid Films* 746 (fev. de 2022), p. 139124. DOI: 10.1016/j.tsf.2022.139124.
- [28] Ji-Min Yu et al. “Plasma Electrolytic Oxidation of Ti-6Al-4V Alloy in Electrolytes Containing Bone Formation Ions”. Em: *Applied Surface Science* 513 (fev. de 2020), p. 145776. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145776.
- [29] Rongfa Zhang et al. “Novel Mg-incorporated micro-arc oxidation coatings for orthopedic implants application”. Em: *Materials* 14.19 (2021), p. 5710.
- [30] Lan Zhou et al. “Preparation of biomedical Ag incorporated hydroxyapatite/titania coatings on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation”. Em: *Chinese Physics B* 23.3 (2014), p. 035205.