



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**PROJETO E FABRICAÇÃO DE UM  
REATOR PARA TRATAMENTO  
SUPERFICIAL DE IMPLANTES POR  
OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA**

**Arlindo Balbino do Nascimento Neto**

Natal/RN

Dezembro de 2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Arlindo Balbino do Nascimento Neto**

**PROJETO E FABRICAÇÃO DE UM  
REATOR PARA TRATAMENTO  
SUPERFICIAL DE IMPLANTES POR  
OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do grau de doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Custódio L. de Brito Guerra Neto  
Coorientador: Thércio Henrique de Carvalho Costa

Natal/RN  
Dezembro de 2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Nascimento Neto, Arlindo Balbino do.

Projeto e fabricação de um reator para tratamento superficial de implantes por oxidação eletrolítica a plasma / Arlindo Balbino do Nascimento Neto. - 2017.  
146f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal, 2018.

Orientador: Custódio L. de Brito Guerra Neto.

1. Implantes odontológicos - Tese. 2. Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO) - Tese. 3. Revestimento cerâmico - Tese. 4. Titânio - Tese. 5. Osseointegração - Tese. I. Neto, Custódio L. de Brito Guerra. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621

Arlindo Balbino do Nascimento Neto

# **PROJETO E FABRICAÇÃO DE UM REATOR PARA TRATAMENTO SUPERFICIAL DE IMPLANTES POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do grau de doutor em Engenharia Mecânica.

Trabalho aprovado. Natal/RN, 13 de Dezembro de 2017:

---

**Custódio L. de Brito Guerra Neto**  
Orientador

---

**Thércio Henrique de Carvalho Costa**  
Coorientador

---

**Ângelo Roncalli Oliveira Guerra**  
Convidado 1

---

**Ernano Arrais Junior**  
Convidado 2

---

**Edalmy Oliveira de Almeida**  
Convidado 3

---

**Hélio Roberto Hekis**  
Convidado 4

*Dedico esse trabalho a meu bom **Deus** por me conceder o dom da vida, saúde e todas as condições necessárias para a realização desse trabalho, a minha mãe Adonilma, a meu pai Magno, ao meu irmão Adilson e familiares.*

# AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, por me conceder todas as graças necessárias para a realização desse trabalho.

A minha mãe Adonilma, ao meu pai Magno, irmão Adilson e familiares que sempre estiveram ao meu lado.

Ao meu orientador Prof. Dr Custódio por abrir as portas da pesquisa e apoio durante a realização desse trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr Thércio Henrique pela ajuda, discussões, sugestões e por me oferecer toda a estrutura do LabPlasma para a realização desse trabalho.

Ao colega doutorando Ivan Alves pelas discussões, ajuda e disponibilidade de sempre que contribuiu muito para esse trabalho.

Ao colega doutorando César Augusto pelo apoio e sugestões que favoreceram para a execução desse trabalho.

A mestranda Karenina Paiva pela disponibilidade, ajuda e empenho para a realização desse trabalho.

Ao aluno de iniciação científica Ricardo Cruz pela ajuda.

Ainda aos colegas do LabPlasma:

Ao Dr. Igor Oliveira; Aos doutorandos: Edson José e Maxwell Santana; Aos mestrandos: Edglay de Almeida, Fernanda Fernandes, João Neto e Raíssa.

Ao laboratório GET/UFRN, seus integrantes, em especial, mestrandos: Daniel Mousinho, Adalberto e Joana.

A todos os irmãos e irmãs da comunidade Shalom que foram apoio e intercessores durante toda a realização desse trabalho.

E todos que diretamente e indiretamente contribuíram para a execução desse trabalho.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e Professores pelos conhecimentos compartilhados.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

A CAPES pelo auxílio durante a execução desse trabalho.

*“Deus é Amor”.*  
*(Bíblia Sagrada, 1 João 4, 8)*

# RESUMO

Até a presente data muitos estudos têm sido realizados em busca de materiais biocompatíveis para a fabricação de implantes, principalmente na área ortopédica e odontológica. Nesse sentido as ligas de titânio desempenham um papel importante para o uso em implantes devido à sua baixa densidade, não toxicidade, resistência à corrosão e biocompatibilidade. O titânio puro na presença dos fluidos biológicos apresenta uma fina camada passiva de óxido responsável pela biocompatibilidade quando inserido no organismo. No entanto, esta camada de óxido espontânea pode ser perdida, rapidamente, se inserido em ambientes adversos. Consequentemente, a modificação superficial apropriada se faz necessária para as ligas a base de titânio, melhorando as propriedades de superfície e sua bioatividade. Existe um grande espectro de técnicas de modificação de superfície disponíveis, tais como deposição física de vapor, deposição química a vapor, anodização, pulverização de plasma e Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO). Entre essas técnicas, o PEO apresenta-se como uma técnica atrativa para aplicações biomédicas devido as suas características que favorecem a osseointegração. Contudo, não se conhece as características e viabilidade da produção de revestimentos realizados em amostras cilíndricas, quando esses são produzidos em quantidade dentro da mesma solução eletrolítica. Portanto, faz-se necessário um estudo e melhor compreensão dos aspectos fundamentais desta tecnologia sob essa condição. Isso pode avançar a compreensão científica do processo PEO, o que poderia permitir um melhor uso da técnica para aplicações em larga produção. Baseado no que foi exposto, realizou-se revestimentos em banho eletrolítico por 1, 8 e 16 minutos, respectivamente, com tensão de 290 V CC. Realizou-se os tempos citados acima para 1, 2 e 3 amostras submersa simultaneamente na mesma solução eletrolítica. Para caracterizar a espessura do revestimento das amostras foram utilizados as técnicas de Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de varredura (MEV). Para obter a composição química e fase do revestimento, foram utilizados as técnicas de caracterização de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED), Difractometria de Raio-X (DRX). Com o objetivo de identificar a porosidade superficial utilizou-se o rugosímetro, o MEV e o método da figura de Lissajous. Para análise de desgaste no revestimento foi utilizado o método tribológico pino sobre haste. No estudo da molhabilidade utilizou-se o método da gota séssil. Os resultados obtidos foram revestimentos homogêneos, porosos, hidrofílicos e com resistência mecânica ao contato. Através do método da figura de Lissajous pode ser determinado o nível de porosidade presente nos revestimentos PEO. Os resultados obtidos mostraram a capacidade de escalabilidade de produção com características que demonstram ser favoráveis para se ter uma osseointegração homogênea e estável para implantes.

**Palavras-chave:** Implantes odontológicos. Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO). Revestimento cerâmico. Titânio. Osseointegração.

# ABSTRACT

To date, many studies have been carried out in search of biocompatible materials for the manufacture of implants, mainly in the orthopedic and dental area. In this sense, titanium alloys play an important role for use in implants because of their low density, non-toxicity, corrosion resistance and biocompatibility. Pure titanium in the presence of biological fluids has a thin passive layer of oxide responsible for biocompatibility when inserted into the body. However, this spontaneous oxide layer can be lost, quickly, if inserted in adverse environments. Accordingly, appropriate surface modification is required for titanium based alloys, improving the surface properties and their bioactivity. There is a wide spectrum of surface modification techniques available, such as physical vapor deposition, chemical vapor deposition, anodizing, plasma spraying and Plasma Electrolytic Oxidation (PEO). Among these techniques, PEO is an attractive technique for biomedical applications because of its characteristics that favor osseointegration. However, the characteristics and feasibility of producing coatings made on cylindrical samples are not known when they are produced in quantity within the same electrolytic solution. Therefore, it is necessary to study and better understand the fundamental aspects of this technology under this condition. This may advance the scientific understanding of the PEO process, which could allow a better use of the technique for large-scale applications. Based on the above, electrolytic coatings were made for 1, 8 and 16 minutes, respectively, with a voltage of 290 VDC. The times mentioned above were performed for 1, 2 and 3 samples submerged simultaneously in the same electrolytic solution. To characterize the coating thickness of the samples, the techniques of Optical Microscopy (MO) and Scanning Electron (SEM) were used. To obtain the chemical composition and phase of the coating, the characterization techniques of Dispersive Energy Spectroscopy (EED), X-ray Diffraction (XRD) were used. In order to identify the surface porosity, the rugosimeter, the SEM and the Lissajous figure method were used. For the analysis of wear on the coating, the tribological method was used. In the study of wettability, the sessile drop method was used. The results were homogeneous, porous, hydrophilic and with mechanical resistance to contact. By the Lissajous figure method the level of porosity present in the PEO coatings can be determined. The results showed the capacity of production scalability with characteristics that prove to be favorable to have a homogeneous and stable osseointegration for implants.

**Keywords:** Dental Implants. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO). Ceramic coating. Titanium. Osseointegration.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema experimental para a realização do processo PEO. . . . .	28
Figura 2 – Diagrama corrente - tensão para o fenômeno de descarga durante o processo PEO. . . . .	29
Figura 3 – Fotografias da vista lateral de amostras de liga de alumínio em diferentes momentos do processo PEO: a) - alguns segundos; b) - 15 min; c) - 30 min; d) - 45 min. . . . .	30
Figura 4 – Esquema do transiente de tensão com fenômenos de descarga subsequentes e microestrutura de revestimento desenvolvida durante o processo PEO. . . . .	31
Figura 5 – Etapas da evolução do processo PEO: a) - evolução do oxigênio; b) - bolha fervendo; c) - micro descargas; d) - tratamento de micro descarga na superfície; 1 - eletrodo de trabalho; 2 - eletrólito; 3 - bolhas de oxigênio a) e vapor b); 4 - micro descargas. . . . .	33
Figura 6 – Imagens do desenvolvimento do revestimento durante o processamento PEO. . . . .	34
Figura 7 – Uso de revestimentos PEO sobre: a) pistão do motor, b) iates de corrida, c) bloco do motor e d) implantes dentários. . . . .	36
Figura 8 – Fotografias das amostras revestidas por PEO preparadas em diferentes eletrólitos após realizar diferentes ciclos de testes de choque térmico de 700° para 10° C. . . . .	41
Figura 9 – Verificações potenciodinâmicas a 10 V $min^{-1}$ em eletrólitos de várias concentrações de KOH. . . . .	43
Figura 10 – Medições cronopotentiométricas a 100 $mAcm^{-2}$ em eletrólitos de várias concentrações de KOH, com incerteza na detecção de iniciação das descargas sinalizada por barras de erro. . . . .	44
Figura 11 – Morfologia da superfície do implante $TiO_2$ por TiUnite. . . . .	45
Figura 12 – Morfologia da superfície a) para os revestimentos PEO e b) após tratamento hidrotermal a 190° C por 15h. . . . .	47
Figura 13 – Inspeção visual dos revestimentos produzidos a partir de eletrólitos com relações Sr/(Sr + Ca) de a) 0%, b) 3%, c) 7%, d) 15%, e) 25%, f) 50%, g) 75%, e h) 100%. . . . .	48
Figura 14 – MEV da superfície dos revestimentos formados a diferentes tensões aplicadas com aumento de 1000 X para tensões elétricas de: a) 350 V, b) 400 V, c) 450 V e d) 500 V tratados durante 10 min. . . . .	50

Figura 15 – Tensão celular durante PEO com densidades de corrente na faixa de 300-900 $\text{mAcm}^{-2}$ , com uma frequência de 50 Hz, ciclo de trabalho de 50% e relação de corrente negativa a positiva de 1. . . . .	51
Figura 16 – Variação da espessura com o tempo de processamento para diferentes revestimentos PEO. . . . .	52
Figura 17 – Variação da rugosidade da superfície com o tempo de processamento para diferentes revestimentos PEO. . . . .	53
Figura 18 – MEV de superfície (1000X) dos revestimentos formados a 500 V tratados para a) 5 min, b) 10 min, c) 15 min e d) 20 min. . . . .	54
Figura 19 – MEV da seção transversal dos revestimentos formados a 500 V tratados para a) 5 min; b) 10 min; c) 15 min e d) 20 min (1500X). . . . .	54
Figura 20 – Geometria equidistante (esquerda) e não equidistantes (direita) para fornecer diferentes tipos de campo elétrico para eletrodos na forma: a) haste convergente; b) retangulares paralelas e c) disco divergentes. . . .	56
Figura 21 – Os resultados da modelagem COMSOL das distribuições 2D da superfície: resistência eletrolítica [ $\Omega - \text{m}^2$ ]; linha de contorno: potencial elétrico [V]; Seta e agilize: densidade de corrente total, no eletrólito em a) Convergente - equidistante, b) Modelos convergentes - não equidistantes.	57
Figura 22 – Evolução da densidade de corrente com o tempo em experimentos com diferentes tipos de campos elétricos e disposições entre eletrodos. . . .	57
Figura 23 – Desenho esquemático do arranjo experimental para análises elétricas de reatores DBD. . . . .	60
Figura 24 – Apresentação esquemática de figuras clássicas Q-V Lissajous do volume DBD da tensão senoidal. . . . .	61
Figura 25 – (a e b) MEV da faixa de desgaste do titânio revestido com PEO, com ptfé incorporado, após um teste de bola no disco por um período de 600 s.	63
Figura 26 – Resultados da perfilometria óptica após o ensaio da esfera sobre a amostra de titânio por um período de 600s : a) sem revestimento PEO e b) com revestimento PEO. . . . .	64
Figura 27 – Fluxograma esquemático do trabalho. . . . .	65
Figura 28 – Desenho 3D do reator PEO a) montado vista isométrica e b) representação esquemática da vista explodida. . . . .	67
Figura 29 – Desenho CAD da representação esquemática detalha do reator PEO montado e com vista de corte a) e vista explodida b). . . . .	68
Figura 30 – Vista do reator PEO montado a) Vista isométrica do reator montado b).	69
Figura 31 – Montagem do aparato experimental. . . . .	71
Figura 32 – Combinações das condições experimentais para a os t1, t2 e t3 nas posições P1 a), P2 b) e P3 c). . . . .	72

Figura 33 – Representação da amostra revestida a) e corte transversal da amostra revestida embutida b).	73
Figura 34 – Medições da espessura do revestimento por MEV com aumento de 4000X.	74
Figura 35 – Medição da área referente a espessura do revestimento PEO por MO, através do Image Pro Plus versão 4.5.1. com aumento de 500X.	75
Figura 36 – Rugosímetro utilizado no trabalho.	75
Figura 37 – Ensaio de rugosidade.	76
Figura 38 – Ensaio de molhabilidade de gota pendente para o implante sem tratamento a) e com tratamento b).	77
Figura 39 – Análise da área em porcentagem da porosidade de imagens MEV.	78
Figura 40 – Configuração do aparato experimental para realizar a figura de Lissajous no revestimento PEO.	79
Figura 41 – Tribômetro utilizado no teste de desgaste.	80
Figura 42 – Modelagem CAD 3D a) e fotografia do reator PEO b).	81
Figura 43 – Degradação do isolante polimérico a) e contaminação do eletrólito b).	82
Figura 44 – Reposicionamento entre o isolante termossensível e a amostra de titânio.	82
Figura 45 – Cor do eletrólito após o tratamento.	82
Figura 46 – Câmara de tratamento PEO.	83
Figura 47 – Tubos de inox: Sem cortes laterais a) e com cortes laterais b).	84
Figura 48 – Amostras de titânio posicionadas: Fora de operação a) e em operação b).	84
Figura 49 – Amostra sem tratamento (amostra inferior) e com tratamento (amostra superior).	85
Figura 50 – Gráficos com carga elétrica (Q) para as posição P1 a), P2 b) e P3 c); Potência d) e consumo e) para o tempo de tratamento de 1 minuto e posições 1, 2 e 3.	86
Figura 51 – Gráficos com carga elétrica (Q) para as posição P1 a), P2 b) e P3 c); Potência d) e consumo e) para o tempo de tratamento de 8 minuto e posições 1, 2 e 3.	88
Figura 52 – Gráficos com carga elétrica (Q) para as posição P1 a), P2 b) e P3 c); Potência d) e consumo e) para o tempo de tratamento de 16 minuto e posições 1, 2 e 3.	89
Figura 53 – Amostra tratadas com 1 min a), 8 min b) e 16 min c).	90
Figura 54 – MEV das superfícies das amostras tratadas com aumento de 2000X para a posição P3 e reator R1 para os tratamentos de 1 minuto a), 8 minutos b) e 16 minutos.	91
Figura 55 – MEV com aumento de 500 X para as amostras t1P3r1 a), t2P3r1 b) e t3P3r1 c). Processamento de imagem para medições de poros pelo programa ImageJ para as amostras t1P3r1 d), t2P3r1 e) e t3P3r1 f).	94
Figura 56 – Medidas das áreas dos poros (%) presentes na superfície da amostra.	94

Figura 57 – MO da seção transversal das amostras: t1P1, t2P1 e t3P1 (primeira linha); t1P2, t2P2 e t3P2 (segunda linha) e t1P3, t2P3 e t3P3 (terceira linha) com aumento de 500X. . . . .	95
Figura 58 – MEV do corte da seção transversal das amostras: t1P2r1, t2P2r1 e t3P2r1 com aumento 4000X. . . . .	96
Figura 59 – Gráfico referente as espessuras das seções transversais das amostras t1P3R1, t2P3R1 e t3P3R1. . . . .	97
Figura 60 – Análise do revestimento PEO pela área depositada para as amostras (t1p1), (t2p1) e (t3p1) a); (t1p2), (t2p2) e (t3p2) b) e (t1p3), (t2p3) e (t3p3) c). . . . .	98
Figura 61 – Análise do revestimento PEO pela área depositada para as amostras (t1p1), (t1p2) e (t1p3) a); (t2p1), (t2p2) e (t2p3) b) e (t3p1), (t3p2) e (t3p3) c). . . . .	99
Figura 62 – MEV-EED da quantidade em peso atômico (%) dos elementos químicos encontrados nas amostra t1P3R2. . . . .	100
Figura 63 – MEV-EED da quantidade em peso atômico (%) dos elementos químicos encontrados nas amostra t2P3R2. . . . .	100
Figura 64 – MEV-EED da quantidade em peso atômico (%) dos elementos químicos encontrados nas amostra t3P3R2. . . . .	101
Figura 65 – Comparação do ângulo de contato para a amostra padrão (P) e tempos t1, t2 e t3 para as posições P1 a), P2 a) e P3 c). . . . .	103
Figura 66 – Comparação do ângulo de contato entre as posições P1, P2 e P3 para os tempos t1 a), t2 b) e t3 c). . . . .	103
Figura 67 – Imagem MEV na superfície da amostra tratada por PEO com um aumento de 4000X. . . . .	104
Figura 68 – Rugosidade média (Ra) para os tempos t1, t2 e t3 e posições P1 a), P2 b) e P3 c). . . . .	105
Figura 69 – Rugosidade média (Ra) para as posições P1, P2 e P3 e tempos t1 a), t2 b) e t3 c). . . . .	106
Figura 70 – Rugosidade média entre picos e vales (Rz) para os tempos t1, t2 e t3 e posições P1 a), P2 b) e P3 c). . . . .	107
Figura 71 – Rugosidade média entre picos e vales (Rz) para as posições P1, P2 e P3 e tempos t1 a), t2 b) e t3 c). . . . .	108
Figura 72 – DRX padrão do substrato (P) e amostras tratadas com PEO para as condições: t1P1r1, t2P1r1 e t3P1r1. . . . .	110
Figura 73 – Figura de Lissajous para uma tensão elétrica de 100 V CA (60 Hz) para as amostras t1P3R1 a), t2P3R1 b) e t3P3R1 c). . . . .	113
Figura 74 – Resposta de energia da barreira dielétrica a), área da espessura b) e área dos poros c) para as amostras t1P3r1. . . . .	114

Figura 75 – MEV da trilha de desgaste com aumento de 25X (lado esquerdo): padrão a), t1 (1 minuto) b), t2 (8 minutos) c) e t3 (16 minutos) d); Aumento de 500X (lado direito): padrão e), t1 f), t2 g) e t3 h) para o tempo de desgaste de 10 minutos . . . . .	115
Figura 76 – Espessura da trilha de desgaste para a amostra padrão e as amostras tratadas pelos tempo t1, t2 e t3. . . . .	116
Figura 77 – EED da pista de desgaste com aumento de 1000X. . . . .	117
Figura 78 – Taxa de Desgaste (TD) para as amostras t1P2r2, t1P2r2 e t1P2r2. . . . .	118
Figura 79 – Fotografia do implante comercial antes a) e após b) o tratamento PEO. . . . .	119
Figura 80 – MEV do implante sem tratamento com aumento de 25X a) e 2000X a). . . . .	119
Figura 81 – MEV do implante com 1 minuto de tratamento PEO com aumento de 20X a); 2000X no meio do implante b) e 2000X na região inferior do implante c). . . . .	120
Figura 82 – EED do implante com 1 minuto de tratamento por PEO. . . . .	121
Figura 83 – DRX identificando as fases do implante com 1 minuto de tratamento por PEO. . . . .	122
Figura 84 – Fotografia do implante antes do tratamento a) e após 1 minuto de tratamento b). . . . .	122
Figura 85 – Fotografias da taxa de molhabilidade do implante de titânio em água destilada para um tratamento PEO de 1 minuto. . . . .	123
Figura 86 – DRX para o padrão (P). . . . .	141
Figura 87 – DRX para a condição t1P3r1. . . . .	142
Figura 88 – DRX para a condição t2P3r1. . . . .	143
Figura 89 – DRX para a condição t2P1r1. . . . .	144
Figura 90 – DRX para a condição t3P3r1. . . . .	145

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química, pH e condutividade do eletrólito. . . . .	70
Tabela 2 – Códigos de identificação das amostras. . . . .	72
Tabela 3 – EED da composição química superficial das amostras tratadas por PEO.	101

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEO	Plasma Electrolytic Oxidation
CAD	Computer Aided Design
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
OMA	Oxidação por Micro Arco
MPO	Micro Plasma Oxidação
PEP	Processo Eletrolítico por Plasma
DCA	Deposição de Centelhas Anódicas
OMD	Oxidação por Micro Descargas
DBD	Descarga por Barreira Dielétrica
CA	Corrente Alternada
CC	Corrente Contínua
HA	Hidroxiapatita
EDTA	Ácido Etilenodiamina Tetra Acético
EED	Espectroscopia de Energia Dispersiva
RPM	Rotação Por Minuto
TD	Taxa de Desgaste

# LISTA DE SÍMBOLOS

$V_b$	Tensão de ruptura
K	Condutividade eletrolítica
$a_B$	Constante referente a composição do metal do eletrodo
$b_B$	Constante referente a composição do eletrólito
$R_a$	Rugosidade média
$b_B$	Constante referente a composição do eletrólito
$R_z$	Rugosidade média entre os picos e vales
l	litro
g	grama
Ti	Titânio
Cr	Crômio
Co	Cobalto
Mo	Molibdênio
O	Oxigênio
C	Carbono
P	Fosfato
Na	Sódio
K	Potasio
$U_1$	Tensão elétrica
$Ti^{4+}$	Titânio iônico
$e^-$	Elétron
$O^{2-}$	Gás oxigênio na forma de cátion
OH	Hidróxido

$OH^-$	Hidróxido na forma de cátion
$TiO_2$	Dióxido de titânio
Ca	Cálcio
KOH	Hidróxido de Potássio
CaP	Ligação de cálcio com fosforo
$Al_2O_3$	Óxido de Alumínio
$Si_3N_4$	Nitreto de Silício
$Ca_4H_{11}NO_3$	Tris Hidroximetil Aminometano
$\phi$	Diâmetro
$Ti - cp$	Titânio comercialmente puro

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>24</b>
<b>2.1</b>	<b>Engenharia de Superfície</b>	<b>24</b>
2.1.1	Biomateriais	25
2.1.1.1	Tipos de biomateriais	25
2.1.1.2	Titânio e suas ligas	25
<b>2.2</b>	<b>Tecnologia do Plasma</b>	<b>26</b>
<b>2.3</b>	<b>Oxidação Eletrolítica por Plasmas</b>	<b>27</b>
2.3.1	Fundamentação química e física do processo PEO	28
2.3.2	Fenômeno de descarga	32
2.3.3	Mecanismo de formação do revestimento PEO	33
2.3.4	Parâmetro de controle do revestimento PEO	35
2.3.5	Áreas de aplicações do processo PEO	35
<b>2.4</b>	<b>Fatores que influenciam a formação do revestimento PEO no Titânio</b>	<b>37</b>
2.4.1	Influência da composição do eletrólito	37
2.4.2	A influência de aditivos no eletrolítico no desempenho do revestimento PEO em titânio	41
2.4.2.1	Influência da condutividade	42
2.4.2.2	Influência do pH	42
2.4.2.3	Eletrolitos que fornecem componentes aniônicos e catiônicos para o revestimento	44
2.4.3	Influência da composição da liga	49
2.4.4	A influência da tensão	50
2.4.5	A influência do tempo de tratamento	51
<b>2.5</b>	<b>Influência do campo elétrico no processo PEO</b>	<b>55</b>
<b>2.6</b>	<b>Osseointegração para os revestimento PEO</b>	<b>57</b>
2.6.1	Influência da porosidade na osseointegração	58
2.6.2	Influência da molhabilidade na osseointegração	59
<b>2.7</b>	<b>Análise elétrica</b>	<b>59</b>
<b>2.8</b>	<b>Análise mecânica</b>	<b>62</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>65</b>
<b>3.1</b>	<b>Projeto do reator PEO</b>	<b>66</b>
3.1.1	Fonte elétrica	69
3.1.2	Preparação das amostras	69

3.1.3	Preparação da solução eletrolítica . . . . .	70
<b>3.2</b>	<b>Aparato e parâmetros experimentais . . . . .</b>	<b>70</b>
<b>3.3</b>	<b>Procedimento metalográfico . . . . .</b>	<b>72</b>
<b>3.4</b>	<b>Caracterização elétrica do reator PEO . . . . .</b>	<b>73</b>
<b>3.5</b>	<b>Caracterização dos revestimentos das amostras de titânio . . . . .</b>	<b>74</b>
3.5.1	Mensurar espessura da seção transversal do revestimento PEO . . . . .	74
3.5.1.1	Mensurar a área correspondente a espessura da seção transversal do revestimento PEO . . . . .	74
3.5.2	Análise da morfologia e composição química do revestimento . . . . .	75
3.5.3	Análise de fase do revestimento . . . . .	75
3.5.4	Rugosidade do revestimento . . . . .	75
3.5.5	Molhabilidade . . . . .	76
3.5.6	Análise da porosidade por processamento de imagem . . . . .	77
3.5.7	Análise do revestimento por Lissajous . . . . .	78
3.5.8	Ensaio de desgaste . . . . .	79
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>81</b>
<b>4.1</b>	<b>Funcionamento do reator PEO . . . . .</b>	<b>81</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização elétrica do Reator PEO . . . . .</b>	<b>85</b>
<b>4.3</b>	<b>Morfologia do revestimento PEO em titânio . . . . .</b>	<b>90</b>
4.3.1	Topografia . . . . .	90
4.3.1.1	Análise da espessura do revestimento por MO e MEV . . . . .	94
4.3.1.2	Análise da área da espessura do revestimento . . . . .	97
4.3.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) . . . . .	99
4.3.3	Molhabilidade . . . . .	102
4.3.4	Rugosidade da superfície do revestimento . . . . .	104
4.3.5	Análise de fase dos revestimentos PEO . . . . .	109
<b>4.4</b>	<b>Análise do revestimento PEO por Lissajous . . . . .</b>	<b>112</b>
<b>4.5</b>	<b>Análise de desgaste no revestimento PEO . . . . .</b>	<b>115</b>
<b>4.6</b>	<b>Revestimento PEO representativo em implante comercial . . . . .</b>	<b>118</b>
4.6.1	Morfologia, composição e fase do implante tratado por PEO . . . . .	119
4.6.2	Molhabilidade do implante tratado por PEO . . . . .	122
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>124</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>126</b>

<b>APÊNDICES</b>	<b>140</b>
<b>APÊNDICE A – RESULTADOS DRX . . . . .</b>	<b>141</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O titânio (Ti) e suas ligas, devido à sua combinação única de baixa densidade, alta resistência específica aos efeitos causados por fluidos presentes no corpo humano e biocompatibilidade, são amplamente utilizados na engenharia automotiva, aeroespacial, naval e biomédica (CHENG et al., 2013)(MU et al., 2013)(SHOKOUHFAR; ALLAHKARAM, 2016). Dentro da área biomédica o titânio e suas ligas desempenham um papel importante em reabilitações ortopédicas e odontológicas (WILLIAMSON et al., 2015). Ele também possui alta resistência mecânica, alta estabilidade térmica e formabilidade. O metal de titânio oxida espontaneamente e imediatamente quando exposto ao ar à temperatura ambiente e forma uma fina camada passiva, que protege o Ti da oxidação e corrosão (MOHSENI; ZALNEZHAD; BUSHROA, 2014)(HENEGAR et al., 2016). No entanto, esta camada de óxido nativa pode ser perdida, rapidamente, quando inserido em ambientes adversos. Consequentemente, a modificação superficial apropriada faz-se necessária para as ligas à base de titânio para melhorar as propriedades de superfície bem como a osseointegração e bioatividade (YAVARI et al., 2016)(LIU et al., 2016)(AKTUĞ et al., 2017). Pesquisas revelaram que a velocidade, força e grau de osseointegração dependem principalmente das propriedades superficiais dos implantes, entre os quais a química, a física, a topografia e a molhabilidade são conhecidos como fatores muito importantes (WILLIAMSON et al., 2015)(KULKARNI et al., 2015b)(TANIGUCHI et al., 2016)(QIAO et al., 2016)(BANAKH et al., 2016)(KHANMOHAMMADI et al., 2017). Devido a importância de se obter superfícies que otimizam a osseointegração foram empregadas e estudadas uma vasta gama de técnicas de modificação de superfície.

Existem vários métodos de engenharia para promover modificações de superfícies comumente usados, são eles: corrosão/oxidação ácida, irradiação por plasma frio, laser, fotolitografia, sol-gel, implantação de feixes de íons por plasma a baixa pressão, pulverização a plasma em baixa pressão, anodização ou deposição eletroquímica e Oxidação Electrolítica por Plasma (PEO). Todas essas técnicas possuem seus próprios méritos e limitações (VENKATESWARLU et al., 2012)(WANG et al., 2015)(GOVINDARAJAN; SHANDAS, 2014)(QIU et al., 2014)(ZHOU et al., 2016)(TRAN; NGUYEN, 2017).

Entre todas as técnicas utilizadas para superfícies de engenharia, as que se baseiam na tecnologia de plasma, demonstraram ser extremamente eficientes na melhoria das propriedades superficiais (ZHAO; YEUNG; CHU, 2014).

Dentro da tecnologia do plasma existe uma vasta gama de técnicas de modificação de superfície disponíveis, tais como deposição física de vapor, deposição química a vapor, anodização, pulverização de plasma e oxidação electrolítica de plasma (PEO), cada uma

tem seus próprios méritos e limitações (VENKATESWARLU et al., 2012)(WANG et al., 2014b).

Entre essas técnicas de plasma existentes, a PEO chamou atenção da comunidade científica devido ser uma técnica ambientalmente amigável e altamente flexível à sua capacidade de formar filmes de óxido bem aderidos com morfologia e composição controladas (HARIPRASAD et al., 2016)(SHOKOUHFAR; ALLAHKARAM, 2016) (LI et al., 2017a) em superfícies metálicas com geometria complexa, como implantes dentais (KHAN et al., 2014). Outra característica do PEO é permitir a adaptação das propriedades da superfície (YEUNG, 2016) trabalhando em pressão atmosférica e com baixo tempo de tratamento. Com o uso do PEO pode-se, também, realizar revestimentos antibactericidas com a adição de partículas de nano prata (YU; CHEN; CAO, 2012). Desta forma o PEO se apresenta como uma técnica atrativa para aplicações biomédicas devido as suas características que favorecem a osseointegração (SOWA et al., 2015)(YAVARI et al., 2016)(AKTUĞ et al., 2017). Estas características permitem que o PEO seja considerado uma técnica bastante eficiente para realizar modificação de superfície.

Embora tenham sido realizados numerosos estudos sobre a otimização dos parâmetros de processamento, estes são focados em efeitos de uma ou duas variáveis que influenciam o comportamento de descarga e/ou correlação entre os dois parâmetros para fornecer a morfologia e a composição da fase PEO desejada. Comumente são considerados os estudos com base em, apenas, uma amostra retangular por tratamento. E os estudos de caracterização a níveis de graus de porosidade e espessura são realizadas por equipamentos caros, robustos e que exigem tempo. Esses estudos estreitamente focalizados não possuem valor de fabricação em termos de avançar o uso da tecnologia PEO para aplicações comerciais (YEUNG, 2016). Pesquisas mostraram a influência da configuração e disposição dos eletrodos na formação dos revestimento PEO. Contudo, não se conhece as características e viabilidade da produção de revestimentos realizados em amostras cilíndricas quando esses são produzidos em quantidade dentro da mesma solução eletrolítica. Portanto, faz-se necessário um estudo e melhor compreensão dos aspectos fundamentais desta tecnologia sob essa condição. Isso pode avançar a compreensão científica do processo PEO, o que poderia permitir um melhor uso da técnica para aplicações em larga produção.

Para realizar esse trabalho foi desenvolvido uma nova configuração de reatores para o processo PEO. Foram desenvolvidas 3 câmaras individuais de deposição cerâmica, com tubos de aço inoxidável. Essas câmaras de deposição foram posicionadas em 3 posições dentro do mesmo banho eletrolítico. Foram realizados tratamentos com tempos de 1, 8 e 16 minutos, com tensão de 290 V CC. Foram utilizadas tarugos de Ti grau II como amostras para esse trabalho. A influência da nova configuração, posições das câmaras de revestimento e tempo de tratamento foram relacionadas com as características do revestimento e consumo elétrico. Além disso, foi iniciado um novo estudo rápido, prático

e simples, através da figura de Lissajous, para qualificar a porosidade do revestimento produzidos.

Para avaliar a morfologia do revestimento foram realizados Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) e um rugosímetro. Para verificar a espessura da camada depositada foram utilizados MEV e Microscopia Ótica (MO). Para verificar a molhabilidade do revestimento foi utilizada a técnica da gota sésil. Foi utilizado o método da figura de Lissajous para verificar o nível de porosidade dos revestimentos. Os parâmetros de tensão, corrente e temperatura foram registrados e analisados através de modelos matemáticos para determinar informações de energia, potência e consumo dos revestimentos a partir do novo reator de revestimento PEO.

Os resultados revelaram que as câmaras individuais do reator PEO possibilitam um revestimento poroso, uniforme e com resistência mecânica ao atrito. Pode ser realizados vários revestimentos simultâneos em amostras de titânio cilíndricas dentro do mesmo banho eletrolítico sem provocar distorções do campo elétrico e, conseqüentemente, afetar o consumo elétrico. O tempo de um minuto, para os parâmetros utilizados nesse trabalho, produz revestimentos mais aderentes com menor consumo elétrico. Foi obtido um novo método de análise para determinação do nível de porosidade de forma rápida, prática e simples por meio da figura de Lissajous. Pode ser obter revestimentos aderentes, porosos e molháveis em implantes de titânio comerciais. Os resultados obtidos mostraram a capacidade de configurar equipamentos para produção, de revestimentos em implantes com excelente qualidade, em escala, com estimativa de consumo elétrico.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo a seguir foi dividido em 8 partes para contemplar a revisão bibliográfica necessária para o estudo realizado. Onde foram comentados sobre os seguintes tópicos: Engenharia de superfície, Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO), fatores que influenciam a formação do revestimento PEO em titânio, osseointegração para revestimentos PEO, análise de sinais pelo método da figura de Lissajous e análise de desgaste por contato para revestimento PEO. Apresentam-se, ainda, os fatores que levaram a crescente pesquisa pela Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO) na engenharia de superfície.

### 2.1 Engenharia de Superfície

Todos os materiais existentes possuem suas características naturais. Alguns são agressivos, corrosivos, biologicamente incompatíveis, sensíveis à luz, ao aquecimento ou à oxidação, hidrófilos, transparentes e/ou viscosos. Dependendo das situações e aplicações, tais propriedades podem ser desejáveis ou indesejáveis. No último caso, para eliminar as propriedades indesejadas, a superfície desses materiais devem ser modificadas. Para se produzir superfícies com características adequadas para sua aplicação, foi desenvolvida a engenharia de superfície. Em termos gerais essa tem aplicações para química, engenharia mecânica e engenharia elétrica (DOROZHKIN, 2015)(PANDIYARAJ et al., 2014) (MINATI et al., 2017).

Em geral, todos os tipos disponíveis de modificações de superfície podem ser classificados amplamente nas seguintes categorias: deposição de materiais que possuem funções e propriedades desejáveis na superfície, modificação da superfície existente em composições, estruturas e/ou topografias mais desejáveis e remoção parcial de um material da superfície existente para criar topografias específicas (DUAN; WANG, 2006). No caso dos implantes, os materiais a serem utilizados nos ambientes biológicos devem exibir uma adequação de suas características de superfície, a fim de cumprir os requisitos duais de biocompatibilidade e propriedades mecânicas adequadas para sua aplicação. Caso contrário, os tecidos fibrosos encapsulam os implantes feitos de materiais não biocompatíveis ou mecanicamente fracos, não funcionam adequadamente (DOROZHKIN, 2015). Ambos os tipos de falhas prolongam o tempo de cura. Afim de evitar esses processos, deram-se início a muitos estudos de novas técnicas de modificação de superfície. Porém, antes de realizá-las faz-se necessário conhecer as propriedades dos materiais.

## 2.1.1 Biomateriais

Biomaterial pode ser definido como um material usado em forma ou estrutura específica para fabricar próteses ou dispositivos biomédicos que se destinam a substituir ou recuperar uma função do corpo comprometida, a fim de poupar ou melhorar a qualidade de vida do paciente (TATHE; GHODKE; NIKALJE, 2010). Ao longo dos últimos cinquenta anos, a ciência dos biomateriais investigou diferentes tipos de biomateriais e suas aplicações para substituir ou restaurar a função de tecidos ou órgãos comprometidos ou degenerados (WANG, 2013).

### 2.1.1.1 Tipos de biomateriais

Os materiais biocompatíveis devem induzir efeitos positivos na interação material e tecidos biológicos, ser bioativos para desencadear o processo biológico desejado e devem ser duráveis ou biodegradáveis dependendo da aplicação. Além disso, eles devem cumprir a demanda mecânica, como nos implantes protéticos (BILEK; MCKENZIE, 2010). Muitos materiais que possuem propriedades mecânicas essenciais para a fabricação de próteses, apresentam uma integração fraca com os tecidos humanos, induzindo, conseqüentemente, a coagulação do sangue ou reações severas do corpo estranho levando a uma falha na implantação (FRANZ et al., 2011)(MINATI et al., 2017).

Como discutido anteriormente, as propriedades da superfície de um biomaterial desempenham um papel determinante no controle dos fenômenos biológicos que ocorrem na interface entre o biomaterial e o meio biológico. A este respeito, a engenharia de superfície tornou-se crucial para aplicações biomédicas, onde são necessárias biocompatibilidade e respostas bioativas (WANG, 2013)(SAINI, 2015). Foram investigados centenas de biomateriais diferentes: polímeros sintéticos e naturais (colágeno, fibrina, quitosana, hialuronano, heparina, celulose, poliuretanos, poliésteres, politetrafluoroetileno, polimetilmetacrilato, hidrogéis entre outras), cerâmicas (fosfatos de cálcio, hidroxiapatita, alumina, zircônia entre outras) e metais (aço, ligas de CrCoMo, titânio, entre outras) (WANG, 2013) (MAITZ, 2015). Estes materiais são utilizados em uma ampla classe de implantes, como as lentes intraoculares, curativos para feridas, implantes ortopédicos, cirurgia cardiovascular para vasos sanguíneos, válvulas cardíacas ou *stents* e implantes dentários (MAITZ, 2015).

### 2.1.1.2 Titânio e suas ligas

Titânio e suas ligas são muito utilizados nas áreas da engenharia automotiva, aeroespacial e naval por apresentar baixa densidade, boa resistência mecânica, alta resistência à corrosão e excelente formabilidade (HUSSEIN; NORTHWOOD, 2014). Apresenta também, alta resistência específica aos efeitos causados por fluidos presentes no corpo humano, não toxicidade e biocompatibilidade, condições essas necessárias para aplicações na área biomédica (CHENG et al., 2013)(MU et al., 2013)(WILLIAMSON et al., 2015)(SHO-

[KOUHFAR; ALLAHKARAM, 2016](#)). O titânio oxida imediatamente quando exposto ao ar, à temperatura ambiente, e forma uma fina camada passiva, que protege o titânio da oxidação e corrosão. No entanto, esta camada de óxido nativa pode ser perdida rapidamente, quando inserido em ambientes adversos. Conseqüentemente, a modificação superficial apropriada faz-se necessária para as ligas à base de titânio para melhorar as propriedades de superfície bem como a osseointegração e bioatividade ([YAVARI et al., 2016](#))([LIU et al., 2016](#))([AKTUĞ et al., 2017](#)). Pesquisas revelaram que a velocidade, força e grau da osseointegração dependem principalmente das propriedades superficiais dos implantes, entre os quais a química, física, topografia e molhabilidade são conhecidos como fatores muito importantes ([WILLIAMSON et al., 2015](#))([KULKARNI et al., 2015b](#))([TANIGUCHI et al., 2016](#))([QIAO et al., 2016](#))([BANAKH et al., 2016](#))([KHANMOHAMMADI et al., 2017](#)).

Devido a importância de se obter superfícies otimizadas foram empregadas e estudadas uma vasta gama de técnicas de modificação de superfície. Dentre elas, as mais utilizadas são: corrosão/oxidação ácida, irradiação por plasma frio, laser, fotolitografia, sol-gel, implantação de feixes de íons por plasma a baixa pressão, pulverização a plasma em baixa pressão, anodização ou deposição eletroquímica e Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO). Todas essas técnicas possuem suas vantagens e limitações ([VENKATESWARLU et al., 2012](#))([WANG et al., 2015](#))([GOVINDARAJAN; SHANDAS, 2014](#))([QIU et al., 2014](#))([ZHOU et al., 2016](#))([TRAN; NGUYEN, 2017](#)). Entre todas as técnicas utilizadas para superfícies de engenharia, as que se baseiam na tecnologia de plasma, demonstraram ser extremamente eficientes na melhoria das propriedades superficiais ([ZHAO; YEUNG; CHU, 2014](#)).

## 2.2 Tecnologia do Plasma

A técnica de modificação de superfície por plasma permite, a partir do controle dos seus parâmetros, produzir diferentes tipos de superfícies segundo aplicação específica e requisitos exigidos ([CHU et al., 2002](#)). Além disso, o processo de modificação de superfície por plasma destaca-se por ser controlável, reprodutível e pode ser facilmente transferido para a produção industrial ([MINATI et al., 2017](#)).

O plasma pode ser definido como um gás ionizado confinado (devido a separação dos elétrons de seus átomos ou moléculas originais), cuja temperatura e pressão podem ser ajustadas em uma ampla gama ([MINATI et al., 2017](#)). Dependendo desses parâmetros controláveis, o plasma pode ser classificado como frio, quente, baixa/alta ou pressão atmosférica. A produção e manutenção de plasmas de baixa temperatura para aplicações tecnológicas geralmente são conseguidas pela aplicação de um campo elétrico a um precursor gasoso neutro. Qualquer volume de um gás neutro sempre contém algumas moléculas

dissociadas em íons e elétrons, como resultado da interação do gás com fótons de alta energia devido a radiação cósmica ou decadências radioativas naturais. O campo elétrico aplicado acelera os íons e elétrons, e novas partículas carregadas são criadas quando esses carregadores de carga colidem com as moléculas precursoras neutras, levando assim, à sua dissociação. Estes fragmentos carregados e radicais reagem mais facilmente com um substrato alterando sua composição (ISBARY et al., 2013)(MINATI et al., 2017).

Dentre as técnicas de revestimento superficial a plasma, o PEO tem atraído uma atenção considerável dos pesquisadores, devido à sua capacidade de formar filmes de óxido bem aderidos, com morfologia e composição controladas em superfícies metálicas com geometria complexa, com baixo custo e versatilidade em pressão atmosférica. Estas vantagens permitem que o PEO seja considerado como uma alternativa mais atraente aos processos convencionais (KHAN et al., 2014)(RAFIEERAD et al., 2015)(WANG et al., 2015)(ECHEVERRY-RENDÓN et al., 2017).

## 2.3 Oxidação Eletrolítica por Plasmas

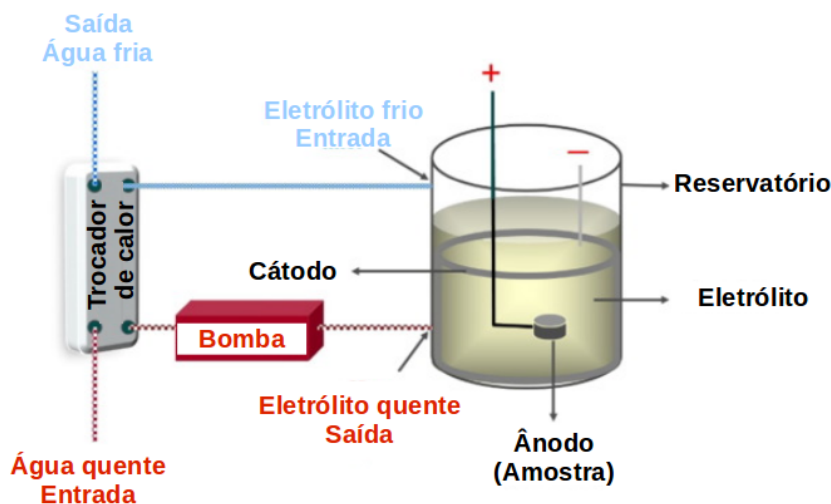
A Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO)(LU et al., 2016)(KHANMOHAMMADI et al., 2017)(HAN et al., 2018), também pode ser conhecida por: Oxidação por Micro Arco (OMA)(TANG et al., 2017)(WANG et al., 2017), Micro Plasma Oxidação (MPO) (LI et al., 2017a), Processo Eletrolítico por Plasma (PEP) (PARFENOV et al., 2015), Deposição de Centelhas Anódicas (DCA) (BANAKH et al., 2016) ou Oxidação por Micro Descargas (OMD) (SHOKOUHFAR; ALLAHKARAM, 2016). Esse tipo de técnica a plasma possibilita a formação de um revestimento cerâmico sobre a superfície de metais. Esse tipo de revestimento é eficaz para melhorar a dureza, resistência ao desgaste, corrosão, biocompatibilidade e bioatividade do Ti e suas ligas (DZHURINSKIY et al., 2015)(GAO; YEROKHIN; MATTHEWS, 2015)(YEUNG et al., 2016)(YAVARI et al., 2016)(QIAO et al., 2016)(PARK et al., 2016).

A adesão e a resistência ao desgaste dos revestimentos PEO estão, intimamente, relacionadas ao mecanismo de crescimento. Até agora, o mecanismo de crescimento dos revestimentos PEO foi investigado por muitos pesquisadores (HUSSEIN; NORTHWOOD; NIE, 2013)(QUINTERO et al., 2014)(SHOKOUHFAR; ALLAHKARAM, 2016) (LI et al., 2017a). Pode-se afirmar que os revestimentos PEO são formados tanto pela oxidação do substrato como pela deposição de compostos eletrólitos. Conseqüentemente, o crescimento do revestimento, geralmente, é caracterizado pelo crescimento externo e interior.

A Figura 1 mostra um esquema do aparato experimental comumente utilizado para se trabalhar com o processo PEO (SHOKOUHFAR; ALLAHKARAM, 2016). O esquema possui um reservatório de aço inoxidável (cátodo), amostra (ânodo), bomba, trocador de calor e fonte elétrica. O reservatório possui uma entrada e saída para circulação do

eletrolítico. A circulação do eletrólito é realizada por uma bomba e o eletrólito quente passa por um trocador de calor para resfriar e dessa forma controlar a temperatura do processo.

Figura 1 – Esquema experimental para a realização do processo PEO.



Fonte: Shokouhfar e Allahkaram (2016).

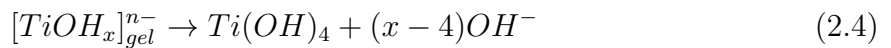
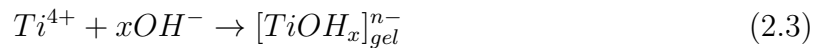
As propriedades do revestimento PEO dependem de muitos fatores do processo de fabricação dos revestimentos. Esses, serão apresentados e discutidos nos próximos itens desse capítulo.

### 2.3.1 Fundamentação química e física do processo PEO

O processo PEO consiste na modificação do filme anódico crescente por micro arcos em soluções aquosas, que são iniciadas em potenciais acima da tensão de ruptura do filme de óxido em crescimento e movem-se rapidamente através da superfície do ânodo. A descarga conduz localmente à altas temperaturas e altas reações químicas plasmáticas, gerando um revestimento poroso. O revestimento desenvolvido geralmente contém espécies constituintes derivadas do substrato e do eletrólito. O revestimento PEO tem excelente resistência de ligação ao substrato, devido ao seu processo de crescimento, além da resistência à corrosão, exibem alta dureza e boa resistência ao desgaste. Além disso, pode-se ajustar a composição do eletrólito usado, para introduzir os elementos desejados no revestimento, produzindo filmes funcionais com propriedades de osseointegração ou biocidas (VITERI et al., 2016).

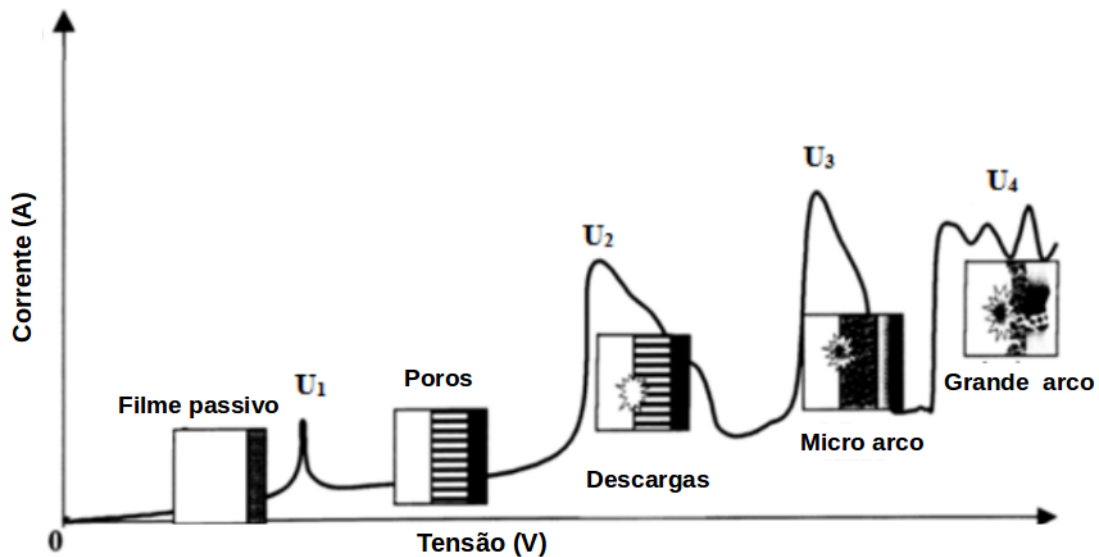
A Figura 2 apresenta o comportamento característico da tensão atuante no sistema eletroquímico durante o tratamento PEO proposto por (YEROKHIN et al., 1999). Ele resume a gama de fenômenos de descargas que ocorrem na superfície do substrato a partir de várias diferenças de potenciais. Com uma tensão aplicada relativamente baixa ( $< U_1$ ), o sistema está em conformidade com a lei de Ohm, onde a tensão aumenta linearmente

com a resistência do filme de óxido em crescimento durante o processo. Na  $U_1$ , o pico marca o ponto onde o filme passivo começa a dissolver. A medida que a tensão continua a aumentar ( $U_1 - U_2$ ), as quedas de corrente, que é resultado de um crescimento de película de óxido poroso em toda a superfície. Nesta fase, o substrato de titânio é oxidado de forma semelhante à anodização convencional:



No ponto  $U_2$ , a força do campo elétrico no filme de óxido atinge um valor crítico e além disso, o filme é quebrado devido ao impacto nos átomos e atinge a quebra da rigidez dielétrica. Isso marca o fim da anodização convencional e um aumento adicional da tensão inicia o estágio das micros descargas (YEUNG, 2016).

Figura 2 – Diagrama corrente - tensão para o fenômeno de descarga durante o processo PEO.

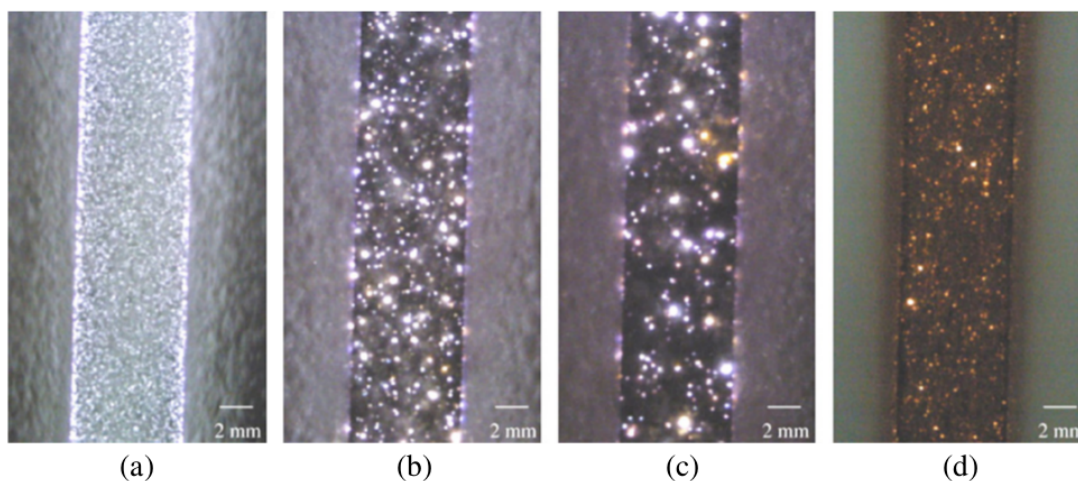


Fonte: Yerokhin et al. (1999).

O número de defeitos dentro da camada do filme aumenta, devido a formação de um caminho condutor provocado por pequenas micros descargas que movem-se rapidamente

através da superfície metálica. Na  $U_3$ , o mecanismo de ionização por impacto é suportado pelo início do processo de ionização térmica que apresenta descargas de curto tempo, mas observa-se maior descarga de arco. Na interface de óxido titânio, partículas de Titânio são desprendidas e ejetadas através dos canais de descarga para o eletrólito, onde ele reage com espécies de eletrólitos formando óxidos de titânio e hidróxidos que são depositados de volta na superfície. Na região  $U_3 - U_4$ , ocorre o aumento da espessura do filme depositado no substrato diminuindo as descargas e conseqüentemente a corrente. Na  $U_4$ , a micro-descarga de arco se transforma em arco poderoso, o que pode levar a efeitos destrutivos, como a fissuração térmica do revestimento. Esse comportamento, mostrado na Figura 2, pode ser visualizado, de forma real, na Figura 3.

Figura 3 – Fotografias da vista lateral de amostras de liga de alumínio em diferentes momentos do processo PEO: a) - alguns segundos; b) - 15 min; c) - 30 min; d) - 45 min.



Fonte: [Jaspard Mécuson et al. \(2007\)](#).

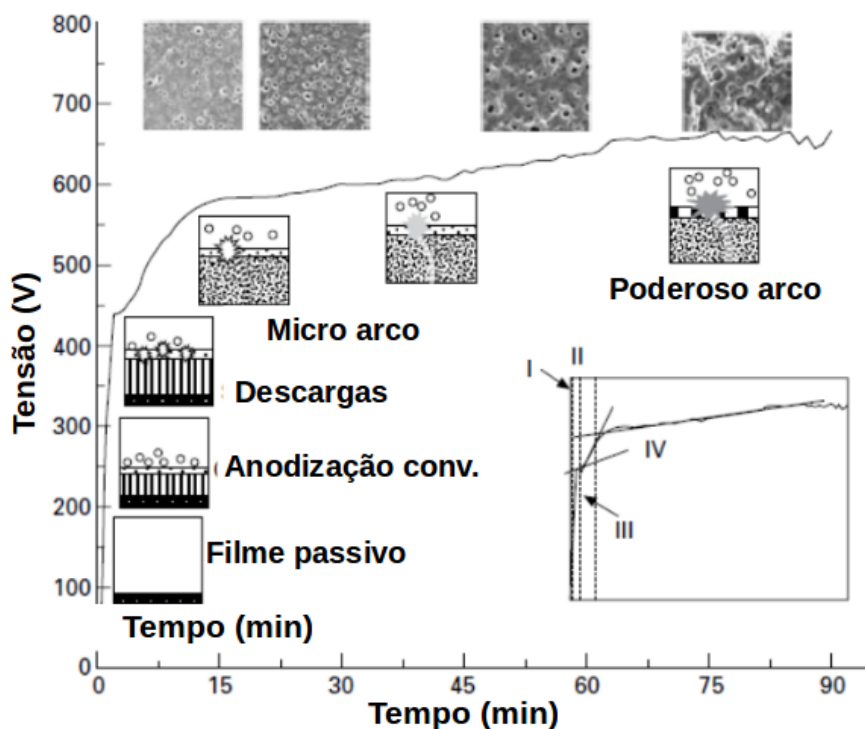
Isso resume os diferentes estágios do processo PEO com seus respectivos fenômenos de descarga, acompanhado de uma mudança na resistividade do revestimento.

A Figura 4 revela o diagrama esquemático do transiente de tensão gravado durante um tratamento PEO galvanostático. O objetivo disso é determinar o comportamento eletroquímico do sistema durante o crescimento de óxido em condições de processamento específicas usando princípios semelhantes aos discutidos para a Figura 2, onde diferentes estágios do processo podem ser identificados por mudanças na resistência do revestimento.

Na Figura 4, no início do tratamento, (Região I), a tensão de formação anódica aumenta rapidamente com o tempo, o que corresponde ao estágio de anodização convencional, como mencionado anteriormente. Posteriormente, a taxa de crescimento da tensão começa a diminuir (Região II), que marca a competição entre o crescimento do revestimento e a dissolução. As micros descargas visíveis começam a aparecer na faixa de tensão onde uma flexão é observada na curva transitória da tensão. A medida que a tensão

continua a ser aumentada (Região III), ele passa a faixa de tensão de limiar e resulta em instabilidade micro regional na superfície. Na Região IV, a tensão torna-se estável e está associada ao estágio de micro arco. Quando o processo de oxidação continua, observa-se perturbação na tensão, o que marca o poderoso estágio de arco.

Figura 4 – Esquema do transiente de tensão com fenômenos de descarga subsequentes e microestrutura de revestimento desenvolvida durante o processo PEO.



Fonte: Jiang e Wang (2010).

A comparação dos transientes de tensão entre os tratamentos realizados com diferentes parâmetros permite determinar a reprodutibilidade do processo e uma análise quantitativa da influência da composição eletrolítica e dos parâmetros elétricos para o comportamento do crescimento do revestimento a fornecer (HUSSEIN; NORTHWOOD; NIE, 2013).

A relação da tensão de ruptura com a condutividade do eletrólito é representada pela Equação 2.5 (HARIPRASAD et al., 2016).

$$V_b = a_B + b_B \log \left( \frac{1}{k} \right) \quad (2.5)$$

Onde,  $a_B$  e  $b_B$  são valores constantes para uma determinada composição de metal e eletrólito,  $V_b$  e  $k$  são tensão de ruptura e condutividade eletrolítica, respectivamente. Para a mesma concentração de massa de diferentes aditivos eletrolíticos, as tensões de condutividade e de ruptura são diferentes. A maior condutividade eletrolítica exibe uma

menor tensão de ruptura durante o processo de revestimento PEO devido ao aumento da taxa de incorporação de espécies aniônicas eletrolíticas, como  $OH^-$  nos filmes de óxido (K et al., 2013).

### 2.3.2 Fenômeno de descarga

Cada evento de descarga durante o tratamento PEO corresponde a uma cadeia de reações térmicas e químicas resultando em efeitos de degradação, fusão e solidificação. As características de cada faísca, portanto, têm uma influência significativa na formação da fase, na morfologia do revestimento e na distribuição de fases. Portanto, a compreensão das características da faísca tem sido de grande interesse na pesquisa relacionada ao PEO (YEUNG, 2016). A Figura 5 apresenta o fenômeno de formação de descarga PEO.

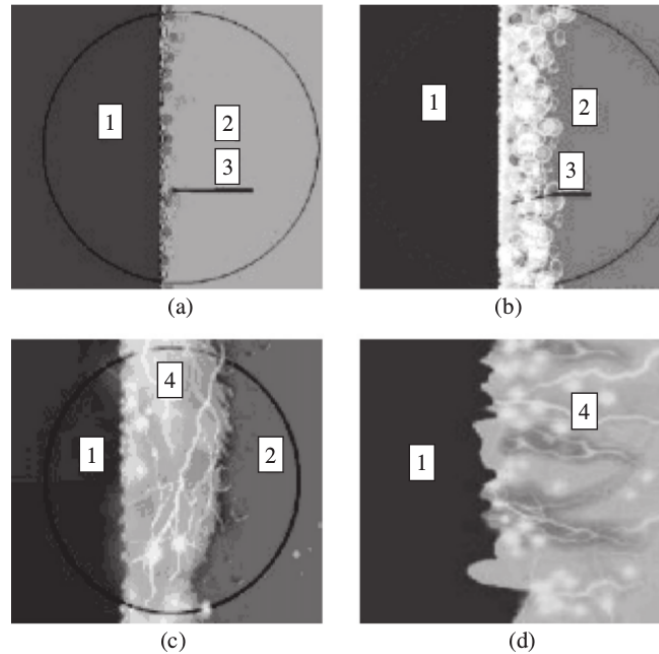
No início do processo, a alta densidade de corrente na superfície do eletrodo de trabalho (que geralmente é menor do que o contra eletrodo) leva à evaporação intensiva da solução eletrolítica. Esse processo provoca a formação de gás e óxidos na interface do substrato. Na região de formação do gás ocorre a diminuição da rigidez dielétrica, para a diferença de potencial aplicada, promovendo uma descarga luminescente conhecida por plasma. Esses fenômenos distinguem a oxidação eletrolítica por plasma de outros processos eletrolíticos e justificam o uso do termo “*plasma*”. Devido o efeito de polarização sobre o ânodo forma-se um filme de óxido estacionário. Ao alcançar o rompimento da barreira dielétrica neste filme fino, as micro descargas aparecem na sua superfície (PARFENOV et al., 2015). Assim, as propriedades de condutividade e semicondutoras do filme influencia diretamente as características da descarga (GORDIENKO et al., 2009).

A visualização dos processos das descargas por PEO foi melhorada pela disponibilidade de tecnologia de gravação de vídeo digital de alta velocidade. A Figura 5 ilustra a evolução da bolha de gás a) para atmosfera de gás b) e desenvolvimento de microdescarga (c, d) (BECK; LANGE; NEUMANN, 2007).

Os revestimentos PEO geralmente crescem dentro e fora da superfície do substrato original. O crescimento interno do revestimento pode ser descrito como a formação de uma camada nano cristalina a partir do substrato. Enquanto isso, o crescimento do revestimento externo é devido a reações químicas que ocorrem durante a descarga e os produtos de óxido derretido solidificam na parede interna do canal de descarga e/ou pulverizam e solidificam na superfície do revestimento (YEUNG, 2016).

Os pesquisadores Yerokhin et al. (2003) propuseram que a iniciação da descarga fosse pela emissão de elétrons da interface eletrolítica com fase gasosa, em vez do desenvolvimento de ionização por impacto sobre o filme de óxido em crescimento. Esse processo provoca picos de temperatura que funde os materiais presentes no meio e que quando são arrefecidos de forma rápida pelo eletrólito, faz com que o óxido derretido se solidifique na superfície do

Figura 5 – Etapas da evolução do processo PEO: a) - evolução do oxigênio; b) - bolha fervendo; c) - micro descargas; d) - tratamento de micro descarga na superfície; 1 - eletrodo de trabalho; 2 - eletrólito; 3 - bolhas de oxigênio a) e vapor b); 4 - micro descargas.



Fonte: Beck, Lange e Neumann (2007).

substrato. Devido ao processo de fusão e solidificação repetidos, induzido pelas descargas, a temperatura permitiria à cristalização e transformações da fase do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) de anatase para rutilo.

### 2.3.3 Mecanismo de formação do revestimento PEO

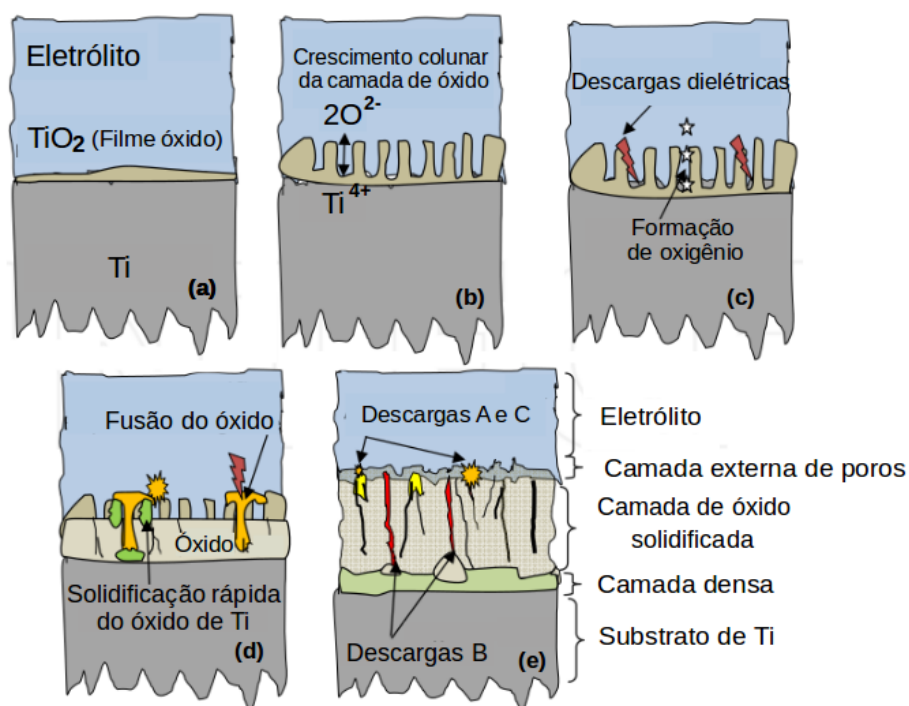
O revestimento de óxido fabricado em Ti por PEO tem uma estrutura de camada dupla composta da camada porosa externa e uma camada de barreira interna. A camada exterior apresenta-se de forma porosa característica bastante útil para o desempenho biológico dos materiais de implante, e a camada interna possui resistência à corrosão (LI et al., 2004).

A Figura 6 representa um esquema de um processo de revestimento PEO em um substrato de Titânio. Para o processo PEO, aplica-se um potencial elétrico apropriado ao substrato para aumentar a espessura da fina camada de óxido na superfície da liga, o que poderia proporcionar um efeito protetor muito limitado (Figura 6 a)). À medida que a superfície foi passivada por um revestimento de óxido não condutor, a tensão entre o substrato e o eletrólito aumenta rapidamente devido a camada de óxido nativa sobre o substrato (Figura 6 b)) e, dentro de alguns minutos, a tensão atinge várias centenas de volts. A tensão aumenta até romper a barreira dielétrica do revestimento e uma descarga

microscópica de plasma quebra o revestimento e gera um grande número de descargas muito pequenas e de baixa amplitude (Figura 6 c)). Essas descargas resultam em reações de plasma localizadas, com condições de alta temperatura e pressão que modificam o óxido em crescimento. Esta ruptura resulta na formação de um revestimento, ligeiramente, mais espesso, que será quebrado novamente no decorrer do próximo ciclo, sob uma diferença de potencial, ligeiramente, maior. Durante o processo, o número de descargas diminui, mas sua intensidade aumenta (HUSSEIN; NORTHWOOD, 2014).

Uma consequência importante da ocorrência dessas descargas se deve ao desenvolvimento de processos metalúrgicos na camada do óxido em crescimento, que são induzidos pelo calor liberado nos canais de descarga por causa das avalanches de elétrons. Devido à alta temperatura local de aproximadamente  $10^4$  K (HUSSEIN; NORTHWOOD; NIE, 2010)(HUSSEIN et al., 2010) e ao campo elétrico forte, da ordem de  $10^6$  V/m (YEROKHIN et al., 1999), o óxido fundido é ejetado dos canais de descarga na interface revestimento/substrato para a superfície do revestimento onde é rapidamente solidificado e recristalizado pelo eletrólito, Figura 6 d). Como resultado, podem ocorrer decomposição de hidróxido metálico em óxido e formação de compostos complexos, Figura 6 e). A intensidade desses processos depende da densidade e potência das descargas que se sabe serem definidas pela espessura da camada de óxido. Portanto, quanto mais espessa a camada, menor a quantidade de descargas, porém com uma quantidade de energia maior (SHRESTHA, 2010).

Figura 6 – Imagens do desenvolvimento do revestimento durante o processamento PEO.



Fonte: Hussein e Northwood (2014).

Conforme ilustrado nas imagens da Figura 6 b), os cátions metálicos que se transferem para longe do substrato metálico reagem com ânions para formar um revestimento cerâmico. Por outro lado, os ânions de oxigênio transferem para o substrato de titânio devido ao alto campo elétrico nos canais de descarga e reagem com os cátions  $Ti^{4+}$  para formar um revestimento cerâmico. A alta temperatura instantânea e a alta pressão na zona de descarga aumentam a difusão entre os ânions de oxigênio e os cátions de titânio no revestimento perto das zonas de descarga. Em temperaturas plasmáticas mais elevadas, a energia térmica fornecida aos íons difusores ( $O^{2-}$ ) permite que os íons superem a barreira de energia de ativação e se movam mais facilmente e interajam com os cátions de  $Ti^{4+}$  produzidos durante as descargas para formar  $TiO_2$ .

### 2.3.4 Parâmetro de controle do revestimento PEO

Em tais tratamentos, o processo de formação do revestimento deve ser cuidadosamente monitorado para evitar mudanças irreversíveis na composição e estrutura da fase da superfície. Isso requer avaliação *in situ* de características essenciais do revestimento, como espessura, porosidade, rugosidade da superfície e outras propriedades que são difíceis de monitorar durante o tratamento (PARFENOV et al., 2015). Essas percepções só podem ser alcançadas se as propriedades superficiais de interesse estiverem correlacionadas com características observáveis do processo PEO, por resposta elétrica (GAO et al., 2014)(YEROKHIN; PARFENOV; MATTHEWS, 2016), acústica (BOINET et al., 2005)(BOINET et al., 2004) e sinais de emissão óptica (DUNLEAVY et al., 2009)(NOMINÉ et al., 2014). Os sinais acústicos podem fornecer informações sobre alguns processos colaterais (como colapso de bolhas de gás ou rompimento de óxido (BOINET et al., 2005)), mas geralmente são corrompidos por ruído irrelevante, enquanto a emissão óptica apresenta dificuldades devido a opacidade que podem apresentar as soluções contendo Ca e fosfato, por exemplo. Portanto, a análise da resposta elétrica parece ser a abordagem mais eficaz para o monitoramento e controle de tratamentos PEO de Ti para aplicações biomédicas (YEROKHIN; PARFENOV; MATTHEWS, 2016).

### 2.3.5 Áreas de aplicações do processo PEO

Atualmente, a técnica PEO tem um amplo campo de aplicação em virtude de sua simplicidade, alta eficiência, ser ecologicamente correto e trabalhar em pressão atmosférica (LI; LIANG; WANG, 2013) (WALSH et al., 2009). As aplicações iniciais do processo de revestimentos PEO, foram focados nas indústrias aeroespacial e automotiva, como rotores, pistões e engrenagens devido ao alto desgaste e resistência à corrosão do revestimento (YEUNG, 2016). A Figura 7 apresenta a utilização do revestimento PEO em vários seguimentos.

Figura 7 – Uso de revestimentos PEO sobre: a) pistão do motor, b) iates de corrida, c) bloco do motor e d) implantes dentários.



Fonte: Hussein e Northwood (2014).

Nos últimos anos, tem crescido o interesse no uso de revestimentos PEO no campo biomédico, em comparação com outros métodos de revestimento comumente utilizados nos campos ortopédicos e ortodônticos, como sol-gel e pulverização por plasma. O uso da técnica PEO vem ganhando destaque devido às descobertas e aperfeiçoamento das suas vantagens. O mecanismo de crescimento do revestimento PEO proporciona uma forte adesão ao substrato, reduzindo a possibilidade de desprendimento do revestimento (HARIPRASAD et al., 2016)(LIU et al., 2016)(LI et al., 2017b). Além disso, os revestimentos PEO são conhecidos pela morfologia uniformemente porosa que apresenta condições favoráveis ao crescimento e proliferação de células (YAVARI et al., 2016)(AKTUĞ et al., 2017)(TANG et al., 2017). Embora tenham sido feitas pesquisas consideráveis sobre o processo PEO em relação às aplicações biomédicas, os resultados abriram outras questões e a necessidade de explorar o potencial desta técnica tornou-se necessário (GOWTHAM; ARUNNELLAIPPAN; RAMESHBABU, 2016)(YEUNG, 2016)(HAN et al., 2018). A oxidação eletrolítica por plasma (PEO) apresenta-se como uma nova tecnologia de tratamento de superfície para metais (HAN et al., 2018).

Esta tecnologia evoluiu a partir da anodização convencional, mas exige tensões de trabalho superiores a anodização, que causam a degradação dielétrica da película de óxido, através das descargas por plasma que acompanham. Com esta tecnologia, os revestimentos cerâmicos podem ser fabricados em metais (Al, Mg, Zr e Ti) com geometrias complexas e suas ligas, que proporcionam resistência ao desgaste e corrosão, biocompatibilidade e função decorativa (CHENG et al., 2013)(YAO et al., 2014)(AO et al., 2016)(VITERI et al., 2016).

## 2.4 Fatores que influenciam a formação do revestimento PEO no Titânio

O mecanismo de crescimento e as propriedades dos revestimentos PEO são influenciados por muitos fatores, como: substrato (LI; LIANG; WANG, 2013)(KOSSENKO; ZINIGRAD, 2015)(CHENG et al., 2015), distribuição do campo elétrico (XIE; ZENG, 2012)(PARFENOV et al., 2015)(PARFENOV et al., 2016), eletrólito (K et al., 2013)(GALVIS et al., 2015)(PING et al., 2016)(YEUNG et al., 2016)(LI et al., 2017a), modo de energia (CHENG et al., 2012)(WILLIAMSON et al., 2015)(ARUNNELLAIPPAN et al., 2015), parâmetro elétrico (DEHNAVI et al., 2013)(WANG et al., 2014b)(KHAN et al., 2014)(WANG et al., 2015)(GOWTHAM; ARUNNELLAIPPAN; RAMESHBABU, 2016)(KHANMOHAMMADI et al., 2017), temperatura da solução, tempo de tratamento (MONTAZERI et al., 2011)(LI et al., 2017a), aditivo (LU et al., 2016)(HARIPRASAD et al., 2016)(QIAO et al., 2016)(SHOKOUHFAR; ALLAHKARAM, 2016)(YEUNG et al., 2016)(QUINTERO et al., 2017), pré-tratamento (BECK; LANGE; NEUMANN, 2007)(SZESZ et al., 2014) e pós-tratamento (ARUNNELLAIPPAN et al., 2016). Entre estes fatores, o eletrólito desempenha um papel fundamental nos processos PEO. Em primeiro lugar, a concentração de eletrólito é um fator importante para influenciar o mecanismo de crescimento do revestimento. Verificou-se que uma alta concentração de eletrólito é benéfica para a deposição rápida de compostos eletrólitos nos revestimentos, levando ao papel predominante de incisões macias ou arcos de sinterização no processo PEO (CHENG et al., 2017). Em segundo lugar, a composição do eletrólito é outro fator crucial que afeta o mecanismo de crescimento dos revestimentos PEO. Até agora, os eletrólitos mais utilizados para os processos PEO são eletrólitos à base de silicato, fosfato e aluminatos (WALSH et al., 2009)(SHOKOUHFAR et al., 2012)(HARIPRASAD et al., 2016).

A seguir são apresentados os principais parâmetros influenciadores na formação dos revestimentos cerâmicos na superfície do titânio.

### 2.4.1 Influência da composição do eletrólito

O eletrólito apresenta-se como um dos fatores mais influentes no tratamento PEO. Ele fornece um meio para a condução de corrente que completa o circuito, promove a passivação de metal para formar uma fina película isolante que é um pré-requisito para a quebra dielétrica e fornece fonte de oxigênio para formar um revestimento de óxido cerâmico (YEUNG, 2016).

Uma camada de óxido passivo é formada na superfície do substrato e, dependendo do eletrólito e das propriedades do substrato, os eventos de descarga exibirão um comportamento diferente. Conseqüentemente, isso irá influenciar as propriedades do revestimento.

O tratamento PEO geralmente opera em um ambiente alcalino, o que permite o uso de produtos químicos compatíveis com o meio ambiente em comparação com os utilizados na anodização convencional. A mudança no pH do eletrólito de ácido para alcalino, ao longo dos anos, resulta em melhoria na morfologia do revestimento e permite a formação de estruturas uniformemente porosas (YEUNG, 2016).

As pesquisas realizadas por Neupane et al. (2008) sugerem que um aumento no pH do eletrólito aumenta a formação de fases cristalinas, ajudando a estabilidade do óxido na superfície, além de alterar a dissociação eletrolítica dos compostos no eletrólito alterando a maneira como ele interage com a superfície do metal. O pH pode influenciar a dissociação de compostos e o nível de íons presentes, portanto, numerosos estudos utilizaram aditivos como o KOH para modificar o pH do eletrólito para o intervalo desejado. Como resultado, é difícil isolar a discussão sobre o pH eletrólito do processo PEO. A concentração do eletrólito também é um fator importante para o comportamento de descarga subsequente.

As pesquisas de Sul et al. (2001) sugeriram que a influência da concentração eletrolítica pode ser explicada pelo modelo “camada elétrica dupla”, onde uma camada dupla é formada na interface revestimento/eletrólito. De um lado, há um excesso de elétrons do metal de titânio e, por outro lado, um excesso de íons na região eletrolítica. Durante o tratamento PEO, um certo gradiente de íons no eletrólito é formado na interface revestimento/eletrólito. No entanto, se a concentração aumentasse o suficiente para influenciar esse gradiente, isso pode acelerar a taxa de processos eletroquímicos que ocorrem, o que reduzirá a resistência elétrica na região local. Isso cumpre os resultados de (SHI et al., 2009), onde o eletrólito contendo glicerofosfato de cálcio e mono-hidrato de acetato foi empregado, o que mostrou um aumento na concentração de ambos os compostos, favorece a transformação de anatase para rutilo e aumenta a rugosidade média da superfície do revestimento. Pode-se supor que seja uma combinação do aumento do gradiente de concentração em todo o revestimento inicial, o que reduz a tensão de ruptura com o aumento do impacto térmico de uma descarga de plasma mais energética.

Em geral, a resistência ao desgaste dos revestimentos PEO é determinada principalmente pela sua estrutura e composição. Os revestimentos com maior densidade geralmente apresentam resistência ao desgaste melhorada (KHORASANIAN et al., 2011). Além disso, a incorporação de substâncias resistentes ao desgaste ( $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ , etc.) nos revestimentos também é benéfica para melhorar a resistência ao desgaste (BANAKH et al., 2016)(QIAO et al., 2016). Conseqüentemente, é de grande importância a composição do eletrólito PEO para a produção de revestimento com alta resistência à aderência e ao desgaste (LI et al., 2017a).

Os pesquisadores Li et al. (2017a) mostraram que eletrólitos de fosfato produzem revestimentos PEO, principalmente, pela oxidação do substrato de Ti, o que leva a um crescimento mais interno. A predominância do crescimento interno da origem a uma

estrutura de revestimento compacta e alta adesão, mas os revestimentos mostram baixa taxa de crescimento e composição de  $TiO_2$  e, por isso, apresentou baixa resistência ao desgaste. Contudo, estudos mostraram que o uso de Hidroximetil Aminometano (Tris) como aditivo para o sistema eletrolítico base mostrou melhorar, significativamente, a resistência à corrosão do revestimento PEO em comparação com o substrato não tratado e outros revestimentos PEO (HARIPRASAD et al., 2016). O sistema de eletrólito adicionado por Tris com maior condutividade favorece a formação de uma camada de barreira rápida durante a fase inicial do processo PEO e diminui a tensão de quebra do processo e, portanto, menos danos à camada de barreira inicial. O Tris aditivo também acelerará a transformação da anatase para a rutilo (HARIPRASAD et al., 2016). O estudo realizado por Hariprasad et al. (2016) ainda apresenta que o revestimento com fósforo, básico e contendo Tris exibe uma morfologia dos poros finos em comparação com outros aditivos. A presença de fósforo (P), carbono (C), Enxofre (S) e nitrogênio (N) nos revestimentos desenvolvidos demonstra a entrada de espécies de eletrólitos nos canais de descarga durante o processo de crescimento do filme. A presença de espécies de P nas camadas de óxido aumenta efetivamente a atividade iônica do fluido circundante e aumenta a habilidade de formação de apatita na superfície. O revestimento com aditivo Tris apresenta uma maior resistência à corrosão com boas características de bioatividade e adesão de células de osteoblastos (HARIPRASAD et al., 2016) e desta forma apresentando condições ideais para implantes.

A adição de nanopartículas geralmente resulta na estabilidade do eletrólito, bem como na estrutura porosa e na alta rugosidade superficial dos revestimentos PEO (MU et al., 2013)(LI; LIANG; WANG, 2013)(LU et al., 2016). Portanto otimizar o eletrólito torna-se um método determinante para obter revestimentos PEO de alta qualidade (LI et al., 2017a). Segundo Yerokhin et al. (1999) os eletrólitos utilizados no processo PEO podem ser classificados como:

1. Eletrólitos que proporcionam rápida dissolução de metal;
2. Eletrólitos que proporcionam dissolução lenta do metal;
3. Eletrólitos que proporcionam passivação de metal em uma faixa estreita de tensões;
4. Eletrólitos que promovem a fraca passivação do metal;
5. Eletrólitos que promovem a forte passivação de metal.

Foi ainda discutido que os eletrólitos dos itens 3, 4 e 5 permitem que a tensão de ruptura dielétrica, seja facilmente alcançada, portanto, são benéficas para o processo PEO. Esses eletrólitos foram classificados em consideração da aplicação biomédica da seguinte maneira:

1. Eletrólitos contendo componentes aniônicos e catiônicos incorporados no revestimento;

2. Suspensões que fornecem transporte de partículas que contribuem para a composição do revestimento.

Estes resultados estão de acordo com outros autores que concluíram que a rugosidade da superfície, a cristalinidade do óxido e a composição superficial dos óxidos anódicos dependiam da tensão, densidade de corrente e da concentração do eletrólito. Os pesquisadores [Zhu et al. \(2002\)](#) investigaram os efeitos da concentração e tensão do eletrólito sobre as características dos óxidos anódicos obtidos em Ti e descobriram que a rugosidade variou conforme a tensão, a densidade e a concentração da corrente aumentaram. Além disso, os pesquisadores [Li et al. \(2004\)](#) formaram camadas de óxido anódico em superfícies de Ti, controlando a tensão aplicada e concluíram que à medida que a tensão aplicada aumentava, os valores da rugosidade média ( $R_a$ ) aumentaram significativamente. Como foi mencionado, anteriormente, durante o processo PEO, o revestimento formado torna-se mais espesso como consequência de faíscas e eventos de avaria subsequentes que ocorrem preferencialmente em regiões não afetadas do revestimento, onde o óxido é mais fino. Como resultado dessas séries de eventos e reações, o tamanho dos poros e a rugosidade da camada de óxido podem aumentar rapidamente ([PETKOVIĆ et al., 2011](#))([CHENG et al., 2012](#)).

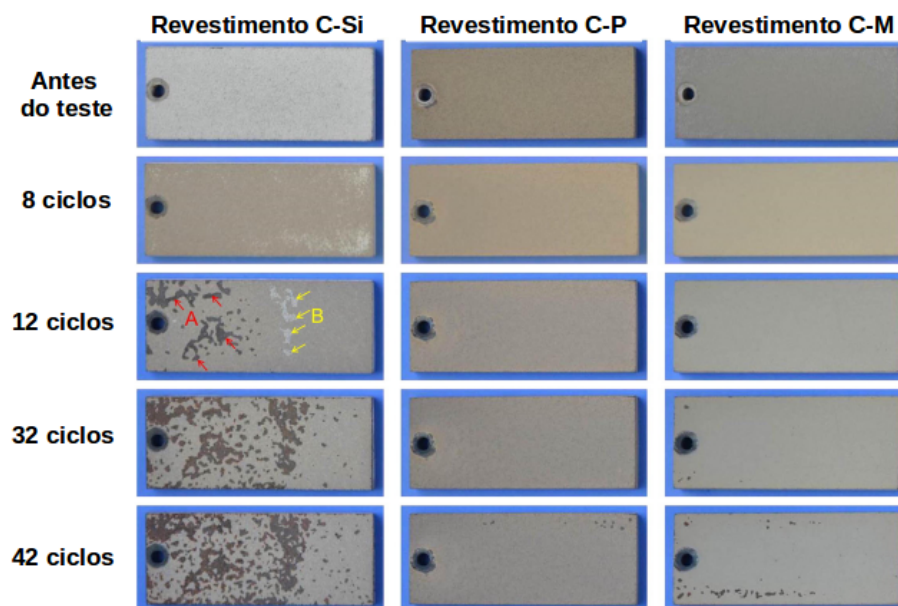
O crescimento do revestimento PEO é fortemente influenciado pela composição eletrolítica, concentração (g/l), pH e condutividade ([HARIPRASAD et al., 2016](#)).

Estudos [Li et al. \(2017a\)](#) comprovaram ainda a influência da resistência a ciclo térmicos dos revestimentos PEO a partir do tipo de substância presente na solução eletrolítica. Foi mostrado que eletrólitos contendo composto de fosfato apresentam excelentes respostas à variações cíclicas de temperatura.

Os resultados dos testes de choque térmico apresentados na Figura 8 avaliaram qualitativamente a adesão dos revestimentos PEO. Pode-se observar que a camada externa porosa do revestimento C-Si (eletrólito com silicato) se descolou após apenas 8 ciclos de testes de choque térmico, correspondendo à sua estrutura porosa de duas camadas. Quando os testes foram realizados por 12 ciclos, a camada interna do revestimento C-Si também se corta severamente enquanto os revestimentos C-P (eletrólito com fosfato) e C-M (eletrólito com mistura de silicato e fosfato) ainda estão bem preservados. Deve notar-se ainda a partir do revestimento C-Si que as áreas danificadas na região A são de cor escura enquanto as da região B são cinza claro com a superfície da liga de titânio exposta. Indica que a região A oxidou novamente a alta temperatura no forno *muf*la, enquanto a região B está recém-danificada. Após 32 ciclos dos testes, o revestimento C-Si é gravemente danificado e o revestimento C-M desprende-se ligeiramente, mas o revestimento C-P ainda está bem conservado. Após 42 ciclos, as áreas danificadas no revestimento C-Si aumentam ainda mais e os danos no revestimento C-M também se tornam mais óbvios, enquanto o revestimento C-P apenas se retrai levemente perto de sua borda. Consequentemente, de acordo com os testes de choque térmico, o revestimento C-Si tem uma adesão muito

fraca enquanto os revestimentos C-P e C-M mostram excelente aderência e a adesão do revestimento, mas sendo o C-P melhor (LI et al., 2017a).

Figura 8 – Fotografias das amostras revestidas por PEO preparadas em diferentes eletrólitos após realizar diferentes ciclos de testes de choque térmico de 700° para 10° C.



Fonte: Li et al. (2017a).

#### 2.4.2 A influência de aditivos no eletrólito no desempenho do revestimento PEO em titânio

A composição da fase de revestimento PEO, a morfologia, a espessura do revestimento e as suas propriedades podem variar significativamente variando a composição do eletrólito. A adição de aditivos ao eletrólito de base varia significativamente as características do processo PEO, tais como, tensão de ruptura e tensão final, que por sua vez influência nas propriedades dos revestimentos fabricados. Pesquisas anteriores relataram o papel dos sais anidros (VENKATESWARLU et al., 2012), sais hidratados (K et al., 2013) e sais contendo fluoreto (VENKATESWARLU et al., 2013).

Verificou-se que o uso de aditivos aumentaram a condutividade do eletrólito, permitindo uma formação mais rápida e fácil de uma camada de barreira de óxido sobre titânio, durante a fase inicial do processo PEO e, subsequentemente, o revestimento apresentou maior resistência à corrosão. Pesquisas mostraram que dentre vários aditivos o *Tris* apresentou transformação de fase de anatase para rutilo, melhor resistência à corrosão, bioatividade e uma excelente adesão e espraiamento das células osteoblásticas, em comparação com o substrato padrão de titânio (GAO; YEROKHIN; MATTHEWS, 2015).

Demonstrou-se que tanto as micro e nanopartículas podem ser incorporadas com sucesso das suspensões de eletrólitos nos revestimentos crescentes, embora isso resulte em diferentes morfologias da superfície e distribuição de elementos químicos em todo o revestimento. As micropartículas depositadas na superfície alteraram a morfologia porosa da matriz  $TiO_2$ , reduzindo o tamanho dos poros e a rugosidade da superfície, o que levou a uma morfologia altamente irregular formada por redes interpenetrantes dos vazios e do material de revestimento. As nanopartículas migraram mais prontamente para a superfície e penetraram no revestimento, parcialmente preenchendo os poros, mas não alterando significativamente a morfologia da matriz porosa. Independentemente do tamanho da partícula, a Hidroxiapatita (HA) aumentou a resistência ao risco dos revestimentos, porém a fratura coesiva permaneceu sendo o principal mecanismo de falha para todos os revestimentos PEO estudados (YEUNG et al., 2016).

Desta forma a seleção de aditivo eletrolítico apresenta-se como um aspecto importante para desenvolver um bom revestimento PEO (HARIPRASAD et al., 2016). Por isso, nesse trabalho, foi utilizado o aditivo de Tris no eletrólito de Ortofosfato trissódico e hidróxido de potássio.

#### 2.4.2.1 Influência da condutividade

A diminuição da tensão de avaria com um aumento na condutividade do eletrólito deve-se ao aumento da taxa de incorporação de espécies aniônicas eletrolíticas como  $OH^-$  na película de óxido, o que subsequentemente resulta em uma maior densidade de elétrons primários que é injetado na banda de condução do óxido. Esta maior densidade de corrente dos elétrons primários resulta em atingir o valor crítico da densidade de corrente dos elétrons secundária em tensões comparativamente mais baixas e, conseqüentemente, se alcança o rompimento da barreira dielétrica com menor energia potencial (VENKATESWARLU et al., 2013).

#### 2.4.2.2 Influência do pH

A Figura 9 apresenta o comportamento eletroquímico do titânio em eletrólitos de hidróxido de potássio (KOH) com diferentes concentrações. Para todas as concentrações de KOH, a densidade de corrente anódica permanece baixa de 0 a 150 V, o que corresponde à formação de um revestimento de óxido fino. Nesta faixa de tensão, este fenômeno de anodização convencional é acompanhado por uma ligeira liberação de bolhas de oxigênio devido à oxidação da água (MATHIS et al., 2016).

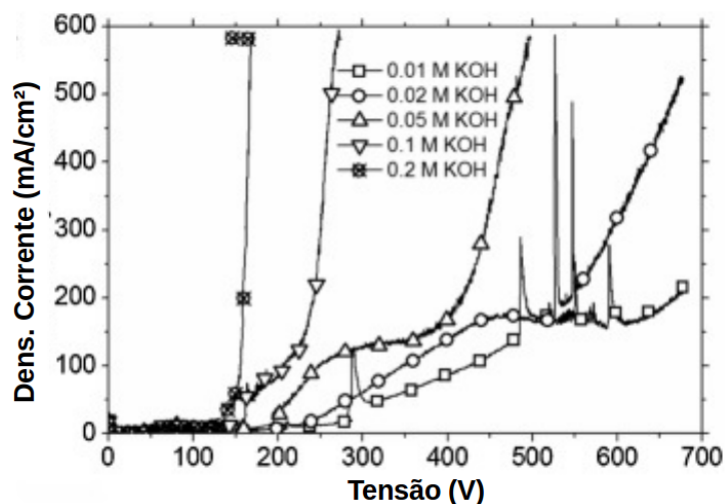
Quando utilizado uma concentração de 0.2 M de KOH, a interface metal/óxido/eletrólito torna-se muito condutora de elétrons e a densidade da corrente, conseqüentemente, aumenta bruscamente até o limite superior da fonte de alimentação. Este importante aumento

de corrente está associado à formação de grandes descargas elétricas que é acompanhado de uma importante liberação de oxigênio (MATHIS et al., 2016).

Nas concentrações intermediárias de 0.1, 0.05 e 0.02 M de KOH, após o primeiro estágio de anodização convencional em baixa corrente até 150 V, a densidade aumenta rapidamente e nessa fase inicia-se a formação dos primeiros micro arcos (MATHIS et al., 2016). Ao aumentar a tensão, o grande número de micro arcos de baixa intensidade diminuem, porém, aumenta sua intensidade. A partir de 250 V em 0,1 M (KOH), 420 V em 0,05 M (KOH) e 550 V em 0,02 M (KOH), a densidade de corrente aumenta bruscamente, e as grande descargas ocorrem localmente na superfície e, mais especificamente, nas bordas das amostras (MATHIS et al., 2016).

Para a concentração mais baixa de KOH na solução eletrolítica de 0,01 M, observou-se o primeiro estágio de anodização até 250 V. O segundo estágio inicia-se em torno de 400 V, e os micro arcos aparecem a partir de 550 V na superfície da amostra. Para esta concentração de KOH, não foram observadas descargas muito intensas, e o aumento brusco da corrente não ocorreu na faixa de tensão estudada até 700 V, como pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 – Verificações potenciodinâmicas a  $10 \text{ V min}^{-1}$  em eletrólitos de várias concentrações de KOH.

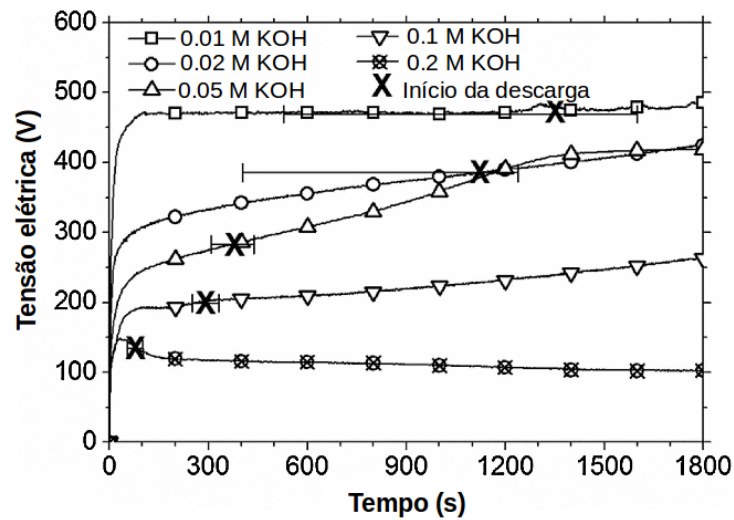


Fonte: Mathis et al. (2016).

A Figura 10 apresenta a influência das concentrações de KOH na tensão máxima com relação ao tempo para uma densidade de corrente de  $100 \text{ mAcm}^{-2}$ . Percebe-se que a tensão máxima, para a mesma densidade de corrente, diminui, significativamente, com o aumento da concentração de KOH. Esse comportamento demonstra que menos energia é necessária para se obter a mesma densidade de corrente para soluções eletrolíticas básicas ou com alto pH. (MATHIS et al., 2016).

A anodização convencional, com baixa tensão elétrica, é obtida por um regime

Figura 10 – Medições cronopotentiométricas a  $100 \text{ mAcm}^{-2}$  em eletrólitos de várias concentrações de KOH, com incerteza na detecção de iniciação das descargas sinalizada por barras de erro.



Fonte: Mathis et al. (2016).

de micro descargas curto e de baixa intensidade, que é interrompido pelo avanço das propriedades condutoras do óxido formado. Na verdade, a formação de um revestimento sobre o substrato, quando utilizado tensões elétricas elevadas, pode ser explicada pela formação de óxido de  $TiO_2$  (com uma alta concentração de doadores em torno de  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ), que pode ser altamente condutor de elétrons (MATHIS et al., 2016).

Os pesquisadores Mathis et al. (2016) ainda afirmam que a impedância da camada interna é alta, o que significa que esta parte interna do revestimento permanece muito abrangente e compacta (MATHIS et al., 2016).

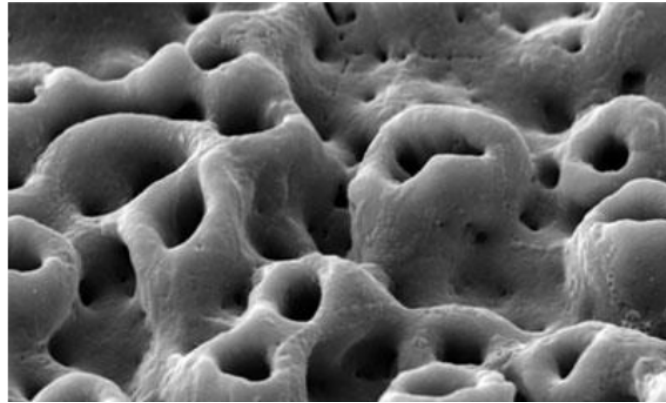
Sob condições galvanostáticas de anodização, os revestimentos mais espessos são obtidos na concentração intermediária de KOH, para o qual o regime do microcromo se espalha na maior faixa de tensão. Na verdade, para a maior concentração de KOH (0,2 M), a tensão limite é rapidamente alcançada, e o crescimento de  $TiO_2$  é parcialmente inibido pela formação de caminhos de condução de elétrons através da camada anodizada. Para as concentrações mais baixas de KOH (0,01 e 0,02 M), os micro arcos aparecem a uma tensão muito alta, de modo que a duração do regime do micro arco é curta nas condições escolhidas neste estudo (MATHIS et al., 2016).

#### 2.4.2.3 Eletrólitos que fornecem componentes aniônicos e catiônicos para o revestimento

Os revestimentos de  $TiO_2$  PEO em implantes com teor de fósforo enriquecido estão comercialmente disponíveis na empresa TiUnite. Os revestimentos são caracterizados por uma estrutura porosa aberta, como mostrado na Figura 11, e mostram uma melhor seção e ancoragem com osso circundante (LEE et al., 2010)(BECKER et al., 2013). Quando

comparado com outros fabricante de implantes baseados em  $TiO_2$ , como os da empresa Osseotite, eles parecem aumentar o torque de remoção (SUL et al., 2002b), comportamento desejado para implantes comerciais.

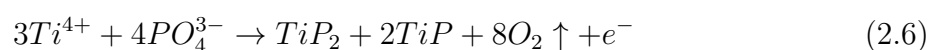
Figura 11 – Morfologia da superfície do implante  $TiO_2$  por TiUnite.



Fonte: TiUnite (YEUNG, 2016).

Os eletrólitos à base de fosfato são comumente usados para produzir revestimentos PEO de  $TiO_2$  (SUL et al., 2001)(SUL et al., 2002a)(SUL et al., 2005), devido à sua capacidade de promover a passivação e fornecer grupos  $-OH$  na superfície. A biocompatibilidade do titânio é resultado da estabilidade química e resistência à corrosão deste filme de óxido denso e protetor. Os revestimentos PEO de  $TiO_2$  têm o potencial de atrair íons  $Ca^{2+}$  do meio biológico quando implantado no osso, isso possibilita a formação da ligação CaP (Cálcio e fosforo) amorfo. Foi proposto que o CaP amorfo poderia, potencialmente, se transformar em apatita quando a razão Ca/P na região local atingisse 1.67 (NARAYANAN et al., 2008). Os revestimentos de  $TiO_2$  PEO foram sugeridos para ter grupos carregados negativamente de  $-OH$ , o que melhora a capacidade hidrofílica da superfície, o que é benéfico para a adsorção de proteínas, e conseqüentemente, uma melhor adesão celular (SIEBERS et al., 2005). Ao alterar os parâmetros de processamento, a rugosidade da superfície do revestimento pode ser adaptada, o que pode desempenhar um papel significativo na fixação das células e encurtar o período de osseointegração (adesão do osso na superfície do implante).

Durante o tratamento PEO, assume-se que os íons  $PO_4^{3-}$  no eletrólito seriam adsorvidos no substrato carregado positivamente em uma faixa de baixa tensão. A medida que a tensão aumenta, o  $PO_4^{3-}$  seria transportado por “curto-circuito” para a interface do revestimento do substrato, através da migração dos canais das descarga ou poros, sob alto efeito de campo elétrico (YEUNG et al., 2013). Foi proposto que o titânio reage com o  $PO_4^{3-}$  como se segue:



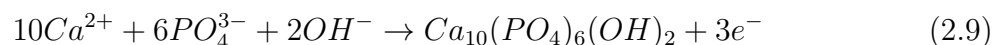
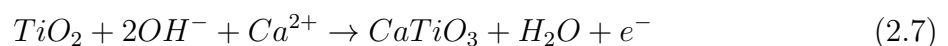
As duas fases de  $TiO_2$  comumente observadas nos revestimentos PEO são a anatase metaestável e a fase rutilo estável. A relação e o conteúdo dessas duas fases no revestimento dependem dos parâmetros de processamento, como a tensão aplicada e o tempo de tratamento (YEUNG et al., 2013). O aumento da tensão aplicada resulta no aumento da intensidade das descargas, e portanto, aumentando os efeitos térmicos e de estresse situação que favorece a transformação de fase de anatase para rutilo (YEUNG et al., 2013).

Alguns estudos propuseram que a estrutura cristalina da anatase é, particularmente, adequada para a formação de apatitas, resultando em uma força de ligação óssea comparativamente maior durante o pós-operatório (SIEBERS et al., 2005)(LIU; CHU; DING, 2004)(LIANG et al., 2003). Enquanto isso, outros sugerem que os revestimentos à base de rutilo podem aumentar a proliferação e a atividade das células formadora de osso (osteoblástica) e melhorar o crescimento ósseo (ROBINSON et al., 2011).

Estudos de Yeung et al. (2013) revelaram que a capacidade de incorporar elementos aniônicos e catiônicos do eletrólito no revestimento PEO propicia grandes vantagens no campo biomédico. Pois, permite a incorporação de íons de Ca e fosfato no eletrólito e a formação de fases cristalinas no revestimento. Portanto, numerosos estudos se concentraram na formação de revestimentos PEO contendo CaP, visando melhorar a osteocondutividade e a estabilidade dos implantes de titânio (YEUNG et al., 2013).

A fonte de cálcio mais comum utilizada para tais tratamentos PEO é o acetato de cálcio. A principal fonte de fosfato pode ser o mesmo que o cálcio (Ca  $\beta$ -glicerfosfato, fosfato de cálcio) ou fosfatos de sódio (WU et al., 2015). Muitos estudos utilizam o ácido etilenodiamina tetra acético (EDTA) ou outros agentes complexantes fortes para evitar a precipitação de compostos contendo  $Ca^{2+}$  e  $P^{3-}$  no eletrólito (ALIASGHARI; SKELDON; THOMPSON, 2014). No entanto, os resultados mostraram que o uso de EDTA e outros agentes complexantes podem inibir a cristalização de  $TiO_2$ .

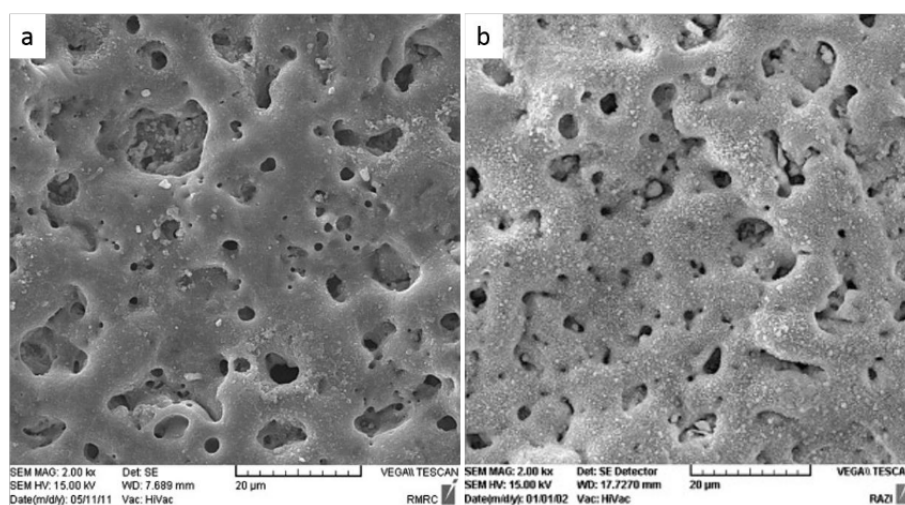
O conceito de utilização de sais solúveis de cálcio e fosfato, tais como acetato de cálcio e fosfato de sódio, é que o sal sofreria uma dissociação eletrolítica na solução aquosa. Isto levaria à formação dos íons  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e/ou  $PO_4^{2-}$  e/ou  $HPO_4^{2-}$  e  $OH^-$  no eletrólito, estes íons reagiriam nos precipitados de formação de eletrólitos:



Além disso, ocorrem processos repetidos de fusão e re-solidificação durante o processo PEO, que podem transformar as fases amorfas de fosfato de cálcio em fases cristalinas (NI et al., 2008).

A baixa cristalinidade dos revestimentos PEO para eletrólitos a base de fosfato levou a uma série de pesquisas sobre o uso de pós-tratamentos, como o tratamento hidrotermal para aumentar a cristalinidade das fases amorfas (SANI; ARBABI; ROSHAN, 2013). A vantagem deste método consiste na formação de cristais dentro dos poros sem comprometer a estrutura porosa. A Figura 12 a) apresenta a morfologia da superfície da amostra tratada por PEO e a 12 b) apresenta a morfologia após 15h a 150° C de tratamento hidrotermal. Os resultados dos pesquisadores Sani, Arbabi e Roshan (2013) ainda mostram que a rugosidade superficial dos revestimentos após o tratamento hidrotérmico diminuirão se comparado com os resultados do processo PEO. Embora o uso do pós-tratamento tenha mostrado aumentar a cristalinidade do revestimento sem compreender a morfologia da superfície, a introdução do passo de processamento adicional pode resultar na variação das propriedades entre os lotes e encarecimento do processo.

Figura 12 – Morfologia da superfície a) para os revestimentos PEO e b) após tratamento hidrotermal a 190° C por 15h.



Fonte: Sani, Arbabi e Roshan (2013).

Pesquisadores Ni et al. (2008) ainda propuseram a obtenção de fases cristalinas a partir do processo de re-fusão contínua durante o tratamento PEO.

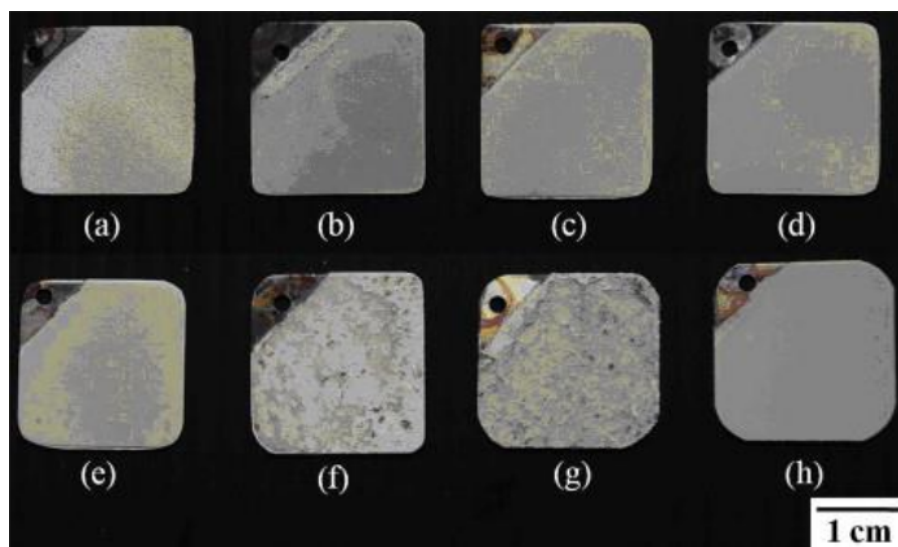
Estudos foram feitos sobre a otimização dos eletrólitos e dos regimes elétricos com o objetivo de melhorar a morfologia da superfície, ao mesmo tempo que aumenta a cristalinidade nas superfícies revestidas por PEO.

Os pesquisadores Shi et al. (2009) usaram uma gama de eletrólitos de acetato de cálcio e mostraram que o aumento de concentração aumenta o número de microporos presentes e a rugosidade superficial média dos revestimentos produzidos. Isso pode

ser explicado pela mudança na condutividade eletrolítica e variação do pH. O uso de parâmetros elétricos, também, foi explorado com o objetivo de aumentar a cristalinidade nos revestimentos cerâmicos (SUN; HAN; HUANG, 2007).

Os pesquisadores Chung e Long (2011) revelaram imagens visuais dos revestimentos que possuem regiões descascadas (Figura 13), sugerindo que seja necessário um trabalho adicional para melhorar o tratamento geral.

Figura 13 – Inspeção visual dos revestimentos produzidos a partir de eletrólitos com relações Sr/(Sr + Ca) de a) 0%, b) 3%, c) 7%, d) 15%, e) 25%, f) 50%, g) 75%, e h) 100%.



Fonte: Chung e Long (2011).

Os pesquisadores Ohtsu, Komiya e Kodama (2013) descobriram que a quantidade de S, B e P incorporada nos revestimentos produzidos em titânio depende da concentração do eletrólito utilizado, e eles também concluem que essas espécies inibiram a cristalização dos revestimentos. Por outro lado, Cui et al. (2009) relataram a formação de revestimentos PEO amorfos em titânio com eletrólito composto por 2 M de  $H_3PO_4$  a 100, 150 e 180 V. Diamanti, Spreafico e Pedefferri (2013) afirmou que a cristalinidade dos revestimentos obtidos na solução de  $H_3PO_4$  é menor devido ao efeito inibidor do fósforo incorporado.

Os pesquisadores Hariprasad et al. (2016) apresentaram que o uso de diferentes aditivos na solução eletrolítica base influencia a microestrutura dos revestimentos PEO e sua resistência à corrosão, características de adesão celular e capacidade de formação de apatite. O uso de Hidroximetil Aminometano (Tris) como aditivo para o sistema eletrolítico base mostra uma melhoria significativa a resistência à corrosão do revestimento PEO em comparação com o substrato não tratado com esse aditivo (HARIPRASAD et al., 2016). Segundo Hariprasad et al. (2016) a solução eletrolítica contendo o aditivo Tris e Hidróxido de Potássio (KOH) aumenta a condutividade e favorece a formação de um revestimento

PEO rápida durante a fase inicial do processo PEO e diminui a tensão necessária para rompimento da barreira dielétrica e, portanto, menos danos à camada de barreira inicial (HARIPRASAD et al., 2016).

Os pesquisadores Hariprasad et al. (2016) ainda afirma que o aditivo Tris acelera a transformação da fase anatase para rutilo. A presença de espécies de fósforo (P) nas camadas de óxido aumenta, efetivamente, a atividade iônica do eletrólito e aumentou a capacidade de formação  $TiO_2$  em titânio (HARIPRASAD et al., 2016). Os revestimento que possuem a presença de rutilo possui uma melhor bioatividade e excelente adesão e espalhamento de células osteoblásticas, em comparação com o substrato de titânio (HARIPRASAD et al., 2016).

### 2.4.3 Influência da composição da liga

A base do tratamento PEO é construída com base na degradação do filme de óxido anódico na superfície do substrato e permite a ocorrência de faíscas na interface com eletrólito. Isso leva o revestimento a crescer simultaneamente tanto acima como abaixo da superfície original do substrato. Portanto, a película anódica formada no substrato pode determinar o mecanismo de formação do revestimento durante o processo PEO (YEUNG, 2016).

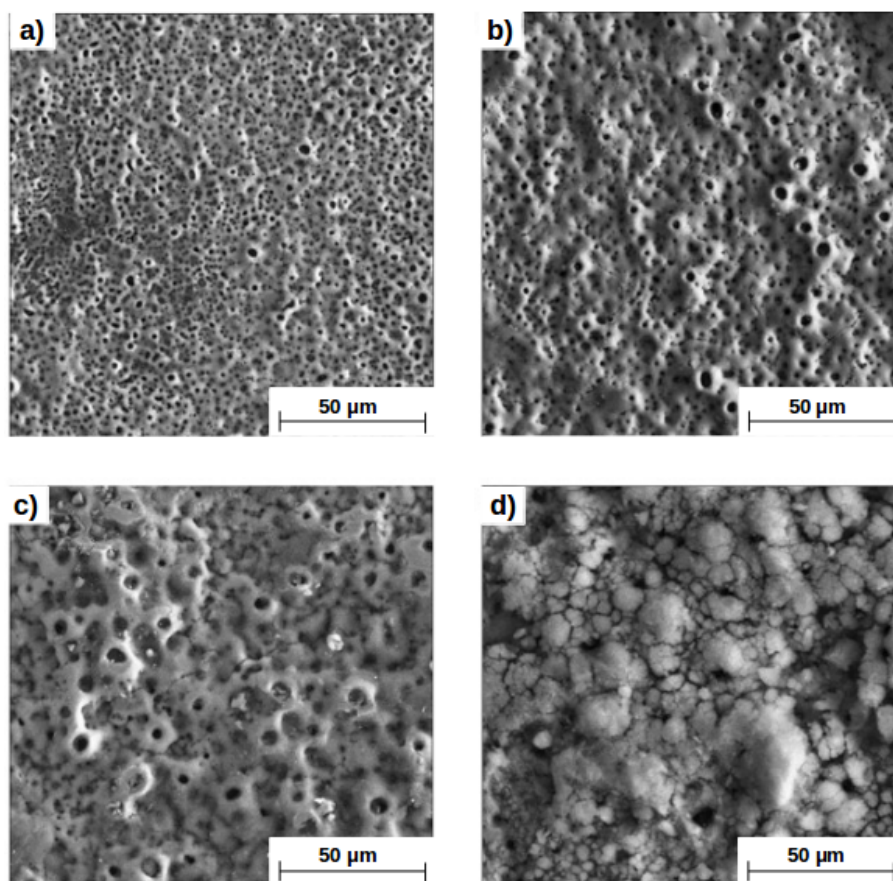
Na indústria de ortodontia e ortopedia, as duas ligas de Ti mais utilizadas são Ti-cp e Ti-6Al-4V. O primeiro contém somente a fase alfa de Ti, enquanto Ti-6Al-4V é um beta alfa liga; A fase  $\alpha$  tem uma estrutura hexagonal fechada, enquanto que a fase  $\beta$  possui uma estrutura cúbica centrada no corpo. A liga para estabilizar tanto a solução sólida de  $\alpha$  como a fase  $\beta$  na estrutura ( $\alpha + \beta$ ) aumentam a força da liga. Estudos comparando os revestimentos produzidos com Ti-cp e uma liga de titânio-zircônio recentemente desenvolvida (Ti-12-15% Zr) mostraram inconsistências entre a morfologia da superfície e a molhabilidade do revestimento (SHARMA et al., 2015). Os pesquisadores (HUKOVIC; KWOKAL; PILJAC, 2003) sugeriram que a película passiva na liga de Ti-6Al-4V são formadas por difusão de vagas na camada de óxido devido à dissolução de óxido de vanádio. Por conseguinte, pode-se supor que, em potenciais anódicos mais altos, como os aplicados no PEO, a influência no comportamento eletroquímico seria mais evidente. Onde foi proposto que a discriminação do filme passivo seja sensível à composição química do substrato e à adsorção de ânions (YEUNG, 2016).

Esses estudos destacam a importância da liga do substrato ao processo PEO. No entanto, há uma surpreendente falta de atenção à influência da liga sobre o mecanismo de formação do revestimento (YEUNG, 2016).

#### 2.4.4 A influência da tensão

Pesquisas mostraram que o nível da tensão de trabalho, para o mesmo tempo de tratamento, apresenta alterações altamente significativas na morfologia superficial dos revestimentos PEO realizados em titânio, como pode ser observado na Figura 14. A Figura 14a-c revela a porosidade originada nos canais de descarga que são formados durante o processo PEO. Ao aumentar a tensão aplicada de 350 a 450 V provoca a formação de faíscas com maior energia, o que resulta, no aumento do tamanho dos poros. Quando a tensão aplicada atinge 500 V, quase todos os poros desapareceram. Isso acontece devido à cobertura da fase HA na matriz de titânia porosa (MONTAZERI et al., 2011). Portanto, os resultados mostram que a tensão aplicada desempenha um papel importante na formação da porosidade.

Figura 14 – MEV da superfície dos revestimentos formados a diferentes tensões aplicadas com aumento de 1000 X para tensões elétricas de: a) 350 V, b) 400 V, c) 450 V e d) 500 V tratados durante 10 min.

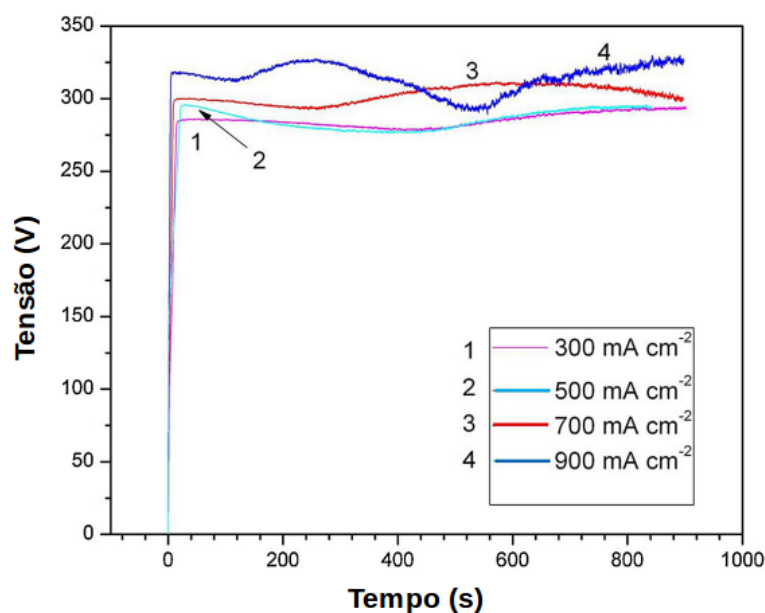


Fonte: Montazeri et al. (2011).

Os comportamentos tensão/tempo para espécimes tratados a densidades de corrente de 300 a 900  $\text{mAcm}^{-2}$  são exibidos na Figura 15. Os comportamentos em densidades atuais de 300 e 500  $\text{mAcm}^{-2}$  foram semelhantes. Com maiores densidades de corrente, a tensão no início da faísca foi aumentada e, em seguida, apresentou maiores flutuações do

que a menor densidade de corrente. Os revestimentos formados a densidades de corrente de 300 a 900  $\text{mA cm}^{-2}$  eram de um aspecto branco semelhante aos formados a 500  $\text{mA cm}^{-2}$ . Os comportamentos tempo/tensão para espécimes tratados a densidades de corrente de 300 a 900  $\text{mA cm}^{-2}$  são exibidos na Figura 15. Os comportamentos em densidades atuais de 300 e 500  $\text{mA cm}^{-2}$  foram semelhantes. Com maiores densidades de corrente, a tensão no início da fásca foi aumentada e, em seguida, apresentou maiores flutuações do que a menor densidade de corrente. Os revestimentos formados a densidades de corrente de 300 a 900  $\text{mA cm}^{-2}$  eram de um aspecto branco semelhante aos formados a 500  $\text{mA cm}^{-2}$ . Os comportamentos tempo/tensão para espécimes tratados a densidades de corrente de 300 a 900  $\text{mA cm}^{-2}$  são exibidos na Figura 15. Os comportamentos em densidades atuais de 300 e 500  $\text{mA cm}^{-2}$  foram semelhantes. Com maiores densidades de corrente, a tensão no início da fásca foi aumentada e, em seguida, apresentou maiores flutuações do que a menor densidade de corrente. Os revestimentos formados a densidades de corrente de 300 a 900  $\text{mA cm}^{-2}$  eram de um aspecto branco semelhante aos formados a 500  $\text{mA cm}^{-2}$ .

Figura 15 – Tensão celular durante PEO com densidades de corrente na faixa de 300-900  $\text{mA cm}^{-2}$ , com uma frequência de 50 Hz, ciclo de trabalho de 50% e relação de corrente negativa a positiva de 1.



Fonte: Aliasghari, Skeldon e Thompson (2014).

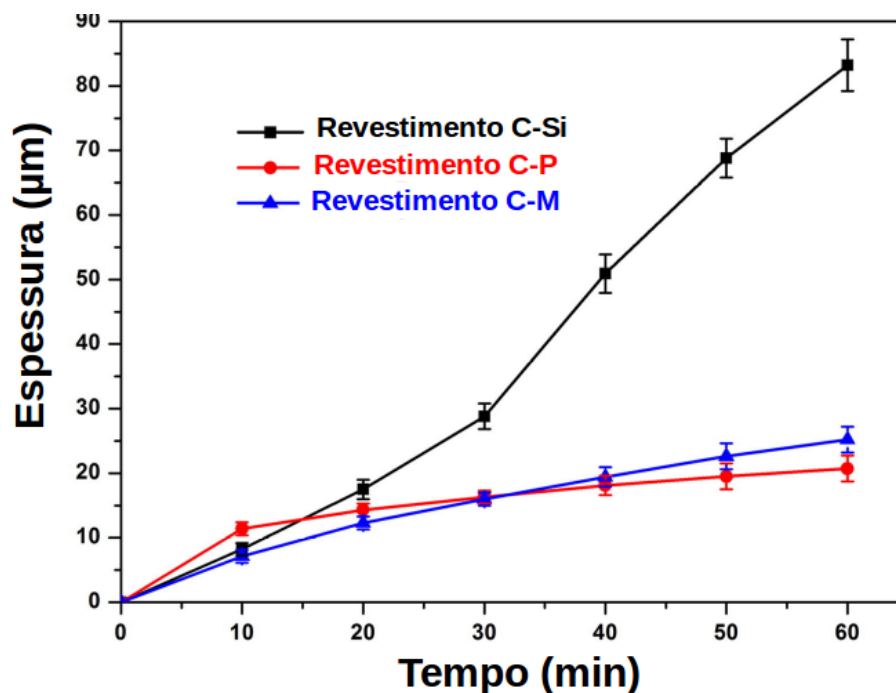
#### 2.4.5 A influência do tempo de tratamento

A Figura 16 apresenta a variação de espessura com o tempo de processamento para os revestimentos PEO produzidos em silicato (C-Si), fosfato (C-P) e o eletrólito misturado (C-M), respectivamente. Pode-se observar que a espessura do revestimento C-Si aumenta notavelmente com o tempo de processamento e a espessura final chega a quase

83,2  $\mu\text{m}$  após 60 minutos de tratamento. No entanto, a espessura do revestimento C-P apresenta apenas um ligeiro aumento de 11,4  $\mu\text{m}$  a 10 minutos para 20,7  $\mu\text{m}$  a 60 minutos. O revestimento C-M é ligeiramente superior à espessura do que o revestimento C-P após 30 minutos e a sua espessura final é de cerca de 25,2  $\mu\text{m}$ . Portanto, a aplicação de eletrólito de silicato possibilita uma maior taxa de crescimento de revestimento nos processos PEO, enquanto os revestimentos formados em eletrólito de fosfato apresentam menor taxa de crescimento (LI et al., 2017a).

A Figura 16 também evidencia que a variação de espessura para o revestimento C-Si nos períodos de 0-30 e 30-60 minutos, bem como para os revestimentos C-P e C-M no período de 10-60 minutos, mostram aproximadamente características lineares (LI et al., 2017a).

Figura 16 – Variação da espessura com o tempo de processamento para diferentes revestimentos PEO.

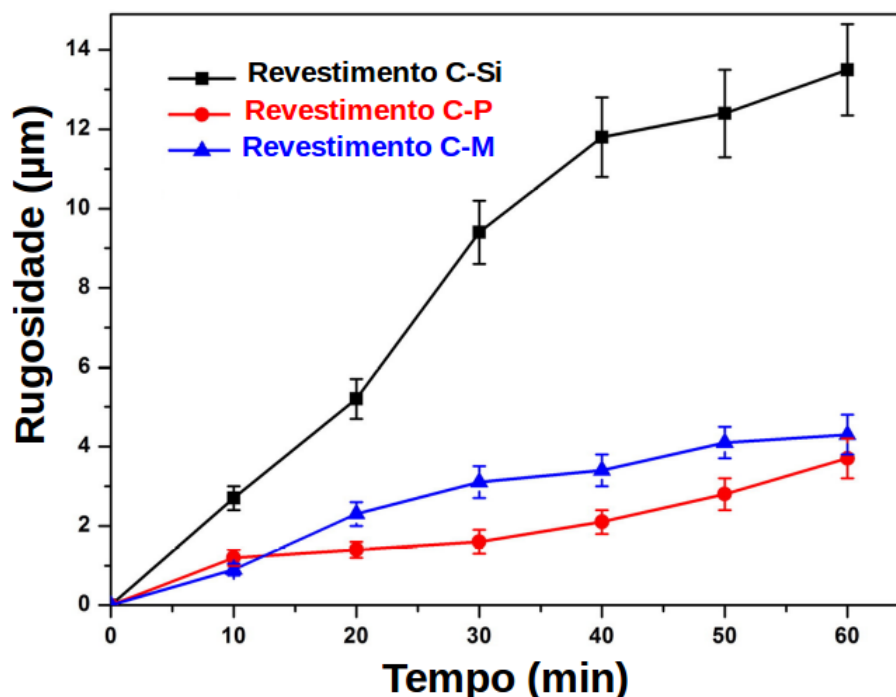


Fonte: Li et al. (2017a).

A variação da rugosidade da superfície com o tempo de processamento para diferentes revestimentos PEO apresenta-se na Figura 17. Percebe-se que a rugosidade da superfície para diferentes revestimentos PEO aumenta com o tempo de processamento. No entanto, a rugosidade da superfície para o revestimento C-Si aumenta muito mais rapidamente em comparação com os revestimentos C-P e C-M. A rugosidade superficial final para os revestimentos C-Si, C-P e C-M são 13,5, 3,7 e 4,3  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Pode ser visto nas Figuras 16 e 17 que a variação da rugosidade da superfície é semelhante à da espessura do revestimento. Em geral, a rugosidade superficial do revestimento PEO é

grandemente influenciada pela sua espessura (LI et al., 2017a). A elevada espessura do revestimento geralmente resulta em grande rugosidade superficial (ROZIC et al., 2013).

Figura 17 – Variação da rugosidade da superfície com o tempo de processamento para diferentes revestimentos PEO.

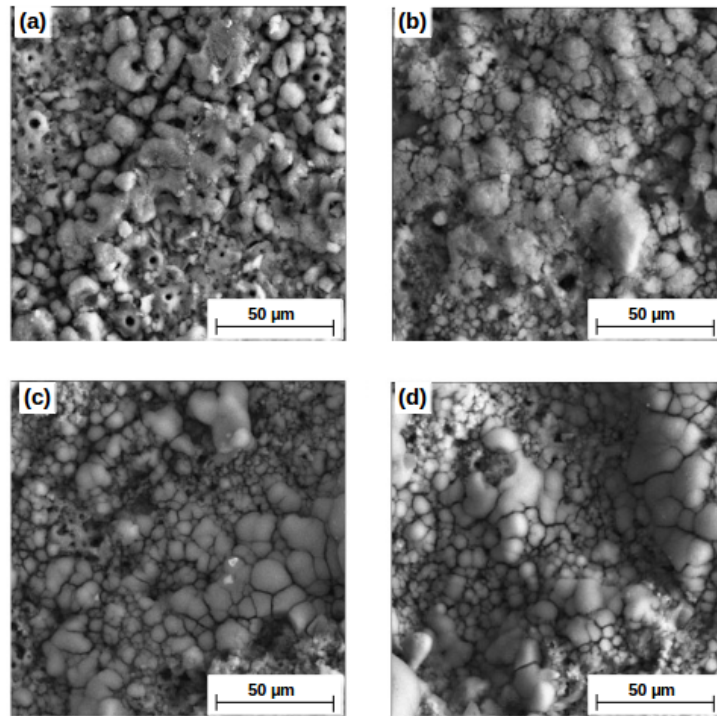


Fonte: Li et al. (2017a).

A Figura 18 apresenta as morfologias da superfície dos revestimentos PEO formados a 500 V. O número de poros na superfície do substrato diminuiu com a extensão do tempo tratado; mesmo os poros desapareceram quando o tempo chegou a 15 minutos. Isso se deveu a um crescimento contínuo de HA que gradualmente cobriu os poros. Embora os resultados de MEV e DRX mostrarem a formação de HA em todos os tempos, a quantidade de titânia porosa que foi achatada pela fase HA dependia fortemente do tempo de tratamento.

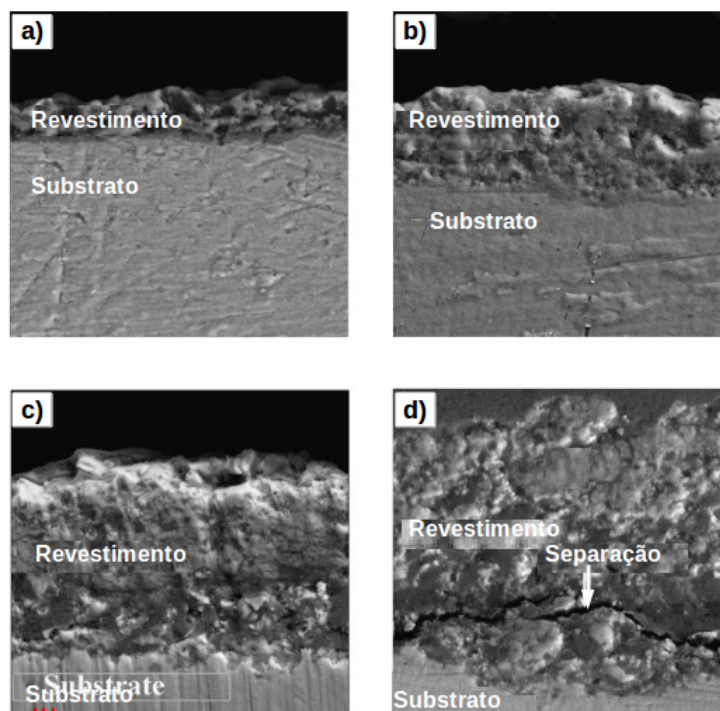
As seções transversais dos revestimentos preparados nos diferentes tempos são mostradas na Figura 19. As camadas formadas a 5 e 10 minutos consistem em duas fases que se supõe serem titânia e HA de acordo com os resultados DRX. Os revestimentos preparados a 15 e 20 minutos apresenta estrutura (BAYATI; MOSHFEGH; GOLESTANI-FARD, 2010). Observa-se claramente que a espessura dos revestimentos aumenta, significativamente, com o aumento do tempo de tratamento PEO. A separação observada no revestimento que foi produzido em 20 minutos (Figura 19 d)) deve-se a grande espessura do revestimento que causa uma região de tensão entre o revestimento e o substrato. Portanto, o tempo limite para a preparação do revestimento HA/ $TiO_2$  foi de 15 minutos. Nesta condição, foi produzido um revestimento contínuo com uma espessura entre 45-50 µm (BAYATI; MOSHFEGH; GOLESTANI-FARD, 2010).

Figura 18 – MEV de superfície (1000X) dos revestimentos formados a 500 V tratados para a) 5 min, b) 10 min, c) 15 min e d) 20 min.



Fonte: Bayati, Moshfegh e Golestani-Fard (2010).

Figura 19 – MEV da seção transversal dos revestimentos formados a 500 V tratados para a) 5 min; b) 10 min; c) 15 min e d) 20 min (1500X).



Fonte: Bayati, Moshfegh e Golestani-Fard (2010).

## 2.5 Influência do campo elétrico no processo PEO

A distribuição do campo elétrico na eletrólise é um dos principais fatores que afetam o tratamento durante o processo PEO, mas raramente foi discutido (LIANG, 2013). Do ponto de vista eletroquímico, o campo elétrico influencia a distribuição da densidade de corrente e, portanto, as taxas de reação eletroquímica nas superfícies dos eletrodos. Isso poderia levar a diferentes taxas de crescimento no revestimento em diferentes locais na superfície da amostra, afetando a espessura local, a morfologia e, finalmente, o desempenho dos revestimentos PEO (LIANG, 2013). Por isso a observação desse comportamento *in situ*, durante o processamento PEO, pode ser considerado de grande importância científica e prática. Diante dessa realidade Liang (2013) estudou a influência do posicionamento entre eletrodos com diferentes geometrias equidistantes e não equidistantes durante o processo PEO, e as características elétricas durante o processo PEO. Para realizar esse estudo Liang (2013) utilizou diferentes tipos de distribuição de campo elétrico, e amostras. Onde foi utilizado três configurações diferentes de amostras (ânodo), porém, com a mesma área de superfície ( $\sim 1000 \text{ mm}^2$ ) na forma de haste, retângulos e disco. Essas três formas foram escolhidas para fornecer campos elétricos convergentes, paralelos e divergentes no meio eletrolítico, respectivamente, como pode ser observado na Figura 20.

Para os três tipos de campo elétrico, considerados para investigar os efeitos do campo elétrico no processo PEO, foi usado um pacote *COMSOL Multiphysics Model* para modelar a distribuição de campo elétrico, densidade de corrente e resistência no eletrólito (LIANG, 2013).

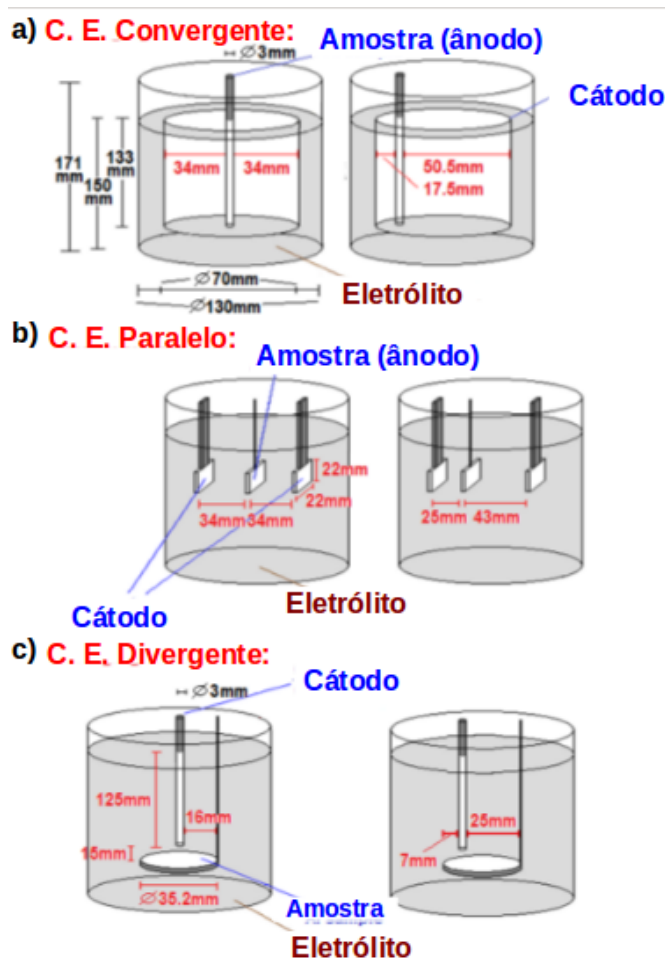
Para a simulação computacional usada por Liang (2013) foi considerada uma configuração simplificada 2D com Corrente Contínua (CC). Na modelagem, o potencial elétrico e as densidades de corrente total foram avaliados e, em seguida, utilizados para calcular a resistência eletrolítica pela lei de *Ohm* ( $R = U/I$ ). As resistências eletrolíticas na superfície do eletrodo foram avaliadas para todas as condições do campo elétrico.

A Figura 21 apresenta a distorção das linhas do campo elétrico provocadas pela entre os posicionamento convergente equidistante e não equidistante.

A Figura 22 apresenta a evolução da densidade de corrente durante o tempo de tratamento para o processo PEO para a configuração na forma de haste, retângulo e disco para as posições não equidistantes e equidistantes. Na fase inicial a densidade de corrente aumenta com relação ao tempo de tratamento. Percebe-se que a geometria não equidistante proporciona maiores densidades de corrente se comparada com a equidistante. Na fase final do tratamento, o valor da densidade de corrente é de cerca de  $0.5 \text{ A/cm}^2$ .

Os resultados do estudo realizado por Liang (2013) revelaram ainda que o crescimento da densidade de corrente é maior em ambas as condições de campo elétrico convergentes em comparação com o campo elétrico paralelo e divergente. Foi verificado,

Figura 20 – Geometria equidistante (esquerda) e não equidistantes (direita) para fornecer diferentes tipos de campo elétrico para elétrodos na forma: a) haste convergente; b) retangulares paralelas e c) disco divergentes.

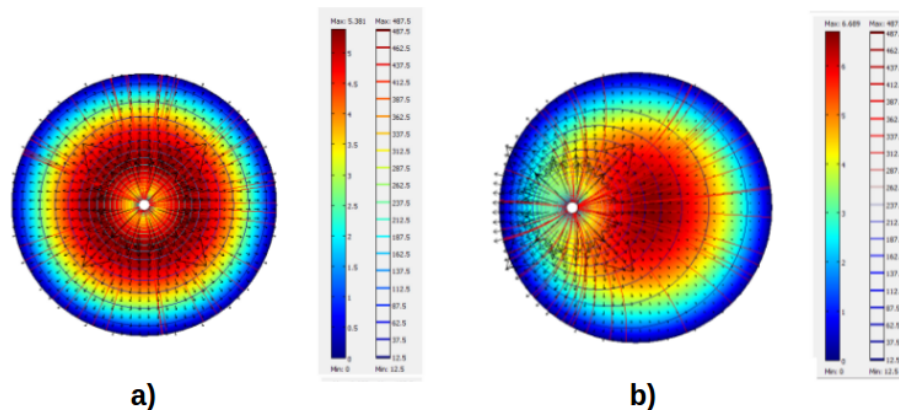


Fonte: Liang (2013).

também, que o posicionamento entre elétrodos não equidistantes proporcionam densidades de corrente maiores em comparação com os posicionamentos equidistantes. O estudo de Liang (2013) ainda mostrou que para a configuração de haste com elétrodo concêntrico não foi identificado efeito de campo de borda. Contudo, os efeitos de borda foram observados para as geometrias paralelas e divergentes.

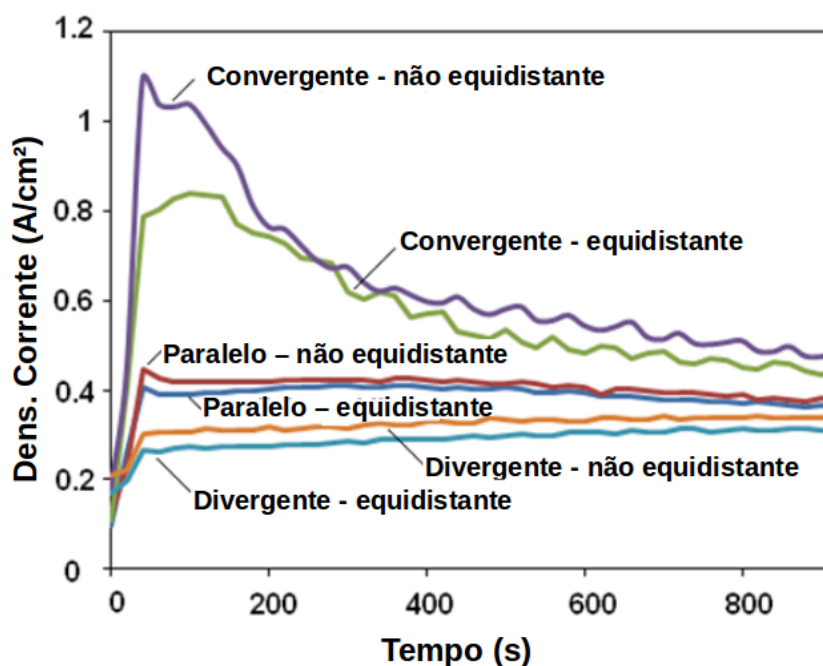
A diferença de espessura dos revestimentos de PEO produzidos em condições de campo elétrico divergentes e paralelas foi considerada insignificante. Resultados semelhantes também foram obtidos para os revestimentos produzidos em layouts de elétrodos equidistantes e não equidistantes nestas duas condições de campo elétrico. A diferença foi no entanto significativa para os revestimentos produzidos em condições de campo elétrico convergentes.

Figura 21 – Os resultados da modelagem COMSOL das distribuições 2D da superfície: resistência eletrolítica [ $\Omega - m^2$ ]; linha de contorno: potencial elétrico [V]; Seta e agilize: densidade de corrente total, no eletrólito em a) Convergente - equidistante, b) Modelos convergentes - não equidistantes.



Fonte: Liang (2013).

Figura 22 – Evolução da densidade de corrente com o tempo em experimentos com diferentes tipos de campos elétricos e disposições entre eletrodos.



Fonte: Liang (2013).

## 2.6 Osseointegração para os revestimento PEO

A osseointegração do material ocorre em diferentes etapas, incluindo a adsorção de proteínas à superfície do biomaterial, o contato e a fixação das células e sua subsequente difusão superficial (KULKARNI et al., 2015a) (KULKARNI et al., 2015b). A molhabilidade superficial, inicialmente, pode desempenhar um papel importante na adsorção de proteínas

na superfície, bem como a adesão celular posterior. Outros fatores que desempenham um papel importante na adsorção de proteínas são a topografia superficial, onde uma alta porosidade pode facilitar o contato com proteínas, a composição química e a heterogeneidade superficial (VITERI *et al.*, 2016). A pesquisa de Echeverry-Rendón *et al.* (2017) revela ainda que o comportamento celular depende principalmente da molhabilidade, rugosidade e porosidade. Todas estas propriedades do material são possíveis de serem controladas pelo tratamento PEO em Ti e suas ligas (ECHEVERRY-RENDÓN *et al.*, 2017).

### 2.6.1 Influência da porosidade na osseointegração

As características do revestimento, como a porosidade, dependem da descarga da faísca (YEUNG, 2016). Para algumas aplicações, a porosidade superficial não é favorável, pois reduz a rigidez e resistência mecânica e corrosiva do revestimento ao desgaste devido a penetração de líquido corrosivo através dos poros. Em contraste, para aplicações ortopedistas e ortodônticas, esta característica favorece a inserção osteoblástica e melhora a osseointegração, permitindo o transporte de fluidos corporais através dos poros e o crescimento ósseo (KIM *et al.*, 2010).

A compatibilidade mecânica é alcançada controlando a porosidade da camada superficial, que também proporciona benefícios no processo de osseointegração entre implante e tecido ósseo (YEROKHIN; PARFENOV; MATTHEWS, 2016). No entanto, a morfologia da superfície ideal e o tamanho dos poros ainda não estão claros (YEUNG, 2016). Os pesquisadores Shin, Ko e Shin (2011) usaram densidade de corrente variando de 100 a 250  $mA/cm^2$  para formar revestimentos porosos. Os tratamentos a 100  $mA/cm^2$  resultaram em revestimentos porosos nas áreas de matriz e crateras densas, enquanto os revestimentos formados a 250  $mA/cm^2$  parecem ser lisos com poros maiores. Os resultados sugerem que os poros menores com diâmetro de aproximadamente 2  $\mu m$  são adequados para ancoragem celular, mas omitem as diferenças na forma de poro. Enquanto isso, Teixeira *et al.* (2012) sugerem que superfícies com tamanho de poros de 62  $\mu m$  apresenta uma melhor condição para o crescimento das células osteoblásticas. A medida que a célula osteoblástica entra em contato com a superfície do implante, ocorre uma variedade de reações biológicas, e a arquitetura da estrutura porosa é tão importante quanto o próprio tamanho de poro (YEUNG, 2016). Os implantes de titânio poroso com um tamanho de poro de 600  $\mu m$  mostraram uma capacidade de fixação significativamente maior do que aqueles com tamanho de poro de 300  $\mu m$  e 900  $\mu m$ , e o implante 300  $\mu m$  exibiu crescimento ósseo inferior em osso esponjoso em comparação com os implantes de 600  $\mu m$  e 900  $\mu m$  (TANIGUCHI *et al.*, 2016).

Inicialmente, os sulcos e poros alongados são formados, à medida que o processo PEO continua e as descargas se intensificam, ocorre uma transição morfológica, levando à formação de poros circulares (RENDÓN *et al.*, 2015). A morfologia dos poros circulares

parece surgir da fusão dos sulcos formados anteriormente quando se alcança uma tensão mais alta. Finalmente, verificou-se que a transição morfológica está fortemente relacionada ao aumento da força, densidade e forma das descargas elétrica geradas durante o processo (GALVIS et al., 2015).

### 2.6.2 Influência da molhabilidade na osseointegração

O conhecimento da hidrofobicidade superficial se apresenta como um fator chave para governar a resposta celular (GOWTHAM; ARUNNELLAIPPAN; RAMESHBABU, 2016). Estudos anteriores mostraram que a superfície mais hidrofílica dos filmes de material provoca uma adesão celular maior na superfície (GODDARD; TALBERT; HOTCHKISS, 2007). Os pesquisadores Gowtham, Arunnellaiappan e Rameshbabu (2016) concluíram que uma superfície hidrofílica apresenta-se como um fator necessária para apresentar bioatividade favorável.

A hidrofiliabilidade dos revestimentos ainda pode ser relacionada com a presença dos cristais de  $TiO_2$  nos revestimentos. O cristal de  $TiO_2$  pode levar à formação de grupos de radicais hidróxilos (OH) na sua superfície e, portanto, suas fortes formas de ligação de hidrogênio com moléculas de água (LIN et al., 2009)(HAN et al., 2018). Além disso, verificou-se que a presença de  $TiO_2$  nos revestimento pode reduzir ainda mais o ângulo de contato (GUAN; LU; YIN, 2003).

Pesquisas ainda revelaram que modificações na superfície da liga de titânio influência fortemente a molhabilidade e favorece a biofuncionalização da superfície a fim de favorecer a formação celular sobre o biomaterial (KESIK et al., 2015). Por isso, foi utilizado a técnica PEO, para realizar alterações de superfície, afim de alcançar respostas mais apropriadas para cada aplicação requerida.

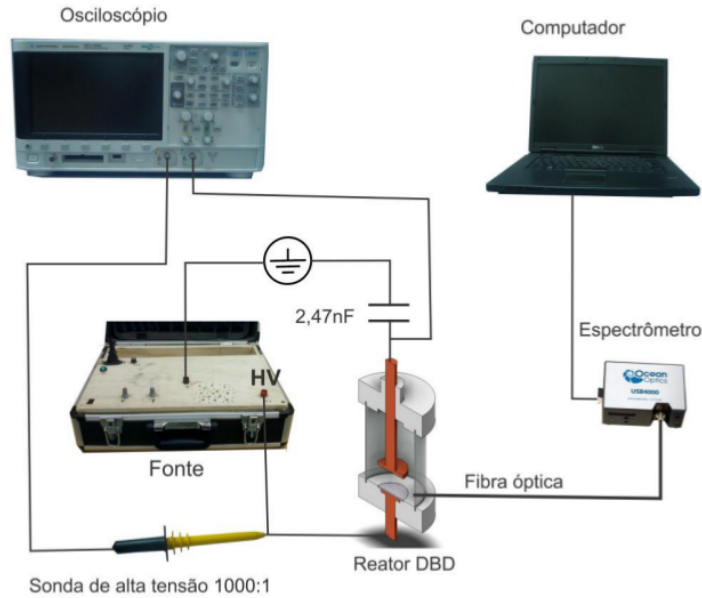
## 2.7 Análise elétrica

O método da figura de Lissajous pode ser utilizado para realizar a caracterização elétrica de um sistema de Descarga por Barreira Dielétrica (DBD), pois fornece dados precisos da energia elétrica, potência e consumo do sistema elétrico (WANG et al., 2010)(SOUZA et al., 2016).

A figura de Lissajous é gerada pela carga transportada para um capacitor ligado em série com a saída do reator em função da tensão aplicada. A Figura 23 apresenta de forma esquemática como se pode obter a figura de Lissajous.

O valor da carga em função do tempo ( $Q_t$ ) é obtido medindo a diferença de potencial

Figura 23 – Desenho esquemático do arranjo experimental para análises elétricas de reatores DBD.



Fonte: Souza et al. (2016).

em função do tempo ( $V_t$ ) no capacitor ( $C$ ), e pode ser obtida usando a Equação 2.10.

$$Q_t = CV_t \quad (2.10)$$

Onde  $C$  corresponde a capacitância do capacitor e  $V_t$  representa a tensão medida no capacitor em função do tempo.

Na teoria elétrica, um gráfico V-Q excitado por uma fonte de energia elétrica por Corrente Alternada (CA), tem a forma de um paralelogramo, que pode ser subdividida em quatro regiões bem definidas, são elas: a região AB, BC, CD e DA, mostrado esquematicamente na Figura 24 (KRIEGSEIS et al., 2011)(PIPA et al., 2012)(JIANG et al., 2013)(SOUZA et al., 2016). A primeira informação importante que podemos obter dessa figura corresponde a energia elétrica consumida no processo que pode ser determinada pelo cálculo da área interna no paralelogramo (JIANG et al., 2013)(SOUZA et al., 2016) descrita matematicamente pela Equação 2.11.

$$E_{el} = \int_0^T V_a(t)dQ(t) = \int_0^T V_a(t)i(t)dt = A_{Lissajous} \quad (2.11)$$

Onde  $V_a$  representa a voltagem aplicada nos eletrodos e  $dQ$  indica o elemento infinitesimal de carga acumulada no capacitor  $C$  em função do tempo.

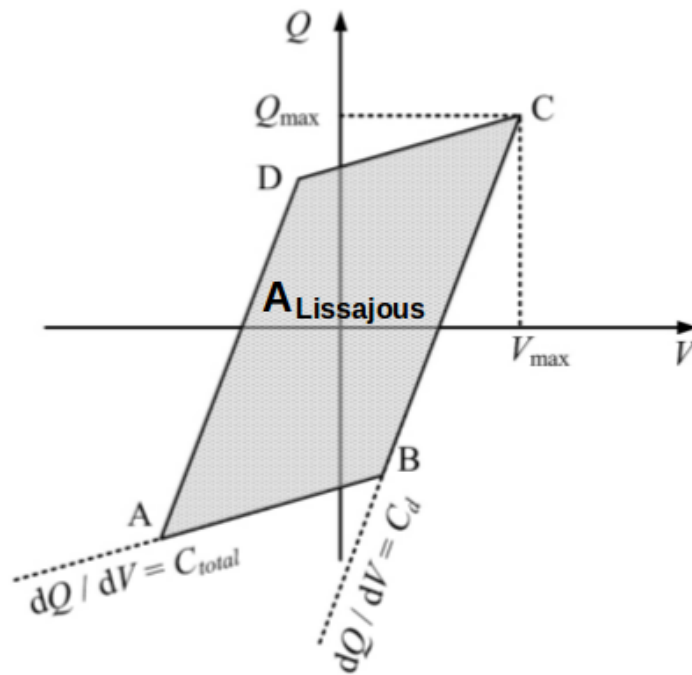
Segundo Jiang et al. (2013) a energia por pulso pode ser determinada, ainda, pelo método da integração da tensão, corrente e tempo por pulso, representado pela Equação

## 2.12

$$E_{(V-I)} = \int V(t) \cdot i(t) dt = \sum_{n=0}^M V_n \cdot I_n \cdot \Delta t \quad (2.12)$$

Onde M corresponde ao número total da quantidade de dados,  $V_n$  tensão medidas no ponto de gravação n,  $I_n$  corrente medidas no ponto de gravação n e  $\Delta t$  tempo de intervalo de amostra.

Figura 24 – Apresentação esquemática de figuras clássicas Q-V Lissajous do volume DBD da tensão senoidal.



Fonte: Jiang et al. (2013).

Segundo Wang et al. (2010), a potência consumida ( $P_c$ ) pode ser outro parâmetro conseguido, através das figuras de Lissajous. Este valor pode ser obtido multiplicando a energia elétrica ( $E_{el}$ ) pela frequência ( $f_p$ ) para um determinado pulso de tensão aplicada (WANG et al., 2010), como demonstrado pela Equação 2.13.

$$P_c = \int_0^T V_a(t) dQ(t) f_p = E_{el} f_p \quad (2.13)$$

Para aplicações industriais, outro dado importante a ser considerado é o consumo ou energia total ( $E_T$ ), consumida num determinado tratamento, pois esse dado permite avaliar se é viável ou não a modificação superficial com a técnica utilizada (SOUZA et al., 2016). Para tratamentos com o plasma, o método da figura de Lissajous, também,

permite obter este dado, multiplicando diretamente o valor da potência ( $P_c$ ) pelo tempo do tratamento ( $t_t$ ), como apresenta a Equação 2.14.

$$E_T = \int_0^T V_a(t) dQ(t) f_p t_t = P_c t_t \quad (2.14)$$

A figura de Lissajous ainda pode revelar outras informações consideradas importantes (JIANG et al., 2013). Os lados AB e CD do paralelogramo, mostrados na Figura 24, correspondem a “fases passivas do DBD (JIANG et al., 2013). Durante esta fase, não se observa nenhuma transferência de carga através do intervalo de gás e a inclinação desses dois lados corresponde à capacitância total ( $C_{total}$ ) que pode ser calculada como uma conexão em série com a capacitância do gás ( $C_g$ ) e a capacitância da barreira dielétrica ( $C_d$ ), como apresentado na Equação 2.15:

$$C_{total} = \frac{C_g C_d}{C_g + C_d} \quad (2.15)$$

Os lados BC e DA do paralelogramo estão relacionados às “fases ativas” (JIANG et al., 2013) onde a inclinação corresponde à capacitância da barreira dielétrica ( $C_d$ ). A capacitância  $C_d$  não pode ser obtida simplesmente pela inclinação do lado BC, mas sim pela proporção da carga máxima ( $Q_{max}$ ) para tensão ( $V_{max}$ ) quando a tensão aplicada muda, enquanto o total C ainda pode ser estimado pela inclinação do lado AB (KETTLITZ et al., 2012)(PIPA et al., 2012). Durante a discussão a seguir, essas quatro fases nas figuras de Lissajous são marcadas como lado AB, BC, CD e DA, respectivamente.

Os pesquisadores Liang (2013) afirmaram que o revestimento PEO se comporta como um capacitor e possui sua capacitância representada por  $C_d$  que corresponde a inclinação BC apresentada na Figura 24. O valor de  $C_d$  pode ser obtido, também, usando a Equação 2.16.

$$C_d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{h} \quad (2.16)$$

Onde  $\varepsilon$  representa a permissividade do revestimento,  $\varepsilon_0$  corresponde a permissividade do vácuo, A e h são a área de revestimento e a espessura, respectivamente (LIANG, 2013).

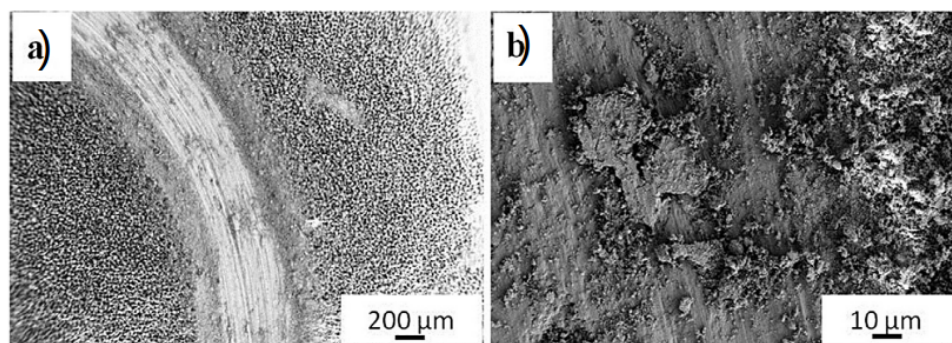
## 2.8 Análise mecânica

Estudos mostraram que o tratamento PEO conduz a um comportamento tribológico favorável, reduzindo significativamente o desgaste e atrito no Titânio e suas ligas, mesmo sob altas cargas aplicadas (até 35 N) (YEUNG et al., 2016).

Os testes de desgastes são úteis para avaliação da resistência à abrasão, coesão e resistência adesiva dos revestimentos PEO em Titânio (SOUZA et al., 2011). Essas características são, particularmente, importantes para os revestimentos em implantes dentários que são inseridos por auto rosqueamento e experimentam alto esforço de cisalhamento interfacial devido as diferenças das propriedades elásticas do osso e do titânio (SOUZA et al., 2011)(YEUNG et al., 2016).

A Figura 25 apresenta a pista de desgaste após a falha do revestimento formado. Os fragmentos “delaminados” e partículas separadas do revestimento são evidentes, juntamente com linhas de pontuação, indicando desgaste abrasivo, nas regiões da faixa de desgaste onde o titânio foi exposto.

Figura 25 – (a e b) MEV da faixa de desgaste do titânio revestido com PEO, com ptfе incorporado, após um teste de bola no disco por um período de 600 s.

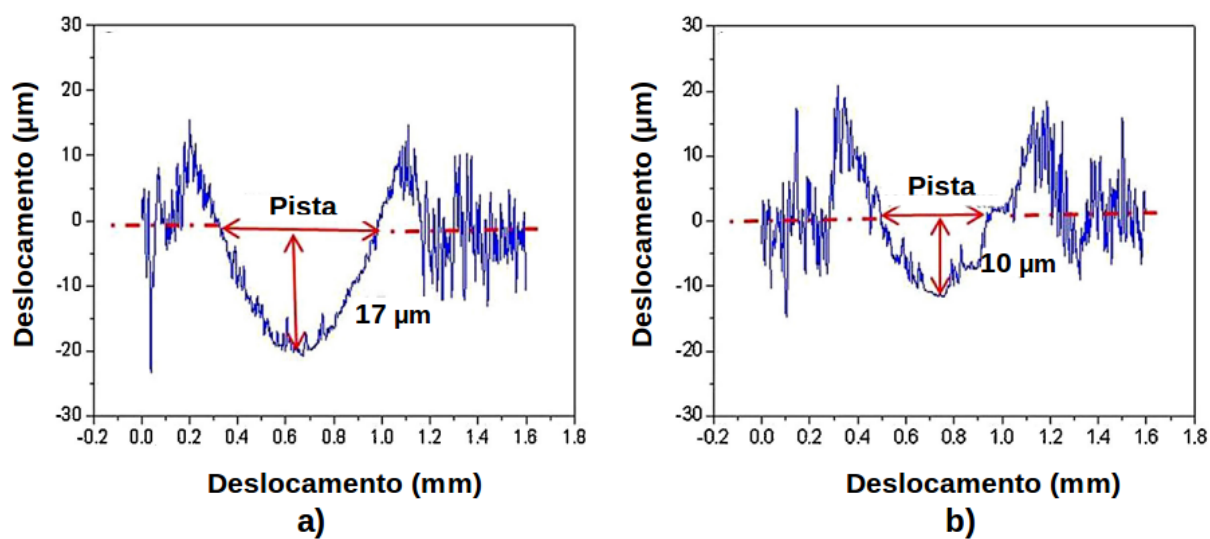


Fonte: Aliasghari, Skeldon e Thompson (2014).

Após os testes de desgaste realizados por 600 segundos, a largura e a profundidade das trilhas de desgaste foram medidas por perfilometria óptica. A Figura 26 apresenta que a maior profundidade e largura da pista foram medidas para a amostra não tratada, com valores respectivos de 17 μm e 0,64 mm. Os valores mais baixos, de ~ 10 μm e 0,43 mm, foram registrados para a amostra revestida por PEO. A profundidade e a largura das pistas de desgaste na amostra revestida são, provavelmente, devidas à retirada do material de revestimento à medida que a superfície do revestimento é suavizada pela esfera (ALIASGHARI; SKELDON; THOMPSON, 2014).

Estudos ainda revelaram que a fase anatase do  $TiO_2$ , apresenta pouca resistência à corrosão em contato com alguns ácidos e soluções de halogenetos, enquanto o rutilo geralmente possui características de proteção muito melhores. Além de possuir uma alta estabilidade, boas propriedades mecânicas devido à sua maior dureza e ser mais denso do que a forma anatase. Todas essas características são responsáveis pelo significado do rutilo em implantes ortopédicos ser desejado. Portanto, é de grande interesse que as camadas de  $TiO_2$  desenvolvidas sejam principalmente rutilo, permitindo melhorar as propriedades tribológicas da liga de titânio (WANG et al., 2014a). No que diz respeito à microestrutura

Figura 26 – Resultados da perfilometria óptica após o ensaio da esfera sobre a amostra de titânio por um período de 600s : a) sem revestimento PEO e b) com revestimento PEO.



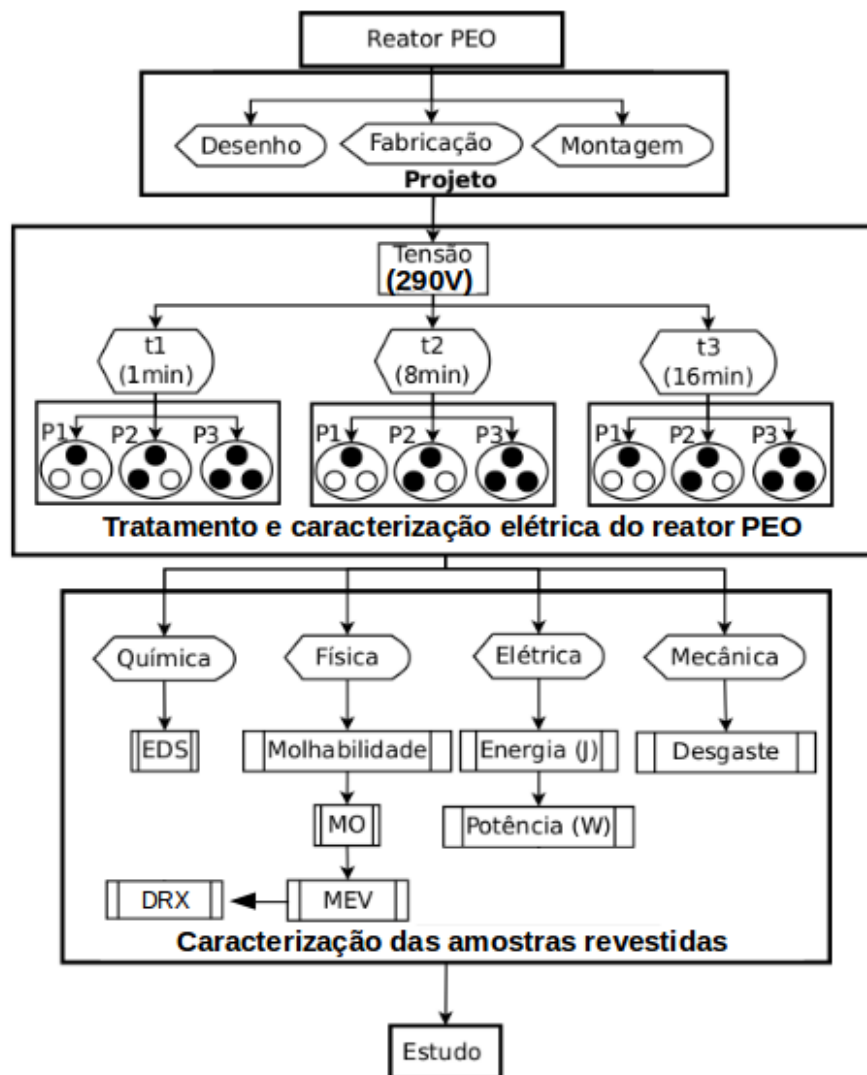
Fonte: Aliasghari, Skeldon e Thompson (2014).

de camadas de  $TiO_2$  obtidas por esta tecnologia, eles têm uma superfície porosa e áspera que os torna apropriados para a adesão celular (GORIAINOV et al., 2014).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo foi dividido em quatro etapas. Na primeira etapa realizou-se o projeto, fabricação e montagem das partes mecânicas da nova configuração do reator de deposição cerâmica em metais por Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO). Na segunda etapa foi depositado um filme cerâmico nas hastes de titânio. Na terceira etapa foram feitas caracterizações de análise química, física, elétrica e mecânica do filme depositado nas hastes de titânio. Por fim, foram verificadas e estudadas a morfologia dos revestimentos produzidos pelo novo equipamento PEO realizado nesse trabalho. A Figura 27 apresenta o fluxograma das etapas desse trabalho.

Figura 27 – Fluxograma esquemático do trabalho.



Fonte: Nascimento Neto (2017).

### 3.1 Projeto do reator PEO

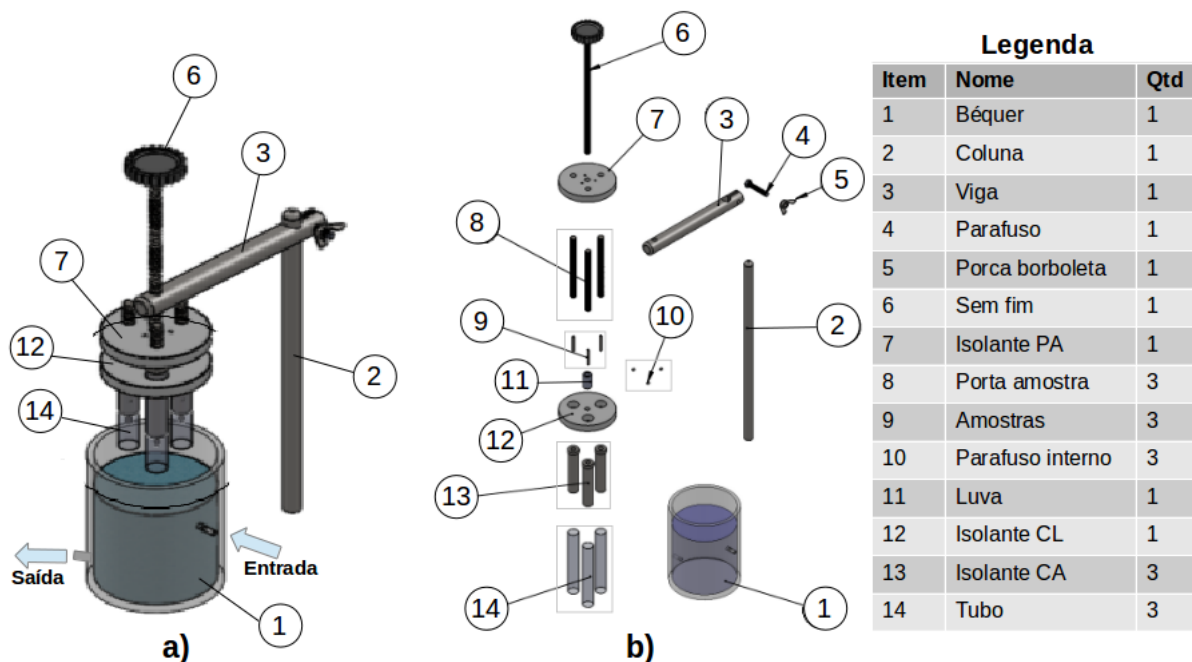
Para realizar a modelagem 2D e 3D do reator PEO utilizado para esse trabalho, foi utilizado o software *Solid Works*.

O reator de revestimento cerâmico em hastes e implantes de titânio via PEO utilizado nesse trabalho, possui 14 tipos de peças, como pode ser observado na Figura 28. A Figura 28 a) representa a vista isométrica do reator PEO montado. A Figura 28 b) mostra uma vista explodida do reator PEO que evidencia as peças constituintes do reator PEO. As peças constituintes do reator PEO são nominadas por item, nome e quantidade com pode ser observado na legenda da Figura 28.

O item (1) representa um béquer de 600ml utilizado como reservatório para o eletrólito. Esse béquer contém um canal de entrada e outro de saída para propiciar o fluxo contínuo do eletrólito durante os tratamentos. O item (2) representa a haste coluna com  $\varnothing 12,7 \times 300$  mm de aço inoxidável 304. O item (3) representa a haste viga com  $\varnothing 19,05 \times 180$  mm de aço inoxidável 304. As peças (2) e (3) foram utilizadas como coluna e viga de sustentação dos reatores, respectivamente. Os itens (4) e (5) representam o parafuso M6 x 25 mm e porca borboleta M6 de aço inoxidável. A viga (3) se desloca pela coluna (2) para ajustar a melhor altura. Quando encontrada a melhor altura a viga (3) pode ser fixada pelo conjunto parafuso e porca que pressiona a viga (3) sobre a coluna (2) e trava o sistema. O item (6) representa um eixo sem fim M6 x 200 mm de aço inoxidável com um manipulador para auxiliar no ajuste da altura. Este serve para realiza um ajuste fino da altura dos reatores dentro da solução eletrolítica, a partir da viga (3) que possui uma rosca interna M8 x 1,25 mm. O item (7) representa o isolante PA de *nytanyl* que possui  $\varnothing 80 \times 10$  mm. Este possui três furos passantes de  $\varnothing 8$  mm para fixação dos porta amostras (8), um furo passante de  $\varnothing 8$  mm para fixação do sem fim (6) e três furos passantes de  $\varnothing 3$  mm para a passagem dos cabos elétricos utilizados para alimentação dos reatores. As letras PA são as siglas para Porta Amostra, pois o isolante PA (7) fixa os porta amostras. O item (8) representa os portas amostras com  $\varnothing 8 \times 100$  mm de aço inoxidável. O item (9) representa as amostras com  $\varnothing 3 \times 25$  mm de titânio utilizadas nesse trabalho. O item (10) representa os três parafusos sextavado interno sem cabeça  $\varnothing 1,5 \times 3$  mm de aço inoxidável, utilizados para fixar as amostras de titânio no porta amostra. O item 11 representa a luva espaçadora  $\varnothing 20 \times 15$  mm com rosca interna M8 x 1,25 mm de aço inoxidável, utilizada para espaçar o isolante PA (7) e isolante CL (12). Entre esse espaço foram realizados os contatos elétricos com a fonte de potência do equipamento. O item (12) representa o isolante CL de *nytanyl* que possui  $\varnothing 80 \times 10$  mm. Este possui três furos passantes ( $\varnothing 15,9$  mm) para fixação dos tubos (14) e um furo passante de ( $\varnothing 8$  mm) para fixação no sem fim (6). As letras CL são as siglas para tubo, pois o isolante CL (12) fixa os tubos (14). O item 13 representa o isolante AC de *nytanyl* que possui seu diâmetro externo escalonado de  $\varnothing 16 \times 5$  mm,  $\varnothing 14 \times 45$  mm e rosca interna M8 x 1,25 mm. O item (14) representa o tubo  $\varnothing 16 \times$

100 mm com espessura de parede de 1 mm de aço inoxidável. Assim o equipamento PEO projetado e fabricado, utilizado para esse trabalho, apresenta três reatores configurado para revestir amostras cilíndricas de metal.

Figura 28 – Desenho 3D do reator PEO a) montado vista isométrica e b) representação esquemática da vista explodida.

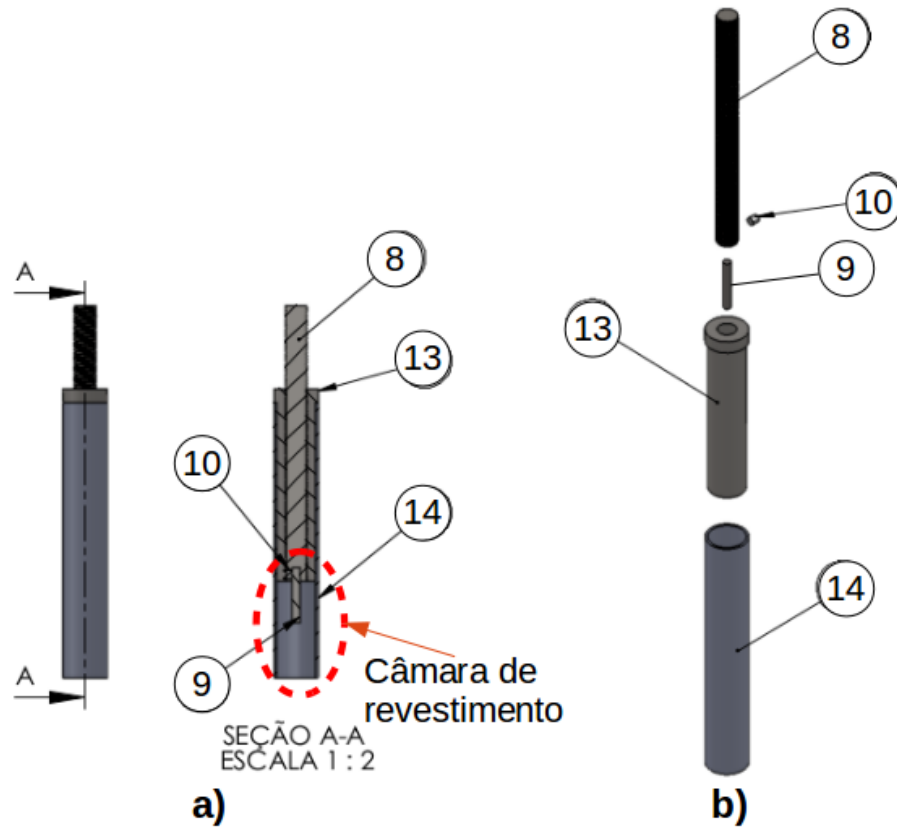


A Figura 29 apresenta o reator de deposição cerâmica em metais para amostras cilíndricas. A Figura 29 a) apresenta a modelagem do equipamento montado com uma vista de corte longitudinal (seção A-A). A vista com o corte revela a montagem das peças e apresenta o local onde ocorre o fenômeno de formação do revestimento cerâmico chamado de câmara de revestimento. A câmara de revestimento é formado pelo espaço entre o tubo (14) e a amostra (9). Nesse espaço existe fica a solução eletrolítica que quando submetida a uma diferença de potencial elétrica realiza o revestimento pelo processo PEO. O tubo (14) e a amostra (9) representa os elétrodos da câmara de revestimento que correspondem ao ânodo e cátodo, respectivamente. A amostra (9) é fixada no porta amostra (8) e, portanto, possui a mesma polaridade. Afim de evitar o contato físico e mudança da distância entre os eletrodos foi utilizado o isolante CA (13). Assim a amostra de titânio (9) foi posicionada de forma concêntrica ao tubo (14). O parafuso interno (10) fixa a amostra (9) e faz contato elétrico com o porta amostra (8) que possui polaridade anódica.

A Figura 29 b) mostra a vista explodida do reator PEO com seus 5 componentes. Monta-se primeiro o porta amostra (8) ao isolante CA (13) por rosqueamento. Pois o porta amostra (8) possui a forma de um fuso com rosca M8 e o isolante CA (13) possui rosca interna M8. Foi utilizado um sistema de rosqueamento na montagem desses componentes para realizar o ajuste do posicionamento de forma prática, rápida e precisa. Em seguida,

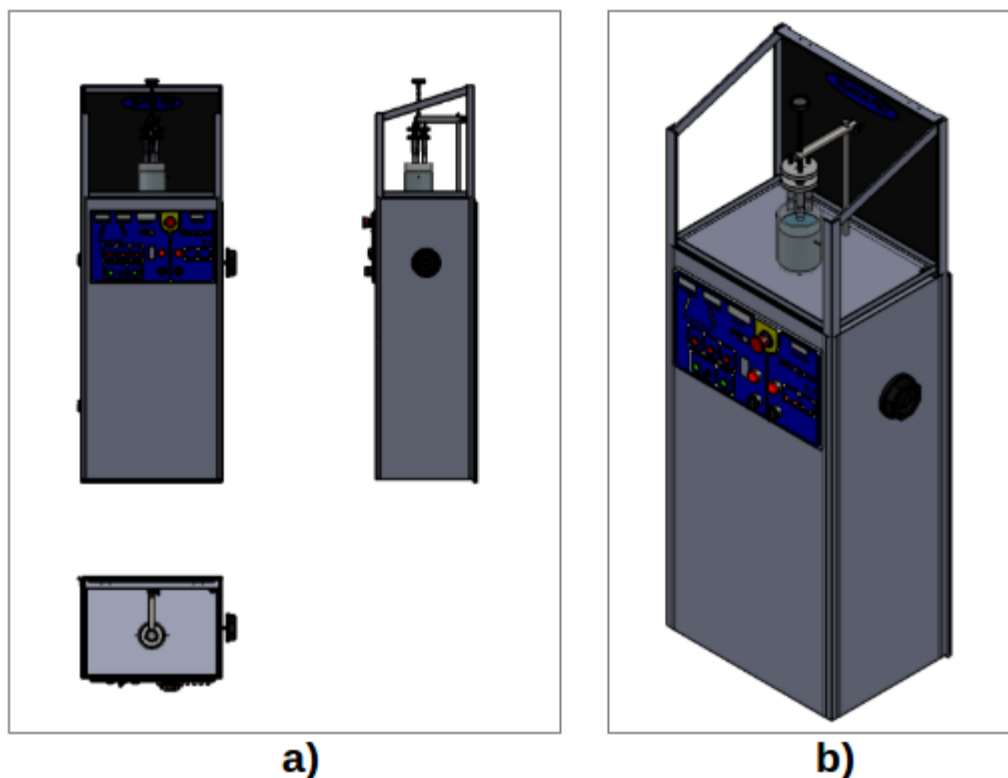
posiciona-se a amostra de titânio (9) no porta amostra (8) e fixa-se (fazendo contato de pressão) por meio do parafuso interno (10). Por fim, monta-se o conjunto, anteriormente montado, no tubo (14). Entre a superfície externa no isolante CA (13) e a superfície interna do tubo (14) existe um folga de 1 décimo de milímetro, para facilitar a montagem e desmontagem entre os tratamento.

Figura 29 – Desenho CAD da representação esquemática detalha do reator PEO montado e com vista de corte a) e vista explodida b).



A Figura 30 a) mostras as vistas ortogonais do reator PEO a) e Figura 30 b) mostra a vista isométrica.

Figura 30 – Vista do reator PEO montado a) Vista isométrica do reator montado b).



### 3.1.1 Fonte elétrica

A fonte elétrica utilizada para esse trabalho possui uma potência máxima de 1,3 kW. Essa fonte foi configurada para gerar saída com Corrente Alternada (CA) e corrente por um variac que controla uma faixa contínua de tensão de 0 à 700 V CA. Contudo, foi adicionado um circuito paralelo configurado com a ponte completa de *Wheatstone* com 4 (quatro) diodos (1N5808), para retificar o sinal, passando a ser CC. Dessa forma, o reator PEO apresenta uma saída CC e outra CA.

### 3.1.2 Preparação das amostras

Para esse trabalho foi utilizada 18 amostras na forma de tarugo de *Ti – cp* tipo grau II com  $\phi 3 \times 25 \text{ mm}$ . As amostras foram limpas com uma mistura diluída de ácidos fluorídrico e nítrico (5 ml de HF em 100 ml de água desionizada e 5 ml de  $\text{HNO}_3$  em 100 ml de água destilada) com frações de volume de 10% e 40%, respectivamente, durante 30 segundos para remover a camada de óxido e contaminantes da superfície. Finalmente, as amostras foram limpas em ultrassom (*Plana<sup>TC</sup>*- CBU 100/3L) com acetona e água destilada durante 10 minutos, respectivamente. Após a lavagem, os substratos foram secos com o auxílio de um soprador térmico (Taiff Turbo 6000) garantindo a remoção de impurezas e a ausência de resíduos superficiais que possam contaminar a solução eletrolítica.

### 3.1.3 Preparação da solução eletrolítica

A solução eletrolítica base utilizada para realização deste trabalho foi composta de 10 g/l de Fosfato de Sódio Tribásico P.A. (FST,  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ) e 2 g/l de hidróxido de potássio (KOH) em 1 litro de água destilada. Foi adicionado 3g/l de Tris Hidroximetil Aminometano P.A. ( $C_4H_{11}NO_3$ ) ao eletrólito base como aditivo, pois estudos mostraram que a solução eletrolítica contendo esses elementos possibilita um revestimento aderente e favorável a osseointegração para o Ti (HARIPRASAD et al., 2016). A Tabela 1 mostra a composição química, pH e condutividade (k) do eletrólito utilizado nesse trabalho.

Tabela 1 – Composição química, pH e condutividade do eletrólito.

Composição do eletrólito	pH	K (mS/cm)
10 (g/l) $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ + 2 (g/l) KOH + 3 (g/l) $C_4H_{11}NO_3$	12.16	12.45

As substâncias citadas foram pesadas em uma balança analítica (*Quimis*<sup>®</sup> Q-500L210C) e, posteriormente, as substâncias foram adicionadas em um béquer de 600 ml e dissolvidas em 400 ml de água destilada. Em seguida, colocou-se a solução em um balão volumétrico de 1 litro, completando-se o volume com água destilada e misturando por 1 minuto.

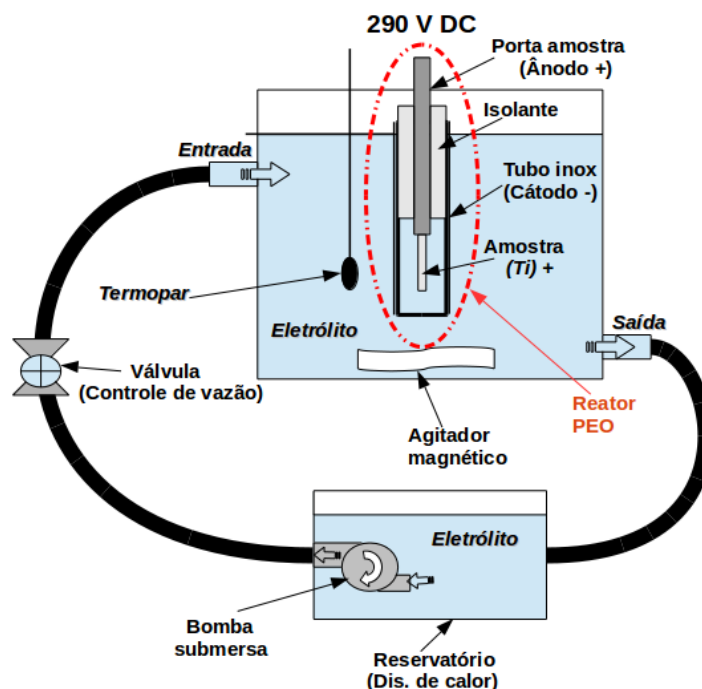
Para cada amostra tratada foi utilizado 600 ml de solução e, para garantir que as condições de igualdade de tratamento fossem mantidas, a solução eletrolítica foi trocada a cada experimento.

O pH e a condutividade destas soluções de eletrólito foram medidos por multímetro PCTestr 35 (Oakton Instruments, Singapura) e ECTestr11 + (Oakton Instruments, Singapura) multímetro medidor de condutividade à temperatura ambiente, respectivamente.

## 3.2 Aparato e parâmetros experimentais

A Figura 31 representa o desenho do aparato experimental, com a representação de apenas um reator de deposição (representativo), pois nesse trabalho existem 3 reatores, como mostra a Figura 32. Sendo assim, o aparato experimental possui três reatores de revestimento PEO, agitador magnético, sistema de recirculação do eletrólito, válvula de controle de vazão e termopar digital *Tic 17RGTI* (-50 à 105° C). As amostras de titânio e o tubo de aço inoxidável foram utilizados como ânodo e cátodo, respectivamente. O agitador magnético foi utilizado para manter a uniformidade do eletrólito. O sistema de recirculação foi utilizado para minimizar quaisquer processos de crescimento conduzidos termicamente.

Figura 31 – Montagem do aparato experimental.



A Figura 32 representa as condições experimentais utilizadas nesse trabalho. Foi submetido uma tensão de 290 V corrente contínua (CC), para os tempo de tratamento de 1 ( $t_1$ ), 8 ( $t_2$ ) e 16 ( $t_3$ ) minutos. A tensão de 290 V CC foi escolhida por ser a tensão limite para a fonte de potência elétrica do equipamento PEO. Para cada tempo, apresentado anteriormente, foi utilizado as posições P1, P2 e P3. A Figura 32 a) mostra o tempo  $t_1$ , de forma destacada pelo retângulo com linha tracejada vermelha, ligado com as posições P1, P2 e P3. No primeiro tratamento utilizou-se o tempo de um minuto ( $t_1$ ) e posição P1, que possui apenas o reator R1 ativado, realizando revestimento em uma amostra. A cor verde do reator R1, na posição P1, indica que o reator está ativo e os reatores R2 e R3 em preto estão desativados. Em seguida, foi realizado outro tratamento com o mesmo tempo ( $t_1$ ) para a posição P2 que possui os reatores R1 e R2 ativos e, por isso, possui duas amostras para realizar revestimento. Por fim,  $t_1$  foi utilizado para o tratamento na posição P3, onde foram realizadas três revestimento simultâneos nos reatores R1, R2 e R3. Para os tempos  $t_2$  (Figura 32 b)) e  $t_3$  (Figura 32 c)) foram realizados os mesmos procedimentos.

Desta forma, para cada tempo adotado nesse trabalho foram realizados três posicionamentos e, desta forma, utilizando 6 amostras. Portanto, para os três tempos foram utilizadas 18 amostras. A tensão elétrica, corrente e temperatura foram monitoradas e registradas a cada um minuto.

A Tabela 2 apresenta o código de identificação com suas respectivas condições de tratamento.

Figura 32 – Combinações das condições experimentais para a os t1, t2 e t3 nas posições P1 a), P2 b) e P3 c).

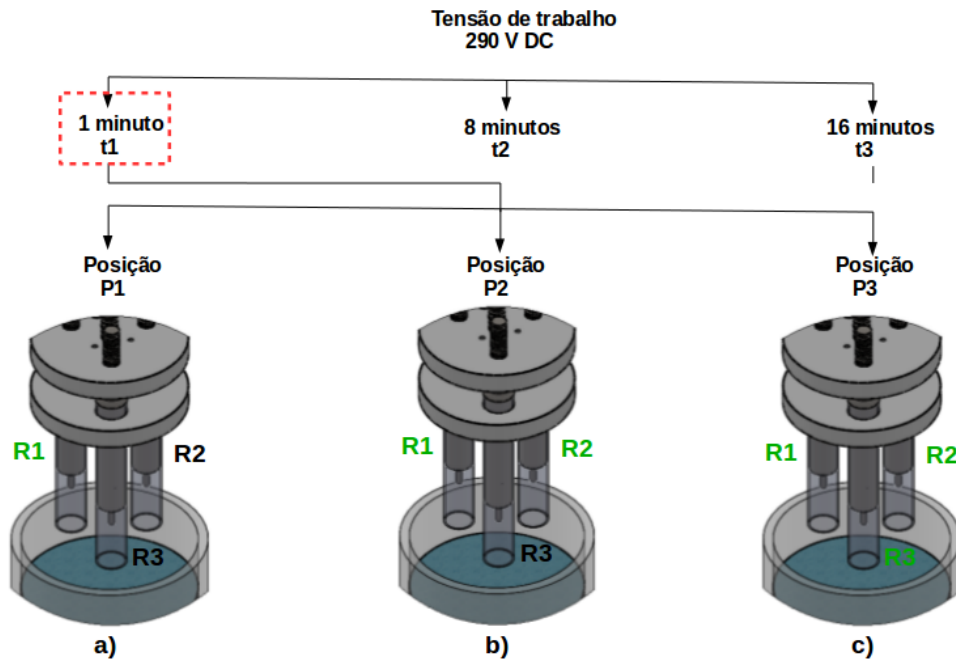


Tabela 2 – Códigos de identificação das amostras.

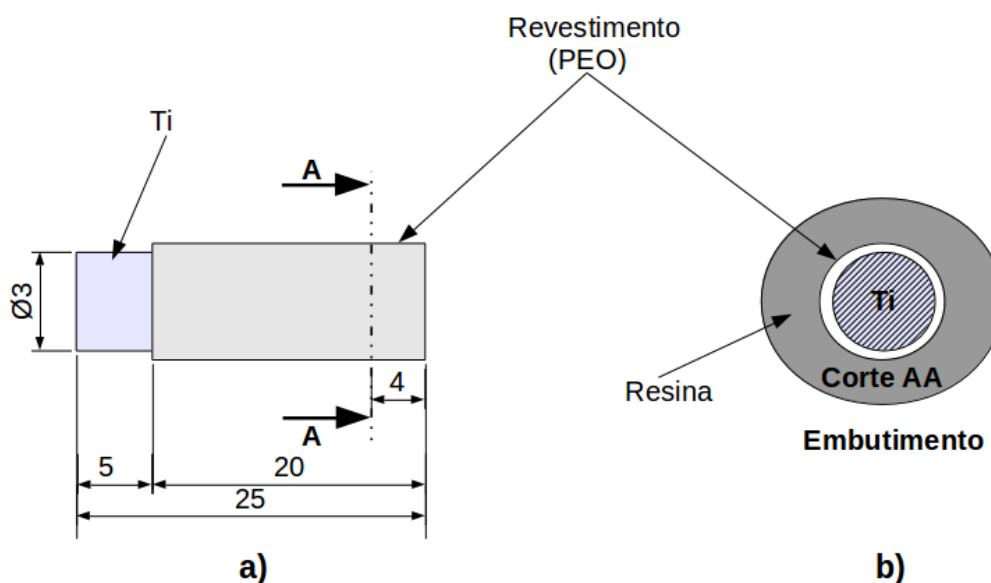
Amostra	Tempo (min)	Posição (P)	Reator (R)
Padrão	—	—	—
t1P1r1	1	1	1
t1P2r1	1	2	1
t1P2r2	1	2	2
t1P3r1	1	3	1
t1P3r2	1	3	2
t1P3r3	1	3	3
t2P1r1	8	1	1
t2P2r1	8	2	1
t2P2r2	8	2	2
t2P3r1	8	3	1
t2P3r2	8	3	2
t2P3r3	8	3	3
t3P1r1	16	1	1
t3P2r1	16	2	1
t3P2r2	16	2	2
t3P3r1	16	3	1
t3P3r2	16	3	2
t3P3r3	16	3	3

### 3.3 Procedimento metalográfico

Para mensurar às espessuras dos revestimentos PEO, as amostras de titânio foram cortadas na seção transversal, como mostra a Figura 33. A Figura 33 a) representa

uma amostra revestida com um corte na seção transversal, a 4 mm da extremidade revestida. Essa foi a seção da amostra onde foram realizadas as medições da espessura do revestimento. A Figura 33 b) representa a amostra cortada e embutida na resina baquelite para, posteriormente, realizar-se o procedimento de metalografia.

Figura 33 – Representação da amostra revestida a) e corte transversal da amostra revestida embutida b).



Após o embutimento às amostras foram lixadas com às lixas de carbetto de silício com granulometria 120, 220, 360, 600, 1000 e 1200 mesh, respectivamente. Em seguida, foi realizado o polimento das amostras com uma solução de sílica coloidal composta de 60 % de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e 40 % de sílica coloidal  $0,06 \mu\text{m}$ .

### 3.4 Caracterização elétrica do reator PEO

Para analisar a potência e consumo elétrico durante o tratamento para os tempo de  $t_1$  (um minuto),  $t_2$  (8 minutos) e  $t_3$  (16 minutos) nas posições P1, P2 e P3, foram realizados 8 registros da tensão e corrente. As medições da tensão e corrente foram verificadas no painel de controle e registrada de forma manual. Portanto, esse método possui uma baixa taxa de amostragem.

Para obter a potência para cada condição experimental, foi inicialmente encontrado a carga elétrica consumida representada por  $Q(t)$ , como apresentada na Equação 3.1. Onde  $i(t)$  corresponde a corrente em função do tempo de tratamento (0 - t). Assim a carga elétrica consumida foi determinada pela variação da corrente com o tempo.

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt \quad (3.1)$$

Em seguida foi determinada a potência para cada condição experimental com base na Equação 3.2. Onde  $V_a$  corresponde a média da tensão de trabalho medida durante o experimento.

$$P = \int_0^t V_a dQ(t) \Rightarrow P = V_a \int_0^t Q dt \quad (3.2)$$

Por fim, foi obtido o consumo elétrico ( $C_{el}$ ) multiplicando a potência pelo tempo de tratamento ( $\Delta t$ ), como apresenta a Equação 3.3.

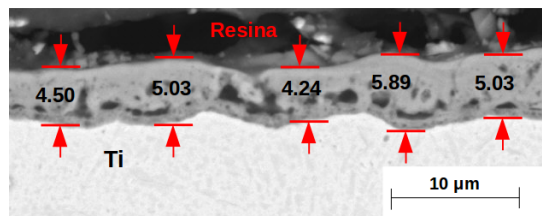
$$C_{el} = P \cdot \Delta t \quad (3.3)$$

## 3.5 Caracterização dos revestimentos das amostras de titânio

### 3.5.1 Mensurar espessura da seção transversal do revestimento PEO

A Figura 34 mostra uma micrografia MEV, com aumento de 4000X, com 5 medições da espessura do revestimento. Na imagem da micrografia MEV, pode-se observar as 5 medições realizadas. Das 5 medições realizadas, foram extraídas o maior e menor valor, para calcular a média e desvio padrão.

Figura 34 – Medições da espessura do revestimento por MEV com aumento de 4000X.



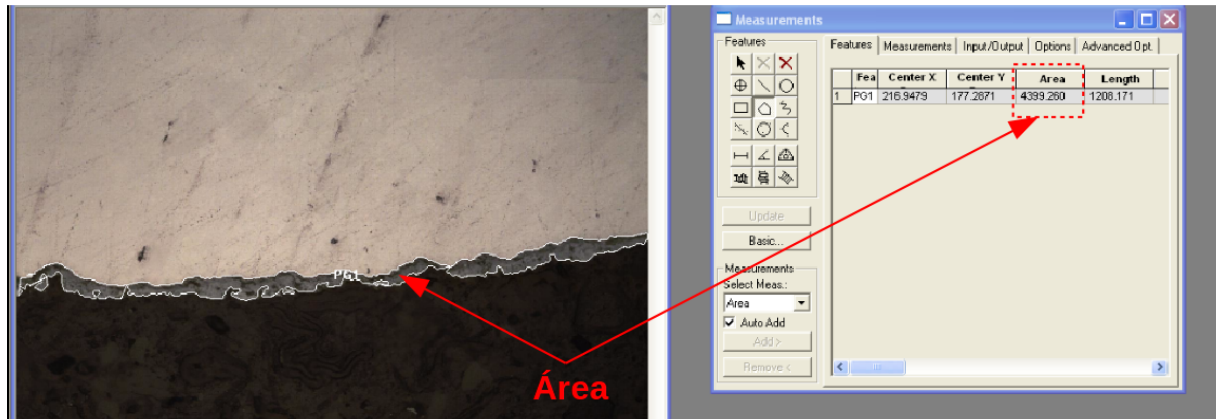
#### 3.5.1.1 Mensurar a área correspondente a espessura da seção transversal do revestimento PEO

As medidas de espessura MEV fornecem uma indicação útil da espessura, mas não podem ser tomadas como definitivas, pois a espessura foi medida somente em uma posição localizada. Os valores obtidos podem não ser representativos do revestimento inteiro, especialmente porque os revestimentos são intrinsecamente ásperos e não podem ter sua “espessura” definida por um número (WHEELER et al., 2010). Por isso, foi considerado mensurar a área correspondente a espessura do revestimento, afim de se obter uma maior representatividade.

A Figura 35 mostra uma imagem realizada com o MO, com aumento de 500X, e a tela do software Image Pro Plus demonstrando como foram obtidas a quantificação da área correspondente a espessura dos revestimentos obtidos pelo processo PEO. Sobre a

imagem da micrografia ótica foi contornado a região referente ao revestimento, indicado pelo contornado da linha branca do lado esquerdo. Após o contorno o software apresenta a área correspondente em  $\mu\text{m}^2$ .

Figura 35 – Medição da área referente a espessura do revestimento PEO por MO, através do Image Pro Plus versão 4.5.1. com aumento de 500X.



### 3.5.2 Análise da morfologia e composição química do revestimento

A morfologia da superfície e a espessura das amostras foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica (MO). A composição química dos filmes foi analisada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED).

### 3.5.3 Análise de fase do revestimento

A composição de fase do revestimento PEO foram identificadas pela técnica de Difração de Raios-X (DRX, Ultima IV, Rigaku, Japão) usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  operada a 40 kV e 30 mA em uma faixa  $2\theta$  de 5-80°, com tamanho de passo de 0,05°.

### 3.5.4 Rugosidade do revestimento

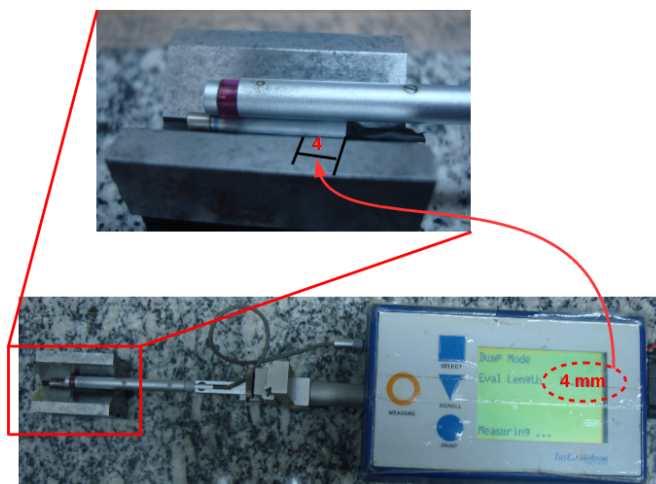
A rugosidade topográfica das amostra de titânio, sem e com tratamento, foram realizadas por um rugosímetro *Taylor Hobson precision (surtronic 25)*, como mostra na Figura 36.

Figura 36 – Rugosímetro utilizado no trabalho.



Para o ensaio foi realizado uma varredura de 4 mm onde foi utilizado um porta amostra de aço com uma concavidade em “V” para assegurar a restrição de movimentos indevidos que pudessem comprometer os resultados, como apresenta na Figura 37

Figura 37 – Ensaio de rugosidade.

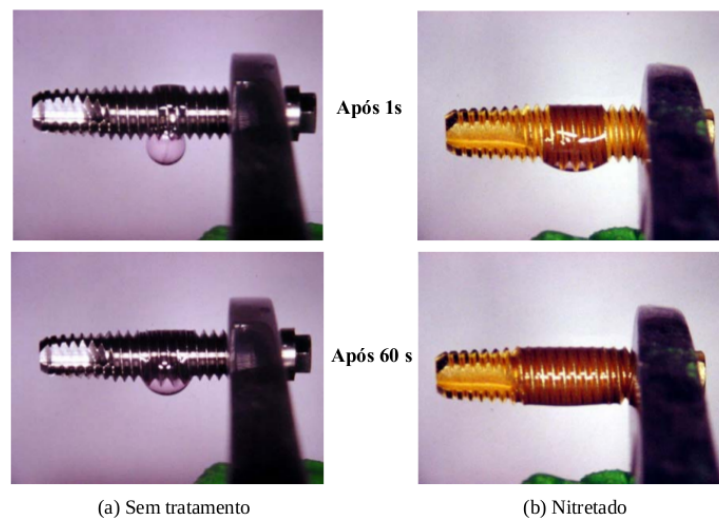


Para cada amostra foram realizadas três medições. Ao término de cada medição a amostra foi rotacionada para, posteriormente, ser realizada outra medição.

### 3.5.5 Molhabilidade

As medidas de molhabilidade dos filmes obtidos após o tratamento foram realizadas com o goniômetro desenvolvido pelo LabPlasma, utilizando o software pinnacle do Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) da UFRN. As amostras cilíndricas foram fixadas na horizontal. Foi utilizada um micropipeta de volume fixo, posicionada perpendicular ao plano horizontal das amostras, depositando 5  $\mu\text{l}$  de água destilada sobre a superfície em estudo. A Figura 38 mostra resultados obtidos por (NETO, 2005) para o mesmo método de análise utilizado nesse trabalho. Os valores de molhabilidade apresentados correspondem à média aritmética de 3 medidas realizadas para cada gota depositada na superfície.

Figura 38 – Ensaio de molhabilidade de gota pendente para o implante sem tratamento a) e com tratamento b).

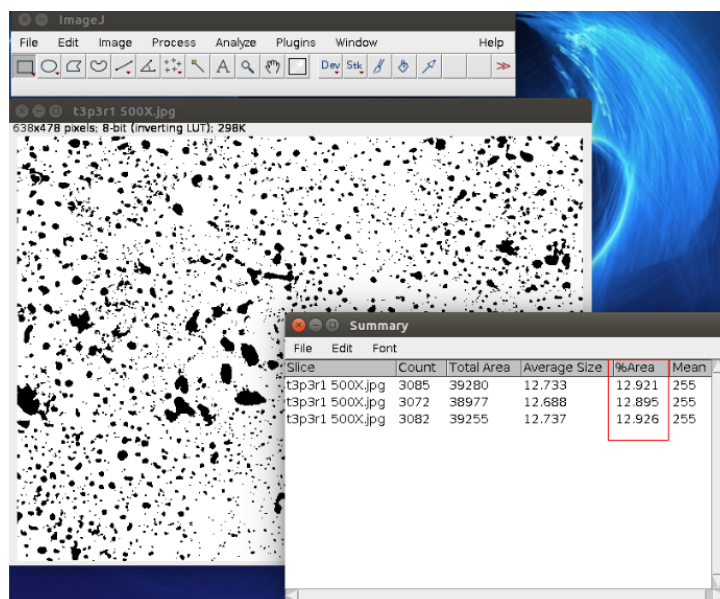


Fonte: Neto (2005).

### 3.5.6 Análise da porosidade por processamento de imagem

Foi utilizado o programa livre ImageJ para realizar o mapeamento da área resultante aos poros formados pelas descargas pelo processo PEO, através do processamento digital de imagem. Foram utilizadas imagens MEV para as amostras tratadas pelos tempos  $t_1$  (1 minuto),  $t_2$  (8 minutos) e  $t_3$  (16 minutos). Para cada imagem foram realizadas três medições para obtenção de uma média estatística. A Figura 39 apresenta a imagem do programa com as medidas da área resultante dos poros em porcentagem (destacado no retângulo vermelho da Figura 39). A área calculada pelo programa corresponde aos pontos pretos contidos na imagem MEV.

Figura 39 – Análise da área em porcentagem da porosidade de imagens MEV.



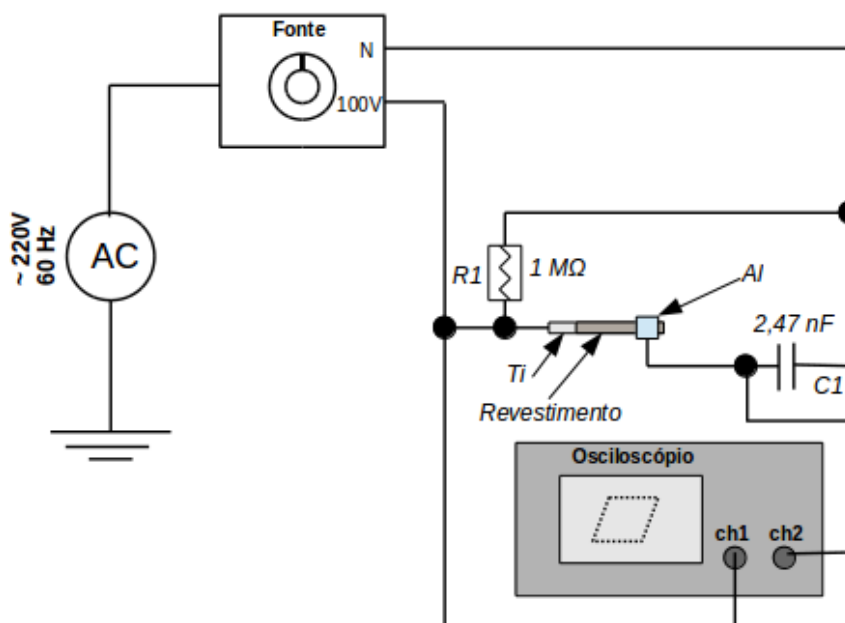
Fonte: Nascimento Neto (2017).

### 3.5.7 Análise do revestimento por Lissajous

A Figura 40, representa o esquema experimental utilizado para realizar a análise do revestimento PEO pela figura de Lissajous. Essa análise foi utilizada com o objetivo de se obter uma relação entre a energia elétrica com a espessura e porosidade dos revestimentos PEO, para os diferentes parâmetros adotados nesse trabalho. Assim foi aplicado uma tensão elétrica de 100 V com Corrente Alternada (CA) na região da amostra que não apresenta revestimento cerâmico e sobre um elétrodo de alumínio com 5 mm de espessura envolto da extremidade direita do revestimento PEO. Está configuração permite a formação de uma barreira dielétrica entre o revestimento cerâmico. Como a espessura do revestimento apresenta-se na ordem de micrômetros a tensão de 100 V é suficiente para promover a presença de uma carga elétrica através do revestimento PEO. Para calcular a carga transportada, através do revestimento PEO, foi colocado um resistor de 1 M $\Omega$  em paralelo entre os elétrodos e um capacitor de 2,47 nF em série com o elétrodo de alumínio. As medidas elétricas e obtenção da figura de Lissajous foram realizadas utilizando-se um osciloscópio Keysight modelo DSO1072B - 70 MHz com dois canais.

Para gerar a figura de Lissajous na tela do osciloscópio, os sinais de voltagem aplicado sobre a região da amostra não revestida e do capacitor foram colocados em dois canais diferentes do osciloscópio. No eixo “x”, canal 1, foram inseridos os valores da voltagem aplicada na região da amostra não revestida e no eixo “y”, canal 2, os valores da tensão medida no capacitor, o valor da carga energética produzida entre o revestimento PEO foi obtido pela Equação (2.12). Estes procedimentos fornecem o gráfico conhecido como figura de Lissajous.

Figura 40 – Configuração do aparato experimental para realizar a figura de Lissajous no revestimento PEO.



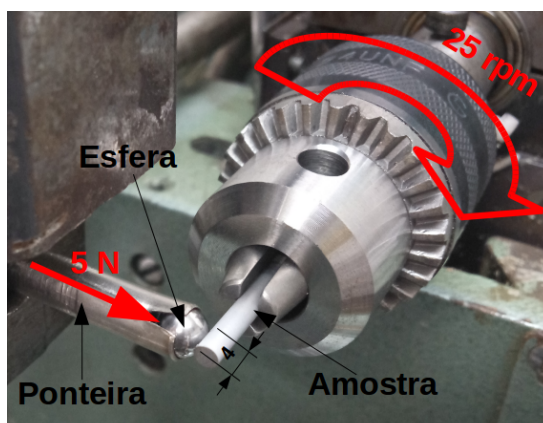
### 3.5.8 Ensaio de desgaste

A resistência ao desgaste dos revestimentos foram estudados por testes de deslizamento tangencial a seco, utilizando um tribômetro de bola em haste. Os testes foram realizados sob condições não lubrificadas em atmosfera ambiente (25 °C e 50 % de umidade), com uma velocidade de deslizamento de 25 RPM, por 10 minutos, sob uma carga de 5 N usando uma bola de aço AISI 52100 de composição nominal (em peso) Cr 1,3-1,6 %, C 0,98-1,1 %, Mn 0,25-0,45 %, Si 0,25-0,30 %, S  $\leq$  0,025 % P  $\leq$  0,025 % e Fe ([ALIASGHARI; SKELDON; THOMPSON, 2014](#)) de 6 mm de diâmetro como contra-corpo.

As amostras de  $\phi$  3x25 mm foram utilizadas para a realização dos ensaios de desgaste. A montagem experimental do tribômetro de desgaste utilizado para esse trabalho apresenta-se na Figura 41. A ponteira de carga continha uma esfera com 6 mm de diâmetro aplicando uma carga axial normal de 5 N na superfície cilíndrica da amostra de Ti-cp durante 10 minutos a uma rotação de 25 RPM. A carga de contato da esfera foi aplicada a 4 mm da extremidade da amostra, como mostra a Figura 41. Durante os testes, a força da carga foram continuamente medidos por meio de uma célula de carga e os dados foram registrados. Após os testes, foram avaliados os valores separados da profundidade e espessura do “caminho” de desgaste nas amostra em estudo, por meio de um perfilômetro (profundidade) e MEV (espessura da trilha).

A Taxa de Desgaste (**TD**) foi calculada por perda de massa ([QUINTERO et al., 2017](#)) usando uma balança digital com precisão de  $\pm 0,001 \mu\text{g}$ . Para calcular a taxa de

Figura 41 – Tribômetro utilizado no teste de desgaste.



desgaste, a seguinte Equação 3.4 foi utilizada:

$$TD = \frac{m}{dxF} \quad (3.4)$$

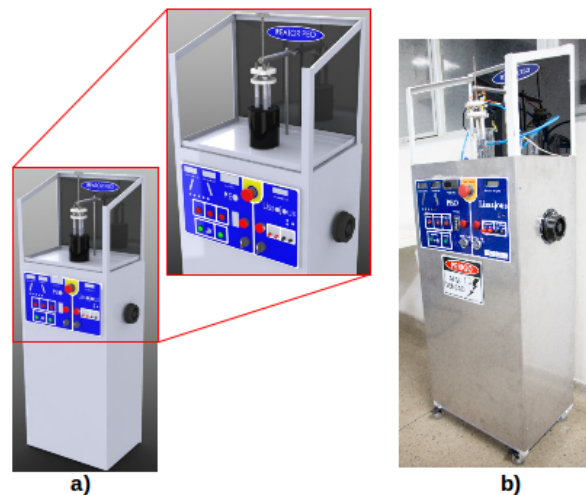
Onde **m** é a perda de peso durante o teste, **d** é a distância de deslizamento e **F** é a força normal aplicada. Após o teste, as morfologias das trilhas de desgaste foram observadas pelo microscópio eletrônico de varredura (AO et al., 2016) e a perda de massa das amostras foram medidas (QUINTERO et al., 2017), a fim de identificar os mecanismos de desgaste dominantes (CESCHINI et al., 2008).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Funcionamento do reator PEO

A Figura 42 a) apresenta a modelagem CAD 3D do reator PEO e a Figura 42 b) apresenta a fotografia do equipamento fabricado. O layout do reator PEO favoreceu o controle e monitoramento dos parâmetros de trabalho. Dessa forma foi possível controlar e monitorar a fonte elétrica (CC e CA), bomba d'água, agitador magnético, as três câmaras de deposição e temperatura do reservatório contendo o eletrólito. Através do painel foi possível monitorar sinais de tensão e corrente (CC e CA) e temperatura, além da possibilidade da pré-programação do tempo de tratamento de forma digital. Assim, foi possível controlar e monitorar os parâmetros elétricos do processo. O reator realizou revestimento em hastes e implantes de titânio com bom desempenho e não apresentou fugas de corrente em lugares indevidos, mostrando que o dimensionamento e instalação elétrica foram adequados. Essa robustez possibilitou o controle de todos os parâmetros de forma ergonômica, prática e segura.

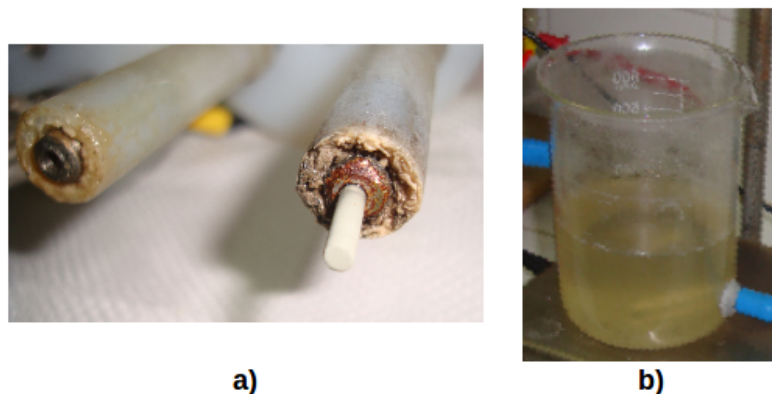
Figura 42 – Modelagem CAD 3D a) e fotografia do reator PEO b).



Devido a elevada temperatura em decorrência das micros descargas PEO, os experimentos iniciais apresentaram a degradação do isolante CA utilizado para isolar o cátodo (cilindro de aço inoxidável) e ânodo (amostra de titânio). Essa degradação pode ser justificada pela proximidade do isolante CA com a amostra de titânio (local pontual de alta temperatura). A degradação do isolante CA provocou a contaminação do eletrólito. Essa degradação, pode ser vista na Figura 43 a). Os pesquisadores [Yerokhin et al. \(2003\)](#) afirmaram que o processo PEO provoca picos de temperatura que funde os materiais presentes no meio. A Figura 43 b) mostra a contaminação (coloração escura) do

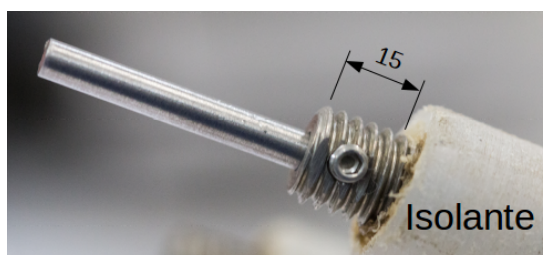
eletrólito, devido a degradação apresentada na Figura 43 a), indesejada para o processo, pois contamina a deposição e danifica o isolante elétrico.

Figura 43 – Degradação do isolante polimérico a) e contaminação do eletrólito b).



Esse problema foi resolvido com o distanciamento de 15 mm da extremidade do isolante CA para extremidade do porta amostra e, desta forma, eliminando o efeito da degradação devido a temperatura, como pode ser observado na Figura 44.

Figura 44 – Reposicionamento entre o isolante termossensível e a amostra de titânio.



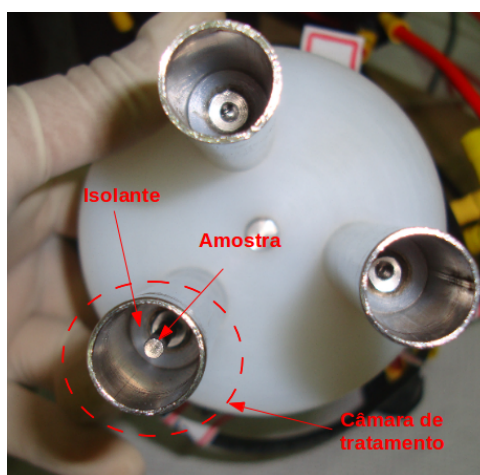
A Figura 45 mostra a tonalidade da solução eletrolítica, após a modificação realizada, mostrando que o problema não foi recorrente e comprovando que foi sanado o problema.

Figura 45 – Cor do eletrólito após o tratamento.



A Figura 46 mostra a câmara de tratamento onde ocorre o processo de revestimento cerâmico na superfície do titânio. Segundo os pesquisadores Teh et al. (2003) e Parfenov et al. (2015) o processo PEO provoca a formação de gás ( $O_2$  e  $H_2$ ) dentro da câmara de tratamento. A produção de gás, também, foi conseguida no presente trabalho. Inicialmente a configuração do reator PEO apresentava apenas a extremidade inferior para a liberação dos gases, como pode ser observado na Figura 47 a). Contudo, foi verificado problemas de vibrações e pequenas explosões que inviabilizou a realização dos experimentos. As vibrações e explosões foram provocadas pelo confinamento do gás produzido na parte superior da câmara de tratamento, devido a sua menor densidade. Então, a pressão interna dentro da câmara de tratamento aumentava até romper a pressão hidrostática do eletrólito de forma brusca, liberando rapidamente os gases confinados.

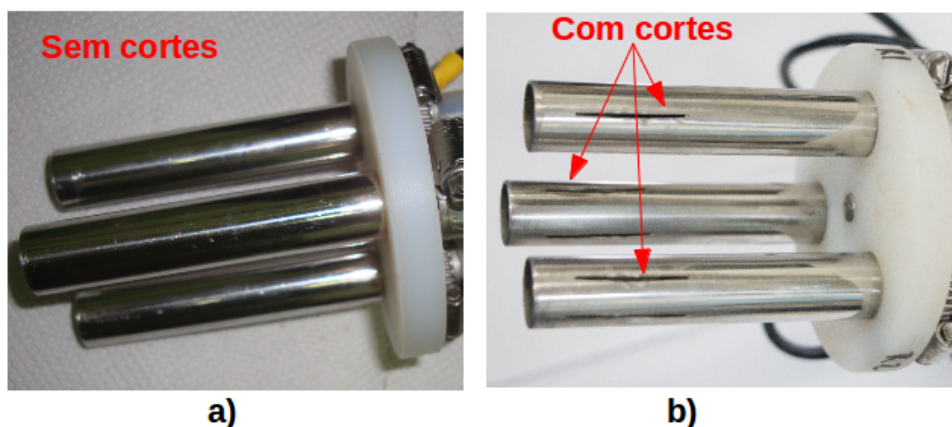
Figura 46 – Câmara de tratamento PEO.



Para solucionar esse problema foram realizados quatro cortes longitudinais, de 2 mm de espessura e 25 mm de comprimento, nos tubos de inox (cátodo), como pode ser visto na Figura 47 b). Esses corte laterais funcionaram com exaustores para os gases formados durante o processo de tratamento escaparem. Após essa intervenção não foi verificado a repetição dos problemas, anteriormente, citados.

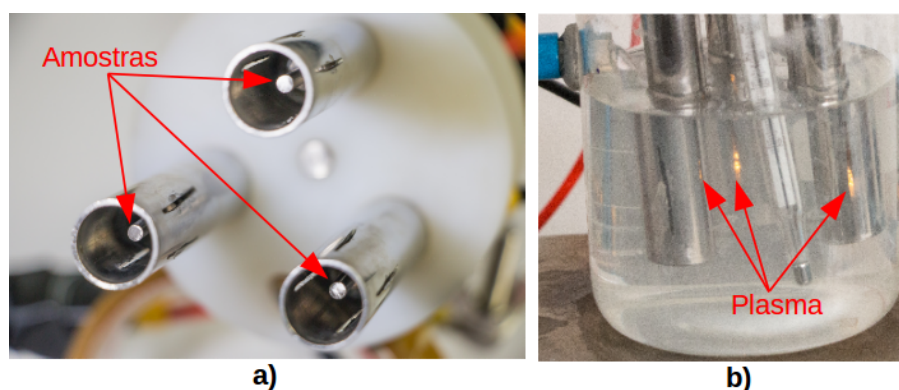
A Figura 48 a) apresenta o equipamento montado, com suas respectivas câmaras de tratamento para cada amostra. A Figura 48 b) evidência a presença das descarga luminescente conhecidas por plasma. Cada evento de descarga durante o tratamento PEO, corresponde a uma cadeia de reações térmicas e químicas resultando em efeitos de degradação, fusão e solidificação. As características de cada micro descarga, portanto, têm uma influência significativa na formação da fase, na morfologia do revestimento e na distribuição de fases. Portanto, a compreensão e o controle das características da faísca tem sido de grande interesse na pesquisa relacionada ao PEO (YEUNG, 2016). Por isso, foi realizado todos os ajustes técnicos para se obter um melhor funcionamento e controle do tratamento PEO.

Figura 47 – Tubos de inox: Sem cortes laterais a) e com cortes laterais b) .



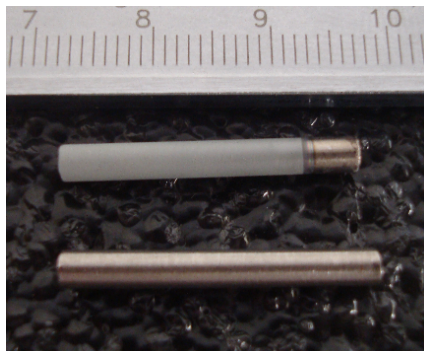
No início do processo, a alta densidade de corrente na superfície do eletrodo de trabalho promove à evaporação intensiva da solução eletrolítica. Esse processo provoca a formação de gás e óxidos na interface do substrato (amostra). Na região de formação do gás ocorre a diminuição da rigidez dielétrica, para a diferença de potencial aplicada, promovendo uma descarga luminescente conhecida por plasma. Esses fenômenos distinguem a oxidação eletrolítica por plasma de outros processos eletrólitos e justificam o uso do termo plasma (PARFENOV et al., 2015). Devido o efeito de polarização sobre o ânodo, forma-se um filme de óxido fino e denso primário. Os pesquisadores Parfenov et al. (2015) relataram que ao alcançar o rompimento da barreira dielétrica neste filme fino e denso, as micro descargas na forma de plasma aparecem na sua superfície, como pode ser visto na figura Figura 48 b). Estudos de Gordienko et al. (2009) mostraram que as propriedades de condutividade e semicondutoras do filme influenciam diretamente as características da descarga e quanto maior a condutividade do eletrólito menor será a diferença de potencial elétrica necessária para romper a rigidez dielétrica. Por isso, foi utilizado aditivos na solução eletrolítica base para aumenta a condutividade para dessa forma necessitar de menos energia para conseguir o efeito desejado. Assim, mesmo com uma tensão de 290 V foi possível alcançar o regime de trabalho capaz de realizar revestimento cerâmico na superfície das amostras de titânio.

Figura 48 – Amostras de titânio posicionadas: Fora de operação a) e em operação b).



Após essas intervenções os experimentos ficaram estáveis e os revestimentos apresentaram alta qualidade e uniformidade, como pode ser observado na Figura 49, onde a amostra inferior representa a amostra sem tratamento e a superior com tratamento. O lado direito da amostra tratada apresenta na sua extremidade um faixa não tratada devido a região de fixação no porta amostra.

Figura 49 – Amostra sem tratamento (amostra inferior) e com tratamento (amostra superior).



## 4.2 Caracterização elétrica do Reator PEO

A Figura 50 a), b) e c) apresentam a carga elétrica  $Q(t)$  para o tempo de tratamento de 1 minuto e posições P1, P2 e P3, respectivamente.  $Q(t)$  corresponde a carga consumida no tratamento e é definida pela variação da corrente elétrica pelo tempo de tratamento. A área azul, na Figura 50 a), b) e c), representa os valores da carga. O valor da carga pode ser determinado matematicamente pela Equação 4.1.

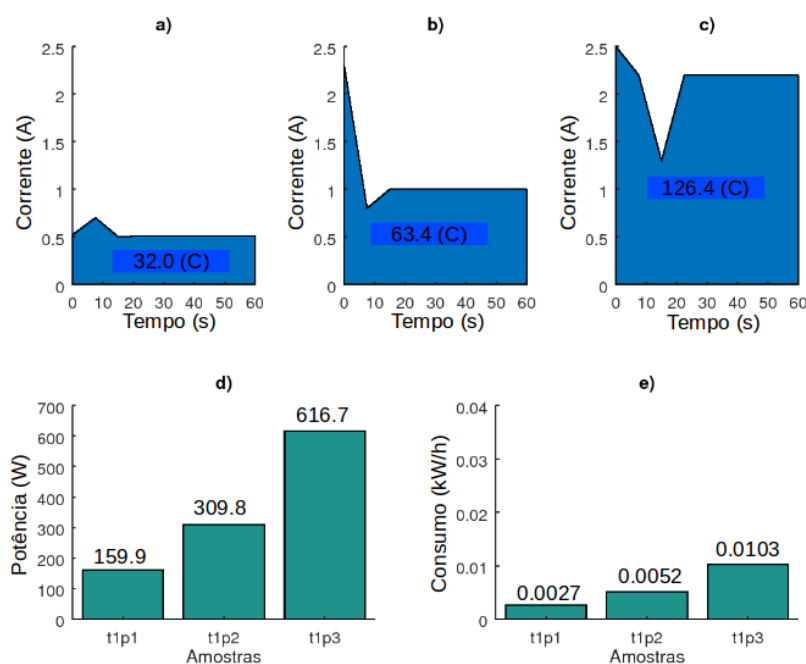
$$Q(t) = \int_0^t i(t)dt \quad (4.1)$$

Assim os valores das cargas para o tempo de tratamento de 1 minuto e posições P1, P2 e P3 foram, aproximadamente, 32,0, 63,4 e 126,4 *Coulomb*, respectivamente. Para Figura 50 a) foi obtido um valor de corrente praticamente constante com cerca de 0,5 A. Apenas no ponto com 8 segundo foi obtido um pico que logo retornou seu valor para 0,5 A. A presença desse pico pode ser explicado por uma oscilação da corrente devido ao tempo de ajuste manual da tensão de trabalho para o tratamento. A Figura 50 b) apresenta um aumento da corrente máxima no início do tratamento atingindo cerca de 2,2 A. Esse aumento da corrente pode ser justificado pelo aumento da área de superfície dentro do banho eletrolítico que, conseqüentemente, aumenta a corrente total do processo. Esse valor elevado de 2,2 A pode ser justificado, também, devido o tempo de ajuste da tensão de trabalho que foi realizado de forma manual, onde pode ter passado um pouco da tensão de trabalho e depois corrigido. Após cerca de 15 segundos a corrente se estabiliza em 1 A e permanece constante até o fim do tratamento. A Figura 50 c) apresenta novamente

o aumento da corrente máxima localizada no início do tratamento com 2,5 A e depois reduz a corrente para 2,2 A. O aumento da corrente pode ser justificada pelo acréscimo da área de superfície. Percebeu-se que existe uma oscilação da corrente entre o período de 0 à 25 segundo que pode ser explicado por causa do tempo levado para ajustamento da tensão de trabalho que foi realizado de forma manual. Em todos os casos existiu uma presença de um corrente maior no início do tratamento e depois ocorreu uma diminuição. Pois no início do tratamento existe uma baixa resistência entre a amostra e o eletrólito e a medida que o revestimento vai sendo gerado aumenta-se a resistência (barreira dielétrica) e, conseqüentemente, a diminuição da corrente. Os valores obtidos pela carga ( $Q(t)$ ) indicam ainda que existe uma relação linear entre a carga e área de superfície. Como as amostras são semelhantes possui um resposta proporcional. Esse comportamento apresenta a mesma relação comprovada pelos estudos dos pesquisadores [Venkateswarlu et al. \(2013\)](#). Segundo os pesquisadores [Venkateswarlu et al. \(2013\)](#), ainda, a corrente total corresponde a soma da corrente iônica e elétrica.

A Figura 50 d) apresenta as medidas referentes as potências para o tempo de 1 minuto e posições P1, P2 e P3. Os valores das potências encontradas para o tempo de 1 minuto e posições P1, P2 e P3 foram de 159,9, 309,8 e 616,7 W. Os resultados das potências obtiveram a mesma relação linear encontradas para as cargas energéticas e sua explicação pode ser considerada a mesma, também. Por fim, a Figura 50 e) apresenta o consumo em kW/h para as posições P1, P2 e P3, respectivamente. Os valores de consumo para o tempo de um minuto e posições P1, P2 e P3 foram de 0,0027, 0,0052 e 0,0103 kW/h.

Figura 50 – Gráficos com carga elétrica ( $Q$ ) para as posição P1 a), P2 b) e P3 c); Potência d) e consumo e) para o tempo de tratamento de 1 minuto e posições 1, 2 e 3.



A Figura 51 a), b) e c) apresentam a carga elétrica  $Q(t)$  para o tempo de tratamento de 8 minutos ( $t_2$ ) e posições 1, 2 e 3. Os valores obtidos foram de 124,8, 232,2 e 262,5 *Coulomb*, respectivamente. Para 8 minutos de tratamento não foi verificado a mesma relação do aumento da carga, contudo ainda foi encontrado um aumento crescente com o aumento da área de superfície. O tempo de tratamento de 8 minutos apresenta melhor o perfil do comportamento da corrente com o tempo.

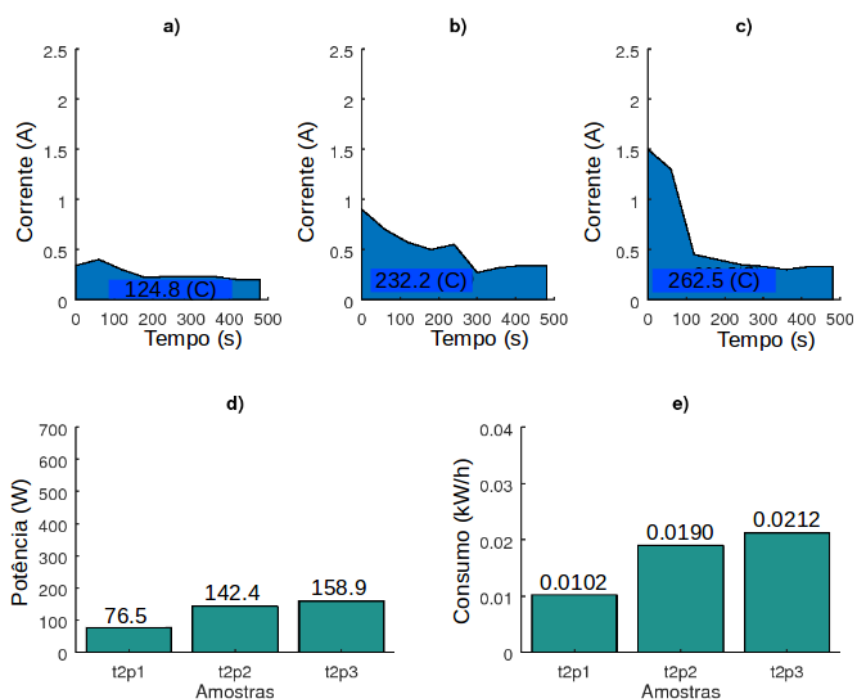
A Figura 51 a) apresenta uma corrente máxima de 0,4 A e depois se estabiliza em 0,2 A. A Figura 51 b) alcança uma corrente máxima de 0,9 A e se estabiliza em 0,34 A. Para a Figura 51 c) pode-se verificar que existe a presença de um pico com o tempo de 250 segundos e a estabilização da corrente, para esse caso, somente por volta de 300 segundos. Esse comportamento pode ser justificado pela tensão fornecida durante a realização do experimento. Considerando esse fator podemos considerar que ocorreu um comportamento linear do crescimento da carga e por consequência dos outros parâmetros elétricos determinados nesse estudo. A Figura 51 c) alcança uma corrente máxima de 1,5 A e se estabiliza em 0,33 A. Os resultados encontrados nesse trabalho levam a concluir que existe uma relação entre o crescimento do revestimento na amostra e a corrente elétrica. Pois, quando cresce a espessura da camada aumenta-se a resistência e, conseqüentemente, diminui a corrente, já que a tensão é constante. Esse comportamento pode ser explicado diretamente pela Lei de *Ohm* representada pela Equação 4.2. Onde  $I$  é a corrente apresentada no gráfico da Figura 51 a), b) e c). O valor de  $V$  corresponde a tensão de trabalho e  $R$  a resistência referente a espessura do revestimento sobre a amostra de titânio. Essa relação, pela Lei de *Ohm*, foi utilizada, também, pelo pesquisador Liang (2013). Liang (2013) realizou uma modelagem considerando o potencial elétrico e as densidades de corrente total e, em seguida, utilizou esse resultados para calcular a resistência eletrolítica pela lei de *Ohm*. Essa relação da variação da corrente pelo aumento da resistência devido o aumento da espessura do revestimento, pode ser confirmado pelas medidas da espessura da camada com o aumento do tempo, realizadas por microscopia ótica e MEV que serão, posteriormente, apresentadas. Assim pode-se concluir que a taxa de variação da corrente com o tempo está relacionada com o crescimento do revestimento cerâmico. Para o tempo de 8 minutos pode-se verificar melhor essa relação se comparado ao tratamento de 1 minuto.

$$I = \frac{V}{R} \quad (4.2)$$

A Figura 51 d) apresenta às medidas das potências elétrica para as posições P1, P2 e P3 e 8 minutos de tratamento. Os valores das potências, para as posições P1, P2 e P3 em 8 minutos de tratamento foram de 76,5, 142,4 e 158,9 *W*. Esses valores revelaram que existe uma relação desproporcional entre as cargas e potências ente as posições P1-P2 e P2-P3.

A Figura 51 e) apresenta os resultados referente ao consumo com relação a tempo de 8 minutos e posições P1, P2 e P3 desse trabalho que foram de 0,0102, 0,0190 e 0,0212 kW/h. Esses resultados revelaram que para o tempo de 8 minutos não existe uma relação linear entre demanda energética e área de contato.

Figura 51 – Gráficos com carga elétrica (Q) para as posição P1 a), P2 b) e P3 c); Potência d) e consumo e) para o tempo de tratamento de 8 minuto e posições 1, 2 e 3.



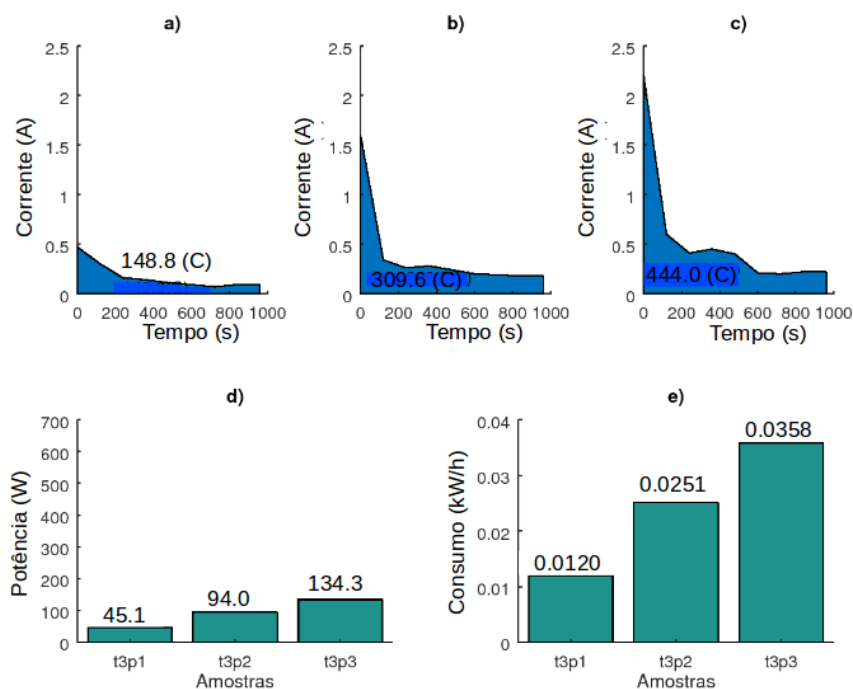
A Figura 52 a), b) e c) apresentam a carga elétrica  $Q(t)$  para o tempo de tratamento de 16 minutos e posições 1, 2 e 3. Os valores obtidos foram de 148,8, 309,6 e 444,0 *Coulomb*, respectivamente. Esses resultados retomam a relação linear entre carga e área de contato pelo tempo de tratamento.

A Figura 51 d) apresenta às medidas das potências elétrica para as posições P1, P2 e P3 e 16 minutos de tratamento. Os valores das potências, para as posições P1, P2 e P3 em 16 minutos de tratamento foram de 45,1, 94,0 e 134,3 *W*, respectivamente. Os valores das potências possuem a mesma relação obtidas para as cargas energéticas obtidas para o tempo de 1 minuto.

A Figura 51 e) apresenta os resultados referente ao consumo com relação a tempo de 16 minutos e posições P1, P2 e P3 desse trabalho que foram de 0,0120, 0,0251 e 0,0358 kW/h.

A observação dos tratamento revelaram, ainda, que com o aumento do tempo de tratamento e diminuição da corrente provoca a diminuição da intensidade luminosa das descargas de plasma. Essa constatação foi verificada, também, pelos pesquisadores Shokouhfar e Allahkaram (2016) e Quintero et al. (2017).

Figura 52 – Gráficos com carga elétrica (Q) para as posição P1 a), P2 b) e P3 c); Potência d) e consumo e) para o tempo de tratamento de 16 minuto e posições 1, 2 e 3.



Os resultados ainda revelaram que ocorreu a diminuição da potência com o aumento do tempo de tratamento para todas as posições. Esse comportamento pode ser justificado pelo valor da predominante da corrente durante o tratamento. Como o tempo de tratamento de 1 minuto foi curto, se comparado aos outros, a potência foi determinada com uma corrente mais alta. Com o aumento do tempo vai aumento a espessura e, conseqüentemente a resistência e a corrente e, por isso, se obtém uma menor potência.

O estudo de Liang (2013) revelou que a forma da disposição e geometria entre os elétrodos dentro do banho eletrolítico influencia o comportamento da demanda da densidade de corrente devido a alteração do campo elétrico. O estudo ainda comprovou que disposições entre elétrodos de forma simétrica propiciam uma menor demanda energética se comparado com os mesmos elétrodos posicionados de forma assimétrica. Assim o posicionamento entre os elétrodos dentro do banho eletrolítico pode ser considerado importante na redução do custo do tratamento. Essa constatação juntamente com os resultados obtidos nesse estudo, nos leva a concluir que pode ser realizados vários revestimentos em amostras de titânio dentro do mesmo banho eletrolítico sem provocar distorções do campo elétrico e, conseqüentemente, afetar o consumo elétrico. Como foi verificado um comportamento linear entre a corrente consumida com relação a área de contato submersa, pode-se entender que não ocorreu uma interferência significativa entre as câmaras de tratamento desenvolvidas nesse trabalho. Isso comprova que a nova configuração adotada nesse trabalho, com câmaras individuais, demonstrou ser efetiva na produção de revestimentos de  $TiO_2$  em titânio. Portanto, pode ser utilizada múltiplas câmaras individuais para cada amostra dentro do

mesmo banho eletrolítico.

Dessa forma pode ser dimensionado novos equipamentos contendo essa configuração, de acordo com a necessidade, considerando a capacidade energética disponível, área de contato a ser tratada e eletrólito conhecido. Essa constatação revela a viabilidade de produção de equipamentos, para produção de revestimentos de  $TiO_2$  em titânio em escala industrial.

### 4.3 Morfologia do revestimento PEO em titânio

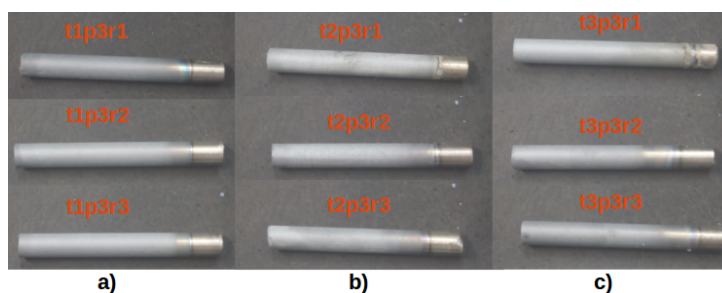
Nessa seção verificou-se as características do revestimento formado pelo reator PEO a partir dos parâmetros definidos para o presente trabalho.

#### 4.3.1 Topografia

A Figura 53 apresenta que para todos os tempos de tratamento utilizados nesse trabalho, foi possível produzir revestimento cerâmico sobre a superfície das amostras de titânio. Durante o revestimento PEO ou estágio de anodização, formou-se um revestimento de óxido na superfície do titânio. Esse resultado foi alcançado, também, pelos pesquisadores Gowtham, Arunnellaiappan e Rameshbabu (2016).

A Figura 53 a) apresentam as amostras de titânio revestidas, simultaneamente, para o tempo de 1 minuto (t1). A Figura 53 b) apresentam as amostras de titânio revestidas, simultaneamente, para o tempo de 8 minutos (t2). Por fim, a Figura 53 c) apresentam as amostras de titânio revestidas, simultaneamente, para o tempo de 16 minutos (t3). Visualmente as amostras de 1 minuto (t1) apresentaram um melhor uniformidade no revestimento se comparada com as amostras dos tempos t2 e t3. Esse destaque para o tempo t1 pode ser justificado pela espessura mais fina e densa, como verificaremos adiante. Os pesquisadores Montazeri et al. (2011) e Li et al. (2017a), também, realizaram revestimentos utilizando o processo PEO e constataram a influência do tempo e temperatura na produção do revestimento PEO. Todos os tempos utilizados nesse trabalho apresentaram revestimento com boa aderência e resistência ao contato sem destacar, porém o tempo t1 apresentou uma melhor aparência visual.

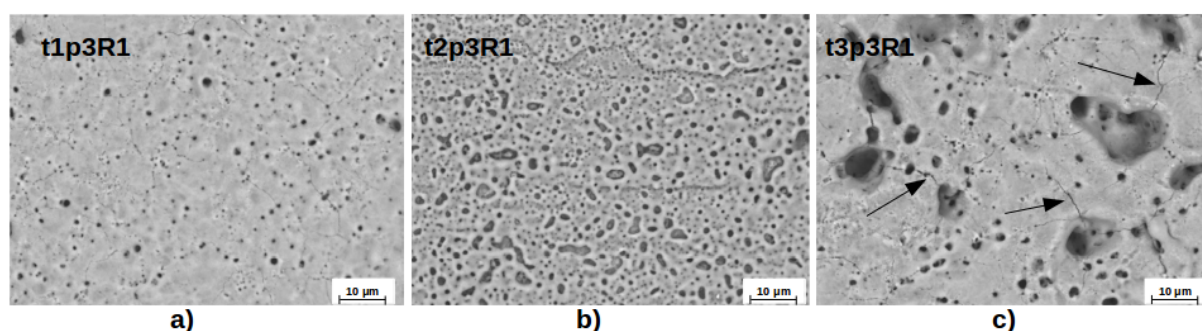
Figura 53 – Amostra tratadas com 1 min a), 8 min b) e 16 min c).



A Figura 54 apresenta as imagens MEV das superfícies tratadas por 1 minuto a), 8 minutos b) e 16 minutos c), respectivamente. Todos os revestimentos exibem uma característica comum de um processo PEO, apresentando, uma estrutura porosa na camada externa. No entanto, as superfícies dos revestimentos PEO foram distinguidas pela distribuição dos poros e pelo tamanho dos poros principais e essa observação foi constatada, também, pelos pesquisadores [Montazeri et al. \(2011\)](#) e [Li et al. \(2017a\)](#). O trabalho desenvolvido por [Hariprasad et al. \(2016\)](#) revelou a influência do aditivo TRIS no eletrólito a base de fosfato para promover o aumento da condutividade do eletrólito e, dessa forma, diminuir a resistência dielétrica entre os polos e, conseqüentemente, aumentar a densidade das descargas, para o mesmo valor de tensão, para favorecer a porosidade. Assim, o aditivo TRIS foi utilizado para propiciar uma maior densidade das descargas mesmo com uma tensão de trabalho de 290 V. As imagens MEV, evidenciadas pela Figura 54, revelaram a presença de porosidade nos revestimentos, mesmo com uma tensão de trabalho de 290V. Esse resultado pode ser considerado muito interessante economicamente, pois se obtêm o resultado desejado com menor consumo energético.

Durante o processo PEO, forma-se uma película de óxido na superfície da liga de titânio. Uma vez alcançada a tensão de ruptura, ocorre a quebra da barreira dielétrica do filme. Após a quebra, a superfície do óxido apresenta vários canais de micro descarga. Essas micro descargas são responsáveis pela formação dos poros que são típicos dos revestimentos PEO em titânio e são, possivelmente, formados pela emissão de gás através dos materiais fundidos que são gerados pela alta temperatura ocasionadas pelas descargas plasmáticas ([GOWTHAM; ARUNNELLAIPPAN; RAMESHBABU, 2016](#)).

Figura 54 – MEV das superfícies das amostras tratadas com aumento de 2000X para a posição P3 e reator R1 para os tratamentos de 1 minuto a), 8 minutos b) e 16 minutos.



A morfologia da superfície da amostra t1p3r1 (Figura 54 a)) apresentou micro poros e poros isolados distribuídos uniformemente sobre a superfície. Entre todos os revestimentos, a amostra t1p3r1 tem relativamente menor porosidade e maior densidade que está relacionado diretamente com o tempo de tratamento. As superfícies revelam numerosos poros de tamanhos micrométricos, que tendem a aumentar de tamanho com

o aumento do tempo de tratamento. Essa constatação foi encontrada, também, pelos pesquisadores [Cheng et al. \(2013\)](#). Percebe-se que a amostra t1p3r1 ainda apresentou uma superfície com poros arredondados entre regiões “lisas”. Os poros na superfície do revestimento são preenchidos com o eletrólito favorecendo a passagem da corrente ([KUROMOTO; SIMÃO; SOARES, 2007](#)). E durante essa fase, o  $O_2$  forma-se na interface entre o eletrólito e revestimento, e, desta forma, sendo o possível responsável pelos poros redondos ([KUROMOTO; SIMÃO; SOARES, 2007](#)). A presença de poros simétricos arredondados e bem distribuídos para a condição aplicada a amostra t1P3r1, Figura 54 a), pode ser atribuída, ainda, ao período mais curto do tratamento como verificado, também, pelos pesquisadores [Gowtham, Arunnellaiappan e Rameshbabu \(2016\)](#). O estudo realizado por [Hariprasad et al. \(2016\)](#) ainda revelaram que revestimento PEO realizados com eletrólitos a base de fosforo, básico e contendo TRIS exibe uma morfologia de poros finos.

Inicialmente o revestimento de  $TiO_2$  cresce, juntam-se e formam uma região lisa. Depois, algumas áreas desenvolvem fissuras e tornam-se porosas. Com o aumento da tensão elétrica, o filme se separa localmente das regiões do revestimento original e cresce uma nova camada que se desenvolve ao longo do tempo de tratamento ([BAYATI; MOSHFEGH; GOLESTANI-FARD, 2010](#)). Portanto o filme resultante constitui-se da combinação de regiões planas e porosas. Quando a tensão anódica apresenta alta diferença de potencial, provoca à migração de íons  $O_2$  para a interface metal/revestimento e migração dos íons  $Ti^{4+}$  do titânio para a interface revestimento/eletrólito, formando assim o filme  $TiO_2$  ([LI et al., 2017a](#)). Os componentes aniônicos no eletrólito se envolvem nas reações eletroquímicas na superfície anódica e influenciam a morfologia e a composição dos revestimentos de óxido crescidos.

Os poros podem ser considerados canais das descargas plasmáticas, onde esses espaços formados proporciona a passagem dos constituintes  $PO_4^{3-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HPO_4^-$  e  $NO_2^-$  para o revestimento PEO. Pesquisas anteriores de [Venkateswarlu et al. \(2012\)](#), [K et al. \(2013\)](#) e [Hariprasad et al. \(2016\)](#) mostram que as espécies iônicas entraram e influenciaram a morfologia da superfície dos revestimentos PEO. Segundo as pesquisas de [K et al. \(2013\)](#) as características dos poros dependem fortemente da condutividade eletrolítica, tensão de ruptura da camada e tensão de formação do revestimento.

Há muitas reações que ocorrem durante o processo PEO que participam do crescimento do filme, mas as mais relevantes são as que dão origem ao  $O_2$  e  $TiO_2$  ([SU; ZHOU, 2008](#))([CHENG et al., 2017](#)). Os pesquisadores [Gowtham, Arunnellaiappan e Rameshbabu \(2016\)](#) alegaram que a formação de poros, nos revestimentos PEO, são o resultado da quebra dielétrica dos revestimentos de óxido a partir de tensões elétricas bem superiores ao processo de anodização convencional.

A amostra t2P3r1, Figura 54 b), possui poros de forma tendendo a forma esférica

e irregulares mais largos de tamanho  $2\ \mu\text{m}$  a  $6,5\ \mu\text{m}$ , respectivamente, além dos poros menores de  $0,8\ \mu\text{m}$ .

A amostra t3P3r1, Figura 54 c), possui poros largos e irregulares que variam até  $12\ \mu\text{m}$  de comprimento. A Figura 54 c) ainda revela a presença de poros menores dentro dos poros maiores, revelando a interligação dos poros. Os poros maiores, visualizados na Figura 54 c), podem ser explicados, também, pela interconexões de alguns poros entre si (KUROMOTO; SIMÃO; SOARES, 2007). O trabalho de Kim et al. (2010) relatou que essa característica favorece a inserção osteoblástica e melhora a osseointegração, permitindo o transporte de fluidos corporais através dos poros e o crescimento ósseo, condições essas fundamentais para aplicações ortopedistas e ortodônticas.

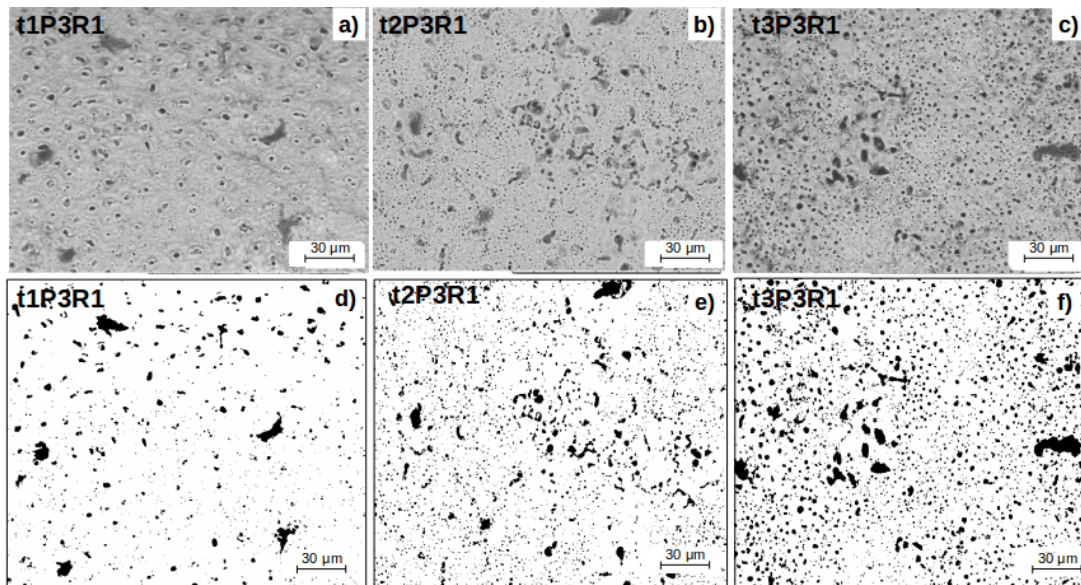
Os pesquisadores Li et al. (2017a) mostraram que eletrólitos a base de fosfato produzem revestimentos PEO, principalmente, pela oxidação do substrato de Ti. Essa afirmação pode justificar o aumento dos poros com o aumento do tempo de tratamento. Como o processo PEO necessita do titânio, a maior parte da energia fornecida foi direcionada para promover a degradação do revestimento para alcançá-lo, assim obtendo o aumento da porosidade com o tempo. Esse resultado leva a concluir que a quantidade e tamanho dos poros podem ser controladas pelo tempo de tratamento.

A Figura 54 c) apresenta em destaque, pelas setas, a presença de fissuras pelo revestimento PEO. Estudos revelaram que a região fundida formada na superfície do metal, solidifica rapidamente devido à rápida transferência de calor e arrefecimento proporcionada pelo eletrólito em circulação gerando regiões de tensões (STOJADINOVIĆ et al., 2013)(HUSSEIN; NORTHWOOD, 2014)(GOWTHAM; ARUNNELLAIAPPAN; RAMESHBABU, 2016). A liberação dessas regiões de tensões são responsáveis pelas formações das trincas (GOWTHAM; ARUNNELLAIAPPAN; RAMESHBABU, 2016). Esse efeito de trincas foi mais perceptível para as amostras com um maior tempo de tratamento, no caso as amostras t3P3r1, como mostrado na Figura 54 c). Isso se deve ao maior tempo de tratamento que possibilita um filme mais espesso e aumenta a presença de tensões residuais resultando em trincas.

A Figura 55 a), b) e c) apresenta as imagens MEV da topografia das amostras t1P3r1, t2P3r1 e t3P3r1, respectivamente. Essa ampliação permite uma melhor amostragem da superfície das amostras tratadas. A Figura 55 d), e) e f) corresponde as imagens das amostras t1P3r1, t2P3r1 e t3P3r1 com processamento de imagem para identificar a quantidade de poros presentes na superfície. Os pontos pretos nas imagens da Figura 55 d), e) e f) são os poros identificados. Visualmente percebe-se o aumento da porosidade com o aumento do tempo de tratamento.

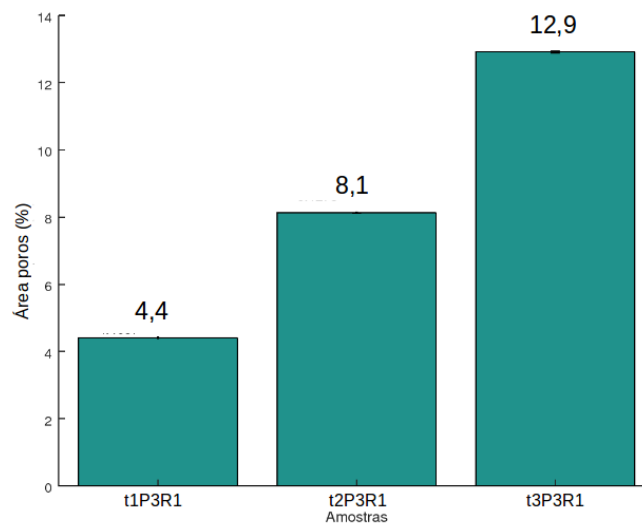
A Figura 56 apresenta t1P3r1, t2P3r1 e t3P3r1 a quantidade da área dos poros em porcentagem. Onde foram obtidos os valores de  $4,4\ \%$ ,  $8,1\ \%$  e  $12,9\ \%$  para as amostras t1P3r1, t2P3r1 e t3P3r1, respectivamente. Assim, existe um comportamento de crescimento

Figura 55 – MEV com aumento de 500 X para as amostras t1P3r1 a), t2P3r1 b) e t3P3r1 c). Processamento de imagem para medições de poros pelo programa ImageJ para as amostras t1P3r1 d), t2P3r1 e) e t3P3r1 f).



linear entre o tempo de tratamento e a quantidade de poros produzidos. Portanto, pode-se controlar o tamanho dos poros através do tempo de tratamento.

Figura 56 – Medidas das áreas dos poros (%) presentes na superfície da amostra.



A partir da Figura 54 pode-se perceber a relação do tempo de tratamento com o tamanho dos poros. O estudo revela assim que pode-se controlar o tamanho dos poros através do tempo de tratamento.

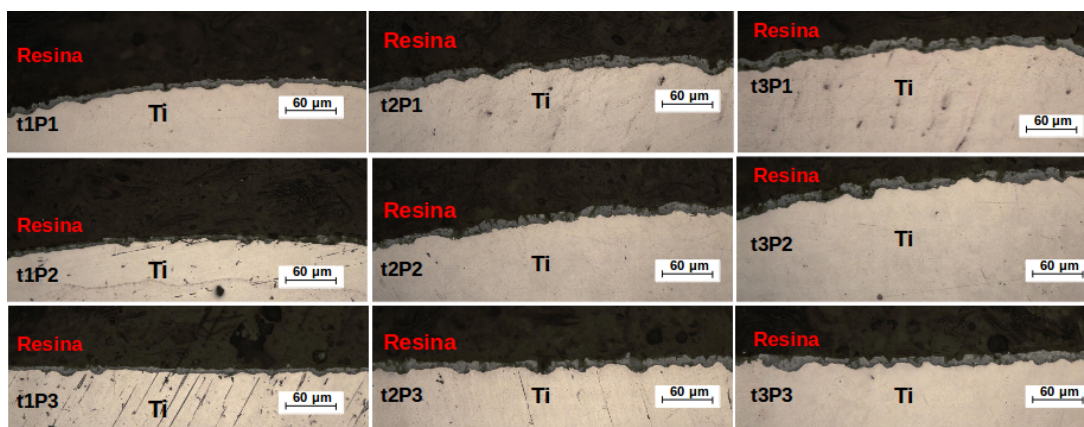
#### 4.3.1.1 Análise da espessura do revestimento por MO e MEV

A Figura 57 mostram as imagens da Microscopia Ótica (MO) correspondentes ao corte da seção transversal das amostras desse estudo. A primeira linha da Figura 57

apresenta as amostras: t1P1, t2P1 e t3P1. A segunda linha da Figura 57 apresenta as amostras: t1P2, t2P2 e t3P2. Por fim, a terceira linha da Figura 57 apresenta as amostras: t1P3, t2P3 e t3P3. As imagens MO sugerem que todos os revestimentos têm boa ligação com o substrato, uma vez que nenhum defeito como fissuras, poros ou delaminação, foi aparente na região da interface titânio e revestimento. Essa boa adesão, também, foi encontrada pelos trabalhos de Cheng et al. (2013), Rafieerad et al. (2015) e (WANG et al., 2015). Esses resultados, ainda, estão de acordo com as pesquisas de Li et al. (2017a) e Hariprasad et al. (2016) que declararam que os revestimentos PEO realizados em titânio com fosfato como substância constituinte do eletrólito possui uma excelente aderência, adesão e testes de choque térmico, características essenciais para um implante.

Analisando visualmente a espessura da camada do revestimento para a primeira linha da Figura 57 (t1P1, t2P1 e t3P1), percebe-se claramente que existe uma diferença da espessura entre t1P1 e t2P1. Entre t2P1 e t3P1 essa variação foi menor e possuem espessuras próximas. Esse comportamento foi alcançado mesmo com a variação de tempo sendo as mesmas entre t1P1-t2P1 e t2P1-t3P1 que são de 8 minutos. Assim podemos afirmar que a taxa de crescimento entre os tempos t1-t2 e t2-t3 são diferentes. Esse comportamento podem ser correlacionados com os resultados obtidos da evolução da corrente pelo tempo apresentadas nas Figuras 50, 51 e 52 que mostram que o crescimento do revestimento ocorre até a estabilização da corrente pelo tempo. Esses resultados se repetiram para as posições P2 (segunda linha) e P3 (terceira linha).

Figura 57 – MO da seção transversal das amostras: t1P1, t2P1 e t3P1 (primeira linha); t1P2, t2P2 e t3P2 (segunda linha) e t1P3, t2P3 e t3P3 (terceira linha) com aumento de 500X.

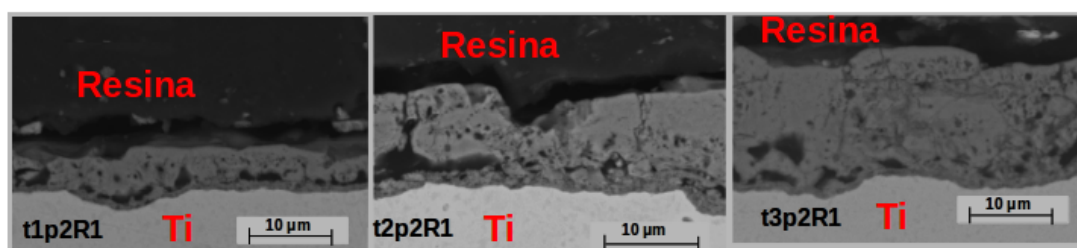


Os resultados da curva da corrente pelo tempo, MEV da topografia e espessura da camada nos revela que existe um tempo de crescimento do revestimento e após sua estabilização a energia empregada realiza a degradação dos revestimento aumento a porosidade topográfica do revestimento. A imagem topográfica do MEV para as amostras t1, t2 e t3 revelaram uma modificação clara entre a distribuição e forma dos poros. Onde o tempo de tratamento provocou alterações, bastante significativas, no tamanho e

distribuição dos poros. Portanto, os resultados levam a acreditar que o comportamento da formação do revestimento desse trabalho, se divide em duas partes principais. Na primeira, a energia consumida no processo se destina para o crescimento do revestimento. Na segunda a energia destina-se na alteração topográfica do revestimento. Essa mudança de comportamento pode ser justificada segunda as pesquisas dos autores [Cheng et al. \(2013\)](#) que afirmam que a modificação da morfologia da superfície pelo processo PEO, pode ser o resultado da mudança da natureza das descargas com o tempo. Os estudos de [Li et al. \(2017a\)](#), ainda, mostraram que eletrólitos de fosfato produzem revestimentos PEO, principalmente, pela oxidação do substrato de titânio, o que leva a um crescimento mais interno. A predominância do crescimento interno da origem a uma estrutura de revestimento compacta e de alta adesão, mas os revestimentos mostram baixa taxa de crescimento. Esses estudos justificam e sustentam a teoria formulada.

A Figura 58 sustenta com maior certeza a boa aderência entre o revestimento no substrato de titânio. Contudo, nessa imagem, com maior aproximação, percebe-se um variação da espessura com o tempo. A imagem ainda apresenta a presença de poros dentro do revestimento revelando a porosidade dos revestimento PEO. Entre os tempo t1 e t2, claramente existe uma diferença expressiva e entre os tempos t2 e t3 a variação se apresenta menos significativa. Portanto, a análise MEV das seções dos revestimentos, validaram as medidas de espessura realizadas por MO.

Figura 58 – MEV do corte da seção transversal das amostras: t1P2r1, t2P2r1 e t3P2r1 com aumento 4000X.

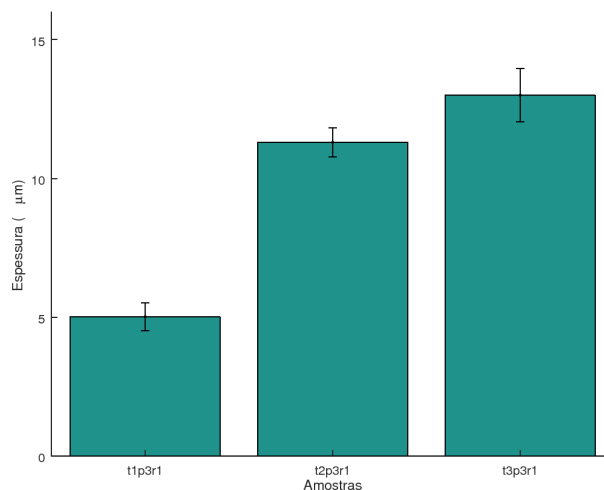


A aparência ondulada na interface substrato/revestimento pode ser explicada pela dissolução do substrato durante os estágios iniciais do processo de oxidação ([GOWTHAM; ARUNNELLAIPPAN; RAMESHBABU, 2016](#)). A medida que o processo PEO continua, o revestimento engrossa e menos calor pode ser transferido para o substrato, uma vez que mais se absorve calor pelo revestimento. O filme de óxido torna-se parcialmente derretido devido à maior taxa de aquecimento e resulta em emissão iódica ([GOWTHAM; ARUNNELLAIPPAN; RAMESHBABU, 2016](#)).

A Figura 59 apresentam as espessuras das seções transversais das amostras t1P3R1, t2P3R1 e t3P3R1, cujo so valores correspondem a  $5,0 \pm 0,5$ ,  $11,3 \pm 0,5$  e  $13,0 \pm 0,9$ , respectivamente. Através do resultado apresentado, percebe-se que existe um crescimento da espessura do revestimento significativo entre os tempo t1 e t2 que corresponde ao dobro,

aproximadamente. Contudo, esse mesmo crescimento não ocorre entre os tempos t2 e t3. Isso demonstra que o crescimento da espessura tende a estagnar com o tempo. As imagens MEV da topografia (Figura 54) revelam que a energia consumida durante os tempos t2 e t3 são convertidas na modificação do tamanho e quantidade de poros.

Figura 59 – Gráfico referente as espessuras das seções transversais das amostras t1P3R1, t2P3R1 e t3P3R1.



#### 4.3.1.2 Análise da área da espessura do revestimento

Os resultados da área do revestimento das amostras t1P1r1, t2P1r1 e t3P1r1 (P1 - Área) são apresentados na Figura 60 a) e corresponde a 3,009, 4,399 e 5,363  $\text{mm}^2$ , respectivamente. Nesse grupo de análise (t1 - Área) percebe-se que existe uma variação do crescimento entre os tempo t1-t2 e t2-t3. Esse comportamento segue para os outros grupos de análise b) e c). Houve um aumento crescente da área no revestimento PEO com relação ao tempo de tratamento. Esse efeito, de crescimento da área com o tempo, considera-se normal, pois existe uma aumento da espessura, como revela as imagens de micrografia da seção transversal.

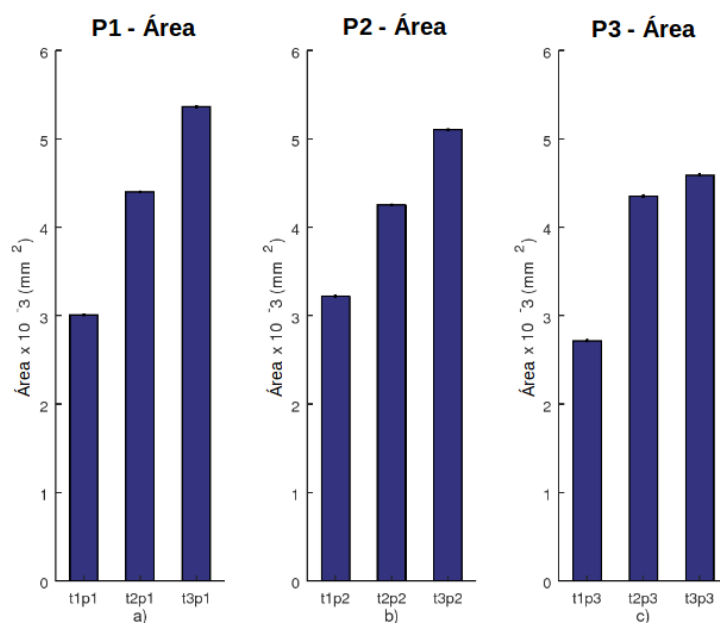
Para a Figura 60 b) foram apresentados os parâmetros t1P2r1, t2P2r1 e t3P2r1 (P2 - Área) que correspondem a 3,220, 4,253 e 5,1041.00  $\text{mm}^2$ , respectivamente. Para esse caso percebe-se o mesmo comportamento da variação do crescimento, com o aumento do tempo de tratamento.

Os valores de 2,718, 4,353 e 4,590 correspondem às amostras t1P3r1, t2P3r1 e t3P3r1 (P3 - Área), como apresenta a Figura 60 c). O grupo (P3 - Área) apresenta a continuação da tendência de diminuição da área do revestimento PEO. Nota-se, ainda, a aproximação entre as áreas correspondentes aos tempo de tratamento t2 e t3.

Em todos os casos foram alcançados a mesma relação de crescimento da área da camada com o aumento do tempo de tratamento. Contudo, esse efeito diminui para as

posições P2 e P3. Isso pode ser explicado pelo aumento da área de superfície dentro do mesmo banho eletrolítico. O aumento da área de tratamento por volume de eletrólito divide a quantidade de elementos disponíveis para a deposição do revestimento, esse efeito reduz a espessura progressivamente como podemos observar. Esse mesmo comportamento foi verificado por [Khan et al. \(2014\)](#). Essa variação entre concentração de demanda e oferta, por causa do tratamentos de várias amostra simultâneas, pode ser considerada um fator importante para influenciar o mecanismo de crescimento do revestimento ([LI et al., 2017a](#)). Isso nos leva a concluir que existe uma relação da concentração do eletrólito ideal com relação a quantidade da área a ser tratada.

Figura 60 – Análise do revestimento PEO pela área depositada para as amostras (t1p1), (t2p1) e (t3p1) a); (t1p2), (t2p2) e (t3p2) b) e (t1p3), (t2p3) e (t3p3) c).

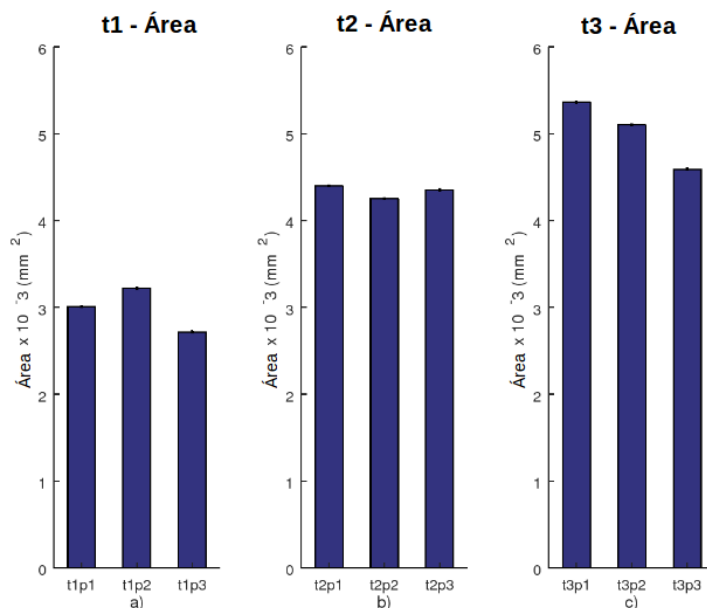


A Figura 61 evidencia uma uniformidade das áreas de revestimento, principalmente, entre as condições dos grupos (t1 - Área) e (t2 - Área). Contudo, quando se realiza tratamentos com três amostras simultâneas, no caso t3 - Área (Figura 61 c)), percebe-se uma tendência de diminuição da área de revestimento com relação ao tempo de tratamento. Uma possível forma de combater esse efeito, se desejado, seria aumentar a concentração dos elementos químicos na solução eletrolítica, para dessa forma disponibilizar a mesma relação concentração eletrolítica por área de tratamento.

Além disso, várias pesquisas revelaram que o mecanismo de crescimento e as propriedades dos revestimentos PEO são influenciados pela distribuição do tempo de tratamento ([MONTAZERI et al., 2011](#))([LI et al., 2017a](#)).

A diminuição da taxa de crescimento da área e, conseqüentemente, da espessura, ainda pode ser explicada pelo uso do fosfato como constituinte base do eletrólito utilizado nesse trabalho. Estudos mostraram que revestimentos formados em eletrólito de fosfato

Figura 61 – Análise do revestimento PEO pela área depositada para as amostras (t1p1), (t1p2) e (t1p3) a); (t2p1), (t2p2) e (t2p3) b) e (t3p1), (t3p2) e (t3p3) c).



apresentam menor taxa de crescimento (LI et al., 2017a), porém apresenta uma ligação revestimento titânio mais forte (HARIPRASAD et al., 2016), condição fundamental para o uso em implantes.

### 4.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

A Figura 62 mostra a quantidade em peso atômico dos elementos químicos das amostras t1P3R2 juntamente com a imagem do local da amostra onde foi realizado a quantificação.

A Figura 63 mostra a quantidade em peso atômico dos elementos químicos das amostras t2P3R2 juntamente com a imagem do local da amostra onde foi realizado a quantificação.

A Figura 64 mostra a quantidade em peso atômico dos elementos químicos das amostras t3P3R2 juntamente com a imagem do local da amostra onde foi realizado a quantificação.

Os espectros EED indicou que os revestimentos obtidos em titânio para esse trabalho são predominantemente oxigênio (O), titânio (Ti), carbono (C), fósforo (P), sódio (Na) e potássio (K). Os elementos encontrados são os elementos constituintes dos elétrodos e eletrólito usados no processo PEO. Os elementos que apresentaram uma maior concentração foi os elementos de oxigênio e titânio. Esse resultado mostra uma grande viabilidade para formação de óxido de titânio ( $TiO_2$ ). A quantidade dos elementos apresentados pelo EED depende fortemente da composição do eletrólito, quanto maior a concentração do material, maior a quantidade do material adicionado no revestimento (RENDÓN et al., 2015). A

Figura 62 – MEV-EED da quantidade em peso atômico (%) dos elementos químicos encontrados nas amostra t1P3R2.

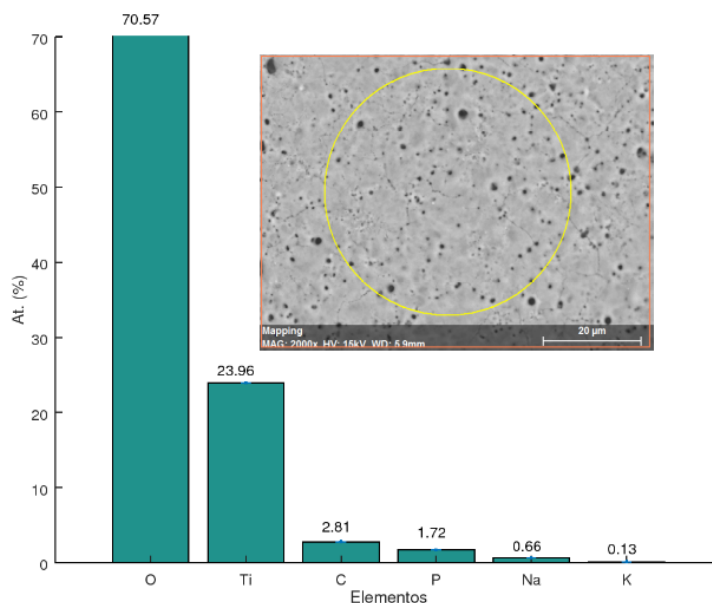
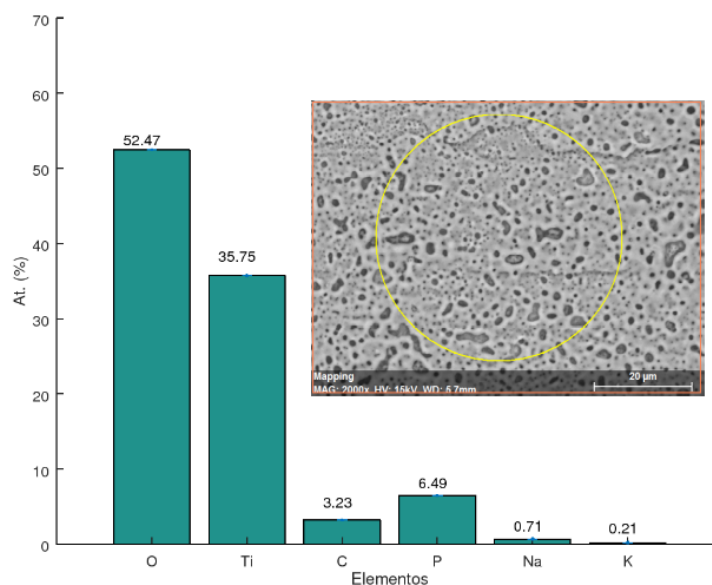
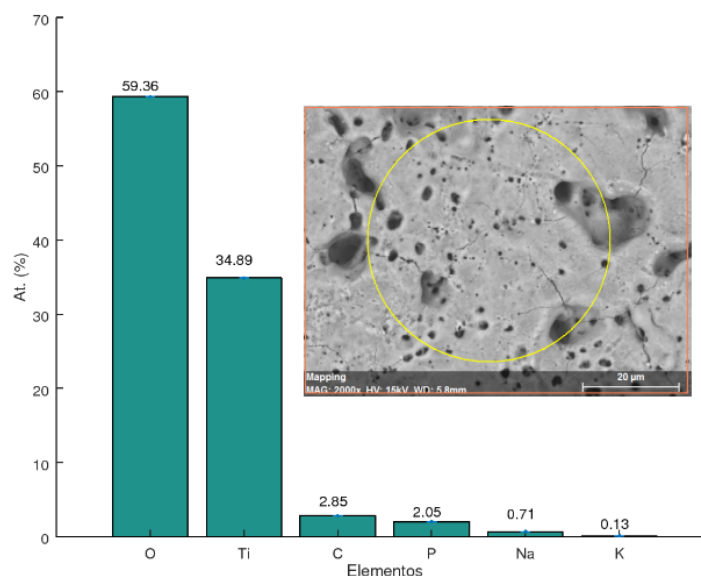


Figura 63 – MEV-EED da quantidade em peso atômico (%) dos elementos químicos encontrados nas amostra t2P3R2.



partir desses elementos químicos o trabalho de [Hariprasad et al. \(2016\)](#) indica que há possibilidade das espécies aniônicas, como  $PO_4^{3-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HPO_4^-$  e  $NO_2^-$  derivadas do eletrólito serem incorporadas no revestimento durante o processo PEO. A análise EED revelou a presença de teor de fósforo nos revestimentos PEO t1P3r2, t2P3r2 e t3P3r2 a uma porcentagem atômica de 1,72 %, 6,49 % e 2,5 %, respectivamente, como mostrado na Tabela 54. No entanto, a incorporação de fósforo (P) depende da condutividade do eletrólito e da tensão do respectivo processo PEO ([K et al., 2013](#)). Sabe-se que a presença de fósforo nos revestimentos PEO pode melhorar a bioatividade dos implantes de titânio ([KHAN et al., 2014](#)). O conteúdo do elemento titânio (Ti) apresenta-se muito maior do

Figura 64 – MEV-EED da quantidade em peso atômico (%) dos elementos químicos encontrados nas amostra t3P3R2.



que o elemento fósforo (P) no revestimento, sugerindo que o crescimento do revestimento PEO resulta, principalmente, da oxidação do substrato de Ti no eletrólito base de fosfato (LI et al., 2017a).

Tabela 3 – EED da composição química superficial das amostras tratadas por PEO.

Quantidade da composição atômico em %						
Amostra	O	Ti	C	P	Na	K
t1P3R2	70.57	23.96	2.81	1.72	0.66	0.13
t2P3R2	52.47	35.75	3.23	6.49	0.71	0.21
t3P3R2	59.36	34.89	2.85	2.05	0.71	0.13

A composição elementar da superfície tratada com PEO, analisada pelo EED, mostra a incorporação de espécies de Na, P e K em quantidade menor, nos revestimentos de óxido de titânio, conforme apresentado na Tabela 3. A Tabela 3 mostra que existe um aumento da quantidade de titânio com o aumento do tempo de tratamento. A concentração de titânio para o tempo t1, t2 e t3 foram de 23.96 %, 35.75 % e 34.89 %, respectivamente. Pelas imagens MEV da Figura 53 foi verificado uma menor porosidade e maior densidade para o tempo t1. O resultado químico por EED, confirmou essa afirmação, pois foi encontrado menos titânio para o tempo t1, indicando que ocorreu menos degradação do revestimento se comparado para os tempos t2 e t3. Com o aumento do tempo houve um aumento da porosidade (degradação do revestimento) e, por isso, ocorreu um aumento da quantificação de titânio pela análise EED. Pois segundo os resultados dos pesquisadores Li et al. (2017a) o revestimento PEO resulta, principalmente, da oxidação do substrato de Ti.

### 4.3.3 Molhabilidade

Segundo os pesquisadores [Gowtham, Arunnellaiappan e Rameshbabu \(2016\)](#) uma superfície hidrofílica apresenta-se como um fator necessário para mostrar bioatividade favorável. Por isso, a Figura 65 apresenta a influência do ângulo de contato com o tempo para as três posições utilizadas nesse trabalho.

Os resultados mostraram que a amostra não revestida obteve um ângulo de contato de  $48,3 \pm 3^\circ$ . Para a Figura 65 a) foi verificado a influência da posição P1 para os tempos t1, t2 e t3 de tratamento. Foram obtidos os valores de  $34,7 \pm 5,3^\circ$ ,  $18,3 \pm 0,5^\circ$  e  $9,0 \pm 1,2^\circ$ , para as amostras t1p1r1, t2p1r1 e t3p1r1, respectivamente. Percebe-se a diminuição linear do ângulo de contato com o tempo de tratamento para os tempos t1, t2 e t3. A Figura 65 b) apresenta os valores de  $30,7 \pm 3,8^\circ$ ,  $18,5 \pm 2,2^\circ$  e  $10,9 \pm 2,0^\circ$ , para as amostras t1p2r1, t2p2r1 e t3p2r1, respectivamente. Por fim, na Figura 65 c) foi verificado a influência da posição P3 para os tempos t1, t2 e t3. Para a Figura 65 c) foram obtidos os valores  $29,8 \pm 3,4^\circ$ ,  $20,3 \pm 4,3^\circ$  e  $12,5 \pm 1,0^\circ$

Os resultados apresentados na Figura 65 mostraram uma tendência linear do ângulo de contato com o tempo de tratamento. Para todas as condições foi obtido a diminuição do ângulo de contato em relação a amostra padrão (P). Ficou evidente que o tempo de tratamento foi determinantemente para as respostas do ângulo de contato. Isso pode ser justificado pela variação da porosidade que possivelmente gerou rugosidades características para cada tempo de tratamento e aumentou a molhabilidade. Segundo os trabalhos dos pesquisadores [Petković et al. \(2011\)](#), [Cheng et al. \(2012\)](#) e [Echeverry-Rendón et al. \(2017\)](#) existe uma relação entre a porosidade e rugosidade da superfície no crescimento e adesão celular.

A Figura 66 apresenta uma análise comparativa entre as posições P1, P2 e P3 para os tempos t1, t2 e t3. Considerando o desvio padrão pode-se afirmar que não ocorreu mudança do ângulo de contato quando foi realizado o tratamento com 1, 2 e 3 reatores dentro do mesmo banho eletrolítico, revelando que o uso de vários reatores, simultaneamente, no mesmo banho eletrolítico não influencia as respostas do ângulo de contato para esse caso estudado.

Estes resultados indicam que os revestimentos PEO produz superfícies hidrofílicas. Isso pode ser explicado pelo aumento da porosidade com o aumento do tempo de tratamento. A Figura 67 realizada na superfície de uma amostra tratada, por 8 minutos, evidência a alta porosidade e interligação dos poros, destacados pelas setas, justificando a alta molhabilidade e a rápida absorção da água na superfície das amostras. Os pesquisadores [Wheeler et al. \(2010\)](#) revelaram que revestimento de eletrólito contendo fosfato, apresenta um grau de porosidade em maior escala na sua superfície. Essa característica pode ser observada na Figura 67.

Figura 65 – Comparação do ângulo de contato para a amostra padrão (P) e tempos t1, t2 e t3 para as posições P1 a), P2 a) e P3 c).

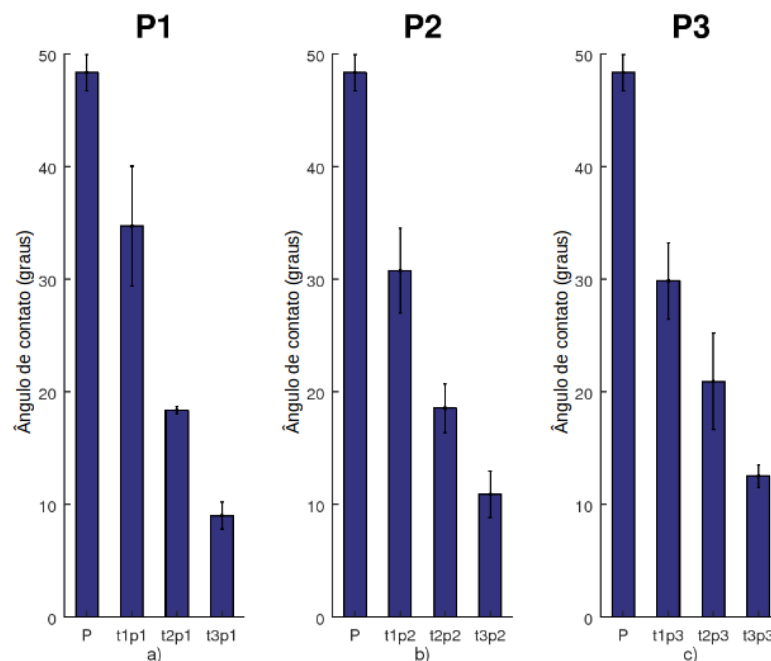
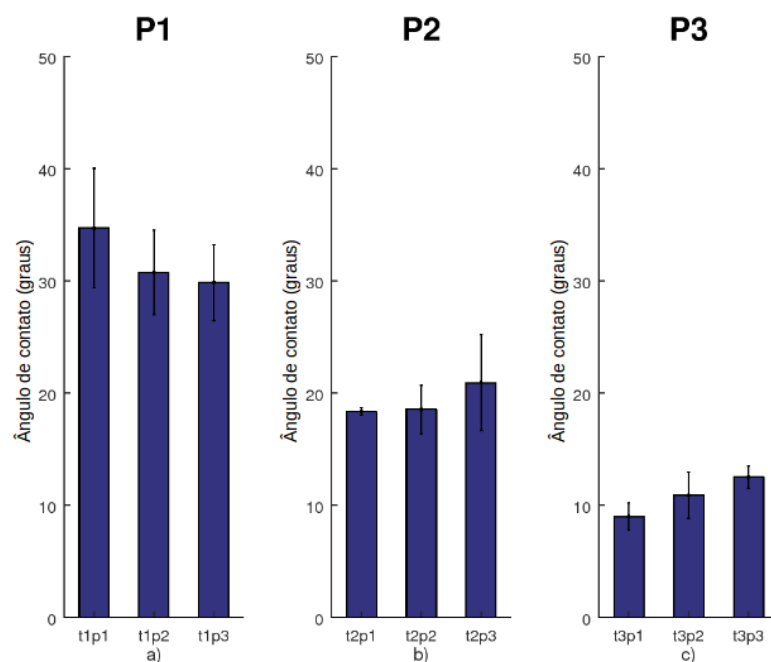
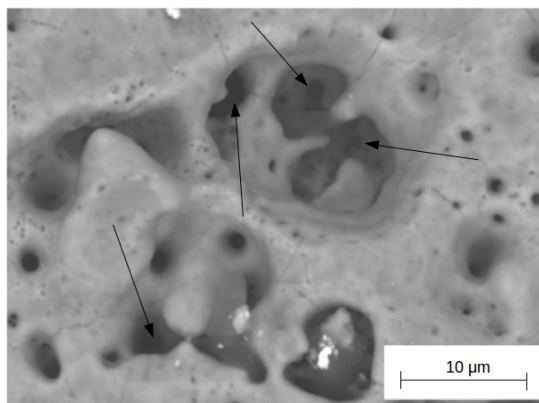


Figura 66 – Comparação do ângulo de contato entre as posições P1, P2 e P3 para os tempos t1 a), t2 b) e t3 c).



Assim a modificação da superfície de titânio influencia fortemente a molhabilidade. Essa afirmação condiz com os resultados obtidos pelos pesquisadores Kesik et al. (2015) e Echeverry-Rendón et al. (2017). A hidroflicidade dos revestimentos ainda pode ser relacionada com a presença dos cristais de  $TiO_2$  nos revestimentos. O cristal de  $TiO_2$  pode levar à formação de grupos de radicais hidroxilo (OH) na sua superfície e, portanto, suas fortes formas de ligação de hidrogênio com moléculas de água (LIN et al., 2009)(HAN et

Figura 67 – Imagem MEV na superfície da amostra tratada por PEO com um aumento de 4000X.



al., 2018). Além disso, verificou-se que a adição de  $TiO_2$  pode reduzir ainda mais o ângulo de contato da água em revestimentos de  $TiO_2$  (GUAN; LU; YIN, 2003).

Os poros alongados, mostrado na Figura 67, são gerados, pelo tempo de tratamento PEO que leva a transição morfológica da superfície, levando à formação de poros circulares (RENDÓN et al., 2015). Os grande poros, ainda podem ser justificados pela fusão dos poros menores resultado da degradação das descargas com o tempo de tratamento. Finalmente, verificou-se que a transição morfológica está fortemente relacionada ao aumento do tempo das descargas elétrica geradas durante o processo. Essa conclusão foi encontrada, também, pelos pesquisadores Galvis et al. (2015).

Estudos dos pesquisadores Kulkarni et al. (2015b) e Echeverry-Rendón et al. (2017) mostraram que o menor ângulo de contato e, conseqüentemente, maior molhabilidade na superfície da amostras de titânio revestida por PEO, melhorar o contato osso/implante.

#### 4.3.4 Rugosidade da superfície do revestimento

Para avaliar a topografia das amostras revestidas por  $TiO_2$  foram considerados a rugosidade média ( $R_a$ ) e altura média entre picos e vales ( $R_z$ ). Estudos dos pesquisadores Kulkarni et al. (2015b) e Echeverry-Rendón et al. (2017) relataram que a hidroflicidade superficial e a rugosidade são fatores importantes para promover uma boa adesão celular. Os resultados da rugosidade para os diferentes parâmetros considerados nesse trabalho são apresentados nas Figuras 68, 69 e 70. Considerando a barra de erro os valores apresentados não apresentaram uma variação significativa. Esse comportamento se deve a variações bruscas entre as “ilhas” de rugosidade contida na superfície das amostras. Contudo, considerando o valor médio, temos uma tendência comportamental que auxilia a discussão e entendimento dos resultados.

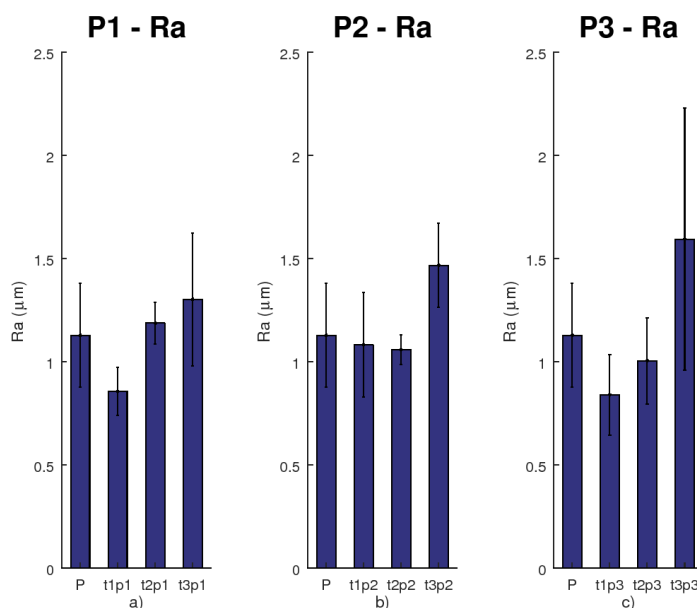
Os resultados  $R_a$  das amostras padrão (P), t1P1r1, t2P1r1 e t3P1r1 formam o grupo (P1 -  $R_a$ ) e estão apresentados na Figura 68 a). Seus valores correspondem a 1,13

$\pm 0,25 \mu\text{m}$ ,  $0,86 \pm 0,11 \mu\text{m}$ ,  $1,19 \pm 0,10 \mu\text{m}$  e  $1,30 \pm 0,32 \mu\text{m}$ , respectivamente. Assim a rugosidade média (Ra) para as amostras do grupo (P1 - Ra) apresentaram uma tendência de aumento, contudo os resultados ficaram dentro da barra de erro. Essa grande variação foi encontrada em todos os outros resultados. Essas variações podem ser explicadas pela distribuição dos poros e geometria cilíndrica da amostra revestida. Devido ao tamanho e geometria da amostra essa medição apresentou dificuldades. Mas, diante dessa realidade podemos observar uma tendência de comportamento, com o tempo e posição. Para a amostra t1P1r1 ocorreu uma diminuição da rugosidade em relação a amostra padrão (P). Isso pode ser atribuído ao início da uniformização na superfície da amostra que possui uma rugosidade por ocasião do seu processo de conformação. Esse resultado mostra que o revestimento apresenta-se de forma uniforme e preenche os possíveis vales existentes na superfície da amostra. Contudo, para os tempos de 8 minutos (t2P1r1) e 16 minutos (t3P1r1) houve uma tendência ao crescimento da rugosidade média.

Para a Figura 68 b) foram apresentados os resultados das amostras t1P2r1, t2P2r1 e t3P2r1 (P2 - Ra) que correspondem a  $1,08 \pm 0,25 \mu\text{m}$ ,  $1,05 \pm 0,07 \mu\text{m}$  e  $1,47 \pm 0,20 \mu\text{m}$ , respectivamente. No grupo das amostras (P2 - Ra) as respostas para as amostras t1p2 e t2p2 apresentaram valores bastante semelhantes. Esse comportamento, não crescente, da rugosidade foi estabelecido, apenas, para a posição P2. Para a condição t3p2 ocorreu o aumento da rugosidade média com o aumento do tempo de tratamento para a posição 2.

Os valores de  $0,84 \pm 0,19 \mu\text{m}$ ,  $1,00 \pm 0,21 \mu\text{m}$  e  $0,59 \pm 0,63 \mu\text{m}$  correspondem as amostras t1P3r1, t2P3r1 e t3P3r1 (P3 - Ra), como apresenta a Figura 68 c). No grupo das amostras (P3 - Ra) apresentou uma tendência semelhante as amostras do grupo (P1 - Ra).

Figura 68 – Rugosidade média (Ra) para os tempos t1, t2 e t3 e posições P1 a), P2 b) e P3 c).

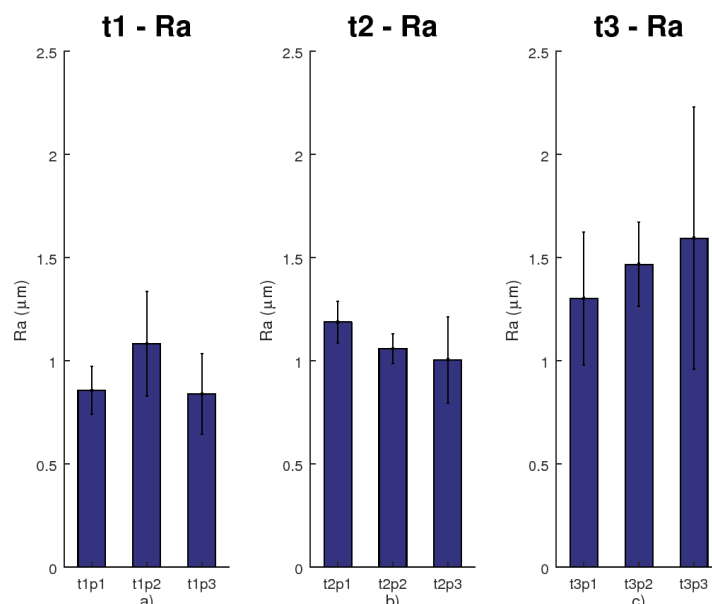


Os resultados Ra das amostras t1P1r1, t1P2r1 e t1P3r1 (t1 - Ra) são apresentados na Figura 69 a) e corresponde a  $0,86 \pm 0,11 \mu\text{m}$ ,  $1,08 \pm 0,25 \mu\text{m}$  e  $0,84 \pm 0,19 \mu\text{m}$ , respectivamente. Considerando a barra de erro os valores apresentados não apresentaram uma variação significativa.

Para a Figura 69 b) foram apresentados os parâmetros t2P1r1, t2P2r1 e t2P3r1 (t2 - Ra) correspondendo a  $1,19 \pm 0,10 \mu\text{m}$ ,  $1,05 \pm 0,07 \mu\text{m}$  e  $1,00 \pm 0,21 \mu\text{m}$ , respectivamente.

Os valores de  $1,30 \pm 0,32 \mu\text{m}$ ,  $1,50 \pm 0,20 \mu\text{m}$  e  $0,21 \pm 0,63 \mu\text{m}$  correspondem as amostras t3P1r1, t3P2r1 e t3P3r1 (t3 - Ra), como apresenta a Figura 69 c).

Figura 69 – Rugosidade média (Ra) para as posições P1, P2 e P3 e tempos t1 a), t2 b) e t3 c).



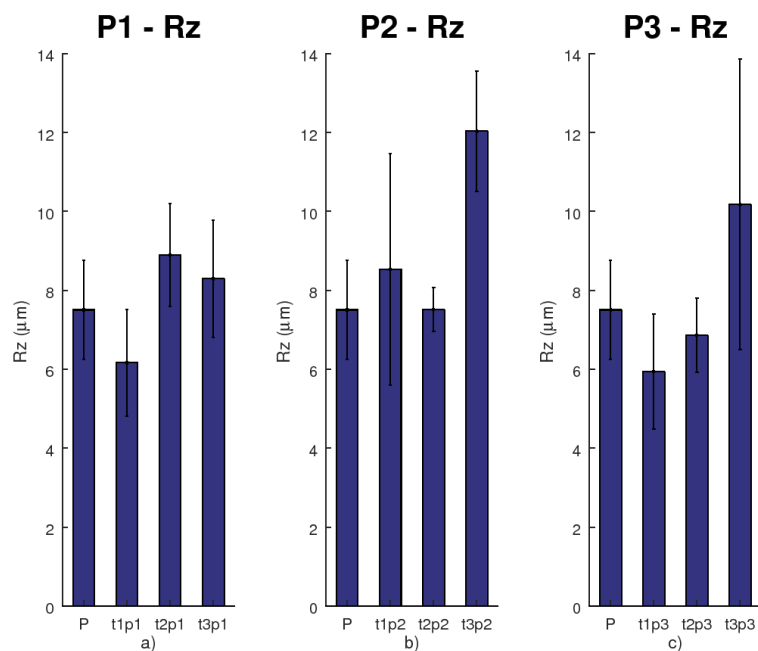
Os resultados apresentados na Figura 69 mostraram o comportamento das resposta de rugosidade média (Ra) para os mesmos tempos de tratamento com relação as posições P1, P2 e P3. Percebe-se, através da Figura 69, que houve uma tendência de aumento da rugosidade entre os grupo de amostras (t1 - Ra), (t2 - Ra) e (t1 - Ra). Porém, não houve um tendência significativa de variação de rugosidade média para os mesmos tempos de tratamento com diferentes posições. Isso implica que o tratamento simultâneos e paralelos não provocou modificações significantes na superfície das amostras. Essa constatação mostra, para esse nível de análise, a capacidade do reator PEO, desenvolvido nesse trabalho, de fabricar revestimentos com rugosidade semelhantes, mesmo utilizando revestimentos simultâneos.

Os resultados Rz das amostras padrão (P), t1P1r1, t2P1r1 e t3P1r1 (P1 - Rz) são apresentados na Figura 70 a) e correspondem a  $7,50 \pm 1,25 \mu\text{m}$ ,  $6,17 \pm 1,34 \mu\text{m}$ ,  $8,90 \pm 1,30 \mu\text{m}$  e  $8,30 \pm 1,48 \mu\text{m}$ , respectivamente. Considerando a barra de erro os valores

apresentados não apresentaram uma variação significativa, porém houve uma tendência de crescimento com o tempo.

Para a Figura 70 b) foram apresentados os parâmetros  $t1P2r1$ ,  $t2P2r1$  e  $t3P2r1$  (P2 - Rz) que correspondem a  $8,53 \pm 2,94 \mu\text{m}$ ,  $7,51 \pm 0,55 \mu\text{m}$  e  $12,02 \pm 1,53 \mu\text{m}$ , respectivamente. O mesmo comportamento apresentado para a posição P2-Ra (Figura 68 b) ) foi encontrado para P2-Rz (Figura 70 b)).

Figura 70 – Rugosidade média entre picos e vales (Rz) para os tempos t1, t2 e t3 e posições P1 a), P2 b) e P3 c).



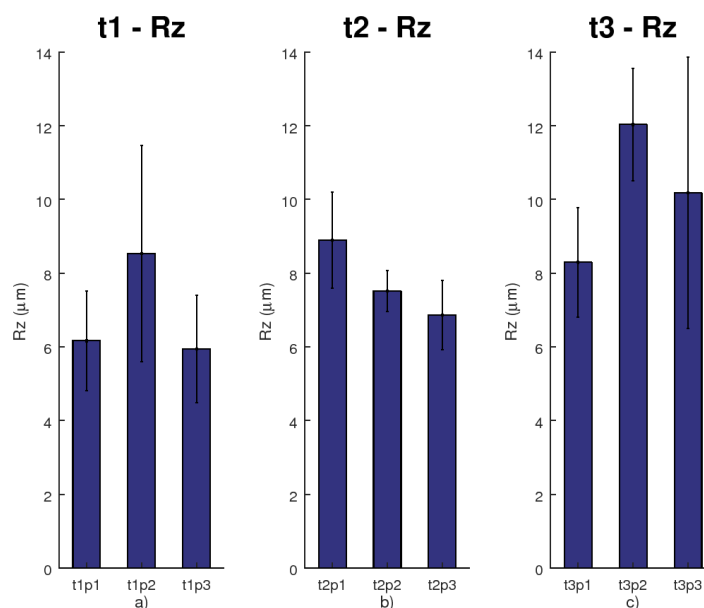
Os valores de  $5,94 \pm 1,45 \mu\text{m}$ ,  $6,86 \pm 0,93 \mu\text{m}$  e  $10,18 \pm 3,68 \mu\text{m}$  correspondem as amostras  $t1P3r1$ ,  $t2P3r1$  e  $t3P3r1$  (P3 - Rz), como apresenta a Figura 70 c). Novamente, ocorreu a mesma tendência de comportamento de crescimento da rugosidade média entre picos e vales com o aumento do tempo. Esse comportamento pode ser considerado como normal. Os resultados da rugosidade da altura média do pico para o vale (Rz) mostraram as mesmas tendências de comportamento relatados para a Figura 68.

Os resultados Rz das amostras  $t1P1r1$ ,  $t1P2r1$  e  $t1P3r1$  (t1 - Rz) foram apresentados na Figura 71 a) e corresponde a  $6,17 \pm 1,34 \mu\text{m}$ ,  $8,53 \pm 2,94 \mu\text{m}$  e  $5,94 \pm 1,45 \mu\text{m}$ , respectivamente. Para os grupos de amostras (t1 - Rz) houve comportamento de destaque para a condição t1P2 com relação as condições t1P1 e t1P3.

Para a Figura 71 b) foram apresentados os parâmetros  $t2P1r1$ ,  $t2P2r1$  e  $t2P3r1$  (t2 - Rz) correspondendo a  $8,90 \pm 1,31 \mu\text{m}$ ,  $7,51 \pm 0,55 \mu\text{m}$  e  $6,86 \pm 0,93 \mu\text{m}$ , respectivamente. No grupo (t2 - Rz) ocorreu um comportamento de tendência inverso da rugosidade Rz com o destaque para a condição t2P1.

Os valores de  $8,30 \pm 1,48 \mu\text{m}$ ,  $12,03 \pm 1,53 \mu\text{m}$  e  $10,18 \pm 3,68 \mu\text{m}$  correspondem as amostras t3P1r1, t3P2r1 e t3P3r1 (t3 - Rz), como apresenta a Figura 71 c). Para o grupo (t3 - Rz) observou-se o mesmo comportamento da condição t1P2 do grupo (t1 - Rz) e a condição t3P2 (t3 - Rz) se destacou entre as outras.

Figura 71 – Rugosidade média entre picos e vales (Rz) para as posições P1, P2 e P3 e tempos t1 a), t2 b) e t3 c).



A maior rugosidade Ra e Rz encontradas nessa análise foi para o maior tempo de tratamento t3, no caso 16 minutos. Esse resultado foi devido à presença de poros muito irregulares nos revestimentos fabricados. De acordo com Wang et al. (2010) a energia térmica desenvolvida e a quantidade de óxido derretido gerado, estão correlacionadas com a densidade de energia das descargas, que, por sua vez, foi regida pelo ciclo de trabalho. A presença de descargas por um longo tempo resulta em poros profundos resultando, eventualmente, em um valor de Rz maior. Os pesquisadores Zou et al. (2015) observaram que o valor do Rz foram menores para as amostras submetidas a tempos de tratamento menores. Esse mesmo comportamento foi encontrado nesse estudo, pois, de forma geral, as amostras submetidas a tratamentos com o menor tempo (t1) obteve menores valores de rugosidade Ra e Rz. Os tratados com maior tempo (t3) obteve os maiores valores de Ra e Rz.

Segundo os pesquisadores Han et al. (2018) existem uma relação da rugosidade com a molhabilidade. A pesquisa ainda revela que superfícies que possuem uma tendência de molhagem positiva a superfície rugosa será mais hidrofílica, no entanto, se a superfície lisa for repelente à água, a superfície rugosa será mais hidrofóbica (HAN et al., 2018). Os pesquisadores Echeverry-Rendón et al. (2017) concluíram que as superfícies compostas por uma mistura de fases de anatase e rutilo são altamente hidrofílicas. As análises do

DRX, apresentadas em seguida, revelaram que os revestimentos realizados foram de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) com fases de anatase e, principalmente, rutilo. Sendo assim podemos considerar que os revestimentos fabricados nesse trabalho possuem uma tendência de molhagem positiva e, por isso, segundo [Han et al. \(2018\)](#) quanto maior a rugosidade maior a molhabilidade. Essa constatação condiz com os resultados alcançados nesse trabalho.

Conforme apresentado por [Rendón et al. \(2015\)](#), a superfície dos revestimentos gerados por tratamento PEO, tornou-se mais áspero em comparação com a rugosidade original, antes do processo PEO. Estes resultados estão de acordo com outros autores que concluíram que a rugosidade da superfície, a cristalinidade do óxido e a composição superficial dos óxidos dependiam da tensão, densidade de corrente e da concentração do eletrólito. Como foi mencionado anteriormente, durante o processo PEO, o revestimento formado torna-se mais espesso por consequência das descargas e eventos de degradação, subsequentes, que ocorrem, preferencialmente, em regiões não afetadas do revestimento, onde o óxido se apresenta mais fino. Como resultado dessas séries de eventos e reações, o tamanho dos poros e a rugosidade da camada de óxido podem aumentar rapidamente ([PETKOVIĆ et al., 2011](#))([CHENG et al., 2012](#)).

Segundo [Rendón et al. \(2015\)](#) existe um bom desenvolvimento das células ósseas para revestimentos com tamanho menores de poros e rugosidade. Isso pode sugerir que a melhor condição para o revestimentos de implantes é o tratamento de 1 minuto, pois apresenta uma melhor condição para o crescimento e adesão das células com um menor consumo elétrico. Por isso, podemos afirmar que a técnica PEO apresenta bons resultados para as superfícies de implantes, pois através do controle dos parâmetros se permite encontrar a condição de superfície mais favorável ao processo de osseointegração.

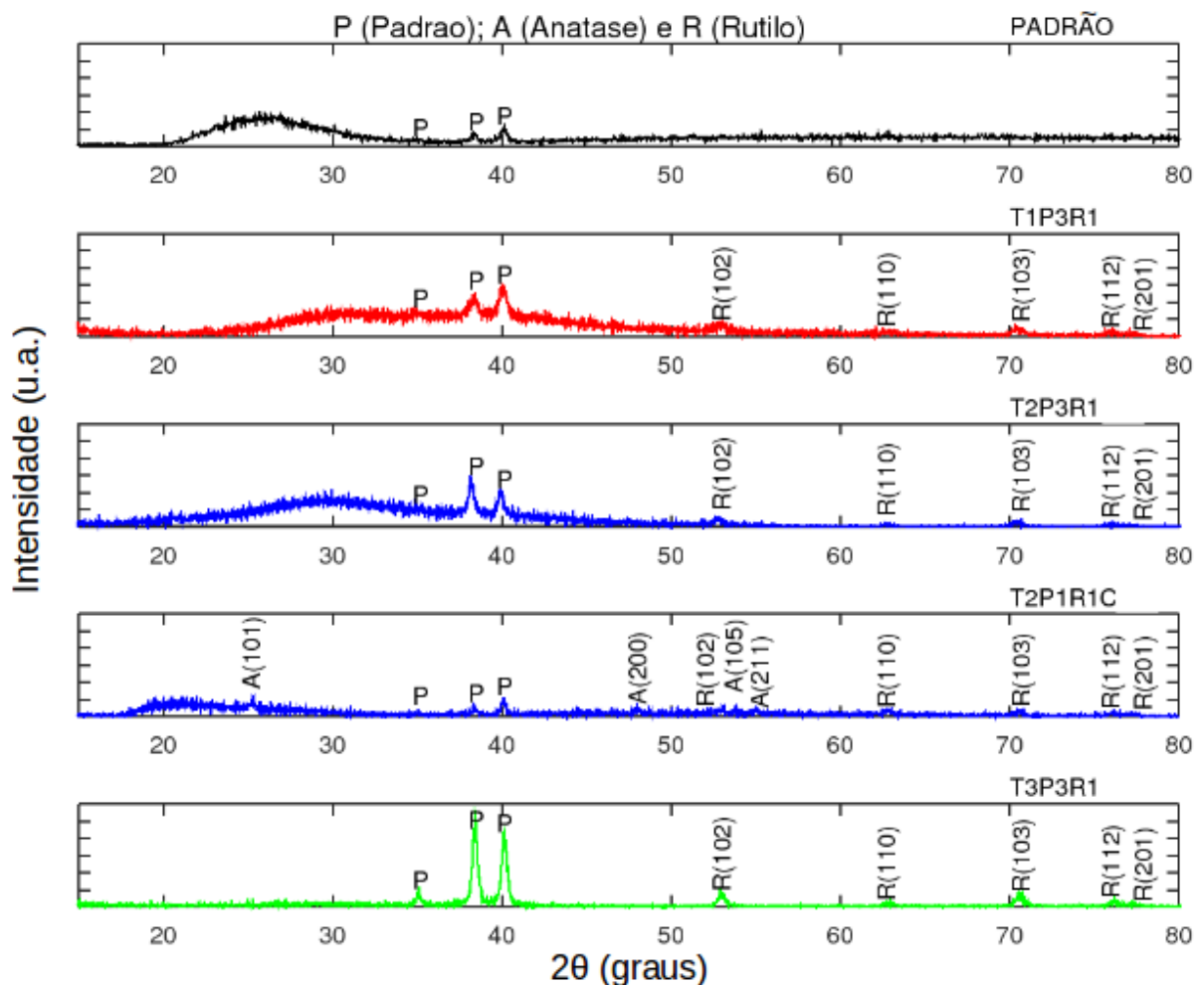
#### 4.3.5 Análise de fase dos revestimentos PEO

A composição de fase dos revestimentos PEO foi caracterizada por análise de Difração de Raio-X (DRX). A Figura 72 mostra os resultados das medições do DRX para o substrato antes do revestimento (PADRÃO) e após o revestimento para os tempos t1 (T1P3R1), t2 (T2P3R1) e t3 (T3P3R1). Todos os resultados do DRX para as amostras revestidas nesse trabalho exibiram picos correspondentes ao substrato de titânio. Com o objetivo de favorecer uma melhor visualização e, conseqüentemente, análise, os resultados dos espectros do DRX individuais foram inseridas no Apêndice A desse documento.

Para a amostra PADRÃO (linha preta) foi identificado três picos cristalinos, sendo dois mais evidentes. A letra P na parte superior dos picos indica que esses picos são originais da amostra de titânio. Esses picos correspondem ao óxido de titânio gerado, espontaneamente, quando em contato com oxigênio. Para o tempo de tratamento t1 (T1P3R1 - linha vermelha) foi verificado o aumento dos picos encontrados na amostra padrão e o surgimento de 5 novos picos de rutilo com planos cristalográficos R(102),

R(110), R(103), R(112) e R(201). Para o tempo de tratamento  $t_2$  (T2P3R1 - linha azul) foi obtido o mesmo comportamento para o tempo  $t_1$ , porém os picos se apresentaram mais cristalinos. Para o tempo  $t_2$  e posição P1 tratado no reator 1 (T2P3R1 - linha azul) foi verificada a presença de picos de anatase. Por fim, para o tempo de tratamento  $t_3$  (T3P3R1 - linha verde) foram encontrados os mesmos picos das amostras T1P3R1 e T2P3R1, porém com maior cristalinidade e desaparecimento da região amorfa. Esses resultados revelaram que quanto maior o tempo de tratamento maior a cristalinidade do revestimento de  $TiO_2$ . Portanto, o tempo  $t_3$  obteve uma maior cristalinidade para o revestimento realizado nas amostras de titânio.

Figura 72 – DRX padrão do substrato (P) e amostras tratadas com PEO para as condições:  $t_1P_1r_1$ ,  $t_2P_1r_1$  e  $t_3P_1r_1$ .



O pico amplo entre  $20^\circ$  e  $35^\circ$  para os substratos revestidos denota a presença de grandes quantidades de material amorfo (CHENG et al., 2013). Os revestimentos PEO em titânio são compostos, principalmente, de fases anatase e rutilo. Anatase caracteriza-se por ser uma fase metaestável e rutilo por ser uma fase estável a alta temperatura. A transformação da fase de anatase para rutilo depende do tempo, pois envolve a ruptura da

ligação e o rearranjo completo dos átomos (HANAOR; SORRELL, 2011). Os resultados mostraram que existe mais rutilo e menos anatase. Os padrões DRX de todos os revestimentos apresentaram picos de difração característicos de anatase (Cod. No: 5000223) e rutilo (Cod. No: 1527979). Além dos picos de titânia (fases de anatase e rutilo), acima mencionados, os picos do substrato de titânio, também, foram vistos. As variações de intensidade das fases de anatase e rutilo podem ser observadas a partir dos padrões DRX dos revestimentos PEO, mostrados na Figura 72.

Através da análise DRX foi verificado a presença de picos “agudos”, correspondentes a fases cristalinas de rutilo e anatase ( $TiO_2$ ), com um amplo espectro de dispersão localizado entre 20° e 40°. Esse resultado pode ser atribuído a compostos amorfos de Ti-P-O Figura 72 (CHU et al., 2014)(YEROKHIN; PARFENOV; MATTHEWS, 2016)(HAN et al., 2018). Todas estas substâncias são consideradas para promover a bioatividade do titânio, embora por diferentes mecanismos e para um grau diferente (LIU et al., 2015)(DOROZHKIN, 2015). Portanto, segundo os pesquisadores Yerokhin, Parfenov e Matthews (2016), a presença do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) no substrato de titânio poderiam, potencialmente, ser úteis para aplicações de implantes biomédicos.

Segundo os pesquisadores Hariprasad et al. (2016) uma maior quantidade de rutilo indica o maior crescimento cristalino devido à adição de aniões. O aditivo TRIS adicionado no eletrólito desse trabalho continha esses aniões favoráveis. A fase rutilo do óxido de titânio, apresenta-se mais densa em comparação com a da fase anatase (WANG et al., 2015). Entre todos os revestimentos, o conteúdo da fase rutilo foi maior para todas as amostras tratadas.

O conteúdo de rutilo relativamente maior no revestimento pode ser atribuído a presença de carbono (K et al., 2013) e a maior condutividade eletrolítica que promoveu a transformação de fase de anatase para rutilo (VENKATESWARLU et al., 2013). Devido aos picos de temperatura provocados pelas descargas no processo PEO, os materiais presentes no meio, funde e são arrefecidos de forma rápida pelo eletrólito. Essa condição induz à cristalização e transformações da fase do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) de anatase para rutilo (YEROKHIN et al., 2003). Por isso, pode ser justificada a predominância da fase rutilo para os revestimentos realizados.

O crescimento do revestimento de óxido no titânio deve-se à tensão de ruptura dielétrica aplicada durante o processo PEO, que baseia-se em eventos de micro descargas de curta duração visíveis na superfície sob tratamento. A exposição dessas descargas no eletrólito provoca altas taxas de aquecimento/resfriamento, durante o processo de formação do revestimento (GOWTHAM; ARUNNELLAIPPAN; RAMESHBABU, 2016). Os eventos de descarga pareciam ser estocásticos na superfície do substrato, o que resulta na formação de “defeitos” nos revestimento como rugosidade superficial. Além disso, esses eventos de micro descargas são responsáveis pela interação termoquímica entre substrato

e eletrólito e resultaram em fusão instantânea seguido de resolidificação do material de revestimento. Devido à natureza transitória desses eventos de micro descargas, os micro arcos se desenvolvem e extinguem rapidamente. Isso traz a estrutura cristalina desses revestimentos (KHAN et al., 2014)(GOWTHAM; ARUNNELLAIPPAN; RAMESHBABU, 2016). Devido a esse comportamento de formação e crescimento do revestimento foi verificado a presença de picos cristalinos pela análise de DRX.

As linhas de difração de titânio originada do substrato são forte, indicando que a espessura dos revestimentos não são muito alta. A formação da camada  $TiO_2$  pode ser explicada devida à oxidação do titânio durante o processo PEO (GOWTHAM; ARUNNELLAIPPAN; RAMESHBABU, 2016).

Somente no espectro DRX da amostra T2P1R1C foi encontrado a fase de  $TiO_2$  na forma de anatase, como pode ser observado na Figura 72. Embora estudos revelem que a anatase se forma antes do rutilo durante o processamento PEO não foi encontrado anatase com exceção da condição submetida a amostra T2P1R1C. Isso pode ser justificado pela dificuldade de realizar as medições de fases pelo equipamento, deviso a geometria da amostra ser cilíndrica e pequeno diâmetro. Foi verificado variações na identificação e intensidade de picos para mesma amostras, somente pela variação do posicionamento das amostras no porta amostra do equipamento da análise. Contudo, foi possível identificar a formação de óxido de anatase e rutilo no revestimento. A ausência de anatase, também, pode ser justificada pelo mecanismo de formação do revestimento com explicado anteriormente. Pois devido ao aumento da temperatura do material de revestimento, durante o processo PEO, favorece a formação de rutilo (ALIASGHARI; SKELDON; THOMPSON, 2014).

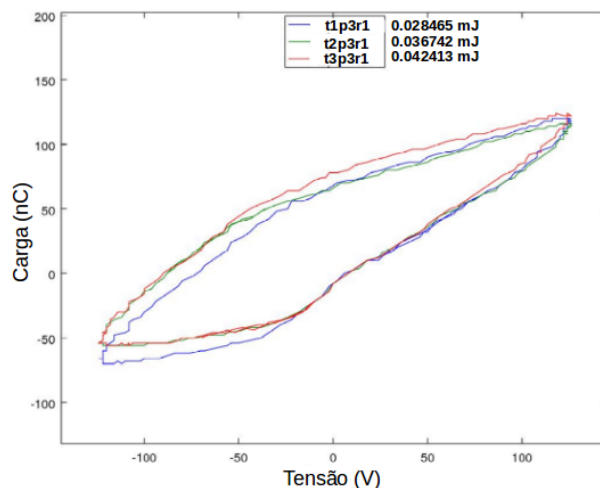
Em consonância com os resultados da análise EED, pode-se concluir que o revestimento PEO no titânio constitui-se, principalmente, pela oxidação do substrato no eletrólito de fosfato e o crescimento do revestimento foi dominado pela deposição de compostos eletrólitos e pela oxidação do substrato de titânio no eletrólito (LI et al., 2017a).

#### 4.4 Análise do revestimento PEO por Lissajous

A Figura 73 mostra as figuras de Lissajous, com suas respectivas energias, referente as amostras t1P3r1, t2P3r1, e t3P3r1. Onde foi encontrado uma energia de 0,028, 0,037 e 0,042 mJ para as condições t1P3r1, t2P3r1, e t3P3r1, respectivamente. O valor da energia obtido está diretamente relacionado com a resistência ao rompimento da barreira dielétrica, devido o revestimento. Assim quanto menor a energia encontrada maior a dificuldade à passagem da energia pelo revestimento e quanto maior a energia maior a facilidade. Essa conclusão foi obtida, também, pelos pesquisadores Souza et al. (2016) que verificou que existe uma menor energia através da figura de Lissajous quando existe uma maior barreira dielétrica, considerando a mesma diferença de potencial. Sendo assim, entre as respostas

apresentadas, pela Figura 73, pode-se estabelecer a seguinte ordem de “facilidade” de romper a barreira dielétrica do revestimento: t3P3r1 (0,042 mJ), t2P3r1 (0,037 mJ) e t1P3r1 (0,028 mJ).

Figura 73 – Figura de Lissajous para uma tensão elétrica de 100 V CA (60 Hz) para as amostras t1P3R1 a), t2P3R1 b) e t3P3R1 c).

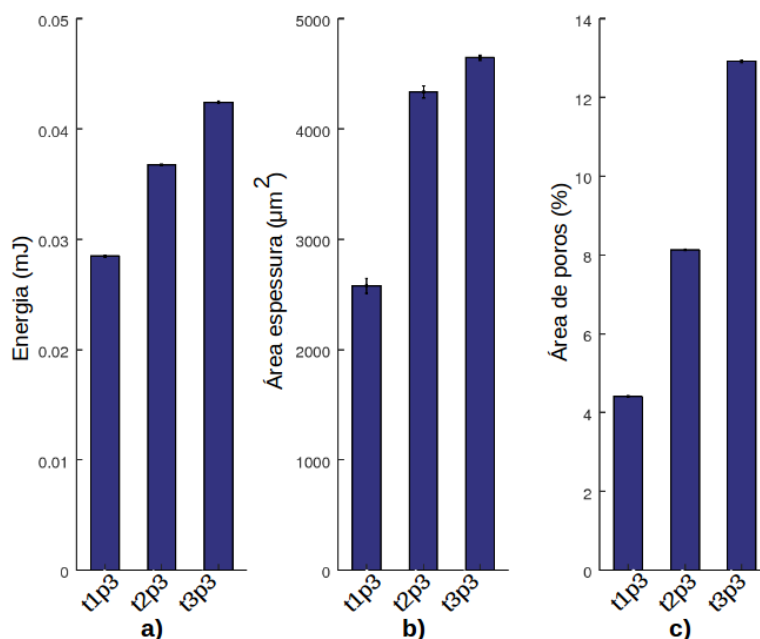


Para entender melhor o efeito da energia da barreira dielétrica do revestimento foram tomadas medidas da área da espessura e área dos poros para as amostras t1P3r1, t2P3r1, e t3P3r1, como apresentado na Figura 74.

A Figura 74 a) revela novamente os valores da energia que correspondem há 0,028, 0,037 e 0,042 mJ para as condições t1P3r1, t2P3r1, e t3P3r1, respectivamente. A Figura 74 b) apresenta as medidas da área correspondente a espessura da camada. Para as condições t1P3r1, t2P3r1, e t3P3r1 foram encontrados os valores de 2,718, 4,353 e 4,590 ( $10^{-3}$ )  $mm^2$ , respectivamente. Por fim, a Figura 74 c) apresenta as medidas da área correspondente a quantidade de poros em porcentagem. Para as condições t1P3r1, t2P3r1, e t3P3r1 foram encontrados os valores de 4,4 %, 8,1 % e 12,9 %, respectivamente. Comparando os valores da energia (Figura 74 a)) e área da espessura (Figura 74 b)) percebe-se que mesmo aumentando a área de “resistência” existe um aumento da energia com o aumento do tempo de tratamento. Isso indica que mesmo aumentando a espessura (aumento da barreira dielétrica) a energia continua a crescer. Para as amostras t2P3r1, e t3P3r1 da Figura 74 b) percebe-se que mesmo os valores sendo aproximados a resposta da energia (Figura 74 a)) cresce, assim podemos considerar que para esse nível de espessura não existe um influência significativa para a energia medida e a espessura, já que a relação deveria ser inversamente proporcional. Contudo, comparando os valores da energia (Figura 74 a)) e área de poros (Figura 74 c)) percebe-se que existe uma relação proporcionalmente linear. Isso indica que quando mais porosa a superfície mais energia passa entre o revestimento.

Os pesquisadores Mathis et al. (2016) observaram modificações de parâmetros elétricos em revestimentos de  $TiO_2$  devido aos defeitos ou à presença de poros. Os

Figura 74 – Resposta de energia da barreira dielétrica a), área da espessura b) e área dos poros c) para as amostras t1P3r1.



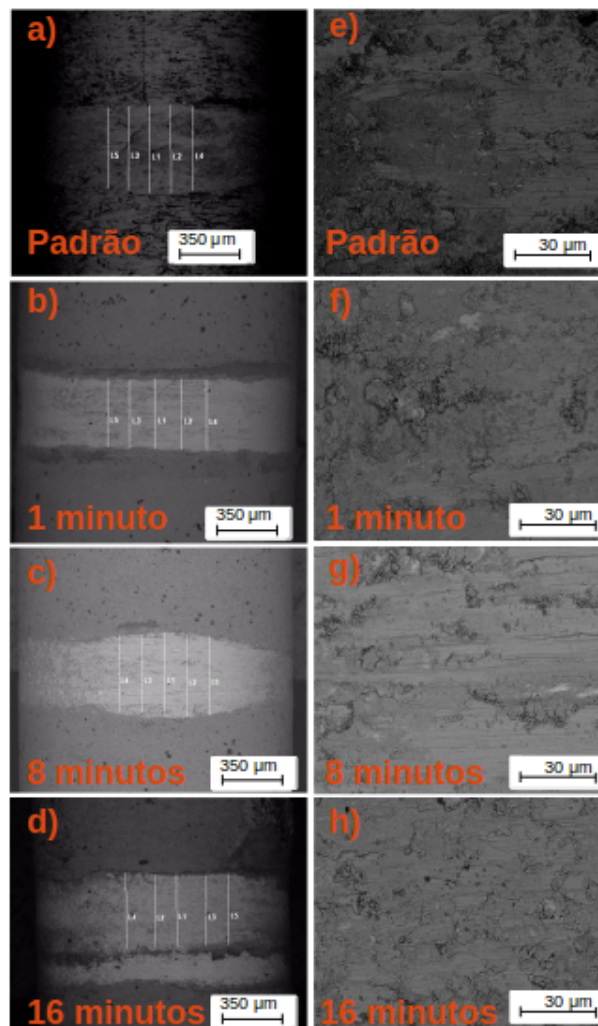
pesquisadores relataram ainda que a menor resistência dielétrica no revestimento PEO, pode ser justificada pela maior difusão dos elétrons através dos poros e fissuras (MATHIS et al., 2016). Os seguintes autores Yeung (2016), Taniguchi et al. (2016) e Li et al. (2017a) e as respostas obtidas nesse trabalho revelaram a porosidade como uma característica marcante do processo PEO. Portanto, a porosidade pode ser relacionado como um regulador para a passagem de elétrons, quando se aplica uma diferença de potencial entre os elétrodos e o revestimento. Sabendo disso a quantidade e a forma dos poros correlacionado com a espessura, podem ser considerados como um fator importante para a passagem dos elétrons. As medidas das seções transversais das amostras fornecem indicações úteis das espessuras, mas não podem ser tomadas como definitivas, pois a espessura foi medida somente em uma posição localizada. Assim os valores obtidos podem ser limitados, especialmente, pois os revestimentos são intrinsecamente porosos e não podem ter sua “espessura” definida por um número (WHEELER et al., 2010).

Assim podemos concluir que para revestimento de  $TiO_2$  em amostras de titânio existe uma relação proporcional da energia medida pela figura de Lissajous e a quantidade de poros do revestimento. Essa constatação revela que o método de análise através da figura de Lissajous, desenvolvido nesse trabalho, pode ser utilizado para verificar de forma rápida, prática e simples o nível de porosidade de revestimentos de  $TiO_2$  em amostras de titânio.

## 4.5 Análise de desgaste no revestimento PEO

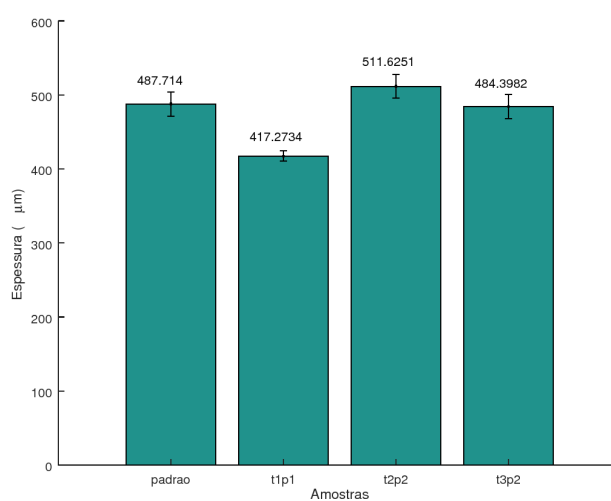
A Figura 75 apresenta a trilha de desgaste para a amostra padrão (P) e tratadas pelos tempos  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$  provocada pela esfera. Pode ser visto na Figura 75 que o revestimento de  $TiO_2$  sofreu desgaste severo, caracterizado por uma faixa de desgaste larga, áspera com a presença de fragmentos delaminados e partículas separadas do revestimento, juntamente com linhas de pontuação, indicando desgaste abrasivo nas regiões da faixa de desgaste, onde o titânio foi exposto. Por isso, pode-se associar que o principal mecanismo de desgaste do revestimento corresponde ao desgaste abrasivo. Os resultados encontrados pelos autores Ceschini et al. (2008) e Mu et al. (2013) revelaram esse tipo de resposta. Associando a essas características os pesquisadores Khorasanian et al. (2011) e Aliasghari, Skeldon e Thompson (2014) ainda afirmam que a presença de fragmentos delaminados e partículas separadas do revestimento pode-se definir como características de desgaste abrasivo.

Figura 75 – MEV da trilha de desgaste com aumento de 25X (lado esquerdo): padrão a),  $t_1$  (1 minuto) b),  $t_2$  (8 minutos) c) e  $t_3$  (16 minutos) d); Aumento de 500X (lado direito): padrão e),  $t_1$  f),  $t_2$  g) e  $t_3$  h) para o tempo de desgaste de 10 minutos



A Figura 76 mostra os resultados da espessura de desgaste entre a amostra padrão e as amostras tratadas por 1, 8 e 16 minutos. A espessura de desgaste foram de 487,7, 417,3, 511,6 e 484,4  $\mu\text{m}$  para a amostra padrão, t1, t2 e t3, respectivamente. Os resultados revelaram que o revestimento PEO formado durante 1 minuto de tratamento, foi o que obteve uma menor espessura e, por isso, foi o que obteve uma maior resistência. Isso pode ser devido à estrutura menos porosa, mais densa e bem aderente produzidas para o tempo de um minuto (t1). Esses resultados ainda podem ser devido o eletrólito utilizado.

Figura 76 – Espessura da trilha de desgaste para a amostra padrão e as amostras tratadas pelos tempo t1, t2 e t3.



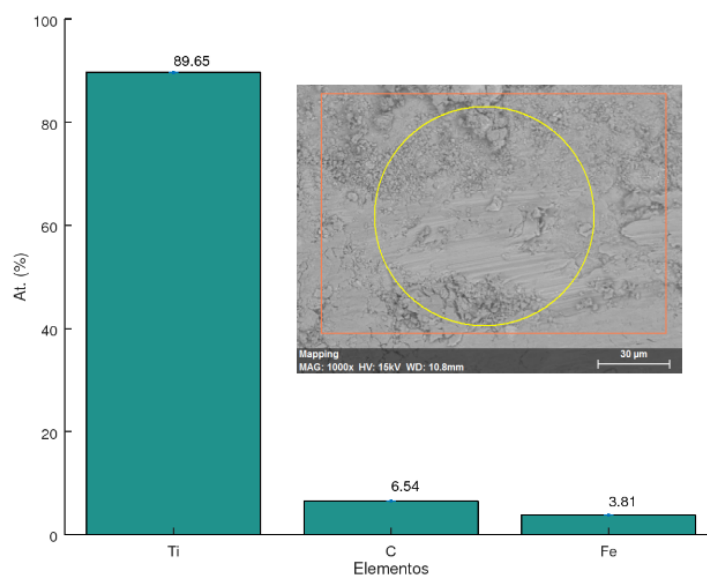
Os pesquisadores [Khorasanian et al. \(2011\)](#) relataram que revestimentos com maior densidade geralmente apresentam resistência ao desgaste melhorada. Isso indica que revestimento menos degradados ou com menos porosidade são mais densos e, por isso, são mais resistentes. Além disso, a incorporação de substâncias resistentes ao desgaste, como o aditivo TRIS ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nos revestimentos, também, é benéfica para melhorar a resistência ao desgaste ([BANAKH et al., 2016](#))([QIAO et al., 2016](#))([HARIPRASAD et al., 2016](#)). Consequentemente, é de grande importância a composição do eletrólito PEO para a produção de revestimento com alta resistência à aderência e ao desgaste ([LI et al., 2017a](#)).

Estudos dos pesquisadores [Li et al. \(2017a\)](#) mostraram que eletrólitos de fosfato produzem revestimentos PEO, principalmente, pela oxidação do substrato de titânio, o que leva a um crescimento mais interno. A predominância do crescimento interno dá origem a uma estrutura de revestimento compacta e de alta adesão, mas os revestimentos mostram baixa taxa de crescimento e composição de  $\text{TiO}_2$  e, por isso, apresentou baixa resistência ao desgaste. Contudo, estudos dos pesquisadores [Hariprasad et al. \(2016\)](#) mostraram que o uso do aditivo Tris no eletrólito base melhora, significativamente, a resistência do revestimento PEO em comparação com o substrato não tratado e outros revestimentos PEO. O estudo ainda apresentou que o eletrólito com Tris e com maior condutividade

favorece a formação de uma camada de barreira rápida durante a fase inicial do processo PEO e diminui a tensão de quebra do processo e, portanto, menos danos à camada de barreira inicial. O Tris aditivo também acelerará a transformação da anatase para a rutilo (HARIPRASAD et al., 2016). O estudo realizado por (HARIPRASAD et al., 2016) ainda mostra que o revestimento com fosforo, básico e contendo TRIS exibe uma morfologia dos poros finos em comparação com outros aditivos. Esse mesmo resultado foi alcançado para esse trabalho. A presença de espécies de P nas camadas de óxido aumenta efetivamente a atividade iônica do fluido circundante e aumenta a formação de apatita na superfície. Segundo Hariprasad et al. (2016) ainda, o revestimento com aditivo Tris apresenta uma maior resistência à corrosão com boas características de bioatividade e adesão de células de osteoblastos e desta forma apresentando condições ideais para implantes.

Acredita-se que o destacamento do revestimento cerâmico foi atribuído, principalmente, à fratura frágil a partir do deslizando contra a bola de aço. A fratura quebradiça foi causada pelo alto esforço cisalhante de fricção (resultante do alto coeficiente de atrito) entre o revestimento e a bola de aço. O resultado de EED mostrado na Figura 77, na região da pista de desgaste, revelou a presença de titânio, carbono e ferro. Portanto, o desgaste abrasivo e a fratura quebradiça foram os principais responsáveis pelos desgastes causado no revestimento.

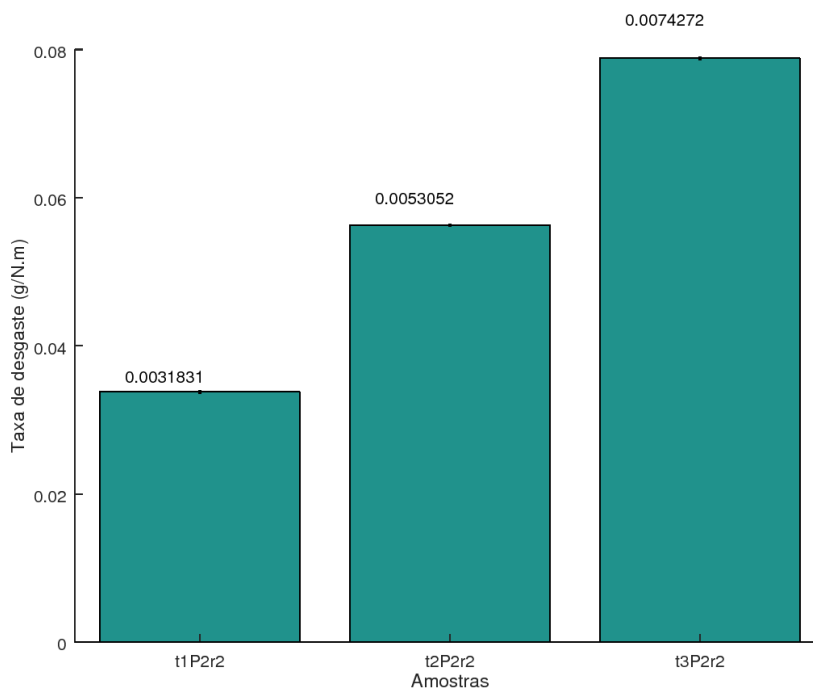
Figura 77 – EED da pista de desgaste com aumento de 1000X.



A Figura 78 revela ainda a Taxa de Desgaste (TD) das amostras t1P2r2, t1P2r2 e t1P2r2 que vale: 0,0031, 0,0053 e 0,0074 (g/N.m), respectivamente. Esse resultado, também, que os revestimentos realizados com 1 minuto de tratamentos resulta em filmes menos densos e resistentes ao desgaste.

Os resultados experimentais mostram que o efeito protetor proporcionado pelos revestimentos pode ser significativo dependendo do controle dos parâmetros adotado para

Figura 78 – Taxa de Desgaste (TD) para as amostras t1P2r2, t2P2r2 e t3P2r2.



realizar o tratamento de revestimento de superfície por PEO.

## 4.6 Revestimento PEO representativo em implante comercial

Após os estudos realizados nas hastes de titânio, foi realizado o revestimento em um implante de titânio comercial apenas usinado.

As características do revestimento, como a porosidade, dependem do tempo de tratamento como verificado anteriormente, e para algumas aplicações a porosidade superficial não é favorável, pois reduz a rigidez do revestimento e a resistência ao desgaste e à corrosão. Pois permite a penetração de líquido corrosivo através dos poros. Em contraste, segundo [Kim et al. \(2010\)](#), para aplicações ortopedistas e ortodônticas, esta característica favorece a inserção osteoblástica e melhora a osseointegração, permitindo o transporte de fluidos corporais através dos poros e o crescimento ósseo.

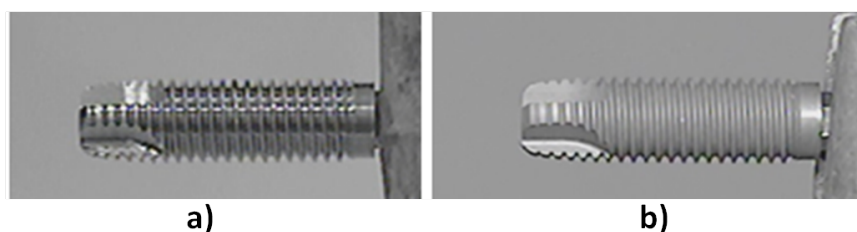
A osseointegração do material ocorre em diferentes etapas, incluindo a adsorção de proteínas à superfície do biomaterial, o contato e a fixação das células e sua subsequente difusão superficial ([KULKARNI et al., 2015a](#)) ([KULKARNI et al., 2015b](#)). A molhabilidade superficial, inicialmente, pode desempenhar um papel importante na adsorção de proteínas na superfície, bem como a adesão celular posterior. Outros fatores que desempenham um papel importante na adsorção de proteínas são a topografia superficial, onde uma alta porosidade pode facilitar o contato com proteínas, a composição química e a heterogeneidade superficial ([VITERI et al., 2016](#)).

A compatibilidade mecânica pode ser alcançada controlando a porosidade da camada superficial, que também proporciona benefícios de melhorada osseocondutividade da superfície e integração com o tecido ósseo (YEROKHIN; PARFENOV; MATTHEWS, 2016).

#### 4.6.1 Morfologia, composição e fase do implante tratado por PEO

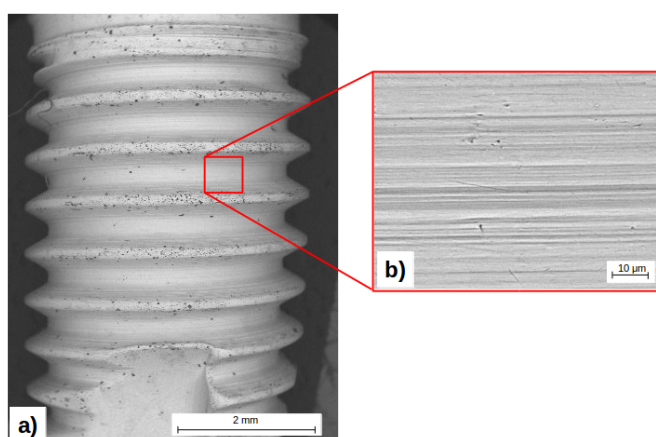
A Figura 79 revela a diferença da textura do implante comercial antes (Figura 79 a)) e após o tratamento PEO (Figura 79 b)). Para o implante sem tratamento pode-se observar uma superfície brilhosa, enquanto no implante tratado possui um superfície fosca cinza. A imagem ainda revela a formação de um revestimento bem aderido e homogêneo.

Figura 79 – Fotografia do implante comercial antes a) e após b) o tratamento PEO.



A Figura 80 apresenta a topografia de um implante comercial sem tratamento, apenas usinado. A Figura 80 a) mostra os filetes de rosca do implante e Figura 80 a) revela um aumento de 2000 vezes na superfície. Na Figura 80 se verifica apenas as ranhuras decorrentes do processo de usinagem.

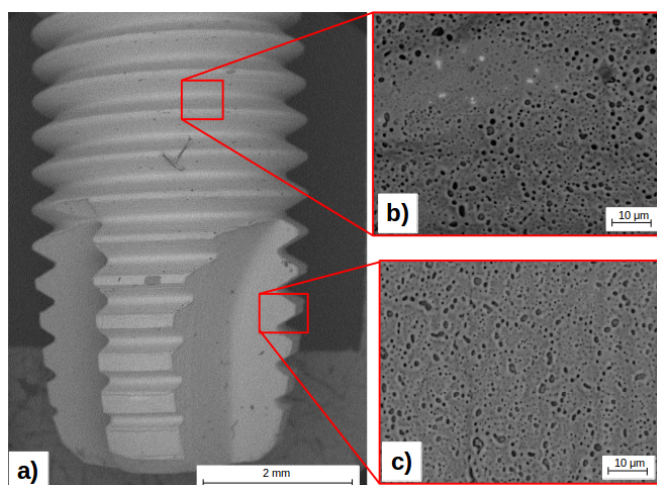
Figura 80 – MEV do implante sem tratamento com aumento de 25X a) e 2000X a).



A Figura 81 apresenta a topografia de um implante comercial com sua superfície modificada por PEO com 1 minuto de tratamento. Pode-se verificar que a área circundante perto dos poros são relativamente suaves, com pequenos vazios uniformemente distribuídos de escala nanométrica. Esse resultado foi encontrado, também, pelos pesquisadores Chu et al. (2010). Segundo os pesquisadores Dicu et al. (2012), Khan et al. (2014) e Yerokhin,

Parfenov e Matthews (2016), este tipo de morfologia da superfície porosa e áspera apresenta condições favoráveis para a fixação celular e crescimento ósseo entre o implante e meio biológico. Segundo Rendón et al. (2015) existe uma relação de prolongamentos citoplasmáticos com a rugosidade do material. Para esse estudo as células osteoblásticas mostraram uma preferência de ligação às bordas dos poros. Observou-se ainda uma melhor formação em amostras com tamanho de poros menor. Portanto, segundo essas declarações, podemos concluir que o tempo de t1 (1 minuto) possui o melhor resultado para fabricação de revestimentos em implantes, pois apresenta tamanhos de poros mais apropriados, possui maior resistência ao desgaste e realiza um menor consumo energético.

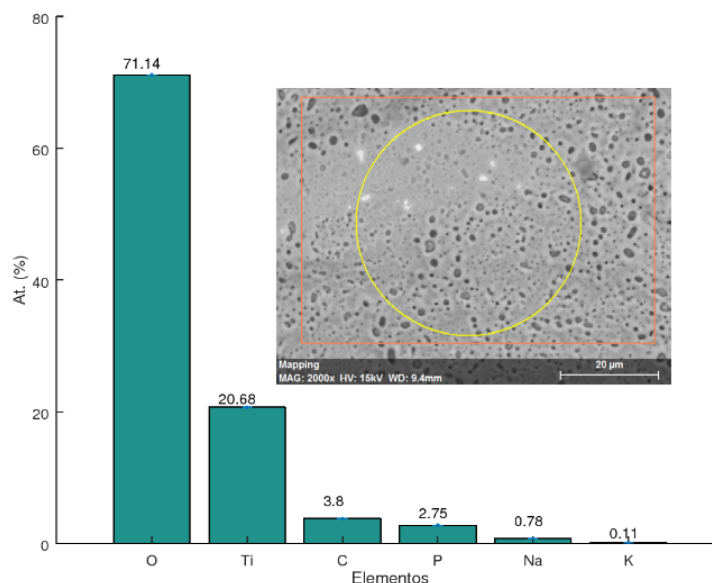
Figura 81 – MEV do implante com 1 minuto de tratamento PEO com aumento de 20X a); 2000X no meio do implante b) e 2000X na região inferior do implante c).



A partir da Figura 81 pode-se verificar que mesmo em pontos diferentes do implante, considerado como uma superfície “complexa” (KHAN et al., 2014), foi possível obter uma resposta homogênea com relação a morfologia e uniformidade dos poros. Esse resultado coloca a tecnologia PEO como uma alternativa de destaque para modificação de superfícies ditas como complexas.

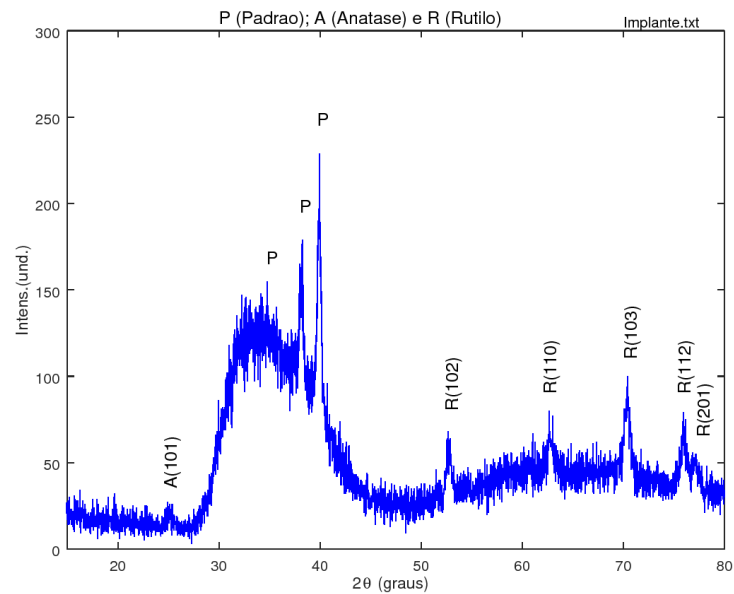
A Figura 82 indica à composição química, medida por EED, no implante revestido por 1 minuto de tratamento. Foram identificados os elementos químicos oxigênio (71,14 %), titânio (20,68 %), carbono (3,8 %), fósforo (2,75 %), sódio (0,78 %) e potássio (0,11 %). A maior quantidade de elementos químicos foram de oxigênio e titânio.

Figura 82 – EED do implante com 1 minuto de tratamento por PEO.



A Figura 83 indica a composição das fases cristalinas, medida por DRX, no implante revestido por PEO por 1 minuto. Para essa análise foram identificados a presença de picos do óxido de titânio nas fases de anatase indicada pela letra "A" e rutilo por "R". Isso revela que a grande quantidade de oxigênio e titânio encontrado na análise EED mostrado na Figura 82 foi para formar óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Estudos dos autores Wang et al. (2014a) revelaram que a fase anatase do  $TiO_2$ , apresenta pouca resistência à corrosão em contato com alguns ácidos e soluções de halogenetos, enquanto o rutilo geralmente possui características de proteção muito melhores. Além de possuir uma alta estabilidade, boas propriedades mecânicas devido à sua maior dureza e ser mais denso do que a forma anatase. Todas essas características são responsáveis pelo significado do rutilo em implantes ortopédicos ser desejado. Os pesquisadores Wang et al. (2014a) ainda afirmam que as camadas de  $TiO_2$  desenvolvidas sejam principalmente rutilo, pois permite melhorar as propriedades tribológicas da liga de titânio. Portanto, a microestrutura de camadas de  $TiO_2$  obtidas por esta tecnologia, propicia características de superfície apropriadas para se obter uma excelente adesão celular.

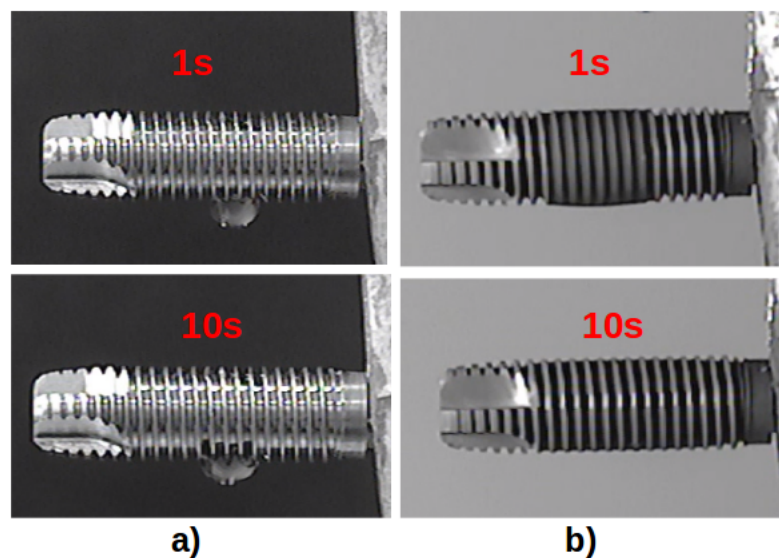
Figura 83 – DRX identificando as fases do implante com 1 minuto de tratamento por PEO.



#### 4.6.2 Molhabilidade do implante tratado por PEO

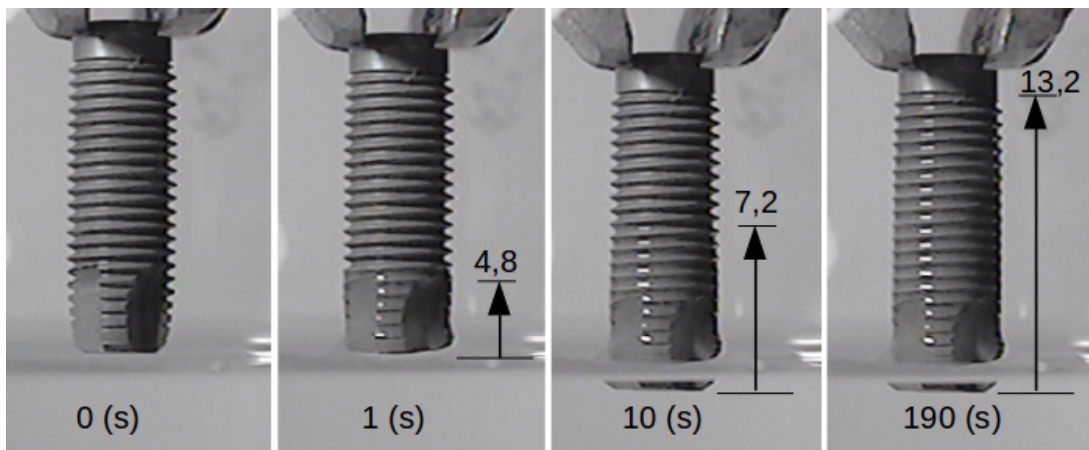
A Figura 84 apresenta o molhamento de uma gota ( $5 \mu\text{l}$ ) sobre um implante antes (Figura 84 a)) e após (Figura 84 b)) o tratamento PEO para os tempo de 1 e 10 segundos, respectivamente. Para o implante não tratado a gota ficou pendente após 1 e 10 segundos. Para a mesma amostra tratada foi verificada a acomodação da gota na superfície do implante. O espalhamento da gota foi crescente com o tempo. Assim, a superfície apresentou características favoráveis para uma excelente molhabilidade.

Figura 84 – Fotografia do implante antes do tratamento a) e após 1 minuto de tratamento b).



A Figura 85 apresenta as respostas de molhabilidade vertical de um implante comercial, apenas usinado, que passou por um revestimento PEO de 1 minuto. A Figura 85 no tempo inicial mostra o implante tratado posicionado de forma vertical sem está em contato com a água. Depois de 1 segundo que o implante foi tocado na água foi possível observar o avanço da água sobre sua superfície vencendo, assim, a ação da gravidade, alcançando o deslocamento de 4,8 mm. Para o tempo de 10 segundos foi alcançado o deslocamento resultante de 7,2 mm. Por fim, com apenas 190 segundos, depois do implante em contato com a água, foi alcançado o limite de deslocamento de 13,2 mm. Esse resultado mostra a alta energia superficial alcançada pelo revestimento PEO com apenas 1 minuto de tratamento. Essa resposta pode ser atribuída a morfologia porosa, rugosa e uniforme que foram apresentadas, anteriormente, e a presenças de grupos funcionais inseridos a partir da solução eletrolítica.

Figura 85 – Fotografias da taxa de molhabilidade do implante de titânio em água destilada para um tratamento PEO de 1 minuto.



## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizou-se o projeto e fabricação de um reator para tratamento de implantes superficial de implantes por oxidação eletrolítica a plasma. A partir dos resultados apresentados e discutidos podemos concluir que:

\* O tempo de tratamento, nesse estudo, determina o mecanismo de formação do revestimento em duas fases principais. A primeira a de crescimento do revestimento e a segundo na alteração da morfologia da superfície. Esse comportamento dual pode ser controlado pelo tempo de tratamento e assim controlar a distribuição e tamanhos dos poros;

\* O tempo de um minuto, para os parâmetros utilizados nesse trabalho, produz revestimentos mais aderentes com menor consumo elétrico;

\* Pode ser realizado revestimentos cerâmico na superfície de implantes dentais (superfícies complexas) com topografia porosa e molhável com apenas 1 minuto de tratamento utilizando o reator desenvolvido nesse trabalho;

\* A taxa de variação da corrente com o tempo, está relacionada com o crescimento do revestimento cerâmico sobre a amostra de titânio;

\* Existe um comportamento linear entre a corrente consumida com relação a área superficial submersa na solução eletrolítica;

\* Pode ser realizados vários revestimentos em amostras de titânio dentro do mesmo banho eletrolítico sem provocar distorções do campo elétrico e, conseqüentemente, afetar o consumo elétrico. Assim, pode ser dimensionado novos equipamentos contendo essa configuração, de acordo com a necessidade, considerando a capacidade energética disponível, área de contato a ser tratada e eletrólito conhecido. Essa constatação revela a viabilidade de produção de equipamentos, para produção de revestimentos de  $TiO_2$  em titânio em escala industrial;

\* A quantidade e tamanho dos poros podem ser controladas pelo tempo de tratamento, pois existe um comportamento de crescimento linear entre o tempo de tratamento e a quantidade de poros produzidos;

\* Os tratamentos com 16 minutos (mais longos) favorecem a cristalinidade do revestimentos de  $TiO_2$  nas amostras de titânio;

\* O método de análise através da figura de Lissajous, desenvolvido nesse trabalho, pode ser utilizado para verificar de forma rápida, prática e simples o nível de porosidade dos revestimentos de  $TiO_2$  em amostras de titânio. Pois existe uma relação proporcional

da energia medida pela figura de Lissajous e a quantidade de poros do revestimento.

## REFERÊNCIAS

- AKTUĞ, S. L. et al. Bioactivity and biocompatibility of hydroxyapatite-based bioceramic coatings on zirconium by plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering: C*, p. 1020–1027, fev. 2017. ISSN 0928-4931. Citado 4 vezes nas páginas 21, 22, 26 e 36.
- ALIASGHARI, S.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings. *Applied Surface Science*, v. 316, p. 463–476, out. 2014. ISSN 0169-4332. Citado 7 vezes nas páginas 46, 51, 63, 64, 79, 112 e 115.
- AO, N. et al. Microstructure and Tribological Behavior of a TiO<sub>2</sub>/hBN Composite Ceramic Coating Formed via Micro-arc Oxidation of Ti–6Al–4V Alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 32, n. 10, p. 1071–1076, 2016. ISSN 1005-0302. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 80.
- ARUNNELLAIPPAN, T. et al. Fabrication of corrosion-resistant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> composite coating on AA7075 via plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition. *Ceramics International*, v. 42, n. 5, p. 5897–5905, 2016. ISSN 0272-8842. Citado na página 37.
- ARUNNELLAIPPAN, T. et al. Influence of frequency and duty cycle on microstructure of plasma electrolytic oxidized AA7075 and the correlation to its corrosion behavior. *Surface and Coatings Technology*, v. 280, p. 136–147, 2015. ISSN 0257-8972. Citado na página 37.
- BANAKH, O. et al. Synthesis by anodic-spark deposition of Ca- and P-containing films on pure titanium and their biological response. *Applied Surface Science*, v. 378, p. 207–215, 2016. ISSN 0169-4332. Citado 5 vezes nas páginas 21, 26, 27, 38 e 116.
- BAYATI, M. R.; MOSHFEGH, A. Z.; GOLESTANI-FARD, F. Effect of electrical parameters on morphology, chemical composition, and photoactivity of the nano-porous titania layers synthesized by pulse-microarc oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 8, p. 2760–2766, mar. 2010. ISSN 0013-4686. Citado 3 vezes nas páginas 53, 54 e 92.
- BECK, U.; LANGE, R.; NEUMANN, H. G. Micro-plasma textured Ti-implant surfaces. *Biomolecular Engineering*, v. 24, n. 1, p. 47–51, 2007. ISSN 1389-0344. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 37.
- BECKER, W. et al. Survival rates and bone level changes around porous oxide coated implants (titanite). *Clinical implant dentistry and related research*, Wiley Online Library, v. 15, n. 5, p. 654–660, 2013. Citado na página 44.
- BILEK, M. M.; MCKENZIE, D. R. *Plasma modified surfaces for covalent immobilization of functional biomolecules in the absence of chemical linkers: Towards better biosensors and a new generation of medical implants*. Springer-Verlag, 2010. 55–65 p. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12551-010-0028-1>>. Citado na página 25.

BOINET, M. et al. Application of acoustic emission technique for in situ study of plasma anodising. *NDT & E International*, v. 37, n. 3, p. 213–219, abr. 2004. ISSN 0963-8695. Citado na página 35.

BOINET, M. et al. Plasma electrolytic oxidation of AM60 magnesium alloy: Monitoring by acoustic emission technique. Electrochemical properties of coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 199, n. 2, p. 141–149, set. 2005. ISSN 0257-8972. Citado na página 35.

CESCHINI, L. et al. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. *Wear*, v. 264, n. 1, p. 86–95, 2008. ISSN 0043-1648. Citado 2 vezes nas páginas 80 e 115.

CHENG, Y. et al. A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti-6Al-4V and Zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte. *Electrochimica Acta*, v. 165, n. Supplement C, p. 301–313, maio 2015. ISSN 0013-4686. Citado na página 37.

CHENG, Y. et al. The effects of anion deposition and negative pulse on the behaviours of plasma electrolytic oxidation (PEO) - A systematic study of the PEO of a Zirlo alloy in aluminate electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 225, n. Supplement C, p. 47–68, 2017. ISSN 0013-4686. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 92.

CHENG, Y. et al. The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2. *Corrosion Science*, v. 59, n. Supplement C, p. 307–315, 2012. ISSN 0010-938X. Citado 4 vezes nas páginas 37, 40, 102 e 109.

CHENG, Y. L. et al. Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, v. 217, n. Supplement C, p. 129–139, 2013. ISSN 0257-8972. Citado 7 vezes nas páginas 21, 25, 36, 92, 95, 96 e 110.

CHU, P.-J. et al. Nano-structured TiO<sub>2</sub> films by plasma electrolytic oxidation combined with chemical and thermal post-treatments of titanium, for dye-sensitised solar cell applications. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 5, p. 1723–1728, dez. 2010. ISSN 0040-6090. Citado na página 119.

CHU, P.-J. et al. Microstructural characterisation of porous TiO<sub>2</sub> ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation of Ti. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v. 34, p. 117–127, jan. 2014. Citado na página 111.

CHU, P. K. et al. Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 36, n. 5, p. 143–206, 2002. Citado na página 26.

CHUNG, C. J.; LONG, H. Y. Systematic strontium substitution in hydroxyapatite coatings on titanium via micro arc treatment and their osteoblast/osteoclast responses. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 7, n. 11, p. 4081–4087, 2011. Citado na página 48.

CUI, X. et al. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. *Dental Materials*, v. 25, n. 1, p. 80–86, 2009. ISSN 0109-5641. Citado na página 48.

- DEHNAVI, V. et al. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. *Surface and Coatings Technology*, v. 226, p. 100–107, 2013. ISSN 0257-8972. Citado na página 37.
- DIAMANTI, M. V.; SPREAFICO, F. C.; PEDEFERRI, M. P. Production of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanofilms and their Characterization. *Physics Procedia*, v. 40, n. Supplement C, p. 30–37, 2013. ISSN 1875-3892. Citado na página 48.
- DICU, M. M. et al. Preparation of ceramic coatings on titanium formed by micro-arc oxidation method for biomedical application. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 14, n. 1-2, p. 125–130, fev. 2012. ISSN 1454-4164. WOS:000302579300020. Citado na página 119.
- DOROZHUKIN, S. V. Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, v. 55, n. Supplement C, p. 272–326, out. 2015. ISSN 0928-4931. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 111.
- DUAN, K.; WANG, R. Surface modifications of bone implants through wet chemistry. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 24, p. 2309, jun 2006. ISSN 0959-9428. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b517634d>>. Citado na página 24.
- DUNLEAVY, C. S. et al. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 203, n. 22, p. 3410–3419, ago. 2009. ISSN 0257-8972. Citado na página 35.
- DZHURINSKIY, D. et al. Characterization and corrosion evaluation of TiO<sub>2</sub>:n-HA coatings on titanium alloy formed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 269, n. Supplement C, p. 258–265, 2015. ISSN 0257-8972. Citado na página 27.
- ECHEVERRY-RENDÓN, M. et al. Modification of titanium alloys surface properties by plasma electrolytic oxidation (peo) and influence on biological response. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 28, n. 11, p. 169, 2017. Citado 6 vezes nas páginas 27, 58, 102, 103, 104 e 108.
- FRANZ, S. et al. *Immune responses to implants - A review of the implications for the design of immunomodulatory biomaterials*. 2011. 6692–6709 p. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21715002http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961211006491>>. Citado na página 25.
- GALVIS, O. A. et al. Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding. *Surface and Coatings Technology*, v. 269, n. Supplement C, p. 238–249, 2015. ISSN 0257-8972. Citado 3 vezes nas páginas 37, 59 e 104.
- GAO, Y.; YEROKHIN, A.; MATTHEWS, A. Deposition and evaluation of duplex hydroxyapatite and plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium. *Surface and Coatings Technology*, v. 269, p. 170–182, 2015. ISSN 0257-8972. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 41.

- GAO, Y. et al. Application of Voltage Pulse Transient Analysis during Plasma Electrolytic Oxidation for Assessment of Characteristics and Corrosion Behaviour of Ca- and P-containing Coatings on Magnesium. *Electrochimica Acta*, v. 149, n. Supplement C, p. 218–230, 2014. ISSN 0013-4686. Citado na página 35.
- GODDARD, J.; TALBERT, J.; HOTCHKISS, J. Covalent attachment of lactase to low-density polyethylene films. *Journal of food science*, Wiley Online Library, v. 72, n. 1, 2007. Citado na página 59.
- GORDIENKO, P. S. et al. Voltammetric characteristics of the metal-oxide-electrolyte system at electrode polarization with pulse voltage. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, v. 45, n. 4, p. 487–493, 2009. ISSN 2070-2051, 1608-327X. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 84.
- GORIAINOV, V. et al. Bone and metal: An orthopaedic perspective on osseointegration of metals. *Acta Biomaterialia*, v. 10, n. 10, p. 4043–4057, out. 2014. ISSN 1742-7061. Citado na página 64.
- GOVINDARAJAN, T.; SHANDAS, R. *A survey of surface modification techniques for next-generation shape memory polymer stent devices*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2014. 2309–2331 p. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/6/9/2309/>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.
- GOWTHAM, S.; ARUNNELLAIPPAN, T.; RAMESHBABU, N. An Investigation on Pulsed DC Plasma Electrolytic Oxidation of cp-Ti and its Corrosion Behaviour in Simulated Body Fluid. *Surf. Coat. Technol.*, v. 301, p. 63–73, 2016. Citado 11 vezes nas páginas 36, 37, 59, 90, 91, 92, 93, 96, 102, 111 e 112.
- GUAN, K.; LU, B.; YIN, Y. Enhanced effect and mechanism of SiO<sub>2</sub> addition in super-hydrophilic property of TiO<sub>2</sub> films. *Surface and Coatings Technology*, v. 173, n. 2, p. 219–223, 2003. ISSN 0257-8972. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 104.
- HAN, J. X. et al. The black and white coatings on Ti-6Al-4V alloy or pure titanium by plasma electrolytic oxidation in concentrated silicate electrolyte. *Applied Surface Science*, v. 428, n. Supplement C, p. 684–697, 2018. ISSN 0169-4332. Citado 7 vezes nas páginas 27, 36, 59, 104, 108, 109 e 111.
- 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. ISSN 0022-2461, 1573-4803. Citado na página 111.
- HARIPRASAD, S. et al. Role of electrolyte additives on in-vitro corrosion behavior of DC plasma electrolytic oxidization coatings formed on Cp-Ti. *Surface and Coatings Technology*, v. 292, p. 20–29, abr. 2016. ISSN 0257-8972. Citado 18 vezes nas páginas 22, 31, 36, 37, 39, 40, 42, 48, 49, 70, 91, 92, 95, 99, 100, 111, 116 e 117.
- HENEGAR, A. J. et al. Native oxide transport and removal during atomic layer deposition of tio<sub>2</sub> films on gaas (100) surfaces. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 1667–1675, 2016. Citado na página 21.
- HUKOVIC, M. M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium based implants in physiological solution. *Biomaterials*, Elsevier, v. 24, n. 21, p. 3765–3775, 2003. Citado na página 49.

- HUSSEIN, R. et al. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (peo) process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 43, n. 10, p. 105203, 2010. Citado na página 34.
- HUSSEIN, R.; NORTHWOOD, D.; NIE, X. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, AVS, v. 28, n. 4, p. 766–773, 2010. Citado na página 34.
- HUSSEIN, R. O.; NORTHWOOD, D. O. Production of Anti-Corrosion Coatings on Light Alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma-Electrolytic Oxidation (PEO). 2014. Citado 4 vezes nas páginas 25, 34, 36 e 93.
- HUSSEIN, R. O.; NORTHWOOD, D. O.; NIE, X. The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 237, n. Supplement C, p. 357–368, 2013. ISSN 0257-8972. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 31.
- ISBARY, G. et al. Cold atmospheric plasma devices for medical issues. *Expert review of medical devices*, Taylor & Francis, v. 10, n. 3, p. 367–377, 2013. Citado na página 27.
- JASPARD MÉCUSON, F. et al. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 21, p. 8677–8682, ago. 2007. ISSN 02578972. Citado na página 30.
- JIANG, B.; WANG, Y. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*, p. 110–154, 2010. Citado na página 31.
- JIANG, H. et al. Experimental study of Q-V Lissajous figures in nanosecond-pulse surface discharges. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 20, n. 4, p. 1101–1111, ago. 2013. ISSN 1070-9878. Citado 3 vezes nas páginas 60, 61 e 62.
- K, V. et al. Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti. *Electrochimica Acta*, v. 105, n. Supplement C, p. 468–480, 2013. ISSN 0013-4686. Citado 6 vezes nas páginas 32, 37, 41, 92, 100 e 111.
- KESIK, A. K. et al. Biofunctionalization of ti13nb13zr alloy surface by plasma electrolytic oxidation. Part I. *Surface and Coatings Technology*, v. 276, ago. 2015. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 103.
- KETTLITZ, M. et al. On the spatio-temporal development of pulsed barrier discharges: influence of duty cycle variation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 45, n. 24, p. 245201, 2012. ISSN 0022-3727. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/45/i=24/a=245201>>. Citado na página 62.
- KHAN, R. H. U. et al. Influence of current density and electrolyte concentration on DC PEO titania coatings. *Surface Engineering*, v. 30, n. 2, p. 102–108, 2014. ISSN 0267-0844. Citado 8 vezes nas páginas 22, 27, 37, 98, 100, 112, 119 e 120.
- KHANMOHAMMADI, H. et al. The Influence of Current Density and Frequency on the Microstructure and Corrosion Behavior of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Ti6Al4V. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 26, n. 2, p. 931–944, 2017. ISSN 1059-9495, 1544-1024. Citado 4 vezes nas páginas 21, 26, 27 e 37.

- KHORASANIAN, M. et al. Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti-6Al-4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 6, p. 1495–1502, 2011. ISSN 0257-8972. Citado 3 vezes nas páginas 38, 115 e 116.
- KIM, K. et al. Stereolithographic bone scaffold design parameters: Osteogenic differentiation and signal expression. *Tissue Engineering. Part B, Reviews*, v. 16, n. 5, p. 523–539, 2010. ISSN 1937-3376. Citado 3 vezes nas páginas 58, 93 e 118.
- KOSSENKO, A.; ZINIGRAD, M. A universal electrolyte for the plasma electrolytic oxidation of aluminum and magnesium alloys. *Materials & Design*, v. 88, n. Supplement C, p. 302–309, 2015. ISSN 0264-1275. Citado na página 37.
- KRIEGSEIS, J. et al. Capacitance and power consumption quantification of dielectric barrier discharge (DBD) plasma actuators. *Journal of Electrostatics*, v. 69, n. 4, p. 302–312, ago. 2011. ISSN 0304-3886. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438861100060X>>. Citado na página 60.
- KULKARNI, M. et al. Binding of plasma proteins to titanium dioxide nanotubes with different diameters. *International Journal of Nanomedicine*, v. 10, p. 1359–1373, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 118.
- KULKARNI, M. et al. Wettability studies of topologically distinct titanium surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 129, n. Supplement C, p. 47–53, 2015. ISSN 0927-7765. Citado 5 vezes nas páginas 21, 26, 57, 104 e 118.
- KUROMOTO, N. K.; SIMÃO, R. A.; SOARES, G. A. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. *Materials Characterization*, v. 58, n. 2, p. 114–121, fev. 2007. ISSN 1044-5803. Citado 2 vezes nas páginas 92 e 93.
- LEE, K. et al. The biocompatibility of ha thin films deposition on anodized titanium alloys. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 205, p. S267–S270, 2010. Citado na página 44.
- LI, L.-H. et al. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation. *Biomaterials*, v. 25, n. 14, p. 2867–2875, 2004. ISSN 0142-9612. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 40.
- LI, Q. et al. Effects of cathodic voltages on structure and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on aluminium alloy. *Applied Surface Science*, v. 297, n. Supplement C, p. 176–181, abr. 2014. ISSN 0169-4332. Nenhuma citação no texto.
- LI, Q.; LIANG, J.; WANG, Q. Plasma electrolytic oxidation coatings on lightweight metals. *Modern Surface Engineering Treatments*, p. 75–99, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 35, 37 e 39.
- LI, Q. et al. Correlations between the growth mechanism and properties of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy: Effects of electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, v. 316, n. Supplement C, p. 162–170, 2017. ISSN 0257-8972. Citado 21 vezes nas páginas 22, 27, 37, 38, 39, 40, 41, 52, 53, 90, 91, 92, 93, 95, 96, 98, 99, 101, 112, 114 e 116.

- LI, Q. B. et al. Growth mechanism and adhesion of PEO coatings on 2024Al alloy. *Surface Engineering*, v. 33, n. 10, p. 760–766, out. 2017. ISSN 0267-0844. Citado na página 36.
- LIANG, B. et al. Histological and mechanical investigation of the bone-bonding ability of anodically oxidized titanium in rabbits. *Biomaterials*, Elsevier, v. 24, n. 27, p. 4959–4966, 2003. Citado na página 46.
- LIANG, C. J. *In Situ Impedance Spectroscopy Studies of the Plasma Electrolytic Oxidation Coating Process*. Tese (phd) — University of Sheffield, 2013. Citado 6 vezes nas páginas 55, 56, 57, 62, 87 e 89.
- LIN, Z. et al. The microstructure and wettability of the TiO<sub>x</sub> films synthesized by reactive DC magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering: B*, v. 156, n. 1, p. 79–83, 2009. ISSN 0921-5107. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 103.
- LIU, B. et al. Phosphate chemical conversion coatings on metallic substrates for biomedical application: A review. *Materials Science and Engineering: C*, v. 47, n. Supplement C, p. 97–104, fev. 2015. ISSN 0928-4931. Citado na página 111.
- LIU, S. et al. Formation mechanism and adhesive strength of a hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> composite coating on a titanium surface prepared by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, v. 362, n. Supplement C, p. 109–114, 2016. ISSN 0169-4332. Citado 3 vezes nas páginas 21, 26 e 36.
- LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 47, n. 3, p. 49–121, dez. 2004. ISSN 0927-796X. Citado na página 46.
- LU, X. et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. *Surface and Coatings Technology*, v. 307, Part C, p. 1165–1182, dez. 2016. ISSN 0257-8972. Citado 3 vezes nas páginas 27, 37 e 39.
- MAITZ, M. Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and Biotribology*, Elsevier, v. 1, n. 3, p. 161176, sep 2015. ISSN 24054518. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405451815000434>>. Citado na página 25.
- MATHIS, A. et al. Electrochemical behaviour of titanium in KOH at high potential. *Electrochimica Acta*, v. 202, n. Supplement C, p. 253–261, 2016. ISSN 0013-4686. Citado 5 vezes nas páginas 42, 43, 44, 113 e 114.
- MINATI, L. et al. Plasma assisted surface treatments of biomaterials. *Biophys. Chem.*, Elsevier, v. 229, p. 151–164, oct 2017. ISSN 18734200. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301462217302168>>. Citado 4 vezes nas páginas 24, 25, 26 e 27.
- MOHSENI, E.; ZALNEZHAD, E.; BUSHROA, A. R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on ti6al4v implant: A review paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Elsevier, v. 48, p. 238–257, 2014. Citado na página 21.
- MONTAZERI, M. et al. Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti–6Al–4V alloy and its corrosion behavior. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 16, p. 7268–7275, 2011. ISSN 0169-4332. Citado 5 vezes nas páginas 37, 50, 90, 91 e 98.

- MU, M. et al. One-step preparation of TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> composite coating on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, v. 214, n. Supplement C, p. 124–130, 2013. ISSN 0257-8972. Citado 4 vezes nas páginas 21, 25, 39 e 115.
- NARAYANAN, R. et al. Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Wiley Online Library, v. 85, n. 1, p. 279–299, 2008. Citado na página 45.
- NETO, C. L. B. G. *Avaliação Da Osseointegração de Implantes de Ti Nitretados Em Plasma*. Tese (Doutorado) — UFRN, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 76 e 77.
- NEUPANE, M. P. et al. Effect of electrolyte ph on the structure and in vitro osteoblasts response to anodic titanium oxide. *Metals and Materials International*, Springer, v. 14, n. 5, p. 607–613, 2008. Citado na página 38.
- NI, J. H. et al. Preparation of hydroxyapatite containing titania coating on titanium substrate by micro-arc oxidation. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 43, n. 1, p. 45–53, 2008. Citado na página 47.
- NOMINÉ, A. et al. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation process. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 8, p. 081603, fev. 2014. ISSN 0003-6951. Citado na página 35.
- OHTSU, N.; KOMIYA, S.; KODAMA, K. Effect of electrolytes on anodic oxidation of titanium for fabricating titanium dioxide photocatalyst. *Thin Solid Films*, v. 534, n. Supplement C, p. 70–75, 2013. ISSN 0040-6090. Citado na página 48.
- PANDIYARAJ, K. N. et al. Influence of operating parameters on surface properties of RF glow discharge oxygen plasma treated TiO<sub>2</sub>/PET film for biomedical application. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, Elsevier, v. 36, p. 309–19, mar 2014. ISSN 1873-0191. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493113006814><http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24433917>>. Citado na página 24.
- PARFENOV, E. et al. Electric field effect on surface layer removal during electrolytic plasma polishing. *Surface and Coatings Technology*, v. 307, 2016. Citado na página 37.
- PARFENOV, E. V. et al. Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling. *Surface and Coatings Technology*, v. 269, n. Supplement C, p. 2–22, 2015. ISSN 0257-8972. Citado 6 vezes nas páginas 27, 32, 35, 37, 83 e 84.
- PARK, S.-Y. et al. Hydroxyapatite deposition on micropore-formed Ti-Ta-Nb alloys by plasma electrolytic oxidation for dental applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 294, p. 15–20, maio 2016. ISSN 0257-8972. Citado na página 27.
- PETKOVIĆ, M. et al. Characterization of oxide coatings formed on tantalum by plasma electrolytic oxidation in 12-tungstosilicic acid. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 24, p. 10590–10594, 2011. ISSN 0169-4332. Citado 3 vezes nas páginas 40, 102 e 109.
- PING, W. et al. Effect of NaAlO<sub>2</sub> concentrations on the properties of micro-arc oxidation coatings on pure titanium. *Materials Letters*, v. 170, n. Supplement C, p. 171–174, 2016. ISSN 0167-577X. Citado na página 37.

PIPA, A. V. et al. Experimental determination of dielectric barrier discharge capacitance. *The Review of Scientific Instruments*, v. 83, n. 7, p. 075111, jul. 2012. ISSN 1089-7623. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.4737623>>. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 62.

QIAO, L. P. et al. The entrance mechanism of calcium and phosphorus elements into micro arc oxidation coatings developed on Ti6Al4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 285, n. Supplement C, p. 187–196, 2016. ISSN 0257-8972. Citado 6 vezes nas páginas 21, 26, 27, 37, 38 e 116.

QIU, Z.-Y. et al. Advances in the surface modification techniques of bone-related implants for last 10 years. *Regen. Biomater.*, Oxford University Press, v. 1, n. 1, p. 67–79, nov 2014. ISSN 2056-3418. Disponível em: <<https://academic.oup.com/rb/article-lookup/doi/10.1093/rb/rbu007>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.

QUINTERO, D. et al. Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 258, n. Supplement C, p. 1223–1231, 2014. ISSN 0257-8972. Citado na página 27.

QUINTERO, D. et al. Anodic films obtained on Ti6Al4V in aluminate solutions by spark anodizing: Effect of OH<sup>-</sup> and WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> additions on the tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, v. 310, n. Supplement C, p. 180–189, jan. 2017. ISSN 0257-8972. Citado 4 vezes nas páginas 37, 79, 80 e 88.

RAFIEERAD, A. R. et al. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate-base composite layer on titanium and its alloys via plasma electrolytic oxidation: A review paper. *Materials Science and Engineering: C*, v. 57, p. 397–413, dez. 2015. ISSN 0928-4931. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 95.

RENDÓN, M. E. et al. Osseointegration improvement by plasma electrolytic oxidation of modified titanium alloys surfaces. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 26, p. 72, fev. 2015. ISSN 0957-4530, 1573-4838. Citado 5 vezes nas páginas 58, 99, 104, 109 e 120.

ROBINSON, H. J. et al. Cell adhesion to plasma electrolytic oxidation (PEO) titania coatings, assessed using a centrifuging technique. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, p. 2103–2112, nov. 2011. ISSN 1751-6161. Citado na página 46.

ROZIC, L. J. et al. Fractal approach to surface roughness of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> coatings formed by plasma electrolytic oxidation process. *Thin Solid Films*, v. 539, n. Supplement C, p. 112–116, 2013. ISSN 0040-6090. Citado na página 53.

SAINI, M. Implant biomaterials: A comprehensive review. *World J. Clin. Cases*, Baishideng Publishing Group Inc., v. 3, n. 1, p. 52, 2015. ISSN 2307-8960. Disponível em: <<http://www.wjgnet.com/2307-8960/full/v3/i1/52.htm>>. Citado na página 25.

SANI, M. A. F.; ARBABI, A.; ROSHAN, A. M. Crystallization of hydroxyapatite during hydrothermal treatment on amorphous calcium phosphate layer coated by peo technique. *Ceramics International*, Elsevier, v. 39, n. 2, p. 1793–1798, 2013. Citado na página 47.

- SHARMA, A. et al. Spark anodization of titanium zirconium alloy: surface characterization and bioactivity assessment. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 26, n. 8, p. 221, 2015. Citado na página 49.
- SHI, X.-L. et al. Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on ti6al4v alloy. *Mining Science and Technology (China)*, Elsevier, v. 19, n. 2, p. 220–224, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 47.
- 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, n. Supplement 1, p. S478–S481, 2011. ISSN 0925-8388. Citado na página 58.
- SHOKOUHFAR, M.; ALLAHKARAM, S. R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, v. 291, n. Supplement C, p. 396–405, 2016. ISSN 0257-8972. Citado 7 vezes nas páginas 21, 22, 26, 27, 28, 37 e 88.
- SHOKOUHFAR, M. et al. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 7, p. 2416–2423, 2012. ISSN 0169-4332. Citado na página 37.
- SHRESTHA, S. Magnesium and surface engineering. *Surface Engineering*, Taylor & Francis, v. 26, n. 5, p. 313–316, 2010. Citado na página 34.
- SIEBERS, M. et al. Integrins as linker proteins between osteoblasts and bone replacing materials. a critical review. *Biomaterials*, Elsevier, v. 26, n. 2, p. 137–146, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 46.
- SOUZA, G. B. de et al. Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 4, n. 5, p. 796–806, 2011. ISSN 1878-0180. Citado na página 63.
- SOUZA, I. A. et al. Study of the Influence of Variation in Distances Between Electrodes in Spectral DBD Plasma Excitation. *Materials Research*, v. 19, n. 1, p. 202–206, fev. 2016. ISSN 1516-1439. Citado 4 vezes nas páginas 59, 60, 61 e 112.
- SOWA, M. et al. Bioactivity of coatings formed on Ti–13Nb–13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering: C*, v. 49, p. 159–173, abr. 2015. ISSN 0928-4931. Citado na página 22.
- STOJADINOVIĆ, S. et al. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate. *Applied Surface Science*, v. 265, n. Supplement C, p. 226–233, jan. 2013. ISSN 0169-4332. Citado na página 93.
- SU, Z.; ZHOU, W. Formation Mechanism of Porous Anodic Aluminium and Titanium Oxides. *Advanced Materials*, v. 20, n. 19, p. 3663–3667, out. 2008. ISSN 1521-4095. Citado na página 92.
- SUL, Y. T. et al. The bone response of oxidized bioactive and non-bioactive titanium implants. *Biomaterials*, Elsevier, v. 26, n. 33, p. 6720–6730, 2005. Citado na página 45.

SUL, Y.-T. et al. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical engineering & physics*, Elsevier, v. 23, n. 5, p. 329–346, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 45.

SUL, Y. T. et al. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. *Biomaterials*, Elsevier, v. 23, n. 2, p. 491–501, 2002. Citado na página 45.

SUL, Y. T. et al. Qualitative and quantitative observations of bone tissue reactions to anodised implants. *Biomaterials*, Elsevier, v. 23, n. 8, p. 1809–1817, 2002. Citado na página 45.

SUN, J.; HAN, Y.; HUANG, X. Hydroxyapatite coatings prepared by micro arc oxidation in ca- and p- containing electrolyte. *Surface and coatings technology*, Elsevier, v. 201, n. 9, p. 5655–5658, 2007. Citado na página 48.

SZESZ, E. M. et al. Improved tribo-mechanical behavior of CaP-containing TiO<sub>2</sub> layers produced on titanium by shot blasting and micro-arc oxidation. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 25, n. 10, p. 2265–2275, 2014. ISSN 0957-4530, 1573-4838. Citado na página 37.

TANG, S. et al. Formation Mechanism and Corrosion Properties of Bioactive Coating on a Micro-Arc Oxidized Ti6Al4V Using Cathodic Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 164, n. 12, p. D714–D722, 2017. ISSN 0013-4651, 1945-7111. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 36.

TANIGUCHI, N. et al. Effect of pore size on bone ingrowth into porous titanium implants fabricated by additive manufacturing: An in vivo experiment. *Materials Science and Engineering: C*, v. 59, n. Supplement C, p. 690–701, 2016. ISSN 0928-4931. Citado 4 vezes nas páginas 21, 26, 58 e 114.

TATHE, A.; GHODKE, M.; NIKALJE, A. A brief review: biomaterials and their application. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, v. 2, n. 4, p. 19–23, 2010. ISSN 0975-1491. Disponível em: <<http://web.deu.edu.tr/metallurjimalzeme/pdf/okumasalonu/biomaterials.pdf>><<http://doc.sciencenet.cn/upload/file/2012426164735679.pdf>>. Citado na página 25.

TEH, T. H. et al. Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium. *Corrosion Science*, v. 45, n. 12, p. 2757–2768, dez. 2003. ISSN 0010-938X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X0300101X>>. Citado na página 83.

TEIXEIRA, L. N. et al. The influence of pore size on osteoblast phenotype expression in cultures grown on porous titanium. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, v. 41, n. 9, p. 1097–1101, 2012. ISSN 0901-5027. Citado na página 58.

TRAN, K. T.; NGUYEN, T. D. Lithography based methods to manufacture biomaterials at small scales. *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 1–14, mar 2017. ISSN 24682179. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468217916301927>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.

- VENKATESWARLU, K. et al. Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti. *Ceramics International*, v. 39, n. 1, p. 801–812, 2013. ISSN 0272-8842. Citado 4 vezes nas páginas 41, 42, 86 e 111.
- VENKATESWARLU, K. et al. Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 18, p. 6853–6863, 2012. ISSN 0169-4332. Citado 5 vezes nas páginas 21, 22, 26, 41 e 92.
- VITERI, V. S. et al. Structure, tribocorrosion and biocide characterization of Ca, P and I containing TiO<sub>2</sub> coatings developed by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*, v. 367, p. 1–10, mar. 2016. ISSN 0169-4332. Citado 4 vezes nas páginas 28, 36, 58 e 118.
- WALSH, F. C. et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. *Transactions of the IMF*, v. 87, n. 3, p. 122–135, 2009. ISSN 0020-2967. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 37.
- WANG, C. et al. The effect of air plasma on barrier dielectric surface in dielectric barrier discharge. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 5, p. 1698–1702, dez. 2010. ISSN 0169-4332. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 61.
- WANG, H.-Y. et al. Preparation and properties of plasma electrolytic oxidation coating on sandblasted pure titanium by a combination treatment. *Materials Science and Engineering: C*, v. 42, n. Supplement C, p. 657–664, set. 2014. ISSN 0928-4931. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 121.
- WANG, J.-H. et al. Effects of the ratio of anodic and cathodic currents on the characteristics of micro-arc oxidation ceramic coatings on Al alloys. *Applied Surface Science*, v. 292, p. 658–664, 2014. ISSN 0169-4332. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 37.
- WANG, J.-H. et al. Effects of single pulse energy on the properties of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on Ti alloy. *Applied Surface Science*, v. 324, p. 405–413, jan. 2015. ISSN 0169-4332. Citado 4 vezes nas páginas 21, 26, 37 e 111.
- WANG, X. Overview on Biocompatibilities of Implantable Biomaterials. *Adv. Biomater. Sci. Appl. Biomed.*, InTech, p. 112–154, mar 2013. ISSN 978-953-51-1051-4. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/advances-in-biomaterials-science-and-biomedical-applications/overview-on-biocompatibilities-of-implantable-biomaterials>>. Citado na página 25.
- WANG, Y. et al. Effect of frequency on the structure and cell response of Ca- and P-containing MAO films. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 7, p. 2018–2024, jan. 2010. ISSN 0169-4332. Citado na página 108.
- WANG, Y. et al. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. *Materials & Design*, v. 85, n. Supplement C, p. 640–652, nov. 2015. ISSN 0264-1275. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 95.
- WANG, Y.-H. et al. Dependence of the infrared emissivity on SiC content and microstructure of microarc oxidation ceramic coatings formed in Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> electrolyte. *Applied Surface Science*, jun. 2017. Citado na página 27.

- WHEELER, J. M. et al. Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Ti–6Al–4V. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, n. 21, p. 3399–3409, ago. 2010. ISSN 0257-8972. Citado 3 vezes nas páginas 74, 102 e 114.
- WILLIAMSON, R. S. et al. Effect of duty cycle on the crystallinity, pore size, surface roughness and corrosion resistance of the anodized surface on titanium. *Surface and Coatings Technology*, v. 277, p. 278–288, 2015. ISSN 0257-8972. Citado 4 vezes nas páginas 21, 25, 26 e 37.
- WU, S. D. et al. Physicochemical properties and in vitro cytocompatibility of modified titanium surfaces prepared via micro arc oxidation with different calcium concentrations. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 329, p. 347–355, 2015. Citado na página 46.
- XIE, S.; ZENG, Y. Effects of Electric Field on Multineedle Electrospinning: Experiment and Simulation Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 14, p. 5336–5345, 2012. ISSN 0888-5885. Citado na página 37.
- YAO, Z. et al. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 253, n. Supplement C, p. 166–170, 2014. ISSN 0257-8972. Citado na página 36.
- YAVARI, S. A. et al. Biofunctional surfaces by plasma electrolytic oxidation on titanium biomedical alloys. *Surface Engineering*, v. 32, n. 6, p. 411–417, 2016. ISSN 0267-0844. Citado 5 vezes nas páginas 21, 22, 26, 27 e 36.
- YEROKHIN, A.; PARFENOV, E. V.; MATTHEWS, A. In situ impedance spectroscopy of the plasma electrolytic oxidation process for deposition of Ca- and P-containing coatings on Ti. *Surface and Coatings Technology*, v. 301, n. Supplement C, p. 54–62, set. 2016. ISSN 0257-8972. Citado 5 vezes nas páginas 35, 58, 111, 119 e 120.
- YEROKHIN, A. L. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, v. 122, n. 2, p. 73–93, dez. 1999. ISSN 0257-8972. Citado 4 vezes nas páginas 28, 29, 34 e 39.
- YEROKHIN, A. L. et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, n. 17, p. 2110, 2003. ISSN 0022-3727. Citado 3 vezes nas páginas 32, 81 e 111.
- YEUNG, W. K. *Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation Processes for Production of Porous Biocompatible Coatings on Ti Alloys*. Tese (phd) — University of Sheffield, mar. 2016. Citado 12 vezes nas páginas 22, 29, 32, 35, 36, 37, 38, 45, 49, 58, 83 e 114.
- YEUNG, W. K. et al. In vitro biological response of plasma electrolytically oxidized and plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti–6Al–4V alloy. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 101B, n. 6, p. 939–949, ago. 2013. ISSN 1552-4981. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 46.
- YEUNG, W. K. et al. Characteristics and in vitro response of thin hydroxyapatite–titania films produced by plasma electrolytic oxidation of Ti alloys in electrolytes with particle additions. *RSC Advances*, v. 6, n. 15, p. 12688–12698, jan. 2016. ISSN 2046-2069. Citado 5 vezes nas páginas 27, 37, 42, 62 e 63.

YU, H.; CHEN, S.; CAO, P. Synergistic bactericidal effects and mechanisms of low intensity ultrasound and antibiotics against bacteria a review. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 19, n. 3, p. 377–382, maio 2012. ISSN 1873-2828. Citado na página 22.

ZHAO, Y.; YEUNG, K. W.; CHU, P. K. Functionalization of biomedical materials using plasma and related technologies. *Appl. Surf. Sci.*, North-Holland, v. 310, p. 11–18, aug 2014. ISSN 01694332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214004838?via%3Dihub>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.

ZHOU, T. et al. Surface functionalization of biomaterials by radical polymerization. *Prog. Mater. Sci.*, Pergamon, v. 83, p. 191–235, oct 2016. ISSN 00796425. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642516300172?via%3Dihub>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.

ZHU, X. et al. Surface characteristics and structure of anodic oxide films containing Ca and P on a titanium implant material. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 60, n. 2, p. 333–338, 2002. ISSN 0021-9304. Citado na página 40.

ZOU, B. et al. Effect of current frequency on properties of coating formed by microarc oxidation on AZ91D magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 25, n. 5, p. 1500–1505, maio 2015. ISSN 1003-6326. Citado na página 108.

# Apêndices

# APÊNDICE A – RESULTADOS DRX

Figura 86 – DRX para o padrão (P).

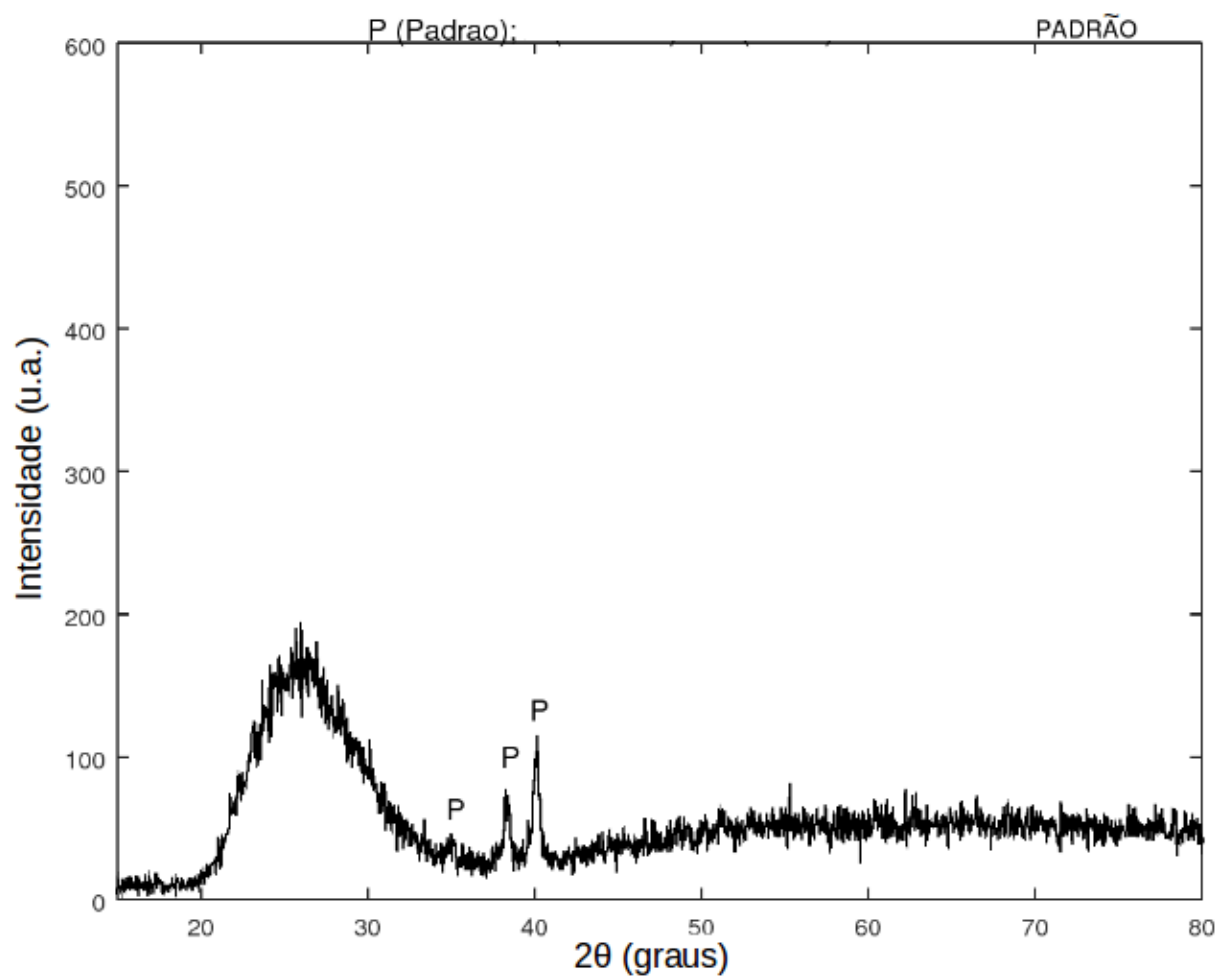


Figura 87 – DRX para a condição t1P3r1.

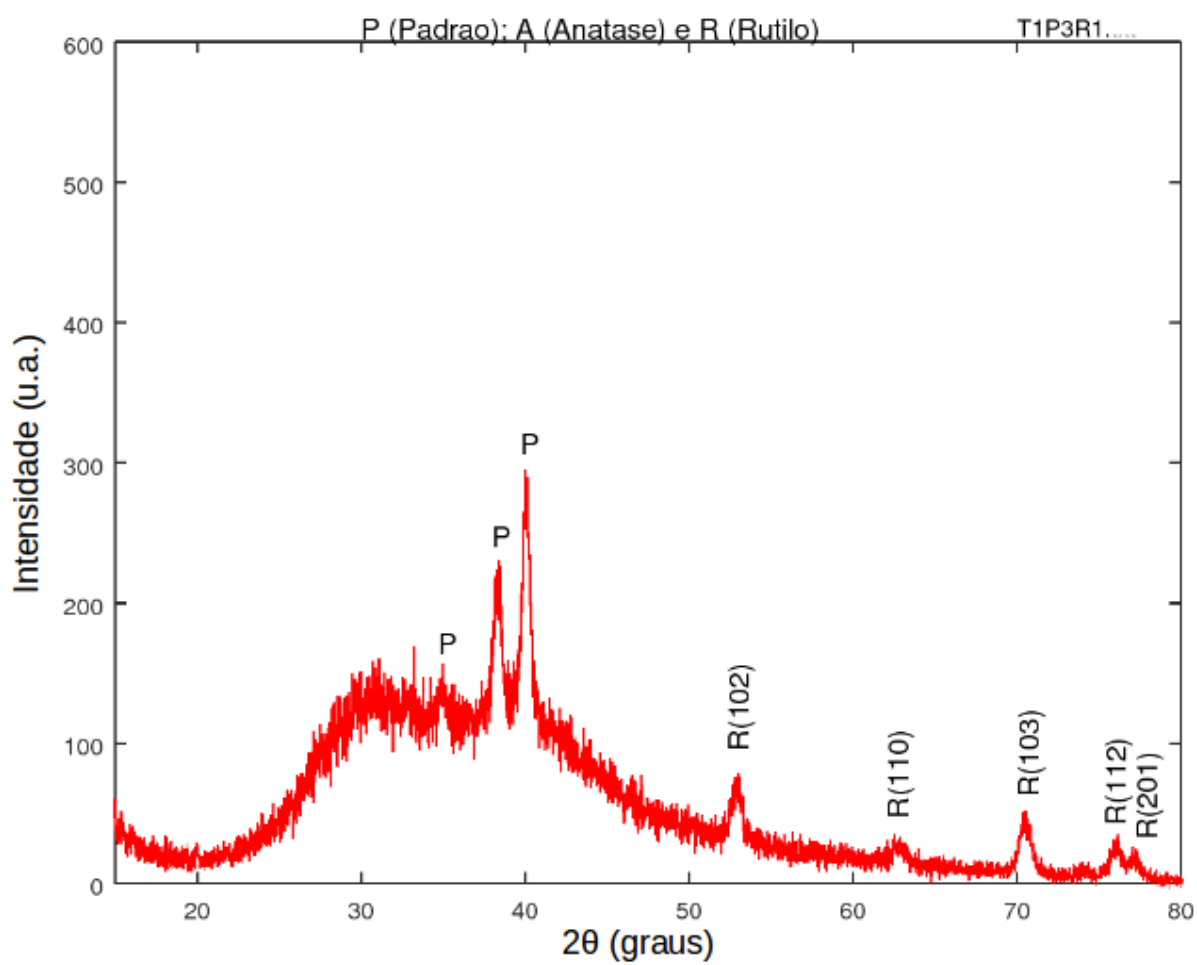


Figura 88 – DRX para a condição t2P3r1.

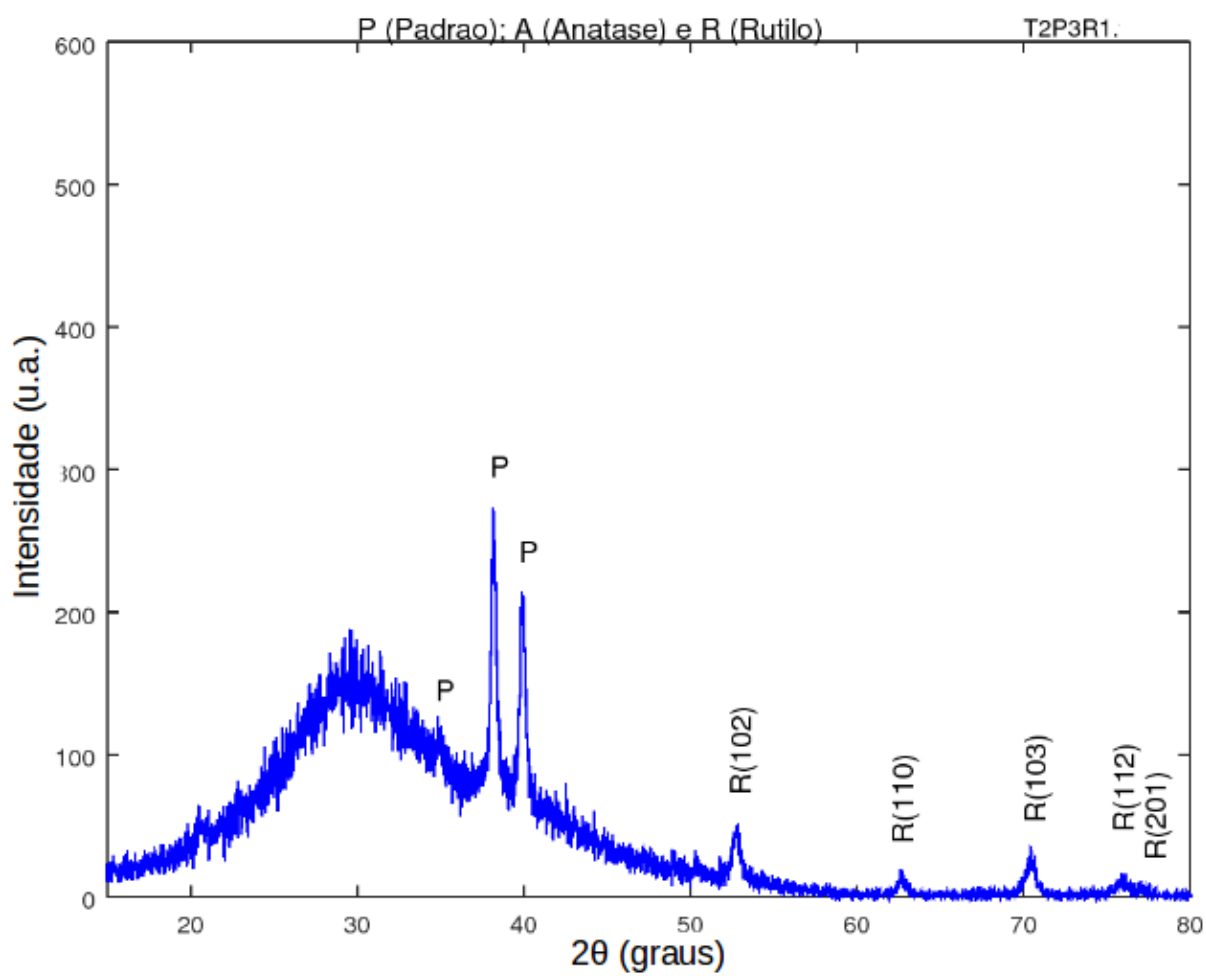


Figura 89 – DRX para a condição t2P1r1.

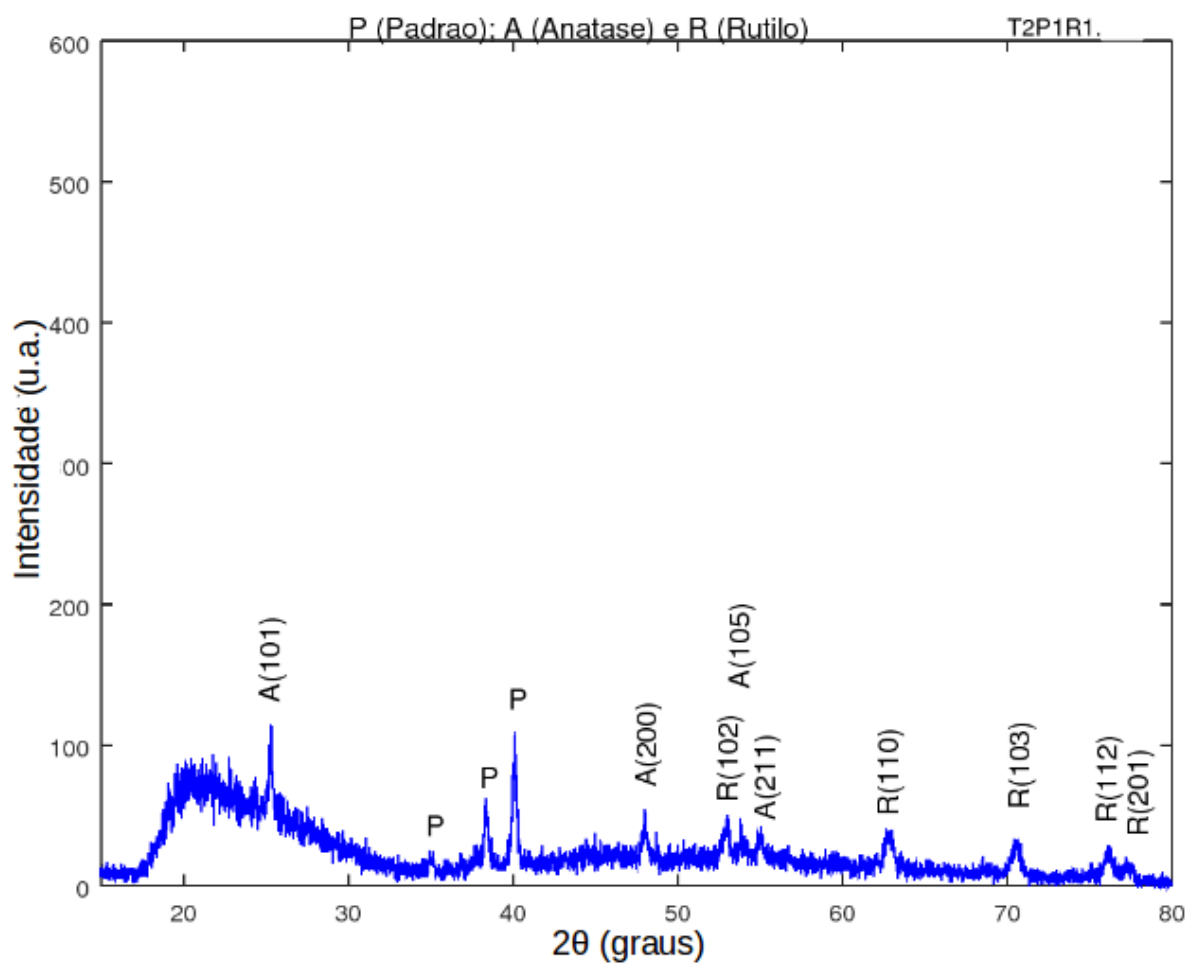


Figura 90 – DRX para a condição t3P3r1.

