

PESSOA, K. Q. RODRIGUES, J. da S. Malfatti, C. de F. Funcionalização de superfícies de Ti6Al4V por incorporações de íons e/ou partículas em revestimentos obtidos por anodização assistida por plasma: Uma revisão. In *Propriedades e Aplicações dos Biomateriais*, Editores Carlos Nelson Elias, Ana Karine Rocha de Andrade Nattrodt e Roberto Hirsch Monteiro. Edição digital 2022. **definir pela organização ISBN XXX, DOI YYY e pág.**

FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE Ti6Al4V POR INCORPORAÇÕES DE ÍONS E/OU PARTÍCULAS EM REVESTIMENTOS OBTIDOS POR ANODIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA: UMA REVISÃO

Kennedy Queiros Pessoa, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, engkennedypessoa@gmail.com, 0000-0001-6328-2867

Joel da Silva Rodrigues, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, joelufgrs@gmail.com, 0000-0003-4037-8879

Célia de Fraga Malfatti, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, celia.malfatti@ufrgs.br, 0000-0002-0819-479X

RESUMO

Neste trabalho serão discutidos os principais artigos que envolvem revestimentos obtidos por PEO, com adição ou incorporação de elementos específicos, em substratos de Ti6Al4V visando aplicações biomédicas. Todavia, deixar-se-á as aplicações abertas para se descobrir como a incorporação de íons vem sendo empregada em Ti6Al4V e PEO nos últimos 10 anos. A anodização assistida por plasma (PEO) é capaz de produzir um revestimento cerâmico espesso, duro e denso em substratos de titânio e suas ligas. O processo PEO usa eletrólitos fracos alcalinos ou ácidos, que são ecologicamente corretos, e produzem revestimentos de óxidos que são formados sob aplicação de altas tensões elétricas. O processo PEO é considerado uma ótima abordagem para aplicações biomédicas, eletrônicas, aeroespaciais e automotivas. Os principais parâmetros/variáveis que afetam a qualidade da camada de óxido produzida no PEO são: eletrólito, potencial, corrente, tempo de processamento e rugosidade da superfície. O PEO proporciona também a possibilidade de se incorporar elementos, como Sr, Zn e Ca, nas ligas de titânio para diversas aplicações, sendo implantes médicos uma delas. Essas incorporações podem ser oriundas de adições no eletrólito do PEO, ou, até mesmo, a partir do próprio eletrólito. Para aplicações biomédicas os eletrólitos eram, em sua maioria, a base de cálcio e fosfatos, além de outros elementos para incorporação (como Zn e Mg), para promover a formação de HA, que já garante propriedades biomédicas. Nas pesquisas consultadas os principais elementos incorporados foram: Zn, Mg, Zr, W, Cu, Sr, Mn, B, S e Si.

Palavras-chave: PEO. MAO. Ti6Al4V. Incorporação

1 Introdução

Uma técnica nova e promissora para tratamento eletroquímico da superfície é o processo de anodização assistida por plasma (*Plasma Electrolytic Oxidation* - PEO), capaz de produzir um revestimento cerâmico espesso, duro e denso em ligas de titânio, alumínio, magnésio e outros substratos de ligas leves. Essa técnica também é denominada frequentemente de *Micro-Arc Oxidation* (MAO), *Plasma Chemical Oxidation* (PCO), ou também *Anodic Oxidation by Spark Discharge* ⁽¹⁾.

O processo PEO faz uso de eletrólitos alcalinos fracos ou eletrólitos ácidos fracos, que são ecologicamente corretos, e produzem revestimentos de óxidos que são formados sob aplicação de altas tensões elétricas. Durante o processo de PEO, a espessura do óxido formado na superfície do substrato cresce na faixa de dezenas a centenas de microns, o que pode elevar a resistência à corrosão, resistência ao desgaste e propriedades de barreira térmica. Dado os métodos de se produzir o PEO, ele tem sido considerado uma ótima abordagem para aplicações biomédicas, eletrônicas, aeroespaciais e automotivas do que outros tratamentos convencionais de modificação da superfície ⁽¹⁾.

O *Plasma Electrolytic Oxidation* proporciona muitas vantagens: uma grande gama de propriedades de revestimento, resistência ao desgaste, resistência à corrosão; não causa a deterioração de propriedades do substrato onde foi produzida; alta resistência de ligação metalúrgica na interação revestimento-substrato; possibilita o processamento de peças com geometria complexa e de grande tamanho; o procedimento experimental e os equipamentos são simples e fáceis de operar; não se faz necessário controle atmosférico e nem vácuo; como já dito, é uma técnica ecologicamente correta, devido ao uso de eletrólitos alcalinos, e nenhuma exaustão nociva é ocasionada pelo processo ⁽³⁾.

Os revestimentos gerados por PEO são caracterizados por uma estrutura porosa e a evolução dos poros é definida pelas características da descarga empregada. O tamanho e a distribuição dos poros são influenciados pelo tipo de eletrólito usado e sua condutividade, tensão aplicada, tempo e estado da superfície do substrato, incluindo a rugosidade, tamanho dos grãos, tensão residual, elementos de liga, etc. ⁽⁴⁾.

O PEO proporciona também a possibilidade de se incorporar elementos, como Sr, Zn e Ca, nas ligas de titânio para diversas aplicações, sendo implantes médicos uma delas. Essas incorporações podem ser oriundas de adições no eletrólito do PEO, ou até mesmo a partir do próprio eletrólito. Esse processo envolve a transformação da superfície em uma nova fase, ou o refinamento da microestrutura superficial para alterar as propriedades da superfície. A camada de óxido porosa é formada, em sua maioria, a partir do material base, nesse caso o Ti6Al4V, e em menor proporção pelos compostos presentes no eletrólito ⁽²⁾.

Neste trabalho serão discutidos os principais artigos que envolvem revestimentos obtidos por PEO, com dopagem ou incorporações de elementos específicos, em substratos de Ti6Al4V visando aplicações biomédicas. Todavia deixar-se-á as aplicações abertas para se descobrir com quais finalidades a incorporação de íon vem sendo empregada em Ti6Al4V e PEO nos últimos 10 anos.

2 Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

O processo de PEO produz a formação eletroquímica de camadas de óxido em metais e suas ligas a partir de *sparks* e descargas de micro arco. Esse método permite criar camadas de óxidos protetores, e também cataliticamente ativos. O uso de PEO permite a criação de camadas de óxidos de composição desejada, a partir da composição do eletrólito escolhido e empregado. Todavia, durante o PEO, é criada uma camada intermediária de óxidos do metal ou liga utilizada, e essa camada situa-se entre o substrato e a camada de revestimento funcional externa, o que procede à formação de camadas de revestimento onde a fase ativa está localizada na camada mais externa do revestimento ⁽⁵⁾.

O PEO, por ser um processo eletroquímico que envolve a eletrólise de uma solução aquosa acompanhada de processos nos eletrodos, libera hidrogênio gasoso e a oxidação do metal ou liga acontece na superfície anódica enquanto a liberação de H₂ ocorre na superfície catódica ⁽⁶⁾.

Na figura 1 podemos observar uma representação esquemática do aparato necessário à execução do PEO.

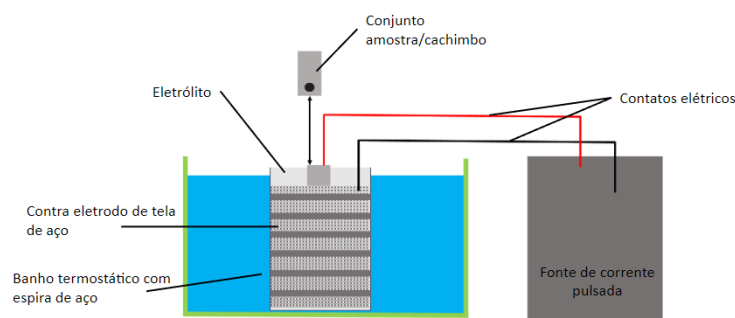


Figura 1. Representação esquemática do procedimento PEO.

Fonte: Grupo de PEO do LAPEC-UFRGS.

Na figura 1, observa-se que como cátodo é utilizada uma tela de aço, o que possibilita que o fluxo elétrico em qualquer parte do eletrólito seja direcionado para a amostra ensaiada presente no cachimbo. O banho termostático com espira de aço faz parte do sistema de resfriamento necessário durante o PEO.

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

Um dos principais parâmetros na síntese de revestimentos por PEO é a tensão aplicada. É demonstrado que ao se aumentar a tensão o tamanho dos poros aumenta e o número de poros diminui. A intensidade da tensão aplicada afeta também a composição das fases das camadas de óxido. A aplicação de tensão anódica e catódica tem impacto relevante nas propriedades estruturais, físicas e químicas da camada formada através de *Plasma Electrolytic Oxidation*, na qual a fonte de alimentação de corrente de pulso é empregada ⁽⁷⁾.

3 Eletrólitos e Incorporações

Tabela 1. Eletrólitos e incorporações

Autores	Ano	Eletrólito	Incorporações da pesquisa	Referência
Mu M,Liang J,Zhou X,Xiao Q	2013	20.0 g/lNa ₃ PO ₄ , 2.0 g/l KOH in distilled water with the addition of 20.0 g/l submicron sized MoS ₂ particles, 100 ml/l ethanol e 0.5 g/l additive	MoS ₂ particles	(8)
Zhou L,Lü GH,Mao FF,Yang SZ	2014	aqueous electrolyte containing 0.02 mol/L β-glycerophosphate disodium (β-GPNa ₂), 0.2 mol/L calcium acetate (Ca(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O), (0, 50 mg/L e 5 mg/L nos eletrólitos 1, 2 e 3, respectivamente), nano-Ag (0, 50 mg/L e 5 mg/L nos eletrólitos 1, 2 e 3, respectivamente)	nano-Ag (0, 50 mg/L e 5 mg/L nos eletrólitos 1, 2 e 3, respectivamente)	(9)
Muhaffel F,Kaba M,Cempura G,Derin B,Kruk A,Atar E,Cimenoglu H	2019	MAO (10 g/L Na ₂ SiO ₃ , 5 g/L Na ₃ PO ₄ pH 12.38); MAO-Al (10 g/L Na ₂ SiO ₃ , 5 g/L Na ₃ PO ₄ , 10 g/L α-Al ₂ O ₃ pH 12.37); MAO-Zr (10 g/L Na ₂ SiO ₃ , 5 g/L Na ₃ PO ₄ , 10 g/L m-ZrO ₂ pH 12.37)	10 g/L de α-Al ₂ O ₃ ou m-ZrO ₂	(10)
Wang R,Zhou T,Liu J,Zhang X,Long F,Liu L	2021	4 g/L Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O, 10 g/L (NaPO ₃) ₆ and 10 g/L NaAlO ₂ ; 4 g/L Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O, 10 g/L (NaPO ₃) ₆ , 10 g/L NaAlO ₂ and 4 g/L Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	4 g/L Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	(11)

Fonte: Os autores.

Tabela 1 (continuação). Eletrólitos e incorporações

Autores	Ano	Eletrólito	Incorporações da pesquisa	Referência
Zhong Y,Li M,Shi L,Yu J,Liang J,Sun M,He X	2015	NaAlO₂(10·0g l⁻¹) and NaH₂PO₄(2·0g l⁻¹).	ZrO ₂ micro-particles (99·9%, 0·3–0·5µm, 10 g l ⁻¹)	(12)
Kaseem M,Choe HC	2021	0.15 M calcium acetate and 0.02 M calcium glycerophosphate	Mg and Zn metals	(13)
Kaseem M,Choe HC	2020	0.15 M calcium acetate (CaAC) and 0.02 M calcium glycerophosphate (CaGly), Zinc acetate (ZnAC) and magnesium acetate (MgAC) was optimized to be 0.01 and 0.03 M	Zinc acetate (ZnAC) and magnesium acetate (MgAC) was optimized to be 0.01 and 0.03 M	(14)
Quintero D,Gómez MA,Castaño JG,Tsuji E,Aoki Y,Echeverría F,Habazaki H	2017	Al (K₂Al₂O₄·3H₂O: 19 g/L), Al–H (K₂Al₂O₄·3H₂O: 19 g/L, KOH: 0.7 g/L) e Al–W (K₂Al₂O₄·3H₂O: 19 g/L, Na₂WO₄·2H₂O: 1 g/L)	KOH e Na ₂ WO ₄	(15)
Wang R,He X,Gao Y,Zhang X,Yao X,Tang B	2017	0.17 M calcium acetatemonohydrate and 0.02 Mβ-Glycerol phosphate disodium salt hydrate and and 0.06 M zinc acetate dihydrate	0.06 M zinc acetate dihydrate	(16)
Zhao D,Lu Y,Zeng X,Wang Z,Liu S,Wang T	2017	phosphate electrolytes com Cu ₂ O variando entre 0, 2, 6 e 10 g/L	Cu ₂ O variando entre 0, 2, 6 e 10 g/L	(17)
Wang Y,Zeng L,Zhang H,Xiang J,Zhang S,Chang W,Zhang R,Wang Q,Sheng Y,Zhao Y	2018	EDTA-ZnNa ₂ variando entre 2, 6 e 10 g/L, KOH variando entre 2, 5 e 8 g/L, Phytic acid variando entre 2, 5 e 8 g/L	EDTA-ZnNa ₂ variando entre 2, 6 e 10 g/L, KOH variando entre 2, 5 e 8 g/L, Phytic acid variando entre 2, 5 e 8 g/L	(18)
Yao Z,Hu B,Shen Q,Niu A,Jiang Z,Su P,Ju P	2014	Na ₅ P ₃ O ₁₀ 70 g/L, EDTA-2Na 30 g/L, FeSO ₄ variando entre 10 e 15 g/L, Co(Ac) ₂ variando entre 10 e 15 g/L, Ni(Ac) ₂ variando entre 10 e 15 g/L, Na ₂ WO ₄ variando entre 0, 5, 7.5, 10 e 15 g/L	P, Fe, Co e Ni	(19)
Liu W,Blawert C,Zheludkevich ML,Lin Y,Talha M,Shi Y,Chen L	2019	sodium silicate (5 g/L), sodium phosphate (2 g/L), sodium hydroxide (2 g/L), glycerol (6 ml/L), with and without graphene nanosheets (1 g/L).	graphene nanosheets (1 g/L).	(20)
Santos PB,Baldin EK,Krieger DA,de Castro VV,Aguzzoli C,Fonseca JC,Rodrigues M,Lopes MA,de Fraga Malfatti C	2021	27.85 g/L of calcium acetate monohydrate [Ca(C₂H₃O₂)₂·H₂O] and 20 g/L of trisodic phosphate dodecahydrate [Na₃O₄P·12H₂O]	Ca e P	(21)

Fonte: Os autores.

Tabela 1 (continuação). Eletrólitos e incorporações

Autores	Ano	Eletrólito	Incorporações da pesquisa	Referência
Matykina E, Arrabal R, Mingo B, Mohedano M, Pardo A, Merino MC	2016	C ₄ H ₆ CaO ₄ - 0.12 M, (NaPO ₃) ₆ - 0.01 M, KOH - 0.018 M e C ₄ H ₆ CaO ₄ - 0.12 M, (NaPO ₃) ₆ - 0.01 M, KOH - 0.018 M, C ₆ H ₁₅ NO ₃ - 5 mL/L	Ca e P	(22)
Chen X, Liao D, Jiang X, Zhang D, Shi T	2020	Sodium tungstate in increasing concentrations from 1 to 5 g/l was dispersed in sodium silicate (Na ₂ SiO ₃)–sodium phosphate (Na ₃ PO ₄) system	W	(23)
Park SY, Choe HC	2020	Calcium Acetate variando entre 0.1200, 0.1350, 0.1425 e 0.1500 mol/L, Calcium Glycerophosphate variando 0.0200 mol/L, Magnesium Acetate variando entre 0, 0.0075, 0.0150 e 0.0300 mol/L, Sodium Metasilicate variando entre 0 e 0.0010	Ca, P, Si e Mg	(24)
Liang T, Wang Y, Zeng L, Liu Y, Qiao L, Zhang S, Zhao R, Li G, Zhang R, Xiang J, Xiong F, Shanaghi A, Pan H, Zhao Y	2020	11 g/L KOH and 10 g/L EDTA-CuNa ₂ . 15g/L and 5g/L phytic acid	copper contents of 1.01 wt% and 1.92 wt%	(25)
Wang Y, Zhao S, Li G, Zhang S, Zhao R, Dong A, Zhang R	2020	The electrolyte solution consisted of phytic acid variando entre 5, 8 e 11 g/L, KOH variando entre 3, 6 e 9 g/L, EDTA-CuNa ₂ variando entre 2, 6 e 10 g/L, and EDTA-ZnNa ₂ variando entre 2, 6 e 10.	Cu, Zn e P	(26)
Fazel M, Shamanian M, Salimijazi HR	2020	.1 M Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O, 0.05 M C ₃ H ₇ CaO ₆ P.H ₂ O, 0.15 M C ₁₀ H ₁₈ N ₂ Na ₂ O ₁₀ and 20 g/l NaOH	Ca e P	(27)
Li R, Ying B, Wei Y, Xing H, Qin Y, Li D	2020	The first group is 0.085 M calcium acetate ((CH ₃ COO) ₂ ·Ca) and 0.01 M β-glycerophosphate disodium (β-GP), with the addition of 0.03 M strontium acetate ((CH ₃ COO) ₂ ·Sr). The second group is 0.02 M (CH ₃ COO) ₂ ·Ca, 0.015 M (CH ₃ COO) ₂ ·Sr, 0.045 M sodium silicate (NaSiO ₃ ·9H ₂ O), 0.375 M sodium hydroxide (NaOH), and 0.045 M ethylenediamine tetra-acetic acid disodium salt (EDTA-2Na).	Sr	(28)
Kaseem M, Choe HC	2021	electrolyte solution consisting of Ca, P, Zn, Mg, Sr, and Mn species. To prepare 7 ions solution, calcium acetate (0.12 M), calcium glycerophosphate (0.019 M), zinc acetate (0.0075 M), magnesium chloride (0.0075 M), manganese acetate (0.0075 M), and sodium metasilicate (0.001 M) were mixed together in 1000 mL of distilled water.	Ca, P, Zn, Mg, Sr e MN	(29)
Zhang R, Zhong S, Zeng L, Li H, Zhao R, Zhang S, Duan X, Huang J, Zhao Y	2021	H ₁₂ Phy and 15 g/L, Na ₂ MgY variando entre 5, 10, 15 e 20 g/L e KOH variando entre 0, 2, 5, 8 e 11	Mg	(30)

Fonte: Os autores.

Tabela 1 (continuação). Eletrólitos e incorporações

Autores	Ano	Eletrólito	Incorporações da pesquisa	Referência
Faverani LP, Silva WP, de Sousa CA, Freitas G, Bassi AP, Shibli JA, Barão VA, Rosa AL, Sukotjo C, Assunção WG	2022	The electrolyte solution was prepared by dissolving $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (3.6×10 ⁴ M) in 1 L of distilled water, with a molar ratio of 1.67	Ca e P	(31)
Quintero D, Galvis O, Calderón JA, Gómez MA, Castaño JG, Echeverría F, Habazaki H	2015	P (NaH_2PO_4 :10 g/L, $\text{EDTA}\cdot\text{Na}_2$:7.44 g/L, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$:1.78 g/L, NaOH :4.04 g/L), P-Si (NaH_2PO_4 :10 g/L, Na_2SiO_3 :5 g/L) e P-S (NaH_2PO_4 :10 g/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:10.6 g/L, NaOH :8.08 g/L)	Ca, P, Si e S	(32)
Yu JM, Kim HJ, Ahn SG, Choe HC	2020	Calcium acetate monohydrate [$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], calcium glycerophosphate ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$), zinc acetate dehydrate [$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], strontium acetate hemihydrate [$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$], magnesium acetate tetrahydrate [$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], manganese (II) acetate tetrahydrate [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], and sodium metasilicate nonahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	Ca, P, Zn, Mn, Sr, Mg e Si	(33)
Yu JM, Cho HR, Choe HC	2022	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NaCaO}_6\text{P}$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ca, P, Sr e Si	(34)
Park SY, Choe HC	2022	calcium acetate monohydrate and calcium glycerophosphate containing Si and Mg ions	Si, Mg, Ca e P	(35)
Nadimi M, Dehghanian C	2021	sodium phosphate (Na_3PO_4) and sodium hydroxide (NaOH) were used as a base-electrolyte and conductivity-enhancer. In order to improve coating properties, ZrO_2 and ZnO nanoparticles were added to the electrolyte.	ZrO_2 and ZnO nanoparticles	(36)
Molaeipour P, Allahkaram SR, Akbarzadeh S	2022	10 g/L NaAlO_2 , 4 g/L KOH , and 7.5 g/L boron carbide nanoparticles	7.5 g/L boron carbide nanoparticles	(37)
van Hengel IA, Laçin M, Minneboo M, Fratila-Apachitei LE, Apachitei I, Zadpoor AA	2021	0.15 M calcium acetate and 0.02 M calcium glycerophosphate in 800 ml demineralized water supplemented with 1.0 M strontium acetate.	Ca e Sr	(38)

Fonte: Os autores.

Tabela 1 (continuação). Eletrólitos e incorporações

Autores	Ano	Eletrólito	Incorporações da pesquisa	Referência
Ríos JM,Quintero D,Castaño JG,Echeverría F,Gómez MA	2022	Na ₃ PO ₄ •12H ₂ O 10 g/L, Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O 1.44 g/L e EDTANa ₂ variando entre 3.72, 7.44 e 11.16 g/L	EDTA	(39)
Yang C,Cui S,Wu Z,Zhu J,Huang J,Ma Z,Fu RK,Tian X,Chu PK,Wu Z	2021	10 g of (NaPO ₃) ₆ , 10 g of EDTA-2Na, 0/5/10/15 g of Ce(Ac) ₃ , and 0/5/10 g of K ₂ ZrF ₆ were mixed in 1 L of deionized water	Ce e Zr	(40)

Fonte: Os autores.

4. Conclusões

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

- As adições de MoS₂, K₂ZrF₆ e Ce(Ac)₃ melhoram as propriedades tribológicas e produzem efeitos de lubrificantes;
- A adição de nano-Ag melhora as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão, não apresenta citotoxicidade e demonstra boa viabilidade celular e ação antibacteriana;
- A incorporação de partículas de ZrO₂ melhora a resistência à corrosão, ao desgaste, aumenta a rugosidade superficial e o contato de tecido ósseo com o implante;
- Eletrólitos com acetato de cálcio e fosfatos favorecem a formação de HA, e ao se incorporar Zn e Mg aumenta-se essa formação de HA, melhora-se a resistência à corrosão, além também da fixação de células osteoblásticas na superfície de implantes com esse tratamento. A presença de P no eletrólito favorece também a incorporação de zinco na camada de óxido formada pelo processo PEO;
- Em eletrólitos com KOH e Na₂WO₄ a presença de W beneficia o desempenho tribológico e reduz a porosidade. A incorporação de W possibilita a formação de camada bifásica, com a camada mais externa funcionando como uma armadilha de elétron que melhora a atividade antibacteriana por meio da indução ROS;
- Em outros eletrólitos a incorporação de W aumenta a espessura do revestimento, todavia não muda significativamente a composição de óxido, sendo os principais ainda o rutilo e a anatase, e uma pequena quantidade de trióxido de tungstênio;
- A adição de Cu₂O melhora a morfologia da superfície e o desempenho anti-incrustante de ligas de Ti6Al4V, além de melhorar a ação antibacteriana. A adição de Zn e Cu num mesmo eletrólito gera, normalmente, efeito de competição entre esses elementos. Os revestimentos contendo Cu-Zn-P possuem excelentes habilidades antibacterianas e citocompatibilidade, todavia devem ser bem dosadas;
- A adição de grafeno em eletrólitos à base de silicato e fosfato produz uma camada de óxido cerâmico densa, sendo esse revestimento composto principalmente de rutilo e anatase. Essa adição contribui para o aumento da resistência ao desgaste da liga de titânio Ti6Al4V;
- A adição de Sr em eletrólitos à base de fosfato e silicato promove rugosidade e hidrofiliabilidade em amostras de Ti6Al4V. Ocasiona também adesão, proliferação e diferenciação celular. Os revestimentos de fosfato apresentam melhor biocompatibilidade e atividade osteogênica em comparação com silicatos;
- Os implantes biofuncionalizados com estrôncio apresentaram poros menores, espessura de camada de TiO₂ mais fina, taxa de liberação de Ca²⁺ quatro vezes

menor, predominantemente fases de TiO₂ anatase e fases contendo Sr, em comparação com os implantes biofuncionalizados em eletrólitos contendo apenas espécies de Ca/P; e

- A adição de nanopartículas de carboneto de boro ao eletrólito reduz o tamanho e a densidade dos poros do revestimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq.

Referências

1. SIKDAR, Soumya et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) process—processing, properties, and applications. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, p. 1375, 2021.
2. SUNIL, B. Ratna; KIRAN, A. Sandeep Kranthi; RAMAKRISHNA, Seeram. Surface functionalized titanium with enhanced bioactivity and antimicrobial properties through surface engineering strategies for bone implant applications. **Current Opinion in Biomedical Engineering**, p. 100398, 2022.
3. SANTOS, Pedro Bell. Anodização assistida por plasma (PEO) em liga de Ti6Al4V obtida por manufatura convencional e manufatura aditiva (DMLS), para aplicação biomédica. 2022.
4. NARAYANAN, TSN Sankara; KIM, Jisoo; PARK, Hyung Wook. High performance corrosion and wear resistant Ti-6Al-4V alloy by the hybrid treatment method. **Applied Surface Science**, v. 504, p. 144388, 2020.
5. TARKHANOVA, I. G. et al. Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization. **Surface and Coatings Technology**, v. 362, p. 132-140, 2019.
6. MORTAZAVI, Golsa; JIANG, Jiechao; MELETIS, Efsthios I. Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium. **Applied Surface Science**, v. 488, p. 370-382, 2019.
7. SOLEYMANI NAEINI, M.; GHORBANI, M.; CHAMBARI, E. Synthesis of composite coating containing TiO₂ and HA nanoparticles on titanium substrate by AC plasma electrolytic oxidation. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 50, n. 7, p. 3310-3319, 2019.
8. MU, Ming et al. One-step preparation of TiO₂/MoS₂ composite coating on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 214, p. 124-130, 2013.
9. ZHOU, Lan et al. Preparation of biomedical Ag incorporated hydroxyapatite/titania coatings on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation. **Chinese Physics B**, v. 23, n. 3, p. 035205, 2014.
10. MUHAFFEL, Faiz et al. Influence of alumina and zirconia incorporations on the structure and wear resistance of titania-based MAO coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 377, p. 124900, 2019.
11. WANG, Ruoyun et al. Bilayer microstructure of antibacterial TiO₂ coating on Ti6Al4V fabricated via micro-arc oxidation in W-containing electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, v. 413, p. 127094, 2021.

12. ZHONG, Y. et al. Cyclic oxidation behaviour of the Al₂TiO₅/TiO₂/ZrO₂ composite coating on Ti–6Al–4V alloy with plasma electrolytic oxidation. **Materials Research Innovations**, v. 19, n. sup5, p. S5-1228-S5-1231, 2015.
13. KASEEM, Mosab; CHOE, Han-Choel. Simultaneous improvement of corrosion resistance and bioactivity of a titanium alloy via wet and dry plasma treatments. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 851, p. 156840, 2021.
14. KASEEM, Mosab; CHOE, Han-Choel. Triggering the hydroxyapatite deposition on the surface of PEO-coated Ti–6Al–4V alloy via the dual incorporation of Zn and Mg ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 819, p. 153038, 2020.
15. QUINTERO, D. et al. Anodic films obtained on Ti6Al4V in aluminate solutions by spark anodizing: Effect of OH[–] and WO₄[–] 2 additions on the tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 310, p. 180-189, 2017.
16. WANG, Ruoyun et al. Antimicrobial property, cytocompatibility and corrosion resistance of Zn-doped ZrO₂/TiO₂ coatings on Ti6Al4V implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 75, p. 7-15, 2017.
17. ZHAO, Dan et al. Antifouling property of micro-arc oxidation coating incorporating Cu₂O nanoparticles on Ti6Al4V. **Surface Engineering**, v. 33, n. 10, p. 796-802, 2017.
18. WANG, Yaping et al. Investigation of zinc and phosphorus elements incorporated into micro-arc oxidation coatings developed on Ti-6Al-4V alloys. **Materials**, v. 11, n. 3, p. 344, 2018.
19. YAO, Zhongping 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, p. 166-170, 2014.
20. LIU, Wanying et al. Effects of graphene nanosheets on the ceramic coatings formed on Ti6Al4V alloy drill pipe by plasma electrolytic oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 789, p. 996-1007, 2019.
21. SANTOS, Pedro Bell et al. Wear performance and osteogenic differentiation behavior of plasma electrolytic oxidation coatings on Ti-6Al-4V alloys: Potential application for bone tissue repairs. **Surface and Coatings Technology**, v. 417, p. 127179, 2021.
22. MATYKINA, E. et al. In vitro corrosion performance of PEO coated Ti and Ti6Al4V used for dental and orthopaedic implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 1255-1264, 2016.
23. CHEN, Xiaowen et al. Effect of tungsten doping on the performance of MAO coatings on a Ti6Al4V drill pipe. **Surface Innovations**, v. 8, n. 5, p. 279-286, 2020.
24. PARK, Seon-Yeong; CHOE, Han-Cheol. Functional element coatings on Ti-alloys for biomaterials by plasma electrolytic oxidation. **Thin Solid Films**, v. 699, p. 137896, 2020.
25. LIANG, Tao et al. Copper-doped 3D porous coating developed on Ti-6Al-4V alloys and its in vitro long-term antibacterial ability. **Applied Surface Science**, v. 509, p. 144717, 2020.
26. WANG, Yaping et al. Preparation and in vitro antibacterial properties of anodic coatings co-doped with Cu, Zn, and P on a Ti–6Al–4V alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, p. 122360, 2020.
27. FAZEL, Mohammad; SHAMANI, Morteza; SALIMIJAZI, Hamid Reza. Enhanced corrosion and tribocorrosion behavior of Ti6Al4V alloy by auto-sealed micro-arc oxidation layers. **Biotribology**, v. 23, p. 100131, 2020.

28. LI, Ruiyan et al. Comparative evaluation of Sr-incorporated calcium phosphate and calcium silicate as bioactive osteogenesis coating orthopedics applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 600, p. 124834, 2020.
29. KASEEM, Mosab; CHOE, Han-Cheol. Acceleration of bone formation and adhesion ability on dental implant surface via plasma electrolytic oxidation in a solution containing bone ions. **Metals**, v. 11, n. 1, p. 106, 2021.
30. ZHANG, Rongfa et al. Novel Mg-Incorporated Micro-Arc Oxidation Coatings for Orthopedic Implants Application. **Materials**, v. 14, n. 19, p. 5710, 2021.
31. FAVERANI, Leonardo P. et al. Mapping Bone Marrow Cell Response from Senile Female Rats on Ca-P-Doped Titanium Coating. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 1094, 2022.
32. QUINTERO, D. et al. Control of the physical properties of anodic coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on Ti6Al4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 283, p. 210-222, 2015.
33. YU, Ji-Min et al. Plasma electrolytic oxidation of Ti-6Al-4V alloy in electrolytes containing bone formation ions. **Applied Surface Science**, v. 513, p. 145776, 2020.
34. YU, Ji-Min; CHO, Hye-Ri; CHOE, Han-Cheol. Electrochemical characteristics of Sr/Si-doped hydroxyapatite coating on the Ti alloy surface via plasma electrolytic oxidation. **Thin Solid Films**, v. 746, p. 139124, 2022.
35. PAEK, Seon-Yeong; CHOE, Han-Cheol. Surface Characteristics of Dental Implant Doped with Si, Mg, Ca, and P Ions via Plasma Electrolytic Oxidation. **Korean Journal of Metals and Materials**, v. 60, n. 4, p. 263-271, 2022.
36. NADIMI, M.; DEHGHANIAN, C. Incorporation of ZnO–ZrO₂ nanoparticles into TiO₂ coatings obtained by PEO on Ti–6Al–4V substrate and evaluation of its corrosion behavior, microstructural and antibacterial effects exposed to SBF solution. **Ceramics International**, v. 47, n. 23, p. 33413-33425, 2021.
37. MOLAEIPOUR, Parisa; ALLAHKARAM, Saeed Reza; AKBARZADEH, Sajjad. Corrosion inhibition of Ti6Al4V alloy by a protective plasma electrolytic oxidation coating modified with boron carbide nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 430, p. 127987, 2022.
38. VAN HENGEL, I. A. J. et al. The effects of plasma electrolytically oxidized layers containing Sr and Ca on the osteogenic behavior of selective laser melted Ti6Al4V porous implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 124, p. 112074, 2021.
39. RÍOS, J. M. et al. Effect of EDTA addition on the biotribological properties of coatings obtained from PEO on the Ti6Al4V alloy in a phosphate-based solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 30, p. 101857, 2022.
40. YANG, Chao et al. High efficient co-doping in plasma electrolytic oxidation to obtain long-term self-lubrication on Ti6Al4V. **Tribology International**, v. 160, p. 107018, 2021.