

ESTUDO COMPARATIVO DA MORFOLOGIA ENTRE FILMES MICROPOROSOS E NANOPOROSOS DE TiO_2 PRODUZIDOS PELO PROCESSO ELETROQUÍMICO DE ANODIZAÇÃO SOBRE A LIGA Ti6Al4V

Marcus V. M. Hott¹, Kátia M. Freitas¹, Tércio A. Pedrosa², Lorena de A. Silva¹,
Amanda C. L. de Castro¹, Marcelle B. Silva¹, Gabriel de L. Dias¹, Sidney N. da Silva¹,
¹Dep. De Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas
Gerais, Belo Horizonte (MG), Brasil

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte (MG), Brasil
E-mail: marcushott@yahoo.com.br

Resumo. A literatura já demonstra que a interação entre um implante e o tecido ósseo depende de fatores como a morfologia e a composição superficial do dispositivo a ser implantado. Em vista disso, é de extrema importância o estudo e o aprimoramento de técnicas capazes de modificar a superfície dos materiais utilizados como implantes, no sentido de potencializar suas propriedades osteocondutoras e osteoindutivas, melhorando seu desempenho biológico. Neste trabalho, a liga metálica de Ti6Al4V foi modificada superficialmente através do processo eletroquímico de oxidação anódica com o intuito de melhorar a morfologia de sua camada superficial de dióxido de titânio (TiO_2). De acordo com a literatura, essa modificação visa a obtenção de uma superfície potencialmente mais favorável à osteointegração. Foram produzidos dois tipos de filmes de TiO_2 . Os filmes microporosos foram obtidos a partir da anodização com eletrólito de H_3PO_4 (1 mol/L), d.d.p. 174V CC e tempo de 5 minutos. Já os filmes nanoporosos foram feitos a partir de um processo com eletrólito de $C_6H_8O_7$ (0,1 mol/L) + NaF (0,5 %p/p), d.d.p. 20V CC e tempo de 90 minutos. A caracterização morfológica e química foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV / EDS), difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX). O tamanho médio dos microporos obtidos foi de, aproximadamente, 0,493 μm com uma disposição bastante aleatória sobre a superfície do substrato. Já os nanoporos apresentaram tamanho médio aproximado de 73,2 nm, auto organizados como estruturas nanotubulares paralelas entre si. No ensaio de molhabilidade constatou-se características hidrofílicas em ambas as superfícies, o que é favorável à adesão celular. Nos próximos passos, serão realizados também ensaios de citotoxicidade e adesão celular. Tão logo verificado o nível de adesão e sua não citotoxicidade, serão conduzidos os ensaios para verificação da bioatividade in vitro com SBF (Simulated Body Fluid).

Palavras-chave: Filme de TiO_2 , morfologia, oxidação anódica, Ti6Al4V

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 O processo de oxidação anódica

Se tratando de uma técnica bastante antiga, a oxidação anódica, também conhecida simplesmente como anodização ou passivação imposta é um dos melhores meios para se produzir uma camada pura de óxido, a qual suas características podem ser reguladas controlando-se os parâmetros físico-químicos do processo. Com essa técnica pode-se modificar a topografia e a química de superfície de implantes à base de titânio mesmo que esses implantes tenham geometria irregular (Xie *et al.*, 2012).

Alguns parâmetros devem ser considerados no processo de formação do filme anodizado de TiO_2 . Dentre eles são estudados o tipo, concentração e agitação do eletrólito, nível de diferença de potencial aplicada, o tempo e temperatura de reação (Souza, 2010).

A literatura apresenta o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o sulfato de sódio (Na_2SO_4) como eletrólitos capazes de promover filmes em fase cristalina. Já filmes anodizados em fase amorfa podem ser obtidos a partir do ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido acético (CH_3COOH) (Cui *et al.*, 2009). Ainda de acordo com Cui *et al.* (2009), filmes cristalinos apresentam melhores condições para formação de apatita do que filmes amorfos, após ensaio em fluido corporal simulado (SBF – *Simulated Body Fluid*). Eletrólitos alcalinos, como hidróxido de sódio (NaOH), também apresentam resultados positivos quanto à formação de apatita na superfície do substrato (Zhang *et al.*, 2013). Esses eletrólitos, no geral, promoverão a formação de filmes microporosos.

Já para a formação dos nanotubos de TiO_2 os eletrólitos utilizados devem ser fluoretados (Webster e Yao, 2016). Como exemplo desses eletrólitos podem ser citados o ácido fluorídrico (HF) e o fluoreto de sódio (NaF) (Lewandowska *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2018). O flúor juntamente com o titânio forma íons TiF_6^{2-} que dissolvem pontualmente a camada de TiO_2 formando nanoporos. Quando há o equilíbrio entre formação e dissolução de TiO_2 , há o crescimento vertical dos nanotubos (Arruda, 2018). A espessura do filme tanto microporoso quanto nanotubular, é diretamente proporcional à concentração do eletrólito (Passos, 2014; Silva, 2017).

A diferença de potencial aplicada ao processo de formação de microporos também influencia quase que linearmente na espessura e na porosidade do filme de óxido formado (Liu, Chu e Ding, 2004). Tensões aplicadas acima do limite de ruptura dielétrica do óxido favorecem o aumento da porosidade e espessura do filme de TiO_2 (Yang *et al.*, 2004; Souza, 2010). Após a oxidação anódica sob tensão de 250 V é possível verificar uma espessura de 1,7 μm no filme (Kuromoto, Simão e Soares, 2007). Silva (2017) verificou uma espessura de até 2,5 μm após anodização sob tensão de 170 V.

No caso dos nanotubos de TiO_2 , a oxidação é realizada sob diferença de potencial na ordem de 3 a 30 volts, sendo que a estrutura nanotubular mais limpa e uniforme é conseguida sob tensões de 20 a 25 volts (Passos, 2014; Arruda, 2018). Quando realizado sob tensões de 30 V ou mais, os nanotubos acabam se colapsando devido à grande quantidade de bolhas que dificulta seu crescimento (Huang *et al.*, 2018).

O tempo também atua de forma diretamente proporcional à porosidade e espessura do filme de óxido. No caso da formação de microporos, sob maior tempo de processamento (entre 180 s e 360 s), esses poros passam a ficar interconectados, o que pode favorecer a adesão celular e a ligação do implante com o osso. Contudo, a camada de óxido formada se torna frágil e mais fácil de se soltar do substrato metálico (Santos *et al.*, 2017). Esse tempo deve estar sempre relacionado à diferença de potencial aplicada, que pode acelerar ou retardar o processo se a mesma for maior ou menor, respectivamente (Xing *et al.*, 2013). Essa análise também serve para a formação do filme nanotubular, porém o tempo de processamento pode variar de 1 h até 3 h dependendo dos outros parâmetros escolhidos. Tempos muito curtos podem gerar defeitos relacionados a nanoresíduos sobre a camada nanotubular e tempos mais prolongados podem promover o afinamento das paredes na porção mais superior dos tubos resultando num defeito conhecido como nanogramas (Arruda, 2018).

Em se tratando da temperatura do eletrólito, algumas pesquisas mostram que seu aumento inibe a formação do filme de óxido. Esse aumento provém de uma reação

exotérmica e resulta numa camada mais porosa, porém com menor espessura (Sul *et al.*, 2001).

1.2 Molhabilidade

Durante a osteointegração ocorrem interações entre as células e a superfície do biomaterial implantado. Dessa forma, umas das análises importantes a serem consideradas é a de molhabilidade da superfície do material. Essa análise permite dizer se essa superfície repele ou atrai os fluídos de uma forma geral, sendo um bom indicativo para o comportamento do material implantado em meio fisiológico. No caso de um implante metálico, faz-se necessário que o comportamento da superfície seja hidrofílico a fim de propiciar um meio favorável à proliferação celular (Khokhlova *et al.*, 2019).

A molhabilidade da superfície é dependente da energia de superfície do biomaterial e é quantificada através da medida do ângulo de contato de um líquido depositado sobre a superfície do biomaterial (dos Santos, 2013). A preparação superficial do material é um fator que influencia diretamente no valor do ângulo de contato e, dessa forma, se faz necessário que as amostras ensaiadas passem pelos mesmos procedimentos de preparo (Indira *et al.*, 2015). De forma geral, uma superfície é hidrofílica ao apresentar um ângulo de contato menor que 90° e hidrofóbica se esse ângulo for maior que 90°.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do material

O material utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi a liga Ti6Al4V ELI (*Extra Low Interstitial*) (ASTM-F136, 2015). Uma parte das amostras foram usinadas no formato retangular com 4,0 x 35 x 12 mm. Outras amostras, no formato circular, foram usinadas com 2 mm de espessura e diâmetro de 25 mm.

Inicialmente, o material foi limpo com água e detergente. As amostras foram lixadas em lixas de carbetto de silício nas granulometrias de 180, 220, 320, 400, 600, 1200 e 3000 mesh. Posteriormente foram limpas em banho de ultrassom com água destilada, seguido de limpeza em álcool etílico absoluto e secas com ar quente para evitar manchas de secagem.

Na avaliação da espessura da camada anodizada, utilizou-se as amostras em formato circular cortadas ao meio. Essas amostras foram embutidas a quente de forma a possibilitar a visualização da face perpendicular à superfície anodizada. Na sequência da preparação elas foram lixadas nas mesmas granulometrias informadas no parágrafo anterior seguidas de polimento em pasta de diamante nas granulometrias de 9, 3 e 1 µm. Para o ataque metalográfico foi utilizada solução de Kroll (HNO₃ 6%; HF 3%; H₂O 91%). O tempo de ataque foi de 5 minutos.

2.2 Preparação do sistema de anodização

Para a cuba de anodização foi utilizado um recipiente de polietileno com capacidade total de 3 litros. Esse recipiente foi preparado de forma a possibilitar a fixação das placas de cátodo a uma distância de 50 mm entre si e do suporte para o

ânodo na parte central entre as placas de cátodo. Foram utilizadas duas placas de aço inoxidável AISI 316 para a função de cátodo (fig. 1a). Para a produção dos nanotubos de TiO₂ foi utilizada uma fonte retificadora (FCC-3005D, 0 – 30 V). E para a produção dos microporos também foi utilizada uma fonte de corrente contínua (Fabricação própria, 174 V) (fig.1b).

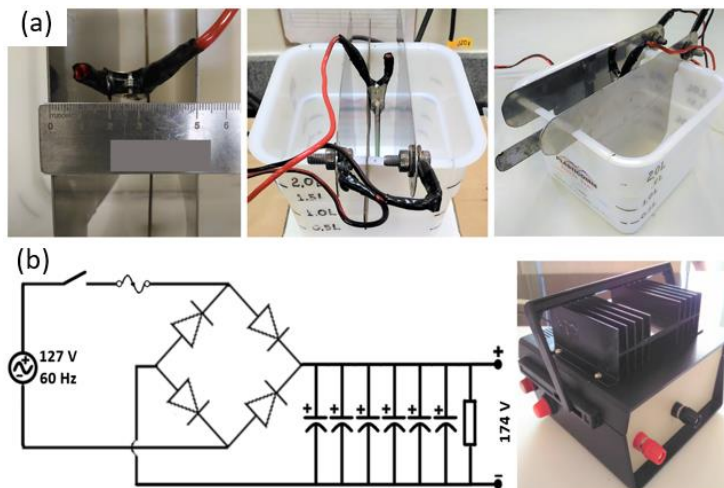


Figura 1: (a) esquema de montagem da cuba eletrolítica, (b) esquema elétrico básico da fonte de 174 V.

2.3 Parâmetros de anodização

O processo de anodização foi realizado no modo potenciostático (sob diferença de potencial constante) e em temperatura ambiente aproximada de 20 °C. Os parâmetros para a produção dos nanotubos de TiO₂ (TNT), bem como dos microporos de TiO₂ (MP) estão listados na Tabela 1.

Recobrimento	Solução Eletrolítica	Tempo	Diferença de Potencial
TNT	NaF (0,5% p/p) + C ₆ H ₈ O ₇ (0,1 mol/L)	90 minutos	20 V
MP	H ₂ PO ₄ (1,0 mol/L)	5 minutos	174 V

Tabela 1: Parâmetros de anodização.

Ambos os processos foram preparados com água deionizada. Para a produção de nanotubos utilizou-se o trabalho de Munirathinam e Neelakantan (2015) como orientação. Já para a produção dos microporos, o trabalho utilizado como base foi de Silva (2017).

2.4 Caracterização físico-química e estrutural dos recobrimentos de TiO₂

Caracterização química elementar e identificação das fases. Para a análise da composição química das amostras antes do processo de anodização, foi utilizado o ensaio de Fluorescência de Raios-X (FRX) (Shimadzu Corporation, EDX-720). A identificação das fases do substrato foi realizada através do ensaio de Difração de Raios-X (DRX) (Shimadzu Corporation, XDR-7000XX). Os resultados das fases foram obtidos por comparação com as seguintes fichas cristalográficas: PDF n° 89-4913 (Ti₆Al₄V – fase β) e PDF n° 89-5009 (Ti₆Al₄V – fase α).

Caracterização morfológica. Essa caracterização teve o intuito de avaliar a forma, distribuição, tamanho e espessura tanto do filme microporoso, como da camada nanotubular de TiO₂. Essa avaliação foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Carl Zeiss Microscopy, SIGMA VP) com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) (Bruker Nano GmbH, XFlash 410-M) e com o auxílio do software de análise de imagem Image J.

Avaliação da Molhabilidade. Foi utilizado o goniômetro (Kruss, DAS-100) para a medição do ângulo de contato com o intuito de se verificar a molhabilidade tanto do substrato de Ti6Al4V, quanto dos filmes de TiO₂ depositados por anodização. Esse ensaio foi realizado com água destilada e o volume colocado sobre as amostras foi de 2,5 µL. As medições foram realizadas pelo Método da Gota Sésil em que uma gota é posta sobre a superfície plana do material por meio de uma seringa e o ângulo é medido entre as fases sólida, líquida e o ar.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização do substrato da liga Ti6Al4V

A composição química da liga se encontra dentro dos parâmetros especificados pela ASTM F136 e pode ser vista através do resultado de FRX apresentado na Tabela 2.

Composição (%m/m)	Al	V	Ti
Especificado (ASTM F136)	5,5 a 6,5	3,5 a 4,5	Balanço
Obtido por FRX	5,6	4,0	90,4

Tabela 2: Composição química da liga Ti6Al4V.

Através da caracterização por DRX foi possível confirmar que o substrato se trata de uma liga de titânio $\alpha + \beta$, o esperado para a liga Ti6Al4V. Esse resultado vai ao encontro do resultado obtido na caracterização elementar por FRX apresentado na Tabela 2 (fig. 2).

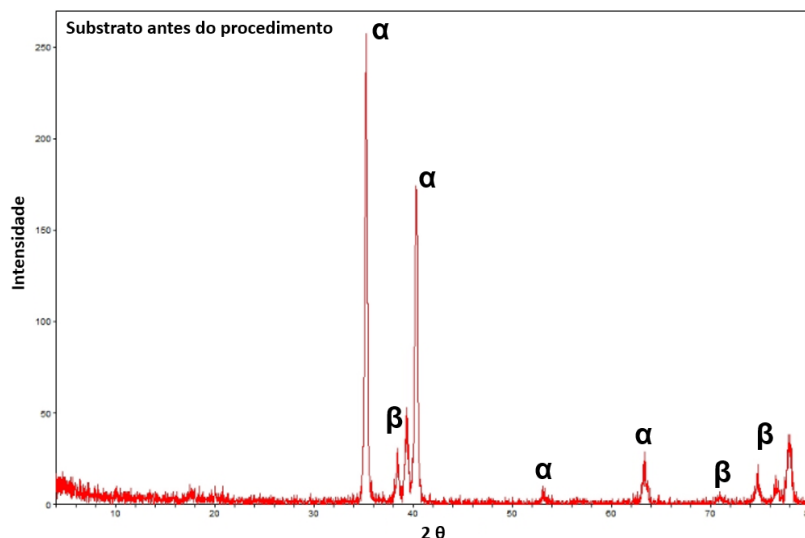


Figura 2: Difratograma da liga Ti6Al4V.

3.2 Recobrimento por nanotubos e microporos de TiO₂

Ao término do ensaio as amostras recobertas por nanotubos (TNT) de TiO₂ ganharam um aspecto visual com uma tonalidade de cor entre rosa e verde (fig. 3a). Já as amostras recobertas com microporos (MP), ficaram com um aspecto visual cinza escuro (fig. 3b). Ambos os aspectos são um indicativo da espessura do filme de óxido formado e depende do processo utilizado para anodização. A tonalidade mais escura deve apresentar um filme mais espesso (Kuromoto, Simão e Soares, 2007).

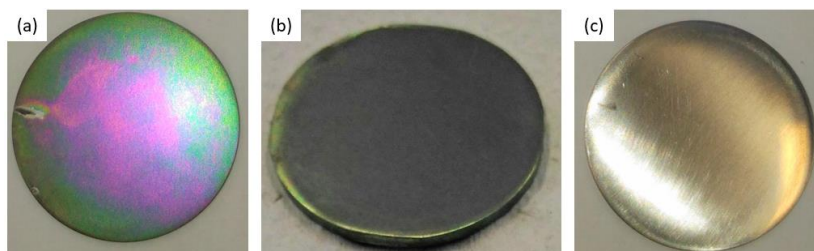


Figura 3: (a) disco depositado com TNT, (b) disco depositado com MP, (c) substrato sem tratamento.

A Figura 4a apresenta a amostra embutida na região central com anel metálico de contenção ao redor. A utilização desse anel externo se justifica para evitar o arredondamento das bordas da amostra durante o processo de lixamento e polimento, garantindo a visualização em perfil da camada anodizada no microscópio. A espessura média das camadas nanotubulares (TNT) e microporosas (MP) de TiO₂ foi medida com a utilização de MEV (fig. 4b e 4c). O valor médio da espessura dos filmes de TNT foi de 738 ± 100 nm e dos filmes de MP, conforme esperado, foi mais espessa chegando a uma média de $3,01 \pm 0,58$ μ m.

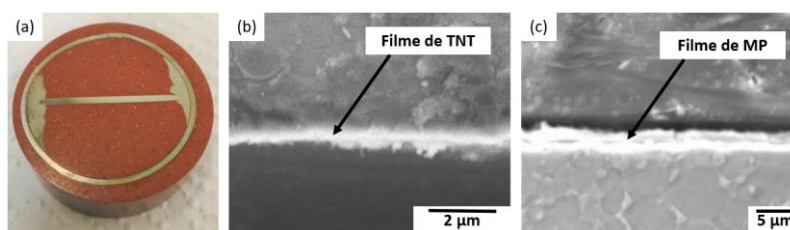


Figura 4: (a) amostra embutida, (b) filme de óxido formado sobre o substrato de Ti6Al4V.

Com o auxílio do software Image J foram calculadas as densidades de nanotubos (TNT) e microporos (MP) por área, bem como o diâmetro médio dos mesmos. Os nanotubos apresentaram diâmetro médio de $73,2 \pm 10,5$ nm e sua quantidade por área foi aproximadamente 115×10^6 tubos/mm² (fig. 5b). Já os microporos apresentaram um diâmetro maior que os nanotubos, sendo que em média obteve-se valores da ordem de 493 ± 129 nm com uma densidade por área aproximada de 327×10^3 poros/mm² (fig. 5d). A distribuição dos nanotubos se mostrou bastante auto organizada e uniforme, contudo notou-se algumas impurezas restantes sobre algumas regiões (fig. 5a). Os microporos apresentaram uma distribuição mais aleatória e espaçada entre si. Não foi possível observar impurezas sobre o filme microporoso produzido (fig. 5c).

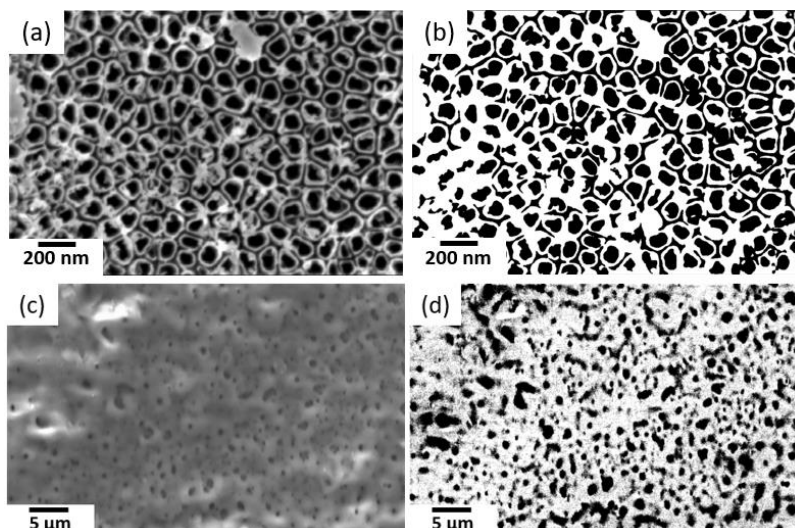


Figura 5: TNT: (a) Imagem de MEV e (b) tratamento em Image J, MP: (c) Imagem de MEV e (d) tratamento em Image J.

Na avaliação por EDS verificou-se a presença de elevado percentual em massa de Ti e O na superfície dos materiais, dando um forte indicativo da formação de TiO_2 . Além desses dois componentes, surgiu também o F e o Na oriundos do eletrólito para produção de nanotubos (TNT), e o P oriundo do eletrólito para produção de microporos (MP). O Ca e C podem estar relacionados à água do eletrólito ou às reações com o aparato experimental. Já o Al, provavelmente está relacionado à composição do substrato formado pela liga de titânio (Tabela 3).

EDS TNT - Composição (%m/m)	Ti	O	F	Na	Ca	Al
	52,27	31,52	9,39	0,32	1,85	4,65
EDS MP - Composição (%m/m)	Ti	O	P	C	Al	
	46,83	43,16	1,57	4,88	3,55	

Tabela 3: Elementos identificados por EDS nos filmes formados por anodização.

3.3 Molhabilidade das superfícies recobertas.

No ensaio de ângulo de contato para verificação da molhabilidade foram utilizadas amostras retangulares com o intuito de se obter maior área de medição. Após a anodização as amostras apresentaram o mesmo aspecto visual observado no item 4.2 (fig. 6).

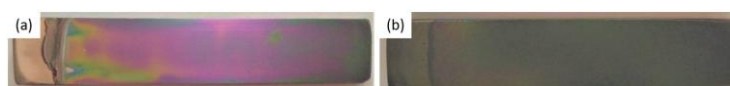


Figura 6: Amostras utilizadas na avaliação do ângulo de contato: (a) TNT, (b) MP.

O ângulo de contato medido sobre o substrato da liga $Ti6Al4V$, antes do tratamento eletroquímico, não chegou a alcançar um valor que caracterizasse essa superfície como hidrofóbica. Contudo, essa amostra apresentou o comportamento menos hidrofílico quando comparada às amostras tratadas.

Ao comparar as amostras recobertas pelo filme de TiO₂, a camada formada por microporos (MP) se mostrou numericamente mais hidrofílica que a camada formada por nanotubos (TNT). Porém, ao se realizar um comparativo das médias através do Teste t para duas amostras, com nível de significância de 0,05, o valor-p obtido foi de 0,587 ($p > 0,05$). Dessa forma, as amostras de TNT e MP se mostraram estatisticamente iguais (Tabela 4). A Figura 7 apresenta qualitativamente a semelhança entre os ângulos formados sobre os filmes de TNT e MP, bem como a diferença entre esses e o ângulo formado sobre o substrato da liga.

Substrato Ti6Al4V	TNT	MP
$85,1 \pm 1,1^\circ$	$38,9 \pm 6,8^\circ$	$36,5 \pm 8,1^\circ$

Tabela 4: Ângulo de contato do substrato e amostras tratadas.

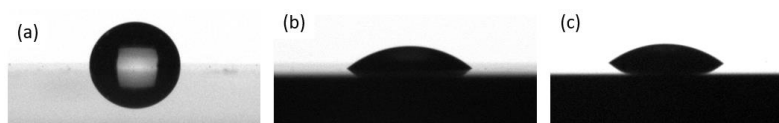


Figura 7: Ensaio de ângulo de contato: (a) substrato Ti6Al4V, (b) filme de TNT, (c) filme de MP.

Um fator importante que contribui para o espalhamento do líquido e consequentemente o baixo ângulo de contato sobre os filmes de TiO₂ formados é a porosidade adquirida pela superfície após o tratamento eletroquímico (Luz, Pandolfelli e Ribeiro, 2008). No caso dos nanotubos esse fenômeno ocorre devido ao efeito da capilaridade provocado pelos mesmos que similarmente pode ser aplicado também aos microporos. A água depositada na superfície do material é rapidamente absorvida para dentro dos poros provocando a redução no ângulo de contato. Tanto o diâmetro dos microporos quanto o diâmetro dos nanotubos também influenciam de forma diretamente proporcional no valor do ângulo (Indira *et al.*, 2015).

Outro item que também afeta no aumento da molhabilidade do material e a consequente diminuição do ângulo de contato é o aumento da energia de superfície oriundo do tratamento eletroquímico (Shi *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2018)

4. CONCLUSÕES

O primeiro ponto a se considerar nos resultados desse estudo é a versatilidade do processo eletroquímico de anodização. Adotando o mesmo processo, salvo as diferenças nos parâmetros utilizados entre eles, é possível de se obter duas superfícies completamente diferentes morfologicamente, porém quimicamente similares. De certa forma, isso abre campo para novos estudos sobre a aplicabilidade desses materiais nas diversas áreas da bioengenharia.

Conforme mencionado na literatura, o ângulo de contato é afetado pelo diâmetro da porosidade superficial seja ela nanotubular ou microporosa. No presente estudo a molhabilidade obteve resultado estatisticamente igual para ambos os filmes formados, mesmo com os microporos alcançando diâmetros quase 7 vezes maiores, em média, que os nanotubos. A explicação para tal fato pode estar na densidade por área da porosidade

que para os microporos está na ordem de 10^3 , bem menor que para os nanotubos, que se encontra na ordem de 10^6 .

Pelos resultados de molhabilidade, é possível afirmar que ambos os filmes são indicados como tratamento superficial para implantes da liga Ti6Al4V. O baixo valor médio do ângulo de contato entre a superfície e a gota mostra que os filmes de TiO₂ produzidos podem aumentar a interação entre o fluido corporal e o biomaterial devido ao seu comportamento hidrofílico. Já no substrato sem os filmes de TiO₂, esse comportamento seria dificultado devido sua característica menos hidrofílica comprovada pelo valor médio mais alto do ângulo de contato.

Como continuação ao trabalho serão realizados também ensaios de citotoxicidade e adesão celular seguidos de ensaios para verificação da bioatividade *in vitro* em SBF.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à instituição CEFET-MG pelo apoio no que diz respeito a toda estrutura laboratorial para o desenvolvimento dessa pesquisa, bem como ao professor Dr. Sidney Nicodemos da Silva pela orientação durante todo o trabalho e aos demais professores do Departamento de Engenharia de Materiais pelo auxílio prestado.

REFERÊNCIAS

- American Society for Testing and Materials (2015) 'ASTM F136-13: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)', *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: ASTM F136-13, 1–5.
- Arruda, P. M. de (2018) 'Membranas de Nanotubos de TiO₂ Visando Aplicações na Fabricação de Sensores e Células Solares', Tese de Doutorado, USP, São Paulo.
- Cui, X. *et al.* (2009) 'Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation', *Dental Materials*, 25, 80–86.
- Huang, Y. *et al.* (2018) 'A prospective material for orthopedic applications: Ti substrates coated with a composite coating of a titania-nanotubes layer and a silver-manganese-doped hydroxyapatite layer', *Ceramics International*, 44, 5528–5542.
- Indira, K. *et al.* (2015) 'A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications', *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 1, 22.
- Khokhlova, M. *et al.* (2019) 'Oxide thin films as bioactive coatings', *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31, 10.
- Kuromoto, N. K., Simão, R. A. and Soares, G. A. (2007) 'Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages', *Materials Characterization*, 58, 114–121.
- Lewandowska, Ż. *et al.* (2015) 'The evaluation of the impact of titania nanotube covers morphology and crystal phase on their biological properties', *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 26, 1–12.
- Liu, X., Chu, P. K. and Ding, C. (2004) 'Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications', *Materials Science and Engineering R: Reports*, 47, 234–239.
- Luz, A. P., Pandolfelli, V. C. and Ribeiro, S. (2008) 'Review article: Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials', *Ceramica*, 54, 174–183.
- Munirathinam, B. and Neelakantan, L. (2015) 'Titania nanotubes from weak organic acid electrolyte: Fabrication, characterization and oxide film properties', *Materials Science and Engineering C*, 49, 567–578.
- Passos, A. P. (2014) 'Estudo da preparação de titania nanoporosa sobre titânio por oxidação anódica', Dissertação de Mestrado, CDTN, Belo Horizonte.
- dos Santos, A. (2013) 'Óxido de titânio produzido por oxidação anódica a microarco para superfície de implantes', Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro.

- Santos, E. *et al.* (2017) 'Effect of anodizing time on the mechanical properties of porous titania coatings formed by micro-arc oxidation', *Surface and Coatings Technology*, 309, 203–211.
- Shi, X. ling *et al.* (2009) 'Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy', *Mining Science and Technology*, 19, 220–224.
- Silva, L. de A. (2017) 'Obtenção e Caracterização de Filmes de TiO₂ por Tratamento Eletroquímico Anódico Sobre a Liga Ti-6Al-4V', Dissertação de Mestrado, CFET-MG, Belo Horizonte.
- Souza, G. B. de (2010) 'Caracterizações Físicas, Químicas E De Bioatividade De Superfícies De Titânio Modificadas Para Aplicação Biomédica', Tese de Doutorado, UFPR, Curitiba.
- Sul, Y. T. *et al.* (2001) 'The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes', *Medical Engineering and Physics*, 23, 329–346.
- Webster, T. J. e Yao, C. (2016) 'Surgical Tools and Medical Devices'. In: Ahmed, W. e Jackson, M. J. *Surgical Tools and Medical Devices*. Providence: Springer International Publishing, 2016, 55–80.
- Xie, L. *et al.* (2012) 'A facile one-step anodization treatment to prepare multi-level porous titania layer on titanium', *Materials Letters*, 72, 141–144.
- Xing, J. *et al.* (2013) 'Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode', *Corrosion Science*, 75, 212–219.
- Xu, L. *et al.* (2018) 'Effect of oxidation time on cytocompatibility of ultrafine-grained pure Ti in micro-arc oxidation treatment', *Surface and Coatings Technology*, 342, 12–22.
- Yang, B. *et al.* (2004) 'Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment', *Biomaterials*, 25, 1003–1010.
- Zhang, P. *et al.* (2013) 'Effect of Ti-OH groups on microstructure and bioactivity of TiO₂ coating prepared by micro-arc oxidation', *Applied Surface Science*, 268, 381–386.

COMPARATIVE STUDY OF THE MORPHOLOGY BETWEEN MICROPOROUS AND NANOPOROUS TiO₂ FILMS PRODUCED BY THE ELECTROCHEMICAL ANODIZATION PROCESS ON THE Ti6Al4V ALLOY

Marcus V. M. Hott¹, Kátia M. Freitas¹, Tércio A. Pedrosa², Lorena de A. Silva¹, Amanda C. L. de Castro¹, Marcelle B. Silva¹, Gabriel de L. Dias¹, Sidney N. da Silva¹,
¹Dep. De Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), Brasil

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte (MG), Brasil
E-mail: marcushott@yahoo.com.br

Resume. *The literature already demonstrates that the interaction between an implant and bone tissue depends on factors such as morphology and surface composition of the device to be implanted. Therefore, it is extremely important to study and improve techniques capable of modifying the surface of materials used as implants, in order to enhance their osteoconductive and osteoinductive properties, improving their biological performance. In this work, Ti6Al4V alloy was superficially modified through the electrochemical anodic oxidation process in order to improve the morphology of its titanium dioxide (TiO₂) surface layer. According to the literature, this modification aims to obtain a potentially more favorable surface for osteointegration. Two types of TiO₂ films were produced. The microporous films were obtained from a process with H₃PO₄ electrolyte (1 mol / L), 174V DC and 5 minutes. Nanoporous films were made from a process with C₆H₈O₇ electrolyte (0.1 mol / L) + NaF (0.5% w / w), 20V DC and 90 minutes. Morphological and chemical characterization were performed by SEM & EDS, XRD and XRF. The average size of the micropores was approximately 0.493 μm with a rather random arrangement on the substrate surface. On the other hand, nanopores got an average size of approximately 73.2 nm, self-organized in parallel nanotubular structures. The wettability test found hydrophilic characteristics on both surfaces, which is favorable to cell adhesion. In the next steps, cytotoxicity and cell adhesion assays will also be performed. As soon as the adhesion level and its non-cytotoxicity were verified, the tests will be conducted to verify in vitro bioactivity with SBF (Simulated Body Fluid).*

Key-words: Anodic oxidation, Morphology, Ti6Al4V, TiO₂ film.