

Estudo da eletrodeposição de óxido de titânio com adição de magnésio em substrato de titânio com corrente constante

Study of electrodeposition of titanium oxide with addition of magnesium on titanium substrate with constant current

Guilherme Ribeiro Capelin¹ , Milena Yumi Kasama Nakata¹ , Jean Valdir Uchôa Teixeira¹ ,
Adriana Alencar Santos¹ , Paulo Noronha Lisboa Filho¹ 

¹Universidade Estadual Paulista, Laboratório de Materiais Avançados. Av. Eng. Luís Edmundo Carrijo Coube, 2085, Núcleo Res. Pres. Geisel, 17033-360, Bauru, SP, Brasil.

e-mail: guilherme.capelin@unesp.br, milena.yumi@unesp.br, jvu.teixeira@unesp.br, adriana.a.santos@unesp.br, paulo.lisboa@unesp.br

RESUMO

Atualmente, o substrato de titânio é um dos mais importantes biomateriais metálicos com aplicação em ortopedia, odontologia, fixação de fraturas e artroplastia de joelho e quadril. Apesar de todas estas propriedades atrativas, sua inércia biológica e baixa capacidade bactericida acaba limitando sua osseointegração. Neste sentido, revestimentos de TiO_2 e $\text{TiO}_2(\text{MgO})$ são realizados para aprimorar as características do titânio, como a resistência à corrosão. Os objetivos deste estudo foram analisar a resistência à corrosão do óxido de titânio e óxido de titânio com adição de magnésio, topografias, morfologias e cristalinidade em um substrato de titânio através da eletrodeposição com corrente constante. As eletrodeposições foram realizadas em um sistema de três eletrodos, sendo o titânio eletrodo de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência e um contra eletrodo de platina em um potenciostato e foram utilizadas correntes constantes de $1,0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para todos os processos. Foram utilizadas as caracterizações por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), microscopia confocal, difração de raios X (DRX) e polarização potenciodinâmica. As análises de topografia e morfologia indicaram uma alteração nas rugosidades (R_a) e todas demonstraram uma superfície uniforme. As análises de DRX indicaram apenas o titânio metálico, porém todas tiveram uma diferença no FWHM, indicando possíveis fases amorfas ou Mg intersticial, causando também uma variação na altura dos picos. Por fim, a polarização potenciodinâmica indicou que o revestimento com TiO_2 houve uma melhora de 37,90% e o TiO_2 com adição de magnésio houve uma perda de 13,43%. Portanto, os revestimentos causaram alterações nas rugosidades, morfologias, redes cristalinas e nas propriedades anticorrosivas, possibilitando assim a modulação das propriedades desejadas de acordo com o ambiente de oxidação utilizado.

Palavras-chave: Substrato de titânio; Eletrodeposição; Magnésio; Óxido de titânio; Corrente Constante.

ABSTRACT

Currently, the titanium substrate is one of the most important metallic biomaterials with application in orthopedics, dentistry, fracture fixation and knee and hip arthroplasty. Despite all these attractive properties, its biological inertia and low bactericidal capacity ends up limiting its osseointegration. In this sense, TiO_2 and $\text{TiO}_2(\text{MgO})$ coatings are performed to improve titanium characteristics, such as corrosion resistance. The objectives of this study were to analyze the corrosion resistance of titanium oxide and titanium oxide with addition of magnesium, topographies, morphologies and crystallinity on a titanium substrate through electrodeposition with constant current. Electrodepositions were performed on a three-electrode system, with titanium working electrode, Ag/AgCl as reference electrode and a platinum counter electrode in a potentiostat, and constant currents of $1.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ were used for all processes. Characterizations by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), confocal microscopy, X-Ray diffraction (XRD) and potentiodynamic polarization were used. Topography and morphology analyze indicated a change in roughness (R_a) and all demonstrated a uniform surface. The XRD analyzes indicated only metallic titanium, but all of them had a difference in the

FWHM, indicating possible amorphous phases or interstitial Mg, also causing a variation in the height of the peaks. Finally, the potentiodynamic polarization indicated that the coating with TiO₂ there was an improvement of 37.90% and the TiO₂ with addition of magnesium there was a loss of 13.43%. Therefore, the coatings caused changes in roughness, morphologies, crystalline networks and anticorrosive properties, thus enabling the modulation of the desired properties according to the oxidation environment used.

Keywords: Titanium substrate; Electrodeposition; Magnesium; Titanium oxide; Constant current.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o substrato de titânio é um dos mais importantes biomateriais metálicos com aplicação em ortopedia, odontologia, fixação de fraturas e artroplastia de joelho e quadril. Adicionalmente, o titânio possui uma adequada resistência à corrosão, excelente biocompatibilidade, alta relação resistência/peso e possui excelentes propriedades mecânicas.

Apesar de todas estas propriedades atrativas, sua inércia biológica e baixa capacidade bactericida acabam limitando sua osseointegração. Neste sentido, a modificação de sua superfície em escala nanométrica favorece o aprimoramento de propriedades específicas, as quais possuem efeito benéfico em relação a biocompatibilidade, permitindo assim o crescimento ósseo em direção ao implante [1–5]. Neste sentido, a modificação da superfície do titânio e suas ligas pode modificar diversas propriedades, como por exemplo, aprimorar a indução óssea, aumentar a bioatividade e biocompatibilidade, diminuir o tempo de cicatrização e suprimir a coagulação do sangue [6, 7].

O titânio na forma de óxido (TiO₂) apresenta alta resistência a corrosão, alta estabilidade em ácido e forte interação com nanopartículas metálicas [8]. Entretanto, quando em contato com o ambiente corpóreo apresenta baixa bioatividade e fraca ligação ao tecido ósseo, principalmente devido a formação de uma camada fibrosa impossibilitando o contato direto da superfície do implante com o osso [9].

Esse óxido é formado espontaneamente na superfície de biomateriais metálicos baseados em titânio, podendo se apresentar em três fases cristalinas, sendo estas o rutilo, anatase e bruquita. Dentre elas, o rutilo possui a maior estabilidade térmica [10].

As nanopartículas de óxido de magnésio (MgO) são potentes agentes antibacterianos que podem ser incorporados em materiais odontológicos para aumentar as propriedades antibacterianas, apresentam boa biocompatibilidade, alta estabilidade, não toxicidade e por apresentar ação anti-inflamatória [11, 12].

Além disso, compostos de Mg podem, por exemplo, aprimorar a integração osso/implante e também promover a secreção de fatores bioativos *in vivo*, ou seja, a incorporação de MgO pode regular possíveis degradações e promover a regeneração óssea [13]. Em outras áreas, o MgO pode ser aplicado como revestimento para proteger substratos de concreto contra a biocorrosão do ácido sulfúrico, aumentar a adesão à superfície do concreto, servem como blindagem de radiação, material para janelas infravermelhas e também como materiais transparentes de radome [14–16].

Entre as diversas formas de obter o óxido de titânio com adição de magnésio, como por exemplo a oxidação por deposição de camada atômica [17] e a deposição de camada atômica aprimorada por plasma [18]. Além destas formas, a eletrodeposição é um método adequado para estes compostos, pois permite controlar a forma e o tamanho das nanoestruturas através dos parâmetros utilizados [19].

Este presente trabalho tem como foco principal estudar o óxido de titânio com adição de magnésio em substrato de titânio através da eletrodeposição por corrente constante. As análises utilizadas foram a microscopia confocal, microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e polarização potenciodinâmica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação do substrato

Para a preparação do substrato de titânio, foi realizado um lixamento com granulometria variando entre 100# e 1200#. Após esta etapa o substrato foi submetido a um banho ultrassônico durante 10 minutos em água MiliQ e a um banho piranha na proporção de 7:3 de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico durante 1 hora, sendo logo em seguida realizado dois banhos ultrassônicos por 10 minutos em água MiliQ para eliminar todo resquício que possa ter sobrado na superfície. Estas etapas foram realizadas para limpar a superfície do substrato e eliminar possíveis contaminações antes da eletrodeposição para não prejudicar os resultados.

2.2. Eletrodeposição do óxido de titânio

A eletrodeposição do óxido de titânio foi realizada em um sistema de três eletrodos, com a amostra de titânio como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência e um contra eletrodo de platina. A eletrodeposição

foi controlada pelo potenciostato AUTOLAB (modelo pgstat 302N e marca metrohm). A solução foi preparada com 5 g/L de NaCl (Dinâmica) e 100 mL/L de H₂O₂ em água MiliQ. O processo eletroquímico foi realizado por meio de um potenciostato com uma corrente constante de 1,0 mA/cm² durante 1800 segundos. Após a eletrodeposição, a amostra foi colocada em uma chapa a 60 °C por 5 minutos para secagem.

2.3. Eletrodeposição do óxido de titânio com adição de magnésio

A eletrodeposição do óxido de titânio dopado com magnésio em substrato de titânio foi executada em um sistema de três eletrodos, semelhante a etapa anterior. A solução para a eletrodeposição foi preparada com 0,05M de Mg(NO₃)₂ * 6H₂O em água MiliQ com a adição de 2,50 g/L de NaCl para aumentar a condutividade. O processo eletroquímico foi realizado por meio de um potenciostato com uma corrente constante de 1,0 mA/cm² durante 1800 segundos.

2.4. Caracterização eletroquímica, morfológica, estrutural e cristalina dos materiais

O material obtido foi caracterizado utilizando as técnicas de microscopia confocal (Leica DCM3D), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM XE7, Park Systems) para obter informações sobre a superfície do material e identificar indícios da formação da camada de óxido. Sua cristalinidade foi investigada utilizando a técnica de difração de raios X (DRX, Rigaku DMAX). A resposta destas superfícies ao meio fisiológico foi investigada por meio das técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica (AUTOLAB 202 Metrohm).

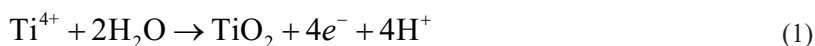
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Eletrodeposição por corrente constante

Ao se analisar os perfis de eletrodeposição dos dois sistemas estudados apresentados na Figura 1 e Figura 2, é possível observar tendência semelhante em ambas as condições, consistindo num aumento brusco nos primeiros segundos relativo à oxidação do titânio exposto na solução, seguido por uma segunda etapa de aumento menos intenso do potencial até o estabelecimento de um patamar próximo a 10 V até o fim do processo de formação da camada protetiva.

Esse processo de formação de camadas a partir da aplicação de uma corrente previamente estabelecida pode ser descrito a partir da observação de três estágios. Um aumento brusco na tensão (estágio A), um aumento lento (estágio B) e um potencial constante (estágio C).

No estágio A o processo de anodização começa, e o potencial aumenta rapidamente devido à formação de uma camada de óxido compacto de alta resistência na superfície pela interação dos íons Ti⁴⁺ com os íons O²⁻ no eletrólito de acordo com a seguinte reação [20]:



No estágio B, o potencial sobe para um máximo à medida que a oxidação progride. No estágio final, o potencial atinge um valor constante quando o estágio estacionário é alcançado.

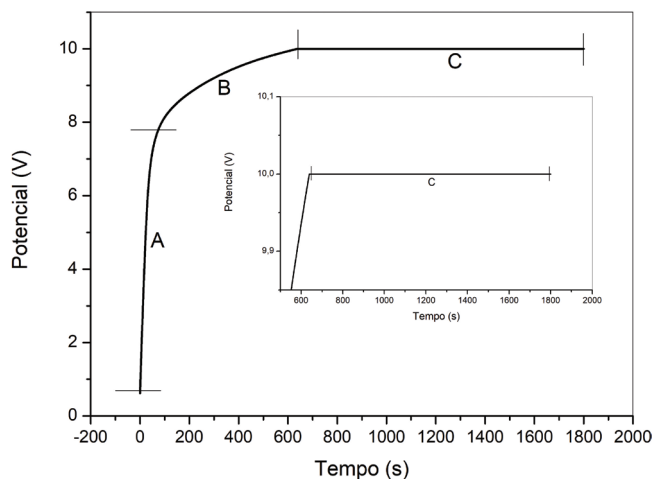


Figura 1: Cronopotenciometria do óxido de titânio (TiO₂).

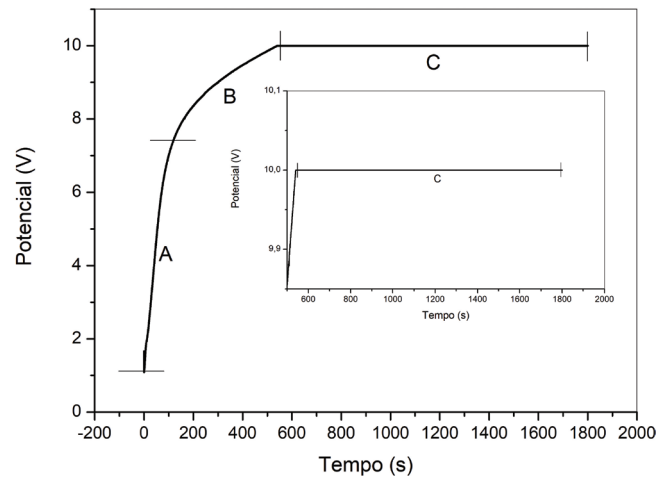


Figura 2: Cronopotenciometria do óxido de titânio com adição de magnésio (TiO₂(MgO)).

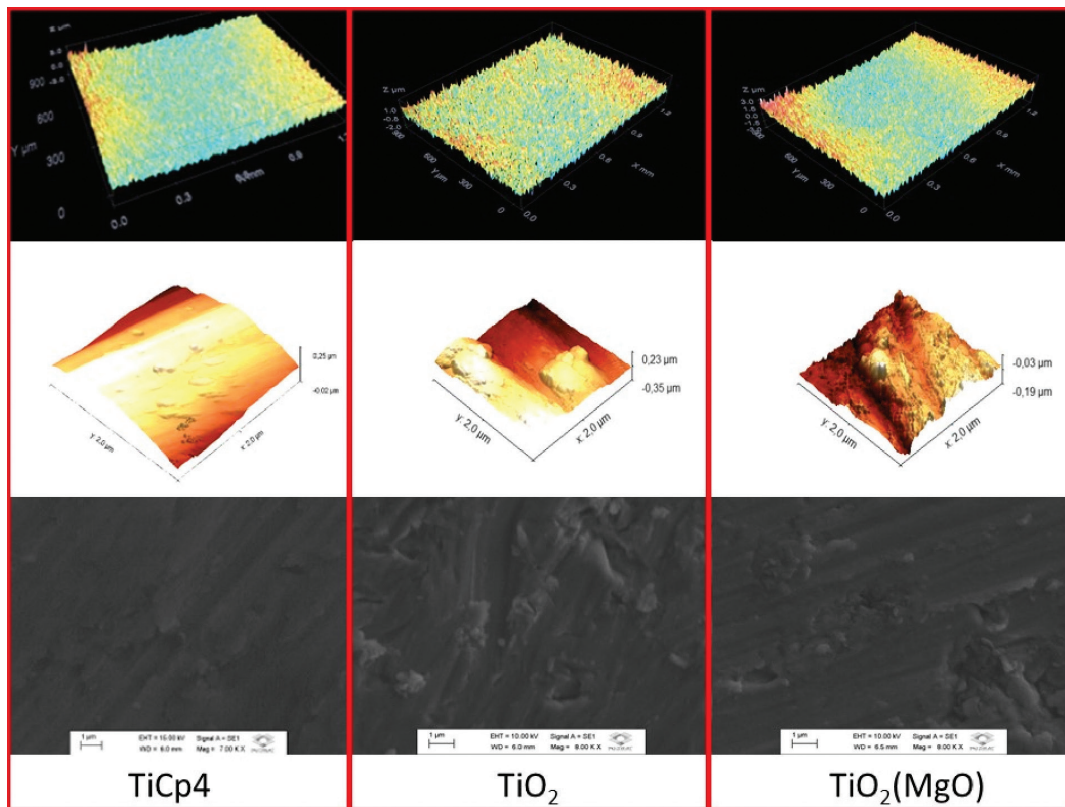


Figura 3: Imagens da superfície das amostras de TiCp₄, TiO₂ e TiO₂(MgO) obtidas por microscopia confocal, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura.

Sendo assim, a camada formada necessita de um tratamento térmico para ocorrer a cristalização, o que justifica a ausência de picos no DRX.

A configuração do equipamento permite atingir correntes de até 1 A, sendo o valor estável uma estabilização da amostra, não configurando uma limitação do equipamento.

3.2. Análises topográficas, morfológicas e de relevo

As análises topográficas, morfológicas e de relevo através das técnicas de microscopia confocal, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura para o TiCp₄, TiO₂ e TiO₂(MgO) estão na Figura 3 abaixo.

As imagens da microscopia confocal indicam que há a presença de superfícies uniformes, principalmente nos centros das regiões analisadas.

As análises de topografia e rugosidade da superfície foram realizadas no modo sem contato através do AFM. As imagens foram feitas por $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. As imagens de topografia das amostras feitas pelo AFM estão representadas na Figura 2. O RMS (Root mean square) das amostras está apresentado na Tabela 1, sendo os valores $26,02 \pm 14,13 \text{ nm}$ para o TiCp4, $121,20 \pm 27,00 \text{ nm}$ para o TiO_2 e $23,15 \pm 4,20 \text{ nm}$ para o $\text{TiO}_2(\text{MgO})$. Comparando as amostras, a rugosidade do TiO_2 foi consideravelmente maior, enquanto o $\text{TiO}_2(\text{MgO})$ apresentou similaridade com o TiCp4.

Os dados de rugosidades apresentados na Tabela 1, indicam que ambos os revestimentos aumentaram o Ra do titânio puro, ou seja, este aumento de rugosidade alterou as propriedades de superfície das amostras, visto que este é um fator chave que afeta a ligação de interfaces de biomateriais com o corpo humano [21].

As imagens obtidas pelo MEV indicam que não houve grande modificação nas superfícies, sendo possível notar uma superfície lisa e uniforme para o Ti e algumas nucleações nas amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2(\text{MgO})$.

3.3. Análise cristalográfica pelo DRX

Para obter informações sobre a possível formação de fases cristalinas em temperatura ambiente devido ao processo de oxidação foram realizadas medidas de difração de raios X em todas as amostras conforme pode ser observado nas figuras abaixo.

Através da Figura 4, foi identificado apenas o titânio metálico alfa (ICSD 00-044-1294), como esperado, pois, era a amostra pura, sem nenhum revestimento e na Tabela 2 estão os dados obtidos através da difração de raios X com as respectivos 2θ , FWHM, intensidade da ficha cristalográfica, intensidade relativa e os planos HKL.

De acordo com a Figura 5, podemos notar que também foi identificado apenas o titânio metálico alfa (ICSD 00-044-1294), porém como podemos observar na Tabela 3, tiveram mudanças nas Largura Total Na Metade Do Máximo (FWHM) em relação ao titânio puro, isto indica que pode haver o óxido de titânio na fase

Tabela 1: Dados das rugosidades das amostras obtidas pela microscopia confocal e pelo AFM.

AMOSTRA	CONFOCAL Ra (nm)	AFM RMS (nm)
TiCp4	274,95	$26,02 \pm 14,13$
TiO_2	453,77	$121,20 \pm 27,00$
$\text{TiO}_2(\text{MgO})$	470,11	$23,15 \pm 4,20$

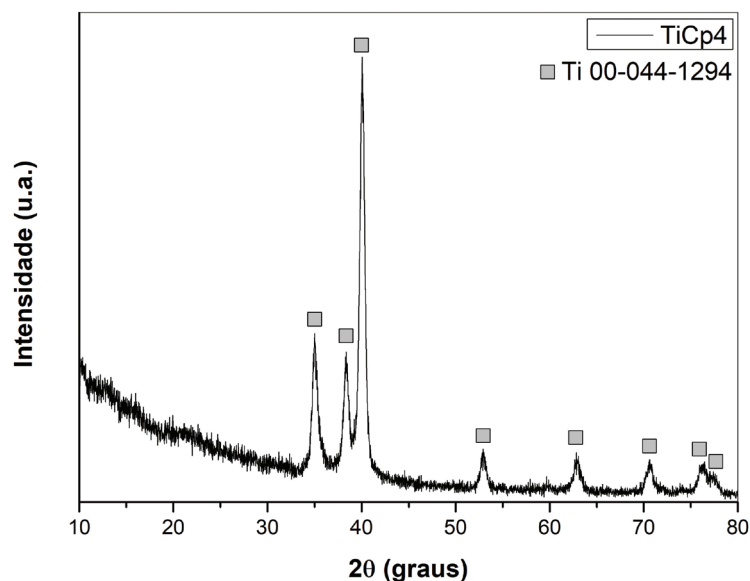


Figura 4: Difração de raios X do TiCp4.

Tabela 2: Dados obtidos através da difração de raios X do TiCp4.

2 θ	FWHM (2 θ)	INTENSIDADE DA FICHA CRISTALOGRÁFICA (%)	INTENSIDADE RELATIVA (%)	HKL
35,02	0,157	25	32,49	(100)
38,36	0,354	30	26,82	(002)
40,04	0,236	100	100	(101)
52,92	0,629	13	7,88	(102)
62,88	0,472	11	7,21	(110)
70,66	0,393	11	6,30	(103)
76,25	0,787	9	6,14	(112)
77,33	0,629	6	3,96	(201)

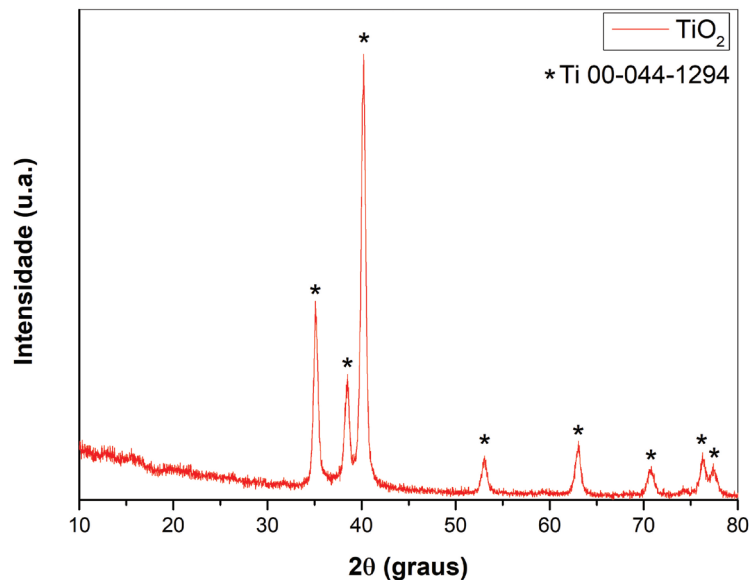


Figura 5: Difração de raios X do TiO₂.

Tabela 3: Dados obtidos através da difração de raios X do TiO₂.

2 θ	FWHM (2 θ)	INTENSIDADE DA FICHA CRISTALOGRÁFICA (%)	INTENSIDADE RELATIVA (%)	HKL
35,13	0,433	26,1	41,50	(100)
38,51	0,275	25,8	23,94	(002)
40,20	0,393	100	100	(101)
53,04	0,551	12	8,15	(102)
63,04	0,314	12	12,21	(110)
70,70	0,393	11	5,50	(103)
76,28	0,393	10,8	8,24	(112)
77,38	0,393	7,8	6,27	(201)

amorfa, visto que durante o crescimento do TiO₂ e cristalização, a fase rutilo e anatase foram formadas de estruturas cristalinas em uma matriz amorfa [22].

De acordo com a Figura 6, podemos notar que novamente houve apenas a identificação do titânio metálico alfa (ICSD 00-044-1294), porém, de acordo com a Tabela 4, os valores de FWHM aumentaram em alguns picos e houve um novo pico que se destacou no difratograma (74,15°), indicando que pode ter o Mg intersticial visto que pode deformar a rede e causar uma diferença de alturas dos picos.

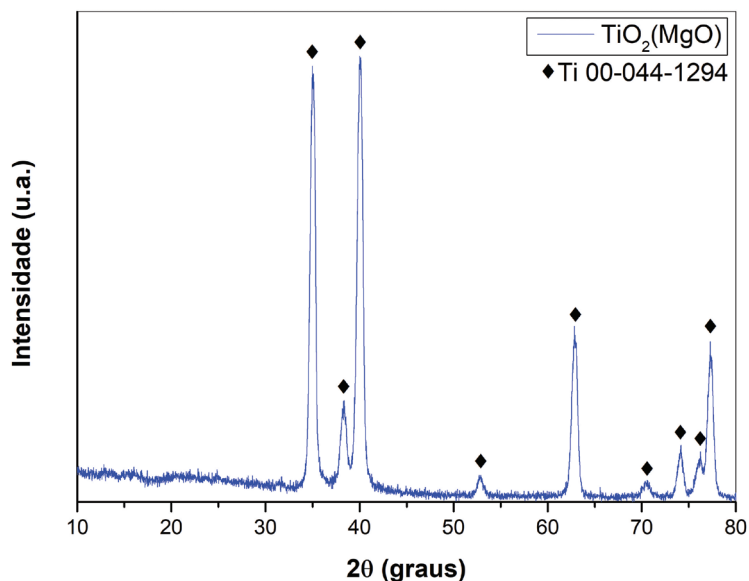


Figura 6: Difração de raios X do $\text{TiO}_2(\text{MgO})$.

Tabela 4: Dados obtidos através da difração de raios X do $\text{TiO}_2(\text{MgO})$.

2θ	FWHM (2θ)	INTENSIDADE DA FICHA CRISTALOGRÁFICA (%)	INTENSIDADE RELATIVA (%)	HKL
35,26	0,137	30	72,99	(100)
38,30	0,629	26	17,96	(002)
40,05	0,629	100	100	(101)
52,82	0,472	19	4,28	(102)
62,84	0,288	17	37,27	(110)
70,52	0,768	16	3,07	(103)
74,15	0,336	1	11,23	(200)
76,17	0,768	16	8,32	(112)
77,32	0,720	13	32,56	(201)

Esta diferença de alturas fez com que este novo pico aparecesse com maior destaque do que pode ser observado no gráfico apenas com TiO_2 . Além disso, podemos notar que houve uma diferença nas alturas em todos os picos.

Entretanto, possivelmente devido ao processamento do metal, obteve-se uma pequena variação em relação as intensidades de picos das fichas cristalográficas como podem ser observadas nas tabelas anteriores.

3.4. Análise eletroquímica

Para a avaliação do processo de corrosão foi utilizada uma solução de 3,5% NaCl em água ultrapura. Este processo foi conduzido em um potencial inicial de $0,35 V_{\text{OCP}}$ potencial final $2V_{\text{REF}}$ taxa de varredura de $0,002 \text{ V/s}$ e passo de $0,002 \text{ V}$, sendo a densidade do titânio $4,42 \text{ g/cm}^3$, peso equivalente $47,867 \text{ g/mol}$ e área de $1,26 \text{ cm}^2$. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 7 e na Tabela 5.

De acordo com esta tabela, podemos perceber que após a incorporação do óxido de titânio (TiO_2) amorfo ocorreu um aumento do potencial de circuito aberto, seja em forma isolada ou com adição de Mg. Este aumento é benéfico para a amostra, pois há um deslocamento da estabilidade de reação no sentido anódico. Sendo assim, ambas eletrodeposições contribuíram com o fortalecimento da amostra frente ao processo corrosivo.

Com as informações da Tabela 5 obtidas a partir do ensaio de polarização, podemos observar que em relação ao Ti, a amostra com TiO_2 apresentou um deslocamento no sentido positivo de $0,363 \text{ V}$ no potencial de circuito aberto. Já na amostra com adição de Mg essa variação positiva foi de $0,275 \text{ V}$.

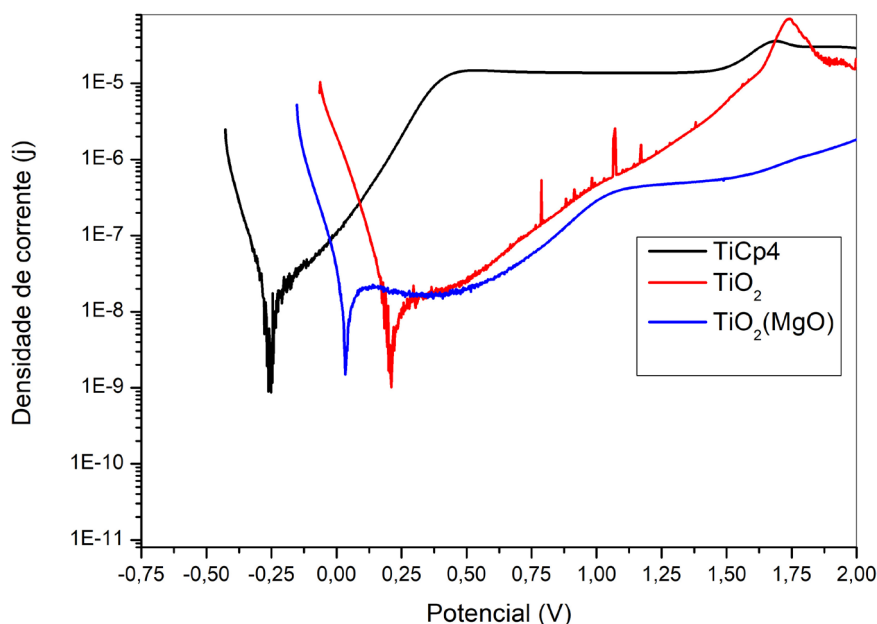


Figura 7: Curva da polarização potenciodinâmica.

Tabela 5: Dados da polarização potenciodinâmica.

AMOSTRA	OCP (V)	POTENCIAL DE CORROSÃO (V)	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO (j)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO (MΩ)	EFICIÊNCIA DE PROTEÇÃO (%)
TiCp4	-0,080	-0,255	$23,74 \times 10^{-9}$	$6,675 \times 10^{-4}$	1,439	0
TiO ₂	0,283	0,194	$14,74 \times 10^{-9}$	$4,145 \times 10^{-4}$	1,910	37,90
TiO ₂ [24]	*	0,161	14×10^{-9}	*	0,228	41,04
TiO ₂ (MgO)	0,195	0,037	$26,93 \times 10^{-9}$	$7,571 \times 10^{-4}$	1,252	-13,43

Em relação ao potencial de corrosão, o do titânio puro ficou estabelecido em $-0,255$ V, com deslocamento do potencial para valores positivos em $0,194$ V para o revestimento com TiO₂, próximo ao valor de $0,161$ V obtido na literatura. Já com presença de Mg o valor foi $0,037$ V.

Demais parâmetros também tiveram mudanças, tais como a corrente de corrosão, a qual passou de $23,74$ nA para $14,74$ nA no revestimento de TiO₂, também similar ao obtido na literatura, o qual fica em 14 nA. Por outro lado, houve um aumento da corrente de corrosão da amostra com adição de Mg, a qual passou para $26,93$ nA.

Com estes valores foi possível estabelecer a eficiência de proteção dos filmes, conforme a Equação 2 [23], podendo assim observar um aumento de $37,90\%$ no revestimento com TiO₂, assim como uma perda de $13,43\%$ na eficiência de proteção devido a adição de Mg nos filmes. O que está de acordo com os valores de taxa de corrosão das amostras, com uma diminuição no valor do filme de TiO₂ e aumento no filme com Mg, ambos em relação ao titânio puro.

$$\eta (\%) = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}^i}{i_{\text{corr}}^0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Nesta equação acima, i_{corr}^0 corresponde ao titânio puro e i_{corr}^i corresponde ao titânio com revestimento.

Os dados de densidade de corrente de corrosão obtidos pelo método galvanostático podem ser comparados com os parâmetros obtidos pelo PEO, visto que os dados podem ser levados em consideração levando em conta os parâmetros utilizados para cada método de deposição, sendo que o PEO faz a utilização de correntes com maiores intensidades, enquanto que o método utilizado no trabalho foi com uma intensidade na

ordem de mA, assim, o PEO é mais utilizado para formar camadas de óxidos porosos trabalhando com altas tensões acima das tensões de ruptura, portanto, o método utilizado é comparável em termos do aumento da resistência à corrosão da liga, entretanto, este método utiliza condições mais simples e de menor custo, visto que são correntes de baixas intensidades e a solução é simples para ser realizada, enquanto que o PEO é de maior complexidade [25, 26].

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados encontrados, podemos concluir que o revestimento de óxido de titânio (TiO₂) apresentou uma melhora em todos os aspectos, pois, houve um aumento das rugosidades, indicando que as propriedades de superfície foram ampliadas, uma alteração dos picos da difração de raios X e também um aumento na propriedade anticorrosiva do titânio puro (TiCp4) com TiO₂ e uma perda ao dopar com magnésio. No caso do óxido de titânio dopado com magnésio, também houve um aumento das rugosidades e pelo resultado do DRX foi possível notar que as diferenças de FWHM podem ser resultado de um Mg intersticial na rede cristalina, causando uma perda de eficiência na capacidade anticorrosiva da amostra.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] MOSKALEWICZ, T., WARCABA, M., ŁUKASZCZYK, A., *et al.*, “Electrophoretic deposition, microstructure and properties of multicomponent sodium alginate-based coatings incorporated with graphite oxide and hydroxyapatite on titanium biomaterial substrates”, *Applied Surface Science*, v. 575, pp. 151688, Out. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151688>
- [2] ALIOFKHAZRAEI, M., MACDONALD, D.D., MATYKINA, E., *et al.*, “Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations”, *Applied Surface Science Advances*, v. 5, pp. 100121, Set. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121>
- [3] YU, Y., LIN, C., WU, M., *et al.*, “Fabrication of copper ions-substituted hydroxyapatite coating on titanium substrates for antibacterial and osteogenic applications”, *Materials Letters*, v. 307, pp. 131072, Jan. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131072>
- [4] GAVIRIA, J., ALCUDIA, A., BEGINES, B., *et al.*, “Synthesis and deposition of silver nanoparticles on porous titanium substrates for biomedical applications”, *Surface and Coatings Technology*, v. 406, pp. 126667, Jan. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126667>
- [5] MELO-FONSECA, F., GASIK, M., MADEIRA, S., *et al.*, “Surface characterization of titanium-based substrates for orthopaedic applications”, *Materials Characterization*, v. 177, pp. 111161, Jul. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111161>
- [6] PESODE, P., BARVE, S., “Surface modification of titanium and titanium alloy by plasma electrolytic oxidation process for biomedical applications: a review”, *Materials Today: Proceedings*, v. 46, pp. 594–602, Dec. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.294>
- [7] LENG, Y.X., WANG, J., YANG, P., *et al.*, “The adhesion and clinical application of titanium oxide film on a 316 L vascular stent”, *Surface and Coatings Technology*, v. 363, pp. 430–435, Abr. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.021>
- [8] GATTO, I., SACCÀ, A., PEDICINI, R., *et al.*, “Evaluation of titanium oxide introduction in the electrode structure for portable PEMFC applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 54, pp. 27687–27699, Ago. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.200>
- [9] OSSOWSKA, A., OLIVE, J.M., ZIELIŃSKI, A., *et al.*, “Effect of double thermal and electrochemical oxidation on titanium alloys for medical applications”, *Applied Surface Science*, v. 563, pp. 150340, Out. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150340>
- [10] DEY, S., MEHTA, N.S., “Synthesis and applications of titanium oxide catalysts for lower temperature CO oxidation”, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, v. 3, pp. 100022, Jun. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100022>
- [11] NAGUIB, G.H., NASSAR, H.M., HAMED, M.T., “Antimicrobial properties of dental cements modified with zein-coated magnesium oxide nanoparticles”, *Bioactive Materials*, v. 8, pp. 49–56, Fev. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.06.011>. PubMed PMID: 34541386.
- [12] SUN, N., ANSARI, M.J., “Improved anti-inflammatory and anticancer properties of celecoxib using zinc oxide and magnesium oxide nanoclusters: A molecular docking and density functional theory simulation”, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 15, n. 2, pp. 103568, Jan. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103568>

- [13] XIA, X., HUANG, J., WEI, J., *et al.*, “Magnesium oxide regulates the degradation behaviors and improves the osteogenesis of poly (lactide-co-glycolide) composite scaffolds”, *Composites Science and Technology*, v. 222, pp. 109368, Maio. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109368>
- [14] MERACHTSAKI, D., TSARDAKA, E.C., ANASTASIOU, E., *et al.*, “Anti-corrosion properties of magnesium oxide/magnesium hydroxide coatings for application on concrete surfaces (sewerage network pipes)”, *Construction & Building Materials*, v. 312, pp. 125441, Dez. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125441>
- [15] RASHAD, M., TEKIN, H.O., ZAKALY, H.M.H., *et al.*, “Physical and nuclear shielding properties of newly synthesized magnesium oxide and zinc oxide nanoparticles”, *Nuclear Engineering and Technology*, v. 52, n. 9, pp. 2078–2084, Set. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.net.2020.02.013>
- [16] LIANG, G., BI, J., SUN, G., *et al.*, “Effect of boron nitride nanosheets addition on the mechanical and dielectric properties of magnesium oxide ceramics”, *Ceramics International*, v. 46, n. 15, pp. 23669–23676, Out. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.140>
- [17] ROCHDI, N., LIUDVIKOUSKAYA, K., DESCOINS, M., *et al.*, “Surface morphology and structure of ultra-thin magnesium oxide grown on (100) silicon by atomic layer deposition oxidation”, *Thin Solid Films*, v. 519, n. 19, pp. 6302–6306, Jul. 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.005>
- [18] SONG, J.G., PARK, J., YOON, J., *et al.*, “Plasma enhanced atomic layer deposition of magnesium oxide as a passivation layer for enhanced photoluminescence of ZnO nanowires”, *Journal of Luminescence*, v. 145, pp. 307–311, Jan. 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.076>
- [19] CVETKOVIĆ, V.S., VUKIĆEVIĆ, N.M., NIKOLIĆ, N.D., *et al.*, “Formation of needle-like and honeycomb-like magnesium oxide/hydroxide structures by electrodeposition from magnesium nitrate melts”, *Electrochimica Acta*, v. 268, pp. 494–502, Abr. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.121>
- [20] ZAKIR, O., IDOUHLI, R., ELYAAGOUBI, M., *et al.*, “Fabrication of TiO₂ nanotube by electrochemical anodization: toward photocatalytic application”, *Journal of Nanomaterials*, v. 2020, pp. 1–11, Dez. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2020/4745726>
- [21] XIE, B., YU, Z., JIANG, H., *et al.*, “Effects of surface roughness on interfacial dynamic recrystallization and mechanical properties of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo alloy joints produced by hot-compression bonding”, *Journal of Materials Science and Technology*, v. 96, pp. 199–211, Jan. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2021.03.085>
- [22] TEPE, S.A., DANIŞMAN, M., CANSEVER, N., “Crystallization of TiO₂ on sputter deposited amorphous titanium thin films”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 282, pp. 125965, Abr. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125965>
- [23] SRIVASTAVA, M., SRIVASTAVA, S.K., JI, G., *et al.*, “Chitosan based new nanocomposites for corrosion protection of mild steel in aggressive chloride media”, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 140, pp. 177–187, Nov. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.073>. PubMed PMID: 31401281.
- [24] MOLAEI, M., FATTAH-ALHOSSEINI, A., NOURI, M., *et al.*, “Incorporating TiO₂ nanoparticles to enhance corrosion resistance, cytocompatibility, and antibacterial properties of PEO ceramic coatings on titanium”, *Ceramics International*, v. 48, n. 14, pp. 21005–21024, Jul. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.096>
- [25] HUAN, Z., FRATILA-APACHITEI, L.E., APACHITEI, I., *et al.*, “Characterization of porous TiO₂ surfaces formed on 316L stainless steel by plasma electrolytic oxidation for stent applications”, *Journal of Functional Biomaterials*, v. 3, n. 2, pp. 349–360, Maio. 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/jfb3020349>. PubMed PMID: 24955536.
- [26] STOJADINOVIĆ, S., RADIĆ, N., VASILIĆ, R., “High photocatalytic activity of TiO₂/Al₂TiO₃ coatings obtained by plasma electrolytic oxidation of titanium”, *Materials Letters*, v. 338, pp. 134069, 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134069>