

Influência da agitação no crescimento de nanotubos de TiO₂ na superfície de discos de titânio comercialmente puro.

Influence of agitation on the growth of TiO₂ nanotubes on the surface of commercially pure titanium discs.

Barbara Lois Mathias de Souza ¹, Roberto Zenhei Nakazato ²,
Ana Paula Rosifini Alves Claro ¹, Ana Lúcia do Amaral Escada ¹,

¹ Departamento de Materiais e Tecnologia, DMT/FEG/UNESP, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Pedregulho, Guaratinguetá, São Paulo, Brasil.

² Departamento de Física e Química, DFQ/FEG/UNESP, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Pedregulho, Guaratinguetá, São Paulo, Brasil.

e-mail: barbara.lois@unesp.br, paula.rosifini@unesp.br, analuciaescada@uol.com.br, roberto.zenhei@unesp.br.

RESUMO

As estratégias atuais no design de biomateriais incluem a alteração das propriedades da superfície do biomaterial para direcionar sistematicamente o comportamento celular. O titânio é o material mais prevalente para uso em implantes devido às suas propriedades mecânicas. Modificações na superfície de titânio podem otimizar a osseointegração de um implante modulando a resposta imunossupressora, acelerando o processo de cicatrização e reduzindo o tempo de tratamento. O crescimento de nanotubos de TiO₂ através da anodização pode alterar as propriedades da superfície do titânio comercialmente puro, permitindo uma melhor resposta quando inserido no corpo humano. Objetivo do presente trabalho foi o crescimento de nanotubos de TiO₂ na superfície de discos de titânio comercialmente puro e a redução do tempo de anodização, com agitação durante a oxidação anódica, tensão de 30V e eletrólito composto por 90-10% (v/v) de etilenoglicol-H₂O e 1% NH₄F (m/m). Para determinar a melhor intensidade de agitação foi estabelecido um tempo de 20 minutos. A classificação da intensidade da agitação foi feita pelo método de observação, classificada como fraca, moderada e vigorosa. Para determinar o melhor tempo de oxidação anódica, foi estabelecida intensidade de agitação moderada. O tempo de anodização deve permitir que a estrutura se reorganize e aumente o grau de auto-organização, assim, foram estabelecidos tempos de 20, 30 e 40 minutos. Em seguida, as amostras foram submetidas à calcinação em forno mufla EDG com taxa de aquecimento de 5°C/minuto, mantida por 1 hora a 450°C. A morfologia da superfície foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ângulo de contato e difração de raios X (DRX).

Palavras-chave: Agitação. Anodização. Biomateriais. Titânio.

ABSTRACT

Current strategies in the design of biomaterials include altering the surface properties of the biomaterial to systematically direct cellular behavior. Titanium is the most prevalent material for use in implants due to its mechanical properties. Modifications to the titanium surface can optimize the osseointegration of an implant by modulating the immunosuppressive response, accelerating the healing process and reducing treatment time. The growth of TiO₂ nanotubes through anodization can alter the surface properties of commercially pure titanium, allowing a better response when inserted into the human body. Objective of the present work was the growth of TiO₂ nanotubes on the surface of commercially pure titanium discs and the reduction of anodization time, with agitation during anodic oxidation, voltage of 30V and electrolyte composed of 90-10% (v/v) ethyleneglycol-H₂O and 1% NH₄F (w/w). To determine the best agitation intensity, a time of 20

minutes was established. The agitation intensity was classified by the observation method, classified as weak, moderate and vigorous. To determine the best anodic oxidation time, moderate agitation intensity was established. The anodizing time should allow the structure to reorganize and increase the degree of self-organization, thus, times of 20, 30 and 40 minutes have been established. Then, the samples were subjected to calcination in an EDG muffle furnace with a heating rate of 5°C/minute, maintained for 1 hour at 450°C. The surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), contact angle and X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Agitation. Anodization. Biomaterials. Titanium.

1. INTRODUÇÃO

As ciências dos materiais investigam diferentes tipos de biomateriais e suas aplicações para substituir ou restaurar a função de tecidos e órgãos comprometidos ou degenerados [1]. Os biomateriais podem ser naturais ou sintéticos e devem ser biocompatíveis com o sistema biológico humano [2]. Segundo RATNER [3], a biocompatibilidade é a capacidade de um biomaterial para orientar e desencadear um processo de cicatrização, restauração e integração de material tecidual em uma lesão normal. E também coexistir com tecidos humanos sem causar danos intoleráveis, não apenas relacionados a aspectos de toxicidade, mas a todos os outros efeitos adversos causados pelo implante no sistema biológico [4]. Os biomateriais metálicos continuam sendo utilizados na fabricação de dispositivos, implantes e instrumentos médicos, com a função de efetivar sua atuação no trabalho das mais diversas aplicações, oferecendo alta resistência mecânica à fratura. Entre os materiais metálicos, o titânio e suas ligas são apresentados como um dos mais eficientes para atender aos requisitos de um material para aplicações biomédicas. Eles têm excelentes propriedades mecânicas, boa biocompatibilidade e alta resistência à corrosão [5].

A resistência à corrosão é devida à característica do titânio de sofrer passivação, onde é formada uma camada de dióxido de titânio (TiO₂) que atua para proteger a superfície do metal, diminuindo a taxa de corrosão do material [6]. Teoricamente, essa camada protetora não deve ser danificada nas condições encontradas no ambiente oral. Entretanto, na prática odontológica, são aplicadas soluções fluoretadas e as ligas de titânio neste meio, especificamente quando em pH baixo, apresentam grande degradação, interpretada por HARZER *et al.* [7] como resultado da incorporação de íons fluoreto altamente reativos na camada de óxido de titânio, tornando sua propriedade protetora consideravelmente reduzida. NAKAGAWA *et al.* [8] relataram que esse filme de óxido pode se reorganizar rapidamente na presença de ar ou pequenas quantidades de água. CANAY *et al.* [9] também alegaram que, no caso de rompimento mecânico deste filme, a camada de óxido se forma muito rapidamente e, portanto, “repassiva” a superfície do titânio.

A camada de óxido e sua eletrocondutividade permitem uma série de modificações na superfície, como a oxidação, para obter nanoestruturas tubulares verticalmente alinhadas (NTT). Essas estruturas ordenadas de óxido metálico (formadas a partir de óxidos altamente funcionais, como o TiO₂), podem encontrar ampla aplicação [10]. Na anodização do titânio, o uso de eletrólitos contendo fluoreto diluído pode levar ao crescimento de óxido auto-organizado [11]. Desde então, atenção crescente tem sido dada à investigação não apenas dos parâmetros do processo de fabricação (via anodização) e do controle sobre a morfologia dos tubos formados, mas também sobre os mecanismos de crescimento e auto-organização [12]. A anodização permite controlar a morfologia e a estrutura do NTT formado (incluindo diâmetro interno, espessura da parede e comprimento dos tubos) ajustando as condições eletroquímicas do processo, como a composição do eletrólito e seu pH, temperatura, voltagem aplicada e tempo de anodização, conforme DIAMANTI *et al.* [13].

Condições como agitação do eletrólito são decisivas para um revestimento uniforme. Quando a oxidação anódica é realizada sem agitação eletrolítica, os poros não ficam totalmente desenvolvidos na superfície [14]. Os objetivos da agitação são circular o fluido por um tempo suficiente, dispersar as bolhas de gás no líquido e manter condições uniformes para operações de transferência de massa e calor. Assim, a agitação cria uniformidade de bolhas de gás em todo o sistema [15]. Além de ser usada para garantir condições homogêneas, tanto em termos de concentração quanto de temperatura durante o processo de anodização [16]. A alteração dos parâmetros de agitação pode afetar significativamente a morfologia do NTT obtido [17], bem como o tempo de anodização e a “repassivação” da superfície do titânio. Sob condições de agitação vigorosa e altas taxas de suprimento de oxigênio, o filme de óxido pode se reorganizar rapidamente. Porque o fornecimento de oxigênio dissolvido suficiente, por meio da agitação, é essencial para garantir a eficiência do processo [18]. O nível de agitação ou intensidade de agitação, parte de alguns critérios subjetivos de classificação, essa intensidade geralmente é expressa qualitativamente pela observação do comportamento do fluido no sistema ou pela observação do comportamento da superfície [19].

WEBER [20] foi um dos primeiros a tentar classificar a intensidade da agitação, usando o método de observação. Com o tempo, a classificação da intensidade da agitação pelo método de observação do comportamento do fluido em um sistema agitado foi definida como: **Fraca**: movimento lento do fluido com baixa turbulência, fluxos tangenciais e estagnação da superfície; **Moderada**: borbulhamento de fluidos com turbulência, sem vórtices (turbilhão) e intensidade dos efeitos da superfície; **Vigorosa**: borbulhamento do fluido com alto grau de turbulência, vórtices e grande intensidade de efeitos na superfície [19]. No entanto, há um número limitado de estudos relacionados à influência da velocidade de agitação na taxa de crescimento e morfologia do TiO₂ anódico [21].

A agitação do eletrólito é fundamental no processo de anodização, auxiliando no movimento das partículas e na reação do processo, evitando uma camada de óxido não porosa – quase compacta - no topo da superfície [22]. Porém, a agitação por si só não faz a diferença, condições de anodização devem ser criadas para isso, controle do pH, tensão e temperatura. Dessa forma, o principal objetivo da pesquisa foi o crescimento de nanotubos de TiO₂ na superfície dos discos de TiCP e a redução do tempo de anodização, com agitação durante a oxidação anódica, tensão de 30V e eletrólito composto por 90-10% (v/v) de etilenoglicol-H₂O e 1% NH₄F (m/m).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da superfície dos discos

O titânio comercialmente puro (TiCP, grau IV) foi fornecido pela empresa *IntraOss*, na forma de discos com 4 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. Para remover resíduos e contaminantes da superfície foi realizada decapagem, com uma solução ácida composta de ácido nítrico (HNO₃) e ácido fluorídrico (HF) na proporção de 3: 1. Logo após, os discos de TiCP foram lavados com água deionizada e lixados com lixa de carboneto de silício (granulometria 100, 220, 320, 400 e 600).

2.2 Oxidação anódica

A célula eletroquímica foi montada após a preparação da superfície dos discos TiCP. Em seguida, as amostras foram colocadas no porta amostras de cobre e, ao redor, vedadas com fita “parafilme” de modo que apenas a superfície dos discos estivesse em contato com o eletrólito.

O eletrólito composto por 90-10% (v/v) de etilenoglicol-H₂O e 1% NH₄F (m/m) foi obtido através de 1,00 g de NH₄F dissolvido em água deionizada e etilenoglicol. Posteriormente, conectou-se a célula eletroquímica à uma fonte de alimentação, micro amperímetro e potenciostato. Para a redução do tempo de anodização, com agitação durante a oxidação anódica, foi utilizada uma bomba de aquário, difusor.

2.3 Determinação da melhor intensidade de agitação

Para determinar a melhor intensidade de agitação durante a oxidação anódica, em um eletrólito composto por 90-10% (v/v) de etilenoglicol-H₂O e 1% NH₄F (m/m) foi estabelecido um tempo de 20 minutos e uma tensão de 30V. A classificação da intensidade da agitação foi feita pelo método de observação, chamando simplesmente fraca, moderada e vigorosa.

2.4 Determinação do melhor tempo de anodização

Para a determinação do melhor tempo de oxidação anódica, em um eletrólito composto por 90-10% (v/v) de etilenoglicol H₂O e 1% NH₄ (m/m), foi ajustada uma tensão de 30V e intensidade de agitação moderada (definida nos resultados e discussões). O tempo de anodização geralmente varia entre 30 minutos e 2 horas, a fim de permitir que a estrutura se reorganize e aumente o grau de auto-organização [23]. Assim, foram estabelecidos tempos de 20, 30 e 40 minutos.

Para registrar o Potencial (mV) vs. Tempo (min), a fonte de alimentação (AGILENT/3634) estava em série com um micro amperímetro de corrente nula (MICROQUÍMICA/MQI V) conectado ao potenciostato (MICROQUÍMICA/MQPG). Os dados foram convertidos em corrente e divididos pela área do eletrodo, para obter as curvas de densidade de corrente (mA/cm²) vs. tempo (min), para monitorar o crescimento de nanotubos de TiO₂ na superfície dos discos de TiCP. Em seguida, a célula eletroquímica foi preparada com a seguinte metodologia: Saída negativa da fonte conectada ao contra eletrodo (platina); polo positivo do amperímetro conectado ao eletrodo de trabalho (TiCP); e a saída do micro amperímetro conectado ao potenciostato.

Após o término da anodização, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas com secador, e em seguida as superfícies foram caracterizadas para determinar a melhor intensidade de agitação durante a

anodização. Quando a melhor intensidade de agitação foi estabelecida, os discos foram anodizados com tempos de 20, 30 e 40 minutos, calcinados a 450°C com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto, permanecendo por 1 hora, e resfriados dentro do forno, para determinação do melhor tempo de anodização.

2.5 Calcinação

Para transformação da camada amorfa do óxido formado, em fase cristalina. As amostras foram submetidas à calcinação em forno mufla EDG com taxa de aquecimento de 5°C/minuto, mantida por 1 hora a 450°C, seguida de resfriamento lento no interior do forno.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização da superfície

A figura 1 mostra as micrografias das superfícies das amostras em condições de anodização, seguindo os parâmetros estabelecidos para determinar a melhor intensidade de agitação (fraca, moderada e vigorosa). Da mesma forma, a figura 2 mostra as micrografias das superfícies das amostras, porém sob condições de anodização seguindo os parâmetros estabelecidos para determinar o melhor tempo de anodização (20, 30 e 40 minutos). As medidas dos ângulos de contato foram analisadas para relacionar os valores dos ângulos obtidos, com a hidrofobicidade fornecida pela topografia da superfície, na figura 3 é possível observar os resultados. O difratograma de raios-x, na figura 4, mostra a formação do filme de TiO₂ cristalino, fase anatase e remanescentes da fase rutilo.

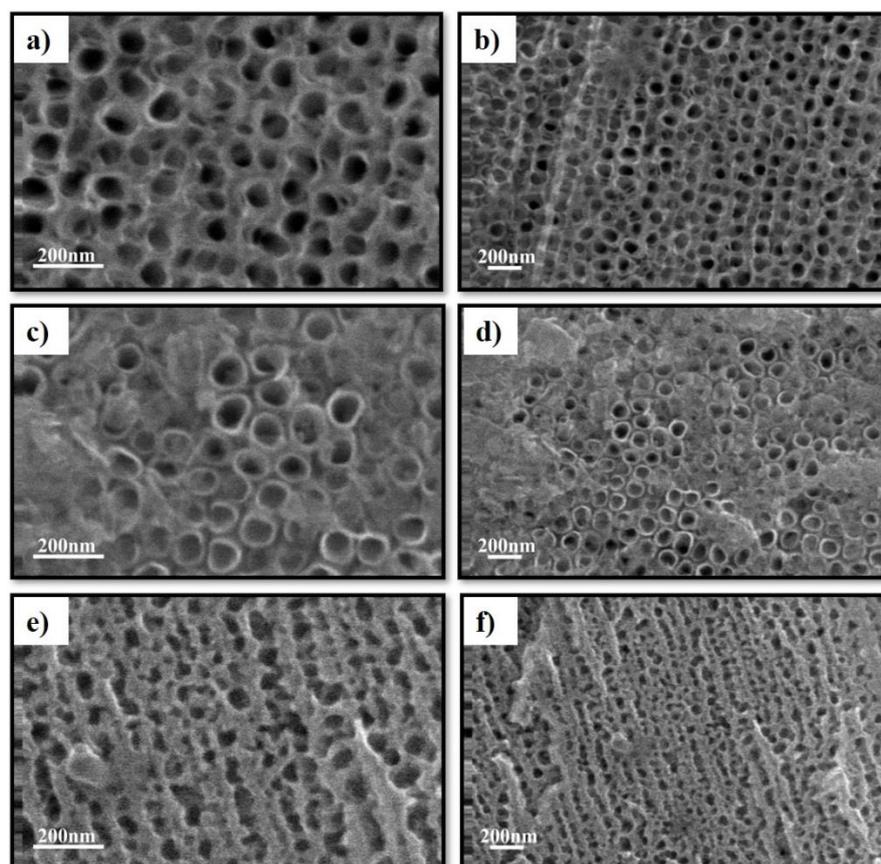


Figura 1: Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV a) Intensidade de agitação fraca, ampliação 100.000x; b) Intensidade de agitação fraca, ampliação 50.000x; c) Intensidade de agitação moderada, ampliação 100.000x; d) Intensidade de agitação moderada, ampliação 50.000x; e) Intensidade de agitação vigorosa, ampliação 100.000x; f) Intensidade de agitação vigorosa, ampliação 50.000x. Tempo 20 minutos; Tensão 30V e Eletrólito composto por 90-10% (v/v) de etilenoglicol-H₂O e 1% NH₄F (m/m).

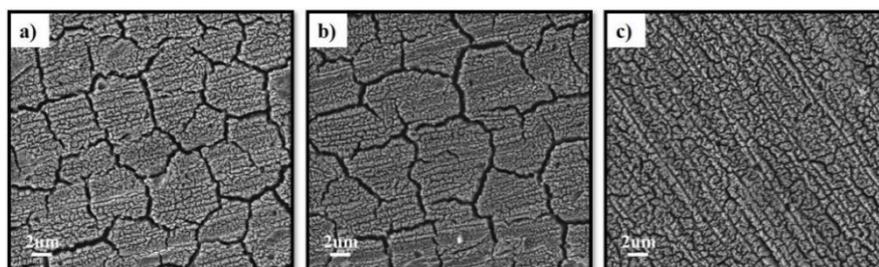


Figura 2: Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV a) Tempo de anodização 20 minutos, ampliação 10.000x; b) Tempo de anodização 30 minutos, ampliação 10.000x; c) Tempo de anodização 40 minutos, ampliação 10.000x. Intensidade de agitação moderada; Tensão 30V e Eletrólito composto por 90-10% (v/v) de etilenoglicol-H₂O e 1% NH₄F (m/m).

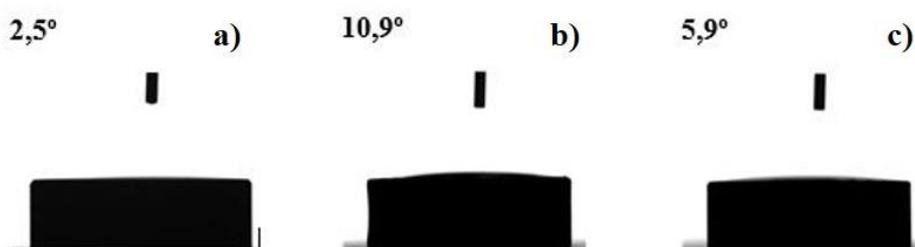


Figura 3: Ângulo de Contato a) Tempo de anodização 20 minutos; b) Tempo de anodização 30 minutos; c) Tempo de anodização 40 minutos. Intensidade de agitação moderada; Tensão 30V e Eletrólito composto por 90-10% (v/v) de etilenoglicol-H₂O e 1% NH₄F (m/m).

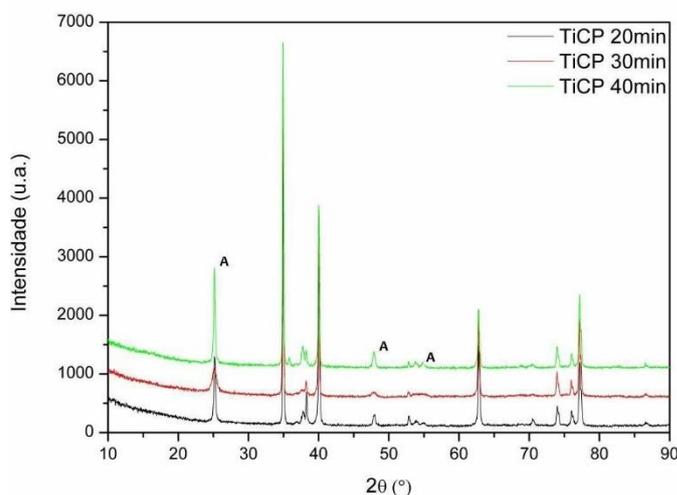


Figura 4: Difração de raios X – DRX Intensidade de agitação moderada; Tensão 30V e Eletrólito composto por 90-10% (v/v) de etilenoglicol-H₂O e 1% NH₄F (m/m).

4. DISCUSSÃO

Para anodização com intensidade de agitação fraca (figura 1a e 1b) e moderada (figura 1c e 1d) é possível observar – com os resultados obtidos por meio do MEV - a formação de nanotubos de TiO₂ auto-organizados, alinhados perpendicularmente ao substrato e distribuídos homogênea em toda a área oxidada. No entanto, a intensidade de agitação moderada mostrou uma melhor distribuição dos nanotubos na superfície do disco TiCP, uma superfície mais homogênea com óxidos de comprimento médio bem distribuídos. Por outro lado, para a intensidade de agitação vigorosa, apenas a formação de nanoporos foi observada (figura 1e e 1f).

De acordo com PRIDA *et al.* [24] se o líquido em agitação estiver em uma atmosfera de ar ou oxigênio, os efeitos da aeração podem existir, porque, em um determinado momento, o efeito da agitação permite que mais oxigênio entre em contato com a superfície do metal, próximo à agitação [25]. Porque, quando ocorre a absorção de oxigênio pelo TiCP, as propriedades metálicas são preservadas, mas o retículo cristalino sofre uma ligeira expansão, conforme MACAK *et al.* [26].

Na anodização empregando intensidade de agitação moderada com tempo de 20 minutos (figura 2a) e 30 minutos (figura 2b) é possível observar – também com os resultados obtidos por meio do MEV - que as superfícies contendo nanotubos de TiO₂ são heterogêneas quando comparadas à superfície anodizada por 40 minutos (figura 2c). Para REGONINI [23], o tempo de anodização deve permitir que a estrutura se reorganize e aumente o grau de auto-organização.

A respeito do ângulo analisado, quando este é menor que 90° diz-se que o material possui uma característica hidrofílica, enquanto que quando superior a 90° possui uma característica hidrofóbica [27]. De acordo com os resultados da figura 3 - obtidos por meio das medidas do ângulo de contato - para todas as condições é possível observar superfícies super hidrofílicas. KENNEDY *et al.* [28] classificam essas superfícies como satisfatórias, uma vez que a hidrofiliidade tem uma influência marcante no comportamento celular. Em relação à molhabilidade da superfície, é possível afirmar que o filme de nanotubos é indicado como tratamento de superfície em implantes. O baixo ângulo de contato mostra que após a implantação, a superfície nanoestruturada poderia aumentar a interação entre o fluido corporal e o biomaterial, em comparação com o titânio não tratado [29]. SHIN *et al.* [30] observaram que a superfície formada pelo filme de nanotubos, produzido em etilenoglicol e fluoreto de amônio, era super hidrofílica quando testada quanto à sua interação com a água no mesmo dia de oxidação. No entanto, as amostras mostraram uma mudança na molhabilidade ao longo do tempo, as amostras super hidrofílicas tornaram-se hidrofílicas e as hidrofílicas começaram a apresentar comportamento hidrofóbico. Para LIM *et al.* [31], a superfície formada apenas pelo rutilo é hidrofóbica, enquanto a superfície coberta por uma mistura de rutilo e anatase é hidrofílica, confirmando os resultados do ângulo de contato.

De acordo com CHOE *et al.* [32], a molhabilidade afeta a adsorção de proteínas, a adesão/ativação de plaquetas, a coagulação sanguínea e a adesão celular e bacteriana. Segundo WEI [33], a presença da fase anatase na superfície modificada - conforme os resultados obtidos por meio do DRX apresentado na figura 4 - contribui para uma melhor adesão celular.

5. CONCLUSÕES

Houve formação de nanotubos de TiO₂ por meio da anodização do TiCP em 90-10% (v/v) de etilenoglicol-H₂O e 1% NH₄ (m/m). A taxa de formação dos nanotubos de TiO₂ depende da velocidade de agitação aplicada durante a anodização e a agitação eletrolítica tem influência no arranjo de poros na camada de TiO₂. Com parâmetros de anodização fixos: tensão 30V, tempo 20 minutos e variando a intensidade de agitação: fraca, moderada e vigorosa. A intensidade de agitação moderada mostrou, por meio do MEV, melhor distribuição dos nanotubos, superfície mais homogênea e com óxidos de comprimento médio bem distribuídos. Com parâmetros de anodização fixos: tensão 30V, intensidade de agitação moderada e variando o tempo: 20, 30 e 40 minutos. O tempo de 40 minutos mostrou, por meio do MEV, superfície mais homogênea, pois o tempo permite que a estrutura se reorganize e aumente o grau de auto-organização. Com parâmetros de anodização fixos: tensão 30V, intensidade de agitação moderada e tempo de 40 minutos, seguido de calcinação com taxa de aquecimento 5°C/minuto durante 1 hora à 450°C, por meio do ângulo de contato, foi observada uma superfície super hidrofílica com 2,5° - favorecendo o aumento da interação entre o fluido corporal e o biomaterial – além disso, a presença da fase anatase na superfície, conforme resultados do DRX, contribui para adesão celular.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico– CNPq pelo financiamento do projeto, processo 169215/2017-2, por meio do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC.

7. BIBLIOGRAFIA

[1] MINATI, L. *et al.* “Plasma assisted surface treatments of biomaterials”, *Biophysical Chemistry*, v. 229, pp. 151–164, Jul. 2017.

- [2] SINHORETI, M., VITTI, R., MESTRE, L.-S., “Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras”, *Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas*, v. 67, pp.178- 186, 2013.
- [3] RATNER, B. D., “The Biocompatibility of Implant Materials”, In: Stephen F. Badylak (ed), *Host Response to Biomaterials: The Impact of Host Response on Biomaterial*, chapter 3, [s.l.], Elsevier, 2015.
- [4] MANAM, N.S., *et al.*, “Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review”, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 698-715, Jan. 2017.
- [5] KULKARNI, M., *et al.*, “Wettability studies of topologically distinct titanium surfaces”, *Colloids Surf B Biointerfaces*, v. 129, pp. 47-53, May. 2015.
- [6] NG., *et al.*, “Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti₆Al₄V for hard tissue replacement”, *Biomaterials*, v. 26, pp. 1087-1095, 2005.
- [7] HARZER, W., SCHRÖTER, A., GEDRANGE, T., *et al.*, “Sensitivity of titanium brackets to the corrosive influence of fluoride-containing toothpaste and tea”. *Angle Orthod, Appleton*, v. 71, n. 4, pp. 318-323, 2001.
- [8] NAKAGAWA, M., MATSUYA, S., SHIRAIISHI, T., *et al.*, “Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use”, *J Dent Res, Alexandria*, v. 78, n. 9, pp. 1568-1572, Sep. 1999.
- [9] CANAY, S., HERSEK, N., CULHA, A., *et al.*, “Evaluation of titanium in oral conditions and its electrochemical corrosion behavior”, *J Oral Rehabil, Oxford*, v. 23, n. 10, pp. 759-764, Oct. 1998.
- [10] ZHANG, F., XU, L., QIU, J., *et al.*, “Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank’s solution”, *Biomed. Mater.*, Dec. 2009.
- [11] ZHOU, X., *et al.* “Anodic TiO₂ nanotube layers: why does self-organized growth occur - a mini review”, *Electrochemistry Communications*, v. 46, pp. 157-62, 2014.
- [12] ALBU, S.P., SCHMUKI, P., “Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO₂ nanotubes”, *Electrochimica Acta*, v. 91, pp. 90-5, 2013.
- [13] DIAMANTI, M.V., *et al.*, “Multi-step anodizing on Ti₆Al₄V components to improve tribomechanical performances”, *Surface and Coatings Technology*, v. 227, pp. 19-27, 2013.
- [14] SYREK, K., ZARASKA L., ZYCH, M., *et al.*, “The effect of anodization conditions on the morphology of porous tungsten oxide layers formed in aqueous solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 829, pp. 106-115, 2018.
- [15] “Mixing and Agitation”, *Chemical Process Equipment*, 2 ed., chapter 10, [s.l.; s.n.], 2005.
- [16] AERTS, T., “Comparison between the influence of applied electrode and electrolyte temperatures on porous anodizing of aluminum”, *Electrochimica Acta*, v. 55, pp. 3957-3965, Apr. 2010.
- [17] LIU, H., TAO, L., SHEN, W., “Controllable current oscillation and pore morphology evolution in the anodic growth of TiO₂ nanotubes”, *Nanotechnology*, v. 22, n. 15, pp. 155603-15, 2011.
- [18] YEH, M., WEI, Y., CHANG, J., “Bioreactor design for enhanced carrier assisted surfactin production with *Bacillus subtilis*”, *Process Biochemistry*, v. 41, pp. 1799–1805, 2006.
- [19] SOUZA, E., “Consumo de potência para impelidores rápidos aplicados em processos de agitação e mistura”, Tese de D.Sc., FEC/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2011.
- [20] WEBER, A.P., “Chemical Engineering”, In: Mcketta, J.J.; Cunningham, W.A. (eds.), *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, New York, USA, [s.n.], 1989.
- [21] SÁNCHEZ-TOVAR, R., PARAMASIVAM, I., LEE, K., *et al.*, “Influence of hydrodynamic conditions on growth and geometry of anodic TiO₂ nanotubes and their use towards optimized DSSCs”, *J. Mater. Chem.*, v. 25, pp. 12792-12795, 2012.
- [22] SYREK, K., KAPUSTA-KOŁODZIEJ, J., JAROSZ, M., *et al.* “Effect of electrolyte agitation on anodic titanium dioxide (ATO) growth and its photoelectrochemical properties”, *Electrochimica Acta*, v. 180, pp. 801-810, 2015.
- [23] REGONINI, D., *et al.*, “A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 74, n. 12, pp. 377-406, 2013.
- [24] PRIDA, V.M., *et al.*, “Temperature influence on the anodic growth of self-aligned titanium dioxide nanotube arrays”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 316, pp. 110-113, 2007.
- [25] RAMANATHAN, L.V., *Corrosão e seu Controle*, 3 ed., São Paulo, Editora Hemus, 1995.
- [26] MACAK, J. M., *et al.*, “Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes”, *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 1258-1264, 2006.

- [27] DAYANE, T., WILLIAM, M., “Verificação de ângulo de contato e da tensão interfacial na superfície de liga de titânio”, In: 14º Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais, pp. 566–575, 2017.
- [28] SILVA, F.L., RODRIGUES, F., PAMATO, S., *et al.*, “Implant surface treatment: a literature review”, *Rev. da Fac. Odontology*, v. 21, n. 1, pp. 136–142, 2016.
- [29] MARCOLIN, P., GRAEF T.F., SALVADOR, D.G., “Tratamento de Superfície para Obtenção de Nanotubos de Óxido de Titânio por Anodização em Titânio Comercialmente Puro Aplicável à Implantodontia”, In: 22º CBECiMat :Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, pp. 7344–7355, Natal, Nov. 2016.
- [30] SHIN, D.H., *et al.*, “Wettability changes of TiO₂ nanotube surfaces”, *Nanotechnology*, v. 22, n. 31, pp. 315-704, Aug. 2011.
- [31] LIM, Y.J., OSHIDA, Y., ANDRES, C.J., *et al.*, “Surface characterizations of variously treated titanium materials”, *International Journal of Oral Maxillofacial Implants*, v.16, n.3, pp.333-342, May-June 2001.
- [32] CHOOE, J.H., *et al.*, “Proliferation rate of fibroblast cells on polyethylene surfaces with wettability gradient”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, n. 1, pp. 599-606, 2004.
- [33] WEI, M., *et al.*, “Optimizing the bioactivity of alkaline- treated titanium alloy”, *Materials Science and Engineering C, Nova York*, v. 20, n. 1-2, pp. 125-134, 2002.

ORCID

Barbara Lois Mathias de Souza <https://orcid.org/0000-0002-2364-9502>
Roberto Zenhei Nakazato <https://orcid.org/0000-0001-7897-1905>
Ana Paula Rosifini Alves Claro <https://orcid.org/0000-0003-3353-4247>
Ana Lúcia do Amaral Escada <https://orcid.org/0000-0001-9399-9439>