

Estudo da molhabilidade de nanotubos de TiO₂ incorporados com nanopartículas de Ag e ZnO**Study of the wetness of TiO₂ nanotubes incorporated with Ag and ZnO nanoparcules**

DOI:10.34117/bjdv6n10-027

Recebimento dos originais: 01/09/2020

Aceitação para publicação: 02/10/2020

Douglas Thainan Silva Lima Mendes

Engenheiro Químico – UFS

Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - SE, Brasil
douglasthainan.mendes10@hotmail.com

Elisiane de Santana Chaves

Engenheira de Materiais - UFS

Departamento de Engenharia de Materiais/Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - SE, Brasil

Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

Doutora em Engenharia de Materiais e Metalúrgica - UFRJ

Departamento de Engenharia de Materiais/Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - SE, Brasil

Cristiane Xavier Resende

Doutora em Engenharia de Materiais e Metalúrgica - UFRJ

Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - SE, Brasil
Departamento de Engenharia de Materiais/Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - SE, Brasil

RESUMO

O presente trabalho, embasado na necessidade de biomateriais cada vez mais seguros, buscou elucidar o efeito que os filmes de nanotubos de TiO₂ amorfos e recozidos, bem como, incorporados por nanopartículas (NP's) de Ag e ZnO têm frente a molhabilidade e energia superficial do titânio comercialmente puro (Ti-CP). Como resultado, foi possível concluir que os filmes de TiO₂, independente da presença das NP's, e o tratamento térmico propiciaram um aumento na molhabilidade, bem como na energia superficial, podendo fornecer ao Ti-CP maior bioatividade.

Palavras-chave: Biomateriais, molhabilidade, nanotubos de titânia, anodização, nanopartículas.

ABSTRACT

The present work, based on the need for increasingly safer biomaterials, sought to elucidate the effect that the amorphous and annealed TiO₂ nanotube films, as well as, incorporated by Ag and ZnO nanoparticles (NP's) face the wettability and surface energy of the commercially pure titanium (Ti-CP). As a result, it was possible to conclude that the TiO₂ films, regardless of the presence of NP's,

and the thermal treatment provided an increase in wettability, as well as in surface energy, which could provide Ti-CP with greater bioactivity.

Keywords: Biomaterials, wettability, titania nanotubes, anodizing, nanoparticles.

1 INTRODUÇÃO

Fraturas ósseas oriundas de acidentes, em especial de trânsito, ou doenças congênitas representam as principais demandas por implantes em todo mundo. Isso representa 28 % de aumento por ano no número de fraturas na Europa estimados até 2025, em mais de 3 milhões nos Estados Unidos nos próximos anos (Hu *et al.*, 2019) e no Brasil, somente por osteoporose, um custo de mais de R\$ 1,6 bilhões em 2020 com incapacitação e hospitalização (Aziziyeh *et al.*, 2019). Apesar dos avanços tecnológicos na área de biomateriais, muitos implantes ainda são considerados ineficientes (Lima *et al.*, 2019).

Por exemplo, no Brasil, das cirurgias de implantação realizadas pelo Sistema Único de Saúde (SUS), cerca de 5 % delas, em um tempo médio de 12 a 15 anos, levam os pacientes a retornarem com algum tipo de intervenção por falha do biomaterial. Os principais relatados envolvem metalose (corrosão) e infecções bacterianas. Esses problemas geram custos de até 100.000 dólares com terapia antibiótica e cirurgias de revisão (Wang e Tang, 2019). Todavia, existem meios de aprimorar as propriedades superficiais dos implantes ósseos e, no que se refere às infecções bacterianas desses, a inserção de nanopartículas de Ag, Fe, Cu e de CuO₂, Au, e ZnO tem sido estudada com o intuito de solucionar esse problema (Allaker e Yuan, 2019). Dos diversos tipos de materiais utilizados como implantes, aqueles baseados em titânio trazem menos problemas em comparação aos demais (Renganathan, Tanneru e Madurai, 2018). Uma das vantagens do titânio é a sua capacidade de formar espontaneamente uma camada de dióxido de titânio (TiO₂) sobre a sua superfície, a qual proporciona resistência a corrosão e bioatividade aos implantes de Ti, porém ela é pouco espessa (2-3 nm) e não-homogênea (Liu, Chu e Ding, 2004).

Uma solução eficaz e econômica para formar uma camada de TiO₂ é a anodização eletroquímica, que dentre outros benefícios é capaz de gerar o TiO₂ na forma nanotubular (Cheng *et al.*, 2018). Além das vantagens mencionadas do TiO₂, sabe-se que a superfície do biomaterial é responsável pelo tipo de interações do implante com o organismo vivo. Portanto, o sucesso do biomaterial é também dependente das propriedades superficiais, a exemplo da rugosidade, composição química e molhabilidade (Kasemo, 2002).

Essa última, a molhabilidade, é descrita como a capacidade que uma superfície possui de manter contato com a água e outros líquidos, sendo governada pela química, morfologia e energia superficiais (Silva, 2008).

A obtenção da energia superficial por meio do ângulo de contato é uma boa aproximação da energia superficial total, embora existam outros meios como clivagem e métodos teóricos, mais precisos e conseqüentemente mais complexos (Bangera e Appaiah, 2019; Żenkiewicz, 2007). Para isso, a clássica equação de Young pode ser utilizada para determinar esse parâmetro, no entanto, sendo uma das equações mais antigas da físico-química não contempla aspectos superficiais importantes como a heterogeneidade química e rugosidade, por exemplo. Outra possibilidade para determinação da energia superficial é o modelo proposto por Girifalco-Good-Fowkes (GGF) (Equação 1) que assume que a energia superficial é função de interações entre o líquido e o sólido como pontes de hidrogênio, componentes ácido/básicos, dentre outras. Todavia esse modelo é limitado, pois só pode ser aplicado a sistemas que usem tanto um líquido polar quanto um apolar (Żenkiewicz, 2007). Uma alternativa foi a construção de um modelo geométrico em junção com a equação de Young (Equação 2), passando a ser utilizado por um único líquido que é o modelo de Girifalco-Good-Fowkes-Young (GGFY) que é apresentado pela Equação 3, a seguir.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - 2 * (\gamma_{SV} * \gamma_{LV})^{0,5} \quad (1)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} * \cos(\theta) \quad (2)$$

$$\gamma_{SV} = 0,25 * \gamma_{LV} * [1 + \cos(\theta)]^2 \quad (3)$$

Sendo γ_{SV} a energia superficial (mJ.m^{-2}), γ_{SL} a energia de interface sólido-líquido (mJ.m^{-2}), γ_{LV} a tensão superficial do líquido (mJ.m^{-2}) e θ o ângulo formado entre a gota do líquido e a superfície sólida. Para água pura γ_{LV} é $72,75 \text{ mJ.m}^{-2}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Shaw, 2013).

Assim, através do ângulo de contato e da energia superficial é possível quantificar a molhabilidade de um material, de modo a defini-lo como hidrofílico ($\theta < 90 \text{ }^\circ$) ou hidrofóbico ($\theta > 90 \text{ }^\circ$) (Liu, Du e Wang, 2016), sendo que este último favorece a desnaturação de proteínas, redução de bioatividade, da adesão e da proliferação celular (Moreira e Thiré, 2014; Sagomonyants e Gronowicz, 2017). Logo, uma superfície hidrofílica favorece a osseointegração, (Liu *et al.*, 2014), com a possibilidade ainda do aumento na resistência à corrosão.

Há extensos trabalhos na literatura que abordam a molhabilidade de biomateriais com foco no controle de hidratação ou como forma de repelir a água (Shin *et al.*, 2011), no entanto, para superfícies auto-organizadas, como é o caso de nanotubos de TiO_2 contendo metais incorporados, ainda não há um entendimento consolidado de tal forma que se apresenta como um campo extenso para pesquisa.

Portanto, determinar a molhabilidade e energia superficial de filmes nanotubulares de TiO_2 sobre substratos de titânio, bem como, investigar o efeito que o recozimento e a incorporação de nanopartículas bactericidas têm sobre esse óxido, motiva o desenvolvimento deste trabalho.

2 MATERIAL E MÉTODOS**2.1 ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA**

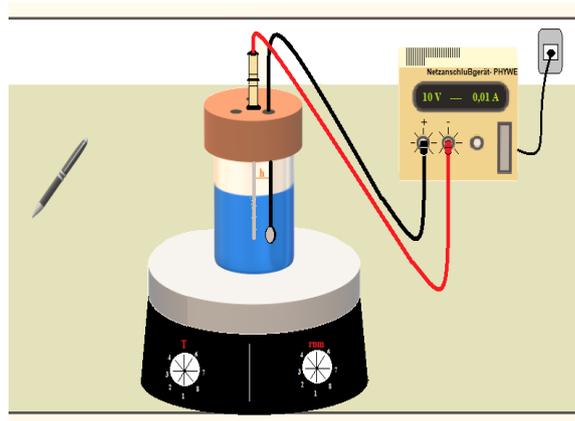
Amostras de Ti comercialmente puro (Ti-CP) foram submetidas ao processo de anodização eletroquímica. A composição química do Ti-CP encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do titânio comercialmente puro de grau 2 (CP-Ti) (Khan e Maity, 2019).

Elemento	N	C	H	Fe	O	Ti
%	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	Bal.

Para isso, uma célula eletroquímica composta por 2 eletrodos foi adotada: o Ti-CP atuou como anodo e uma haste de platina como catodo. Um fio de cobre foi soldado às amostras de Ti-CP e, posteriormente, esta face das amostras foi recoberta por silicone comercial, de modo a existir apenas uma face a ser anodizada. Uma fonte de alimentação NetzanschlUBgerät-PHYWE foi utilizada no sistema de anodização. A tensão de trabalho aplicada foi de 5 V, durante 2 h. A solução eletrolítica usada foi composta por 0,54 mol.L⁻¹ de NH₄F utilizando como solvente H₂O:glicerol (1:1) (Chaves, 2015; Nascimento, 2018). Durante o experimento, o eletrólito foi constantemente agitado por uma placa magnética e mantido a temperatura ambiente. O processo de anodização eletroquímica é ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Representação esquemática de uma célula eletroquímica utilizada para execução do processo de anodização eletroquímica.

**2.2 TRATAMENTO TÉRMICO**

As amostras anodizadas (NTT) foram conduzidas a um tratamento térmico com o intuito de promover a cristalização dos nanotubos de TiO₂, e nomeadas como NTTR. Para isso, utilizou-se um forno tubular de quartzo com aquecimento, acoplado a um sistema de vácuo e injeção de argônio. O tratamento foi realizado usando uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e temperatura de patamar de

450 °C durante 2 h, pois as transições polimórficas efetivas do TiO₂ são reportadas a partir dessa temperatura (Hromadko et al., 2018; Mohan, Anandan e Rajendran, 2015). Ao fim do recozimento, as amostras foram retiradas imediatamente do forno para garantir a preservação da cristalinidade obtida.

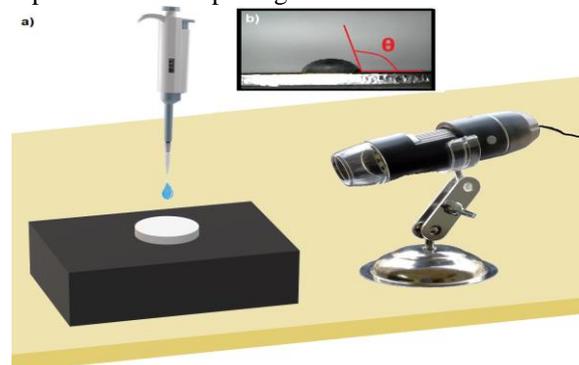
2.3 INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AG E ZNO

Foi adotado como referência o uso de NP's de Ag em razão de sua extensa aplicação na literatura sobre ação microbicida (Falconer e Grainger, 2017), e, como comparativo, NP's de ZnO por ser um material ainda pouco estudado, mas com capacidade bactericida já citada (Król et al., 2017). Através da síntese por fotorredução, nanopartículas de ZnO foram incorporadas ao filme amorfo. Para a incorporação de NP's de óxido de zinco (ZnO.NTT) e NP's de prata (Ag.NTT) as amostras foram imersas em soluções aquosas dos seus respectivos íons. A concentração utilizada para ambos os precursores, foi de 2 mol.L⁻¹ de AgNO₃ e Zn(NO₃)₂, respectivamente, (Andrade et al., 2017; Guo et al., 2014; Yuan et al., 2018). A imersão foi realizada em béquer com 10 mL de cada solução durante 2 h. Em sequência, as amostras foram lavadas em água ultrapura e secas naturalmente para remover as espécies não adsorvidas. Após esta etapa as amostras foram irradiadas com uma lâmpada UV-A (BOIT-LUV01) de luz negra (6 W, 365 nm, 110 V) em uma câmara escura durante 2 h.

2.4 MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO

Esta análise foi realizada usando a água como solvente, por ser o primeiro componente a adsorver-se sobre a superfície do implante. Um esquema do modelo de bancada é ilustrado na Figura 2.

Figura 2. a) Modelo ilustrativo para identificar o ângulo de contato formado sobre a superfície dos substratos e b) a imagem correspondente capturada por um microscópio digital.



Os ângulos de contato das superfícies, Ti-CP, NTT, Ag.NTT, ZnO.NTT e NTTR, foram determinados com auxílio de um aparato constituído por um microscópio digital (Zoom 1600x Câmera 2.0 MPs Usb com iluminação LED) acoplado ao computador e um fundo reflexivo. Para

realizar o tratamento das imagens utilizou-se o *software* ImageJ (1.51, 2018). As imagens foram registradas nos tempos 0 e 3 min, sendo as obtidas em 3 min adotadas para a determinação do ângulo de contato.

2.5 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL

Posteriormente ao processo de anodização, as superfícies das amostras de NTT foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para avaliar a formação efetiva dos nanotubos. Foi utilizado um microscópio eletrônico da marca JEOLJCM 7500F (30 KV) do Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe (CMNano/UFS) que tem como fonte de elétrons um canhão de emissão de campo (*field emission gun*- FEG). Para a determinação do diâmetro médio (d_M) foram utilizados os *softwares* ImageJ (1.51, 2018) e o OriginPro 2020b (OriginLab, MA, EUA) para quantificação e determinação a partir de um histograma de distribuição.

3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

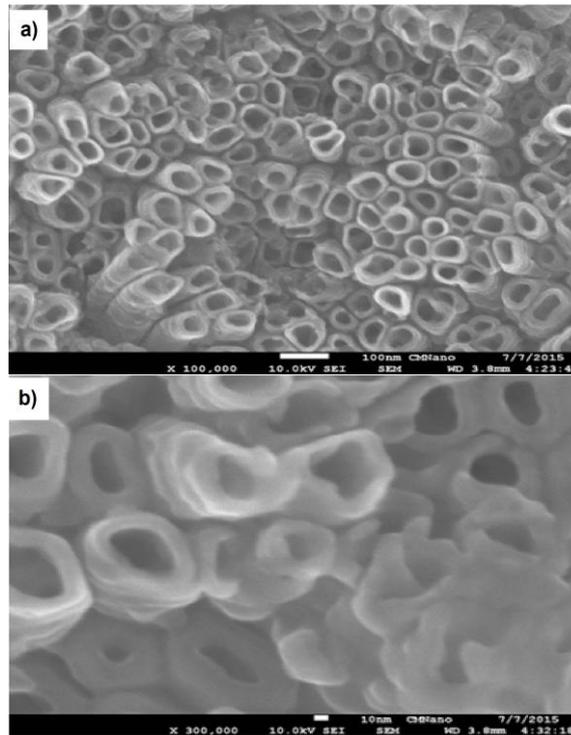
As experiências conduzidas resultaram em dados que foram expressos como média \pm desvio padrão, sendo estes submetidos a uma análise de variância de um fator (ANOVA), seguido do teste *post hoc* de Tukey, considerando significância de $p < 0,05$ unicaldal. As análises estatísticas foram realizadas no *software* OriginPro 2020b (OriginLab, MA, EUA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG) E DIÂMETRO MÉDIO (D_M)

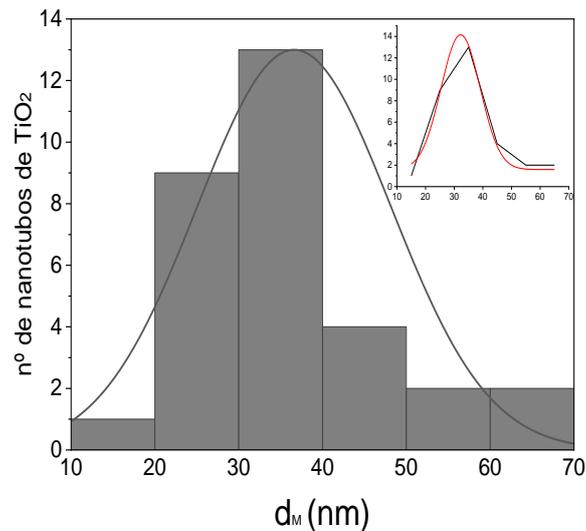
A morfologia da amostra anodizada (NTT) pode ser observada nas Figuras 3a-b.

Figura 3. MEV-FEG da superfície do Ti anodizada com 5 V por 2 horas no eletrólito $0,54 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F a) 100.000 x e b) 300.000 x.



De acordo com as micrografias, é possível afirmar que as condições de anodização usadas nesse trabalho levaram a formação do filme de TiO_2 , e em especial, a existência de íons fluoreto (F^-) no eletrólito é que propiciaram o desenvolvimento da estrutura nanotubular (Lima, *et al.*, 2019). Normalmente são adotadas tensões superiores, entre 10 V e 80 V, sem haver destruição desses nanotubos de TiO_2 (Chaves, 2015). Contudo, vale ressaltar que este trabalho conseguiu gerar o mesmo resultado qualitativo utilizando uma tensão inferior (5 V) àquelas adotadas frequentemente sob o tempo de 2h. O diâmetro médio desses nanotubos foi calculado usando a imagem obtida no MEV-FEG, que resultou no histograma apresentado na Figura 4.

Figura 4: Histograma de distribuição de diâmetros obtido a partir de micrografia de MEV-FEG com distribuição gaussiana ($p < 0,05$, ANOVA).

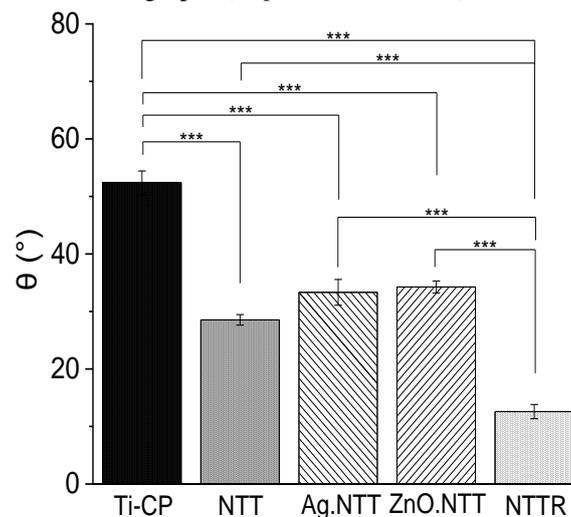


Dessa forma, o d_M foi de $32,2 \pm 0,6$ nm. Este valor é condizente com o trabalho de Li *et al.* (2013), que adotaram a mesma tensão, 5 V. Estes nanotubos fornecem ao biomaterial de Ti-CP porosidade e uma nanotopografia que são aliadas à osseointegração (Martinez-Marquez *et al.*, 2020).

4.2 MOLHABILIDADE

Dados de molhabilidade referentes às amostras Ti-CP, NTT, Ag.NTT, ZnO.NTT e NTTR foram obtidos por meio do teste de ângulo de contato. Os resultados são apresentados a seguir, na Figura 5.

Figura 5. Valores de ângulo de contato para as amostras. Nota: Os dados são expressos como a média \pm desvio padrão. (***) Indica a significância estatística entre os grupos (** $p < 0,05$, ANOVA).



De acordo com a Figura 5 é possível observar que a molhabilidade da superfície de Ti-CP é de $52,37 \pm 2,06$ °, enquanto que a da camada de TiO₂ (NTT) é de $28,53 \pm 0,92$ °. Pode-se inferir que a

anodização resultou na diminuição de 45,5 % do ângulo de contato entre a gota d'água e a superfície revestida. Tal fato demonstra que a barreira nanotubular formada tornou a superfície mais hidrofílica ao proporcionar mais espaços para a penetração do líquido.

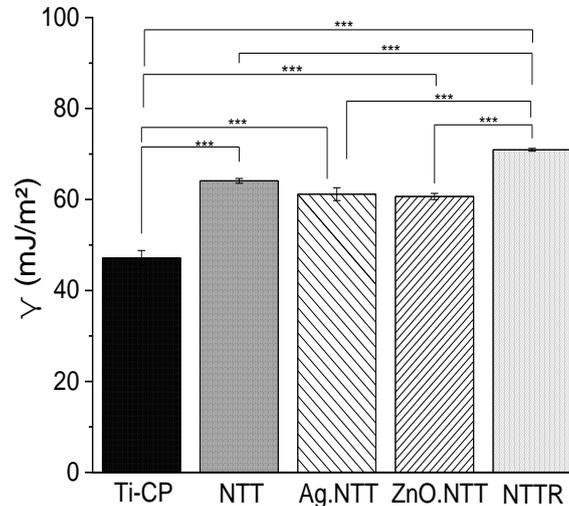
Vale citar que os NTT são essencialmente amorfos, por isso eles podem ser cristalizados via recozimento, podendo gerar uma mistura de fases: anatase e rutilo (Mazare *et al.*, 2016). Esse recozimento se torna benéfico do ponto de vista do desempenho biológico e de resistência à corrosão, porém ainda pouco investigado pela literatura (Mazare *et al.*, 2012). O efeito do recozimento, no que se refere a molhabilidade, foi observado nesse estudo, pois os NTTR proporcionaram uma redução no ângulo de contato, $12,58 \pm 1,23^\circ$, o que equivale a uma diminuição de 75,9 % em relação ao Ti-CP. A cristalização do TiO_2 proporciona a redução de defeitos (Ti^{3+}) e de vacâncias de oxigênio elevando a quantidade ordenada de grupos (-O-Ti-O-), que são altamente polarizados, assim, é possível estimar que essas características se relacionem à molhabilidade do NTTR (Abdullah *et al.*, 2018; Indira *et al.*, 2015). Ao considerar que o caráter hidrofílico proporciona melhores interações entre os fluidos fisiológicos, proteínas e células responsáveis pelo processo de recuperação tecidual, a anodização eletroquímica e o tratamento térmico se mostraram tratamentos superficiais benéficos corroborando com os dados da literatura (Liu, Du e Wang, 2016; Shin *et al.*, 2011).

A incorporação de NP's de Ag permitiu um ângulo de contato de $33,32 \pm 2,24^\circ$ e para as NP's de ZnO de $34,25 \pm 1,05^\circ$. Das diversas rotas de síntese de NP's, a fotorredução tem relevância frente às demais na comunidade acadêmica por ser uma rota ambientalmente amigável, barata, rápida e limpa (Andrade *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2020). Dessa forma, este trabalho reproduziu condições semelhantes às de Andrade e colaboradores (2017) que produziram NP's de Ag em ZnO através de uma lâmpada fluorescente negra UV-A de baixa potência.

Dessa forma, a incorporação de nanopartículas teve por consequência um maior ângulo de contato em comparação aos NTT, no entanto, sem apresentar diferença estatística. O mesmo aspecto estatístico foi verificado entre Ag.NTT e ZnO.NTT, sendo coerente com dados já reportados na literatura (Chen *et al.*, 2020) ao citar o mesmo efeito que NP's de ZnO têm sobre filmes de NTT em elevar ligeiramente o ângulo de contato. Os autores atribuíram esse efeito a uma sensível redução na rugosidade causada pela presença das NP's, obtidas via rota hidrotérmica (Chen *et al.*, 2020; Mei *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2011), sendo a rugosidade uma importante propriedade superficial (Zhang *et al.*, 2018). A adoção de sais para a fotorredução contendo o mesmo ânion (NO_3^-) foi imprescindível para não ocorrerem possíveis contribuições indesejáveis nas amostras, assim, a contribuição é apenas investigada com base nos cátions (Ag^+ e Zn^{2+}). Mesmo sem haver mudança aparente na molhabilidade ao incorporar essas NP's, a presença das mesmas pode promover um ganho na atividade bactericida desses filmes nanotubulares como forma de controle microbiano ao implante.

Também foram determinadas as energias superficiais dos diferentes filmes seguindo o modelo GGFY. A Figura 6 mostra esses resultados.

Figura 6. Valores de energia superficial para as amostras. Nota: Os dados são expressos como a média \pm desvio padrão. (***) Indica a significância estatística entre os grupos ($p < 0,05$, ANOVA).



Conforme a Equação 3, a energia superficial é inversamente proporcional ao ângulo de contato ($\theta < 90^\circ$). Por ser um material cerâmico, o TiO_2 apresenta buracos e vacâncias capazes de reagir naturalmente com a umidade do ar adsorvida na superfície e formar radicais hidroxila (OH^\cdot) elevando a sua molhabilidade (Mark Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, 2017). Como consequência disso, há um aumento na energia de superfície do NTT de $64,10 \pm 0,52 \text{ mJ.m}^{-2}$ em relação à superfície do Ti-CP que é de $47,13 \pm 1,65 \text{ mJ.m}^{-2}$. Este fato também pode ser entendido ao associar que a topografia apresentada na Figura 3 leva ao aumento da energia superficial.

A inserção de NP's de Ag e ZnO diminuíram a energia superficial, ficando em $61,17 \pm 1,41 \text{ mJ.m}^{-2}$ e $60,66 \pm 0,68 \text{ mJ.m}^{-2}$, respectivamente. Todavia, nenhuma diferença estatística foi evidenciada em relação ao NTT. Mesmo assim, essas superfícies de Ag.NTT e ZnO.NTT apresentam valores de energia superiores ao Ti-CP em concordância com outros trabalhos (Liu *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2018). Também é observada uma maior energia superficial para o NTTR, $70,93 \pm 0,31 \text{ mJ.m}^{-2}$, que pode ser associada à cristalização da camada de óxido, reafirmando que o recozimento tem grande influência diante dessa propriedade. De fato, alguns trabalhos mostram que o tratamento térmico aumenta a molhabilidade do nanotubos de TiO_2 , desde que o recozimento não danifique a nanoestrutura (Shin *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2018). Esse resultado sugere que a estrutura nanotubular foi mantida, após o tratamento térmico.

5 CONCLUSÃO

Tendo em vista estes resultados acerca da molhabilidade entende-se que os tratamentos superficiais de anodização eletroquímica e recozimento influenciaram claramente em tal propriedade. Os valores de ângulo de contato para a superfície composta de nanotubos de TiO₂ foram reduzidos em 45,5 % em comparação com o Ti-CP. Isso mostra que a barreira de óxido apresenta mais afinidade química com a água do que o titânio puro, bem como, que a nanoestrutura tubular, com um diâmetro médio obtido de $32,2 \pm 0,6$ nm, fornece uma maior área superficial para contato com a água. Além disso, o tratamento térmico realizado possibilitou a formação de uma superfície ainda mais hidrofílica com redução do ângulo de contato próximo a 76 % em comparação ao Ti-CP. No entanto, a incorporação de nanopartículas de Ag e ZnO, benéficas para controle microbiano, não causaram variação significativa na molhabilidade. Tal raciocínio também foi conduzido para os valores obtidos de energia superficial para todas as amostras. Portanto, podemos afirmar que os tratamentos superficiais executados tornaram a superfície do Ti-CP mais hidrofílica diante dos resultados obtidos de ângulo de contato e energia de superfície.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano/UFS) e ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (DCEM/UFS) pelo apoio e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo aporte financeiro que de maneira geral possibilitaram a realização deste projeto.

REFERÊNCIAS

- Abdullah, S.A., M.Z. Sahdan, N. Nafarizal, H. Saim, Z. Embong, C.H. Cik Rohaida, and F. Adriyanto. Influence of Substrate Annealing on Inducing Ti³⁺ and Oxygen Vacancy in TiO₂ Thin Films Deposited via RF Magnetron Sputtering. *Applied Surface Science* v. 462, p. 575-582, 2018.
- Allaker, R. P.; Yuan, Z. Nanoparticles and the control of oral biofilms. *Nanobiomaterials in Clinical Dentistry*, v. 156.2, p. 128-145, 2011.
- Andrade, G. R. S.; Nascimento. C.; Júnior, E. C. S.; Mendes, D. T. S. L.; Gimenez, I. F. ZnO/Au nanocatalysts for enhanced decolorization of an azo dye under solar, UV-A and dark conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 710, p. 557-566, 2017.

Aziziyeh, R.; Amin, M.; Habiba, M.; Perlaza, J. G.; Szafranskic, K.; Mtavish, R. K.; Disher, T.; LÜDKE, A.; Cameron, C. The burden of osteoporosis in four Latin American countries: Brazil, Mexico, Colombia, and Argentina. *Journal of Medical Economics*, v. 22, n. 7, p. 638–644, 2019.

Bangera, A. E.; Appaiah, K. A conditional justification for the determination of surface energy of solids using contact angle methods. *Materials Chemistry and Physics*, v. 234, p. 168–171, 2019.

Chaves, E. DE S. Anodização de ligas de Ti-Nb-Si para aplicações odontológicas. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Sergipe, 2015.

Chen, B.; You, Y.; Ma, A.; Song, Y.; Jiao, J.; Song, L.; Shi, E.; Zhong, X.; Li, Y.; Li, C. Zn-Incorporated TiO₂ Nanotube Surface Improves Osteogenesis Ability Through Influencing Immunomodulatory Function of Macrophages. *International Journal of Nanomedicine*, v. 15, p. 2095, 2020

Cheng, Y.; Yang, H.; Yang, Y.; Huang, J.; Wu, K.; Chen, Z.; Wang, X.; Lin, C.; Lai, Y. Progress in TiO₂ nanotube coatings for biomedical applications: a review. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 6, n. 13, p. 1862–1886, 2018.

Falconer, J. L.; Grainger, D. W. Silver Antimicrobial Biomaterials. *Comprehensive Biomaterials II - Silver antimicrobial biomaterials*. (Poul Ducheyne). Elsevier, Cambridge (UK), 2017.

Guo, Z.; Chen, C.; Gao, Q.; Li, Y.; Zhang, L. Fabrication of silver-incorporated TiO₂ nanotubes and evaluation on its antibacterial activity. *Materials Letters*, v. 137, p. 464–467, 2014.

Hromadko, L.; Jäger, A.; Sopha, H.; Macak, J. M.; Tesar, K.; Knotek, P. TiO₂ nanotubes grown on Ti substrates with different microstructure. *Materials Research Bulletin*, v. 103, n. 2010, p. 197–204, 2018.

Hu, C.; Ashok, D.; Nisbet, D. R.; Gautam, V. Bioinspired surface modification of orthopedic implants for bone tissue engineering. *Biomaterials*, v. 219, p. 119366, 2019.

Indira, K., U. Kamachi Mudali, T. Nishimura, and N. Rajendran. A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. v. 1, n. 4, p. 28, 2015.

Kasemo, B. Biological surface science. *Surface Science*, v. 500, n. 1–3, p. 656–677, 2002.

Khan, A.; Maity, K. Statistical modelling and machinability assessment of commercially pure titanium (CP-Ti) grade II: An experimental investigation. *Measurement*, v. 137, p. 664–672, 2019.

Król, A.; Pomastowski, P.; Rafinska, K.; Railean-Plugaru, V.; Buszewski, B. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 249, p. 37–52, 2017.

Li, H.; Cui, Q.; Feng, B.; Wang, J.; Lu, X.; Weng, J. Applied Surface Science Antibacterial activity of TiO₂ nanotubes: Influence of crystal phase, morphology and Ag deposition. *Applied Surface Science*, v. 284, p. 179–183, 2013.

Lima, G. G. DE; Luz, A. R. DA; Pereira, B. L.; Szesz, E. M.; Souza, G. B. DE; Lepienski, C. M.; Kurumoto, N. K.; Nugent, M. J. D. Tailoring surface properties from nanotubes and anodic layers of titanium for biomedical applications. Woodhead Publishing, p. 179-199, 2019.

Liu, G.; Du, K.; Wang, K. Surface wettability of TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical anodization. *Applied Surface Science*, v. 388, n. 8, p. 313–320, 2016.

Liu, K.; Cao, M.; Fujishima, A.; Jiang, L. Bio-Inspired Titanium Dioxide Materials with Special Wettability and Their Applications. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 19, p. 10044–10094, 2014.

Liu, W.; Su, P.; Gonzales, A.; Wang, N.; Zhang, Z.; Li, H.; Webster, T. J.; Wang, J.; Chen, S. Optimizing stem cell functions and antibacterial properties of TiO₂ nanotubes incorporated with ZnO nanoparticles: experiments and modeling. *International Journal of Nanomedicine*, v. 10, p. 1997, 2015.

Liu, X.; Chu, P.; Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 47, n. 3–4, p. 49–121, 2004.

Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J. F. A. *Química Inorgânica*. (Arisynha Jacques Affonso). Bookman, 6^a ed., Porto Alegre - RS, 2017.a

Mrtinez-Marquez, D.; Gulati, K.; Carty, C. P.; Steward, R. A.; Ivanovsky, S. Determining the relative importance of titania nanotubes characteristics on bone implant surface performance: A quality by design study with a fuzzy approach. *Materials Science and Engineering: C*, v. 114, p. 110995, 2020.

Mazare, A.; Dilea, M.; Ionita, D.; Titorencu, I.; Trusca, V.; Vasilie, E. Changing bioperformance of TiO₂ amorphous nanotubes as an effect of inducing crystallinity. *Bioelectrochemistry*, v. 87, p. 124–131, a2012.

Mzare, A.; Totea, G.; Burneic, C.; Shmukie, P.; Dmetrescu, I.; Ionita, D. Corrosion, antibacterial activity and haemocompatibility of TiO₂ nanotubes as a function of their annealing temperature. *Corrosion Science*, v. 103, p. 215–222, 2016.

Mei, S., Wang, H., Wang, W., Tong, L., Pan, H., Ruan, C., ... & Cheng, Y. Antibacterial effects and biocompatibility of titanium surfaces with graded silver incorporation in titania nanotubes. *Biomaterials*, v. 35, n. 14, p. 4255–4265, 2014.

Mohan, L.; Anandan, C.; Rajendran, N. Electrochemical behaviour and bioactivity of self-organized TiO₂ nanotube arrays on Ti-6Al-4V in Hanks' solution for biomedical applications. *Electrochimica Acta*, v. 155, p. 411–420, 2015.

Meiga, T. DE O. Investigação morfológica sobre os efeitos da aplicação de tensão a arcabouços funcionalizados de poli(3- hidroxbutirato) no cultivo de células ósseas em biorreator. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ. 2014.

Nascimento, D. S. Desenvolvimento de Ligas Ti-10Mo-xSi submetidas à anodização para efeitos de crescimento de nanotubos com possível aplicação em próteses odontológicas. Dissertação de Mestrado. P2CEM/UFS. 2018.

Renganathan, G.; Tanneru, N.; Madural, S. L. Orthopedical and biomedical applications of titanium and zirconium metals. *Fundamental Biomaterials: Metals*, p. 211–241, 2018.

Sagomyants, K. B.; Gronowicz, G. 4.9 Integrin-Activated Reactions to Metallic Implant Surfaces- *Comprehensive Biomaterials II*. (Paul Ducheyne). Elsevier, Cambridge (UK), 2017.

Shaw, D. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth-Heinemann. 4. ed. Oxford, 2013.

Shin, D. H.; Shokuhfar, T.; Choi, C. K.; Lee, S. H.; Friedrich, C. Wettability changes of TiO₂ nanotube surfaces. *Nanotechnology*, v. 22, n. 31, 2011.

Silva, J. S. P. Estudo das características físico-químicas e biológicas pela adesão de osteoblastos em superfícies de titânio modificadas pela nitretação em plasma. Tese de Doutorado. Faculdade de Medicina/USP, 2008.

Singh, A.; Gautam, P. K.; Verma, A.; Singh, V.; Shivapriya, P. M.; Shivalkar, S.; Sahoo, A. K.; Samanta, S. K. Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: A review. *Biotechnology Reports*, v. 25, p. 427, 2020.

Sun, Y.; Sun, S.; Liao, X.; Wen, J.; Yin, G.; Pu, X.; Yao, Y.; Huang, Z. Effect of heat treatment on surface hydrophilicity-retaining ability of titanium dioxide nanotubes. *Applied Surface Science*, v. 440, p. 440–447, 2018.

Wang, M.; Tang, T. Surface treatment strategies to combat implant-related infection from the beginning. *Journal of Orthopedic Translation*, v. 17, p. 42–54, 2019.

Yuan, Z.; Liu, P.; Hao, Y.; Ding, Y.; Cai, K. Biointerfaces Construction of Ag-incorporated coating on Ti substrates for inhibited bacterial growth and enhanced osteoblast response. *Colloids and Surfaces B*, v. 171, n. July, p. 597–605, 2018.

Żenkiewicz, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 24, n. 1, p. 137–145, 2007.

Zhang, L.; Guo, J.; Yan, T.; Han Y. Fibroblast responses and antibacterial activity of Cu and Zn co-doped TiO₂ for percutaneous implants. *Applied Surface Science*, v. 434, p. 633–642, 2018.

Zhao, L.; Wang, H.; Huo, K.; Cui, L.; Zhang, W.; Ni, H.; Zhang, Y.; Wu, Z.; Chu, P. K. Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles. *Biomaterials*, v. 32, n. 24, p. 5706–5716, 2011.