

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Efeito da natureza do eletrólito na reação de
desprendimento do oxigênio durante a
anodização do titânio**

ALUNA: RENATA LEAL SALDANHA

ORIENTADOR: PROF. Dr. Elivelton Alves Ferreira



VOLTA REDONDA

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

RENATA LEAL SALDANHA

EFEITO DA NATUREZA DO ELETRÓLITO NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO
DO OXIGÊNIO DURANTE A ANODIZAÇÃO DO TITÂNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.
Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

Volta Redonda

2020

RENATA LEAL SALDANHA

EFEITO DA NATUREZA DO ELETRÓLITO NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO
DO OXIGÊNIO DURANTE A ANODIZAÇÃO DO TITÂNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.
Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

Aprovada em 21 de fevereiro de 2020.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Elivelton Alves Ferreira, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense



Prof. Lucio César de Almeida, D. Sc.
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Wesley Luiz da Silva Assis, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense

VOLTA REDONDA

2020

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à Deus, por sempre estar me guiando e amparando nas escolhas e momentos difíceis.

Dedico esta como todas as minhas conquistas, ao meu pai, Ailton José Saldanha (in memoriam) e minha mãe, Tania Mara Da Silveira Leal. Agradeço por todo amor, carinho e dedicação, sem o seu apoio jamais teria conquistado este sonho.

Ao meu namorado Leonardo Lavinias por toda compreensão, e por estar sempre ao meu lado me incentivando.

Ao meu orientador, Elivelton Alves Ferreira, por toda sua dedicação, suporte e paciência, por todos os ensinamentos dedicados a mim durante esses anos de mestrado. Sou muito grata por tudo.

À Tamiris De Almeida por todo conhecimento compartilhado sobre a técnica de elipsometria.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

A todos que estiveram presentes nesta caminhada e que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho e pelos momentos de alegria compartilhados.

RESUMO

O óxido de titânio pode ser crescido por anodização e as consequentes propriedades de resistência à corrosão destes dependem de muitas variáveis, tais como a perturbação eletroquímica, o potencial de crescimento final, temperatura do banho eletrolítico e a natureza do eletrólito. Durante essa anodização, a reação de desprendimento de oxigênio é frequentemente observada, o que contribui para a redução da eficiência da corrente de formação do filme de óxido anódico. Com base nesses fatores foi avaliado neste trabalho o efeito eletrolítico na formação destes filmes na reação de desprendimento de oxigênio durante a anodização do Ti em soluções aquosas de H_3PO_4 e H_2SO_4 (com $\text{pH} = 1$). Os filmes anódicos foram formados sobre o titânio, sob condições de perturbações voltamétricas (VL) a 25°C . Os resultados obtidos por voltametria linear mostraram que os filmes crescidos na solução de H_3PO_4 acima de $3,0\text{ V}$ apresentaram densidades de correntes menores do que os filmes formados em H_2SO_4 . Os filmes de óxido foram caracterizados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) indicando que o filme mais resistivo foi o anodizado em solução de H_3PO_4 . A partir das medidas de elipsometria foi possível determinar a permissividade elétrica dos óxidos formados nos diferentes eletrólitos. A avaliação das propriedades semicondutoras foi estimada pelo método de Mott-Schottky (MS), no qual, relaciona-se a densidade doadora dos filmes (N_D) com as densidades de corrente, comprovando a maior N_D no filme formado em H_2SO_4 com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Além disso, pôde-se também avaliar o efeito dos eletrólitos de crescimento nas resistências à corrosão destes diferentes óxidos por meio da voltametria cíclica onde foi observado que em meios contendo íons cloreto e em soluções que simulam os fluidos corpóreos, a corrosão localizada não foi identificada. Finalmente, as caracterizações por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) evidenciaram que as amostras não sofreram corrosão nos diferentes meios contendo cloreto.

Palavras-chave: Titânio; incorporação de eletrólitos; corrosão; impedância, Mott-Schottky

ABSTRACT

Titanium oxide can be grown by anodizing and the consequent corrosion resistance properties of these depend on many variables, such as electrochemical disturbance, final growth potential, temperature of the electrolytic bath and the nature of the electrolyte. During this anodization, the oxygen shedding reaction is frequently observed, which contributes to reducing the efficiency of the anodic oxide film formation current. Based on these factors, the electrolytic effect on the formation of these films in the oxygen shedding reaction during the anodization of Ti in aqueous solutions of H_3PO_4 and H_2SO_4 (with $\text{pH} = 1$) was evaluated in this work. Anodic films were formed on titanium, under conditions of voltammetric disturbances (VL) at 25 °C. The results obtained by linear voltammetry showed that the films grown in the H_3PO_4 solution above 3.0 V showed lower current densities than the films formed in H_2SO_4 . The oxide films were characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) indicating that the most resistive film was anodized in H_3PO_4 solution. From the ellipsometry measurements it was possible to determine the electrical permittivity of the oxides formed in the different electrolytes. The evaluation of semiconductor properties was estimated by the Mott-Schottky (MS) method, in which the donor density of the films (N_D) is related to the current densities, proving the highest N_D in the film formed in H_2SO_4 with scanning speed 50 mV s^{-1} . Furthermore, it was also possible to evaluate the effect of growth electrolytes on the corrosion resistance of these different oxides by means of cyclic voltammetry where it was observed that in media containing chloride ions and in solutions that simulate body fluids, localized corrosion was not identified. Finally, the characterizations by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray spectroscopy by energy dispersion (EDS) showed that the samples did not suffer corrosion in the different media containing chloride.

Keywords: Titanium; incorporation of electrolytes; corrosion; impedance, Mott-Schottky

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Aplicações dos biomateriais.....	20
Figura 2: Estrutura Cristalina do titânio.....	25
Figura 3: Tipos de corrosão mais frequente em implantes ortopédicos.....	26
Figura 4: Corrosão uniforme em chapa e aço carbono.....	27
Figura 5: Corrosão por pites em tubo de aço inoxidável.....	28
Figura 6: Corrosão por fresta em placa de aço inoxidável.....	29
Figura 7: Corrosão galvânica em uma haste femoral fabricada em liga de Cobalto cromo.....	30
Figura 8: Corrosão por atrito em uma prótese de quadril fabricada em liga de titânio.....	31
Figura 9: Falha em haste femoral de liga de titânio causada por corrosão sob tensão.....	32
Figura 10: Voltametria linear: aplicação de potencial em função do tempo (a) perturbação e (b) resposta.....	35
Figura 11: Esquema da perturbação (a) e sinal da resposta (b) da curva de Voltametria cíclica.....	35
Figura 12: Representação da região de carga espacial de um semiconductor.....	37
Figura 13: Onda senoidal de tensão e corrente resultante.....	38
Figura 14: Equação da impedância e circuito de Randles.....	38
Figura 15: Diagrama Bode.....	39
Figura 16: Diagrama de Nyquist.....	40
Figura 17: Propagação da onda eletromagnética.....	41
Figura 18: Formas de polarização.....	42
Figura 19: Elétrons em forma de pera.....	44
Figura 20: Célula de vidro utilizada. ET – eletrodo de trabalho (1); ER – eletrodo de referência (2); CE – contra-eletrodo (3).....	45
Figura 21: Potenciostato/galvanostato utilizado para a anodização do Ti e para as medidas de EIE e MS.....	47
Figura 22: Elipsômetro espectroscópico Semilab utilizado para determinar as espessuras dos filmes formados no Ti após anodização em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4	47
Figura 23: MEV FEI company utilizado para as caracterizações morfológicas	

do Ti após teste de corrosão em NaCl.....	48
Figura 24: Curvas voltamétricas do Ti durante a anodização em solução de H ₂ SO ₄ com potencial inicial de -0,6 V até 8,0 V vs. Ag AgCl KCl _{sat}	50
Figura 25: Curvas voltamétricas do Ti durante a anodização em solução de H ₃ PO ₄ com potencial inicial de -0,6 V até 8,0 V vs. Ag AgCl KCl _{sat}	51
Figura 26: Diagramas de Bode a) log Z versus log f b) -θ versus log f c) Diagrama de Nyquist para o Ti anodizado em soluções de H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄ 3,0 V com velocidade de 50 mV s ⁻¹	54
Figura 27: Diagramas de Bode a) log Z versus log f b) -θ versus log f c) Diagrama de Nyquist para o Ti anodizado em soluções de H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄ 3,0 V com velocidade de 100 mV s ⁻¹	55
Figura 28: Valores de R ₂ obtidos a partir dos ajustes de circuito.....	58
Figura 29: Valores de espessura obtidos a partir dos ajustes de circuito.....	60
Figura 30: Variação do inverso do quadrado da capacidade de carga espacial com o potencial para filmes de óxidos crescidos em H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄ sobre Ti pelo método voltamétrico até o potencial final de 3,0 V.....	61
Figura 31: Valores obtidos de espessura para o filme crescido até 8,0 V nas soluções de a) H ₃ PO ₄ e b) H ₂ SO ₄	64
Figura 32: Espectros de Tan (ψ) x λ do filme de óxido crescido até 8,0 V na solução de H ₂ SO ₄ e espectros calculados com o modelo teórico.....	65
Figura 33: Espectros de cos (Δ) x λ do filme de óxido crescido até 8,0 V na solução de H ₂ SO ₄ e espectros calculados com o modelo teórico.....	65
Figura 34: Espectros de Tan (ψ) x λ do filme de óxido crescido até 8,0 V na solução de H ₃ PO ₄ e espectros calculados com o modelo teórico.....	66
Figura 35: Espectros de cos (Δ) x λ do filme de óxido crescido até 8,0 V na solução de H ₃ PO ₄ e espectros calculados com o modelo teórico.....	66
Figura 36: Curva de polarização cíclica do titânio pré- anodizado em solução de Hank com potencial de -0,1 V até 3,5 V (vs. OCP) na velocidade de varredura de 1 mV s ⁻¹ do titânio pré-anodizado em soluções de H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄	68
Figura 37: Curva de polarização cíclica do titânio pré- anodizado em solução de saliva artificial com potencial de -0,1 V até 3,5 V (vs. OCP) na velocidade de varredura de 1 mV s ⁻¹ do titânio pré-anodizado em soluções de H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄	69

Figura 38: Curva de polarização cíclica do titânio pré- anodizado em solução de NaCl com potencial de -0,1 V até 3,5 V (vs. OCP) na velocidade de varredura de 1 mV s ⁻¹ do titânio pré-anodizado em soluções de H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄	70
Figura 39: Micrografia de MEV obtida depois dos ensaios de curva de polarização em solução de NaCl do Ti pré-anodizado em solução de H ₂ SO ₄ com ampliação de 1000x.....	71
Figura 40: Micrografia de MEV obtida depois dos ensaios de curva de polarização em solução de NaCl do Ti anodizado em solução de H ₃ PO ₄ com ampliação de 1000x.....	71

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1: Características do Titânio.....	24
Quadro 2: Composição química da solução de Hank.....	46
Quadro 3: Composição química da solução de saliva artificial.....	46
Quadro 4: Análise de EDS em solução de H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄ após teste de corrosão em NaCl.....	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores dos parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) obtidos a partir dos ajustes aos dados experimentais.....	57
Tabela 2: Valores de densidades de doadores de carga (N_D) obtidos a partir da equação de Mott-Schottky.....	62

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

AC	-	Corrente Alternada
Ccc	-	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CPE	-	Elemento de fase constante
CP	-	Curva de Polarização
DC	-	Corrente continua
CEE	-	Circuito elétrico equivalente
EDS	-	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EIE	-	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Hcp	-	Estrutura cristalina hexagonal compacta
MEV	-	Microscópio Eletrônico de Varredura
MS	-	Mott-Schottky
PDM	-	Modelo de defeitos pontuais
pH	-	Potencial Hidrogeniônico
RC	-	Circuito de Randles
RMSE	-	Raiz do erro médio quadrático
SEA	-	Analizador elipsométrico espectroscópico
VL	-	Voltametria Linear
XPS	-	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

C - capacitância

d - espessura

e - carga elementar

E - potencial

E_f - potencial final

E_{FB} - Potencial de banda plana

E_i - potencial inicial

E_p - potencial de pico

eV - Elétron volt

E_{x0} - projeção do campo E nos planos x

E_{y0} - projeção do campo E nos planos y

f - frequência

Hz - Hertz

i - corrente

i_p - corrente de pico

L - indutância

k - constante de Boltzmann

k - coeficiente de extinção

kHz - quilohertz

MHz - megahertz

mV/s - milivolts por segundo

n - índice de refração

N_D - densidade doadora do filme

nm - nanômetro

Q - carga

R - resistência

R_s - resistência da solução

R_p - resistência de polarização

R_1 - resistência da solução

R_2 - resistência do filme

R^2 - Coeficiente de determinação

T - temperatura absoluta

t - tempo

U - potencial

V - velocidade

X^2 - Qui - Quadrado

Z - impedância

Z' - impedância real

Z'' - impedância imaginária

α - Alfa

β - Beta

ΔE - variação do potencial

ϵ_0 - permissividade no vácuo

θ - ângulo de fase

ω - frequência angular

δ_x - constantes de fase nos planos x

δ_y - constantes de fase nos planos y

Ψ - variação no ângulo da polarização

Δ - diferença de fase

λ - comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Biomateriais.....	20
3.2	Requisitos de um biomaterial.....	21
3.2.1	Propriedades mecânicas.....	21
3.2.2	Biocompatibilidade e biofuncionalidade.....	22
3.2.3	Alta resistência à corrosão e ao desgaste.....	22
3.2.4	Osseointegração.....	23
3.3	Óxidos metálicos.....	23
3.4	Titânio.....	23
3.5	Corrosão.....	25
3.5.1	Corrosão uniforme.....	27
3.5.2	Corrosão por pites.....	27
3.5.3	Corrosão por frestas.....	28
3.5.4	Corrosão galvânica.....	29
3.5.5	Corrosão por atrito.....	30
3.5.6	Corrosão Sob tensão.....	31
3.6	Oxidação Anódica do Titânio.....	32
3.7	Técnicas eletroquímicas utilizadas.....	34
3.7.1	Voltametria linear.....	34
3.7.2	Equação de Mott-Schottky.....	36
3.7.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	38
3.8	Técnicas de caracterização.....	40
3.8.1	Elipsometria.....	40
3.8.2	MEV e EDS.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1	Eletrodos, célula e soluções.....	45
4.2	Equipamentos utilizados.....	46
4.3	Procedimentos experimentais.....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50

5.1	Formação e crescimento de filmes.....	50
5.2	Medidas de EIE.....	53
5.2.1	Ajuste de dados no Z-view.....	57
5.3	Análises de Mott-Schottky.....	60
5.4	Caracterização por elipsometria.....	63
5.5	Avaliação da resistência à corrosão do Ti pré-anodizado nas soluções de H ₃ PO ₄ e H ₂ SO ₄	68
5.6	Micrografias MEV e EDS.....	70
6	CONCLUSÕES.....	73
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
	APÊNDICE.....	81

1 INTRODUÇÃO

O número de acidentes causados por meios de transportes cresce a cada ano e, conseqüentemente, o emprego de diversos tipos de implantes tem aumentado. Dentre os materiais utilizados para tal fim, estão os materiais metálicos, que são muito empregados devido a sua boa resistência mecânica, facilidade de fabricação, elevada tenacidade e baixo custo (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

O titânio puro e suas ligas têm sido amplamente utilizados como componentes estruturais visando a substituição, reforço ou estabilização de tecidos rígidos, os quais são constantemente submetidos a altas cargas de tração e compressão (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006). Além de serem utilizados também na odontologia, como fios e próteses (já que o ambiente oral é um meio bastante corrosivo, pois possuem íons cloreto). Em meios fisiológicos normais, uma camada passivante é formada e a taxa de corrosão é inibida espontaneamente (LI; XU, 2017).

Este filme fino de óxido resulta numa excepcional resistência à corrosão, baixo nível de condutividade eletrônica, estabilidade termodinâmica e baixa tendência à dissolução em ambientes aquosos (SCHULTZE; LOHRENGEL, 2000). Estas propriedades podem ser a razão da excelente biocompatibilidade uma vez que a interação primária entre o implante e o ambiente biológico na interface implante / tecido depende das propriedades superficiais destes filmes (SUL et al., 2001).

Estes óxidos podem ser espessados por anodização, e as conseqüentes propriedades de resistência à corrosão dependem de muitas variáveis, como a perturbação eletroquímica, o potencial de crescimento final, velocidade de varredura e a natureza do eletrólito. Durante essa anodização, a reação de desprendimento do oxigênio é frequentemente observada, o que contribui para a redução da eficiência da corrente de formação de óxido anódico (LAVEISSIÈRE et al., 2019).

A ocorrência do desprendimento de oxigênio durante a anodização sobre o filme de óxido de titânio pode ser explicada pelo mecanismo de transferência de elétrons a partir da água em duas etapas. O tunelamento de elétrons pode ocorrer diretamente dos estados superficiais na superfície do óxido para a banda de condução vazia, quando o campo elétrico da superfície é suficientemente alto. Os buracos resultantes nos estados superficiais podem oxidar a água em oxigênio após

a injeção de elétrons neles. Os estados superficiais do óxido de titânio são formados por grupos hidroxilas superficiais. O nível de energia dos estados estão localizados a cerca de 0,5 eV acima da borda da banda de valência correspondendo à região de potencial de 2,5 - 3,0 V (vs. Ag/AgCl/KCl_{sat}) para a reação de desprendimento de de oxigênio. Isso ocorre porque nessa faixa de potencial a profundidade da camada de carga espacial no filme de óxido de titânio atinge o valor necessário para que os elétrons tunelem pelo filme (GE et al., 2014; LIU et al., 2016; TRIBUTSCH, 2006).

Durante a anodização elementos químicos dos eletrólitos podem incorporar no interior do filme de óxido. Este processo, em alguns casos, pode aumentar a eficiência elétrica, provocar mudanças estruturais no interior do filme e/ou formar uma camada porosa. O fosfato incorporado tem um impacto significativo na condutividade iônica do óxido formado, uma vez que inibe a condutividade de íons oxigênio no interior do filme (ARCHIBALD; LEACH, 1977; DELPLANCKE; WINAND, 1988; FERDJANI; DAVID; BERANGER, 1993; FERREIRA et al., 2006; KHALIL; LEACH, 1996; LIU et al., 2016; MOGODA; EL-TAIB HEAKAL; GHONEIM, 1992; NARAYANAN; SESHADRI, 2008; RANDALL; BERNARD; WILKINSON, 1965; ROGERS; DRAPER; WOOD, 1968; SLOPPY et al., 2010; VÅLAND; NILSSON, 1977; VANHUMBEECK; PROOST, 2009; WOOD, 1996).

Existem apenas alguns relatos com abordagem sistemática descrevendo a influência da natureza do eletrólito na reação de desprendimento de oxigênio durante a anodização do titânio, uma vez que, a maioria dos estudos eletroquímicos dos filmes de óxido anódico sobre titânio foram realizados normalmente numa região de potencial relativamente abaixo do potencial de desprendimento de oxigênio, principalmente com o objetivo de evitar os efeitos desta reação (GOMEZ SANCHEZ et al., 2013; KONG, 2008; KONG; WU, 2008; LIU et al., 2016; SUL et al., 2001).

Entre estes trabalhos, no entanto, um deles propôs que a influência do eletrólito na reação de desprendimento de oxigênio pode ser explicada baseando-se na propriedades semicondutoras do filme de óxido (KONG; WU, 2008). Neste trabalho, os autores realizaram ensaios eletroquímicas para avaliar o comportamento da reação de desprendimento de oxigênio durante a formação de filmes de TiO₂ sobre o titânio em solução de ácido perclórico. Foi demonstrado que a reação anódica de desprendimento do oxigênio pode ocorrer nos filmes de óxido de titânio do tipo n, seguindo um mecanismo envolvendo a participação de estados superficiais (KONG; WU, 2008).

Nesta dissertação pretende-se avaliar o efeito de dois tipos de eletrólito na reação de desprendimento de oxigênio durante a passivação do titânio. Os dois eletrólitos são soluções aquosas de H_3PO_4 e H_2SO_4 , sendo que vários estudos na literatura indicam que o primeiro eletrólito pode ser incorporado no filme de óxido anódico (CONNOR; MCQUILLAN, 1999; FERDJANI; DAVID; BERANGER, 1993; FERREIRA et al., 2006, 2010; JAEGGI et al., 2006; LIU et al., 2016).

Esta dissertação está organizada como segue, no capítulo 2 os objetivos, tanto o geral como específicos. No capítulo 3, são apresentados alguns conceitos através da fundamentação teórica, sendo explicitado um resumo das principais técnicas utilizadas. No capítulo 4, encontram-se os materiais e métodos, e são descritos os materiais e a metodologia utilizados nas diferentes etapas deste trabalho. Já o capítulo 5, contém os resultados apresentados na forma de gráficos, interpretados e discutidos. Em seguida, os capítulos 6 e 7, no qual contém um resumo das principais conclusões desta dissertação e as referências bibliográficas citadas respectivamente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Neste trabalho propõem-se investigar o efeito da natureza do eletrólito ácido na reação de desprendimento de oxigênio durante a anodização do titânio baseando-se nas propriedades semicondutoras do filme de óxido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) voltametricamente em diferentes eletrólitos ácidos;
- Investigar o efeito da natureza dos eletrólitos nos filmes finos formados;
- Realizar medidas de EIE a fim de determinar os parâmetros elétricos e espessuras dos filmes de óxido;
- Realizar medidas de Mott-Schottky (MS) com o intuito de analisar as características e propriedades semicondutoras do filme passivo formado;
- Associar as propriedades elétricas do filme com a reação de desprendimento de oxigênio;
- Avaliar a resistência à corrosão dos filmes formados nos diferentes eletrólitos ácidos através de curvas de polarização em soluções de NaCl 3,5 %, Hank (solução que simula o meio fisiológico) e saliva artificial;
- Analisar a morfologia da amostra após o ensaio de curva de polarização por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomateriais

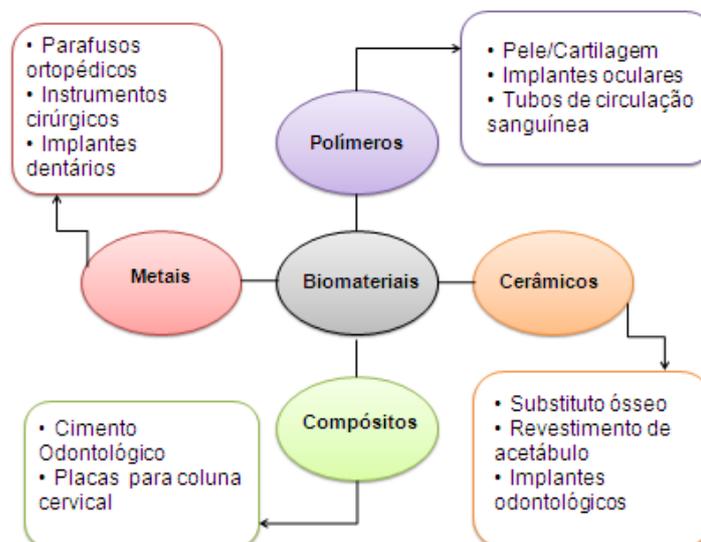
Vários são os critérios que um material precisa atender para ser classificado como um biomaterial.

Biomaterial é definido como qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo (OLIVEIRA et al., 2010).

A seleção dos biomateriais varia de acordo com a aplicação a que se destina, por exemplo, como componentes que estão em contato com o sangue, aparelhos para remover e retornar sangue ao corpo, dispositivos incorporados ao vaso sanguíneo, equipamentos permanentemente implantados no corpo humano. Como aplicações em tecidos moles através de implantes faciais, aplicações ortopédicas e odontológicas, por meio de próteses e implantes odontológicos, e também são utilizados para restaurar deformidades ósseas mediante pinos inseridos no osso ou parafusos (OLIVEIRA et al., 2010).

São classificados quanto a sua composição química como, polímeros, metais, cerâmicos e compósitos conforme a figura 1 (PARK; LAKES, 2007):

Figura 1: Aplicações dos biomateriais



Fonte: Adaptado Park e Lakes (2007).

Os biomateriais também são classificados de acordo com o seu comportamento biológico, tendo a seguinte divisão: (SANTOS, 2002):

- **Biotolerantes:** Produtos de corrosão, íons e compostos químicos são liberados pelo implante, sendo formada uma camada de tecido fibroso que separa o implante do osso. São considerados biotoleráveis a maioria dos polímeros sintéticos, bem como a maioria dos metais. Como por exemplo, Ligas Co-Cr, Aço Inoxidável, Zircônio, Nióbio, Polietileno e Poliamida.
- **Bioinertes:** A formação de uma camada fibrosa é mínima ou praticamente inexistente. O implante permanece em contato com o osso até a sua ossificação, que corresponde ao processo de formação do osso. São considerados materiais bioinertes, o titânio e suas ligas; alumina e carbono.
- **Bioativos:** Ocorre uma ligação de natureza química entre o tecido ósseo e o material, ou seja, estes materiais propiciam a proliferação de células e consequentemente tecido normal sobre a superfície do biomaterial. Os principais exemplos são, a hidroxiapatita; tri e tetracálcio fosfato; pirofosfato de cálcio; fluorapatita; brushita; carbono vítreo; carbono-Silício e biovidro.
- **Absorvíveis:** Materiais que são solubilizados ou degradados pelo organismo após um período de tempo em contato com os tecidos. Os principais materiais dessa classe são o fosfato tricálcico e o ácido polilático.

3.2 Requisitos de um biomaterial

3.2.1 Propriedades mecânicas

De acordo com a aplicação específica que se deseja é possível identificar o tipo de material que será utilizado por meio de suas propriedades mecânicas, sendo elas, resistência à tração, limite de escoamento, módulo de elasticidade e alongamento. A resistência à fadiga está relacionada à resposta do material a partir das cargas ou deformações cíclicas aplicadas à ele. Esta propriedade mecânica garante a integridade do material implantado à longo prazo, pois este sofre diversas

cargas cíclicas ao longo do tempo. O termo incompatibilidade mecânica é utilizado quando há uma discordância na propriedade mecânica entre o implante e o osso ou quando se aplica uma força inadequada e o implante sofre uma fratura (GEETHA et al., 2009).

3.2.2 Biocompatibilidade e biofuncionalidade

A escolha de um material para ser utilizado como biomaterial está diretamente relacionada com a capacidade de o material ser biocompatível, ou seja, o material ser aceito pelo organismo, e seus possíveis produtos de degradação serem tolerados pelo corpo humano e não causarem prejuízo a curto e a longo prazo (OLIVEIRA et al., 2010).

Conjuntamente com a biocompatibilidade está a biofuncionalidade, porque é de suma importância que o implante exerça sua função (dinâmica e estática) no corpo humano. Uma vez que, o meio fisiológico pode acarretar problemas por ser muito agressivo, mesmo em materiais considerados inertes quimicamente, pode ocorrer o comprometimento da eficiência do implante, sendo assim, os problemas relacionados à degradação química do biomaterial devem ser considerados (OLIVEIRA et al., 2010).

3.2.3 Alta resistência à corrosão e ao desgaste

Íons metálicos provenientes de implantes óxidos podem ser liberados no corpo devido à baixa resistência à corrosão e ao desgaste, podendo causar alergias e reações tóxicas (GEETHA et al., 2009).

A vida útil do material é determinada primordialmente por sua resistência à corrosão e ao desgaste, portanto, se tais fatores são considerados baixos, podem resultar no desgaste de detritos que causam várias reações no tecido em que são depositadas, e obtêm-se um afrouxamento do implante. Sendo assim, é de fundamental importância o desenvolvimento de implantes com alta resistência à corrosão e ao desgaste para se obter a longevidade do material no corpo humano (GEETHA et al., 2009).

3.2.4 Osseointegração

Na utilização de implantes, estes podem se soltar devido à incapacidade da superfície se integrar com o osso e outros tecidos. Se o implante não estiver bem incorporado ao osso um tecido fibroso pode se formar, sendo necessário o material apresentar uma superfície apropriada, com uma boa rugosidade e topografia para se integrar da melhor forma com o osso adjacente e desta maneira atingir uma boa osseointegração (RATNER, 2013).

3.3 Óxidos metálicos

Visto que as propriedades mecânicas, condutividade elétrica e térmica dos metais são excelentes, estes são utilizados como biomateriais. A transferência de elétrons ocorre de forma rápida, pois os elétrons são independentes em metais. Os elétrons livres atuam como a força de ligação para manter os íons de metal positivos juntos. Através do seu arranjo atômico pode-se evidenciar essa forte atração e altos pontos de fusão na maioria dos metais. A posição dos íons metálicos pode ser alterada sem destruir a estrutura cristalina, pois a ligação metálica é essencialmente não direcional resultando em um sólido plasticamente deformável (PARK; BRONZINO, 2002).

Devido as suas elevadas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, alguns metais são utilizados para próteses, implantes dentários, e auxiliam na cura de fraturas através de placas e parafusos ósseos. A grande maioria dos metais como, ferro (Fe), cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), titânio (Ti), tântalo (Ta), nióbio (Nb), molibdênio (Mo), e tungstênio (W) são tolerados pelo organismo em determinadas quantidades, por isso sua biocompatibilidade é necessária, uma vez que os metais podem sofrer corrosão em um ambiente fisiológico (PARK; BRONZINO, 2002).

3.4 Titânio

O titânio encontra-se em abundância na terra, sendo considerado o nono elemento mais abundante e presente em 0,8% da crosta terrestre. Dentre os metais

mais abundantes, fica abaixo apenas do alumínio, o ferro e o magnésio. William Justin Gregor foi quem descobriu o titânio em 1791 a partir do mineral conhecido como ilmenita (FeTiO_3). Depois de 4 anos, Henrich Klaproth o redescobriu a partir do rutilo (TiO_2), denominando-o de titânio (LEYENS; PETERS, 2003). As características do titânio são ilustradas na tabela 1.

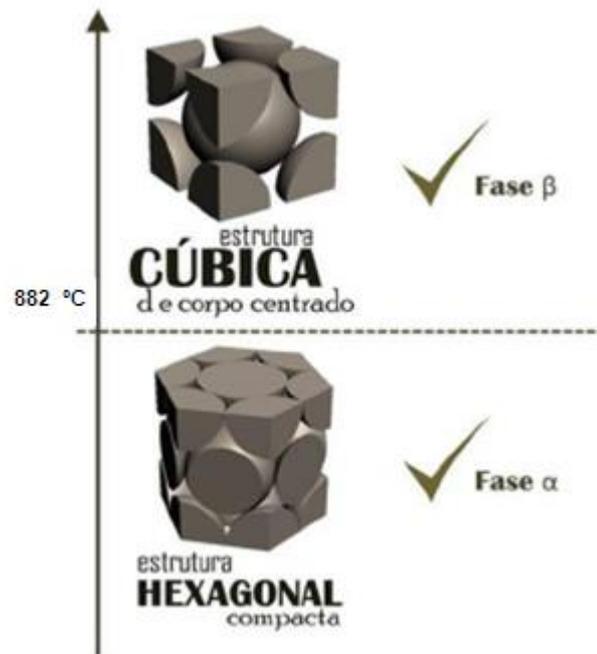
Quadro 1 – Características do Titânio

Nome do Elemento	Titânio
Símbolo	Ti
Número Atômico	22
Massa Atômica	47,88
Densidade do Sólido (g/cm^3)	α : 4,51 a 20 °C β : 4,35 a 885 °C
Estrutura Cristalina	HCP, para $T < 883$ °C CCC, para $T > 883$ °C
Raio Atômico (nm)	0,145
Raio Iônico (nm)	0,068
Valência mais comum	+ 4
Ponto de Fusão	1670 ± 5 °C

Fonte: Adaptado Leyens; Peters (2003).

O titânio é um elemento de baixa densidade, que através de processos de conformação ou com a adição de elementos de liga pode ser aperfeiçoado em termos de resistência mecânica. Na temperatura de 882 °C o titânio sofre uma transformação alotrópica, ou seja, passa da fase α , na qual possui estrutura cristalina Hexagonal Compacta (HCP) para a fase β , na qual se obtém a estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC). (BHOLA et al., 2010). As formas cristalinas do titânio são apresentadas na figura 2:

Figura 2: Estrutura Cristalina do titânio



Fonte: Adaptado Bhola et al., (2010).

3.5 Corrosão

O titânio é bem tolerado por ossos e tecidos moles. Experimentos em animais revelaram que esses metais podem ser implantados por um extenso intervalo de tempo, sendo que o processo de encapsulação fibrosa é praticamente inexistente (IBRAHIM et al., 2017).

A velocidade do processo de corrosão depende basicamente da composição e pH. Quando o comportamento do sistema é controlado anodicamente e possui tendência a formar óxidos superficiais estáveis, como é o caso do zircônio e do titânio, a velocidade de corrosão é muito lenta ou praticamente nula (WU et al., 2019).

Evidências mostram que outros materiais usados em implantes ortopédicos, como por exemplo, aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo, produzem quantidades mínimas de produtos de corrosão, que podem ser responsáveis por reações alérgicas. Isso não ocorre no caso do titânio, zircônio e algumas de suas ligas, que não causam hipersensibilidade (IBRAHIM et al., 2017).

Segundo Gentil (2003), corrosão é a deterioração de materiais, normalmente metais, por meio da ação química ou eletroquímica do meio ambiente em conjunto

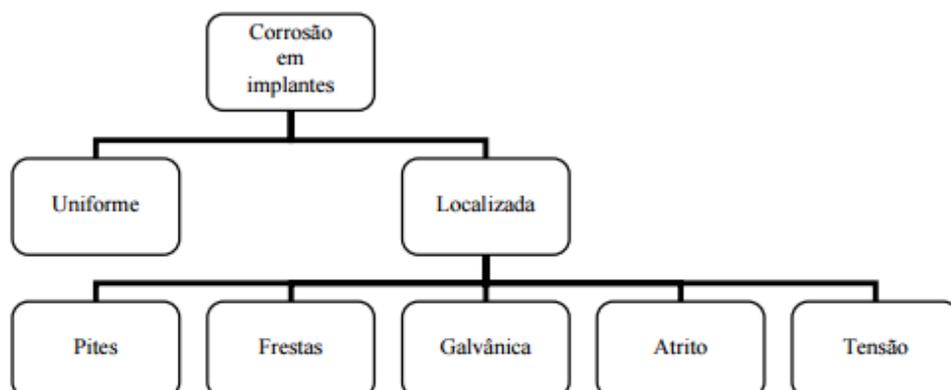
ou não à aplicação de esforços mecânicos. O material pode tornar-se inadequado para uso, pois o processo corrosivo pode ocasionar alterações indesejáveis, tais como modificações estruturais, químicas e desgaste.

Alguns metais e ligas tornam-se inertes e perdem a sua reatividade química, sob condições ambientais específicas. Esse fenômeno é denominado de passivação, ou seja, é um estado onde um determinado metal resiste à corrosão. Uma película de óxido muito fina e altamente aderente é formada sobre o metal por meio da passivação, e essa película formada age como uma barreira de proteção contra a corrosão. Alguns metais como cromo, ferro, níquel, titânio, alumínio e suas ligas estão sujeitas a esse fenômeno (GENTIL, 2003).

Algumas condições específicas e certas substâncias interferem na formação e integridade dessa película, dentre essas, destacando-se o pH, temperatura, íons cloreto, frestas e solicitações mecânicas. Os fluidos corporais possuem em torno de 37,2 °C, pH levemente básico, cerca de 7,4 e presença de íons Cr^- , Na^+ , HCO_3^- . Esses fluidos intracelulares promovem a corrosão do metal quando em contato com o implante metálico (VIRTANEN et al., 2008).

O organismo humano contém muitos íons cloretos, e eles são extremamente agressivos e reativos, reagindo assim como o material implantado. Os íons reagem com os elementos de liga, e podem penetrar no interior da prótese através de defeitos nela existentes. Essa interação pode diminuir a resistência à corrosão, e conseqüentemente debilitar o material diminuindo o tempo de vida da prótese (VIRTANEN et al., 2008). A corrosão eletroquímica pode ser de vários tipos, como os relacionados na figura 3:

Figura 3: Tipos de corrosão mais frequente em implantes ortopédicos:



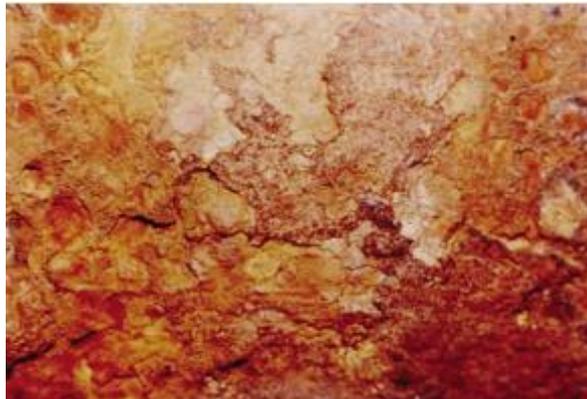
Fonte: Própria autora.

3.5.1 Corrosão uniforme

É também conhecida por corrosão generalizada, onde toda superfície do metal é corroída quando em contato com o meio corrosivo, ocorrendo a perda uniforme da espessura. Quando em contato com fluidos biológicos, todos os implantes ortopédicos estão sujeitos a sofrer corrosão uniforme (NUNES, 2007).

Na corrosão uniforme os ânodos e cátodos estão distribuídos em toda a superfície alterando constantemente sua posição de maneira estocástica. É o tipo de corrosão que apresenta a maior perda de massa, mas por causa de sua homogeneidade do ataque, é possível presumir a vida útil do material em questão. Em contrapartida, é um tipo de corrosão que pela sua identificação, as estruturas podem normalmente ser reparadas antes de ocorrer riscos estruturais (PEREZ, 2004). A figura 4 exemplifica a forma de corrosão uniforme.

Figura 4: Corrosão uniforme em chapa e aço carbono



Fonte: Gentil (2003).

3.5.2 Corrosão por pites

A corrosão por pites é considerado um ataque localizado, que ocorre na grande maioria das vezes sobre a superfície recoberta com óxido, pela dissolução local do filme passivo e pela formação de cavidades. Através da adsorção de ânions ativadores, principalmente íons cloreto, um pite é iniciado. Os íons cloreto podem penetrar nos filmes, pois a força do campo elétrico nas partes mais finas do filme é extremamente alta quando o potencial de pite é atingido, dando início a dissolução

localizada do filme óxido. Desta forma, com a formação de um pite, este continuará a crescer autocataliticamente (FONTANA; GREENE, 1978).

O mecanismo de corrosão por pite se dá pelos chamados íons halogenetos (Cl^- , Br^- , I^- , F^-) sendo uma característica dos materiais metálicos formadores de uma película passivante (NUNES, 2007).

Através de uma falha no filme passivo o processo de nucleação e formação do pite ocorre, e inicia-se então um processo de corrosão localizada por dissolução ativa. Para voltar a desempenhar a função de barreira protetiva, esse filme se regenera sob condições normais. No caso da corrosão por pite, o pH local cai em função do processo de corrosão que ocorre após a falha do filme passivo e o pH atinge valores abaixo ao pH da solução. Com o pH local atingindo valores extremamente ácidos em função do excesso de H^+ , o filme passivo perde a capacidade de se regenerar no local da falha (VIRTANEN et al., 2008). A figura 5 exhibe a corrosão por pites em um tubo de aço inoxidável.

Figura 5: Corrosão por pites em tubo de aço inoxidável



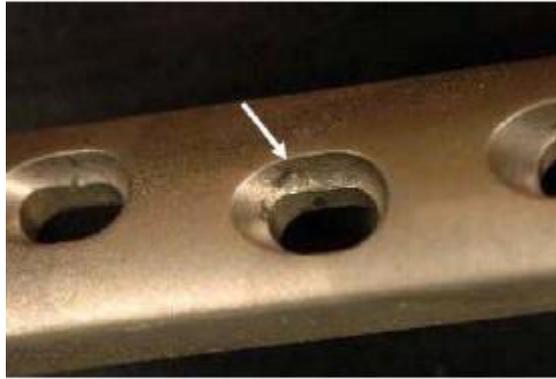
Fonte: Gentil (2003).

3.5.3 Corrosão por frestas

Ao contrário da corrosão por pites que atua em profundidade, a corrosão por frestas atua em largura na superfície. Ocorre uma deficiência de oxigênio para a formação da camada de óxido, assim, os produtos de corrosão são acumulados e a peça metálica fica em contato com uma parte do eletrólito que não é renovada (VIRTANEN et al., 2008).

A corrosão por frestas ocorre normalmente em juntas soldadas com chapas sobrepostas, em ligações roscadas, chapas parafusadas, dentre outras, como mostra a figura 6 (DUTRA; NUNES, 1991).

Figura 6: Corrosão por fresta em placa de aço inoxidável



Fonte: Virtanen et al., (2008).

Como um exemplo desse tipo de corrosão tem-se uma fresta existente entre o parafuso e uma placa de fixação de fratura, produzidos de um mesmo material, pois em seu interior não há renovação do fluido biológico (VIRTANEN et al., 2008).

3.5.4 Corrosão galvânica

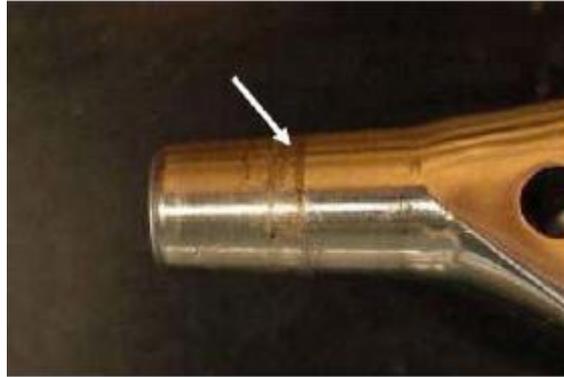
Em um meio agressivo onde dois metais ou ligas diferentes são colocados em contato, a corrosão galvânica está suscetível a ocorrer. O metal com maior potencial de redução vai corroer, enquanto o outro, com um menor potencial de redução, funcionará como um local para as reações catódicas de redução/ deposição metálica, sendo fortemente protegido contra a corrosão (GENTIL, 2003).

Esse tipo de corrosão pode acontecer em um nível microscópico, onde as heterogeneidades dos materiais como sua microestrutura ou defeitos cristalinos podem forçar a ocorrência de corrosão em sítios bem definidos e localizados (GENTIL, 2003).

Um exemplo de corrosão galvânica ocorre quando são utilizadas placas de osteossíntese fixadas com parafusos, no caso dos implantes na presença de fluidos corpóreos. Nestes casos, o material da placa é diferente do material do parafuso,

gerando uma diferença de potencial entre estes materiais, favorecendo um processo redox. (GENTIL, 2003). Na figura 7 é ilustrado esse tipo de corrosão.

Figura 7: Corrosão galvânica em uma haste femoral fabricada em liga de cobalto-cromo



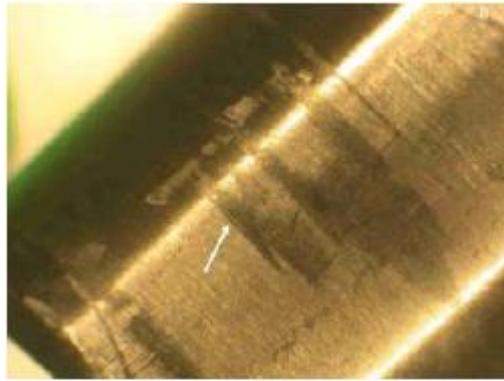
Fonte: Virtanen et al., (2008).

3.5.5 Corrosão por atrito

Esse tipo de corrosão ocorre quando dois materiais são pressionados um contra o outro, dos quais pelo menos um é metálico, e com esse movimento a camada do filme passivo pode se romper e perder suas propriedades de proteção.

Alguns exemplos desse tipo de corrosão são as próteses de articulação de quadril que podem ficar frouxas e perder sua funcionalidade. Pode ocorrer também, entre o parafuso e a placa caso a fixação interna da fratura seja instável. Quando em soluções salinas, pode haver o rompimento do filme de óxido devido ao movimento entre as duas superfícies, no qual esforços cíclicos são aplicados em regiões de contato entre parafuso e placa (VIRTANEN et al., 2008). A figura 8 exhibe esse tipo de corrosão.

Figura 8: Corrosão por atrito em uma prótese de quadril fabricada em liga de titânio



Fonte: Virtanen et al., (2008).

3.5.6 Corrosão Sob tensão

A corrosão sob tensão está relacionada a falha de materiais metálicos quando em serviço e ocorre pela propagação de trincas induzidas pelo ambiente. Por meio das reações corrosivas e tensões mecânicas, juntamente, a trinca é formada e propagada, esses fatores quando atuam de forma isolada ou alternada não propiciam a propagação da trinca com a mesma intensidade. As tensões residuais são as causas mais frequentes de corrosão sob tensão, mas pode haver também as tensões causadas por fatores externos, tipicamente, este fenômeno é resultado da presença de componentes químicos específicos no ambiente (CRAMER; COVINO, 2003).

Ambientes propícios a causar corrosão sob tensão em determinadas ligas podem não causar em outras. Fatores como grau de aeração, temperatura e a concentração de espécies iônicas podem transformar um ambiente nocivo em um ambiente propenso a falhas. A microestrutura; o processo de fabricação; o tratamento térmico sofrido pelo material; e composição química, são os outros fatores que influenciam na vulnerabilidade de ligas metálicas. Sendo assim, são inúmeros os resultados de possíveis combinações de liga/ambiente que causam a corrosão sob tensão (CRAMER; COVINO, 2003). A figura 9 ilustra a corrosão sob tensão.

Figura 9: Falha em haste femoral de liga de titânio causada por corrosão sob tensão



Fonte: Virtanen et al., (2008).

3.6 Oxidação Anódica do Titânio

Os biomateriais de titânio são amplamente empregados para produzir componentes médicos. Sua difusão é atribuída ao amplo espectro de condições mecânicas e de superfície ideais, como resistência à corrosão, a biocompatibilidade e, especialmente, a osseointegração que pode ser aprimorada por modificações de superfície, particularmente por tratamentos de anodização adequados (PEDEFERRI, 2015).

A oxidação anódica pode ser usada para conferir à superfície uma aparência colorida devido à formação de uma camada de óxido, com algumas centenas de nanômetros de espessura. O fenômeno é atribuído à interferência da luz, portanto, a cor observada é a representação visual da espessura do filme transparente de óxido que o provocou. As cores são geradas pela interferência de feixes múltiplos de luz nos filmes de óxidos anódicos transparentes sobre metais (DIAMANTI; DEL CURTO; PEDEFERRI, 2011).

Os parâmetros de anodização que afetam principalmente a espessura do óxido são o potencial aplicado, a densidade de corrente, composição e temperatura de eletrólitos e tratamento de superfície (SUL et al., 2001; VELTEN et al., 2002).

Os esquemas de codificação por cores podem ser usados para identificar placas de osteossíntese, parafusos e instrumentação para simplificar a correspondência entre os componentes devido à pluralidade de tamanhos necessários para fixação ideal ao tecido de suporte subjacente para cada paciente.

Conseqüentemente, isto permite ao pessoal da sala de operações selecionar rapidamente as peças e verificar sua compatibilidade (PEDEFERRI, 2015).

Além do espessamento do filme de óxido, pode ocorrer a incorporação do eletrólito no filme durante a anodização. Em alguns casos, esse processo de incorporação pode aumentar a eficiência elétrica, provocar mudanças estruturais no interior do filme e / ou formar uma camada porosa. O fosfato incorporado tem um impacto significativo na condutividade iônica do óxido formado, pois inibe a mobilidade do oxigênio dentro do filme (GOMEZ SANCHEZ et al., 2013; KONG, 2008; KONG; WU, 2008; LIU et al., 2016; SUL et al., 2001).

A anodização de próteses de titânio em eletrólitos contendo fosfato, silicato ou ricos em cálcio, formam óxidos cristalinos proporcionando uma forte passivação do óxido na superfície do metal com melhorias na resistência à corrosão e modificação das propriedades da superfície a fim de melhorar ainda mais a biocompatibilidade, podendo eventualmente, atingir uma superfície bioativa. Em geral, os eletrólitos fosfatos são os mais estudados, devido ao maior efeito na resistência à corrosão combinada com o efeito bioativa induzido por polifosfatos, fósforo elementar ou fosfatos no revestimento (CLYNE; TROUGHTON, 2019; ENGELKAMP; FISCHER; SCHIERBAUM, 2020; GORDIENKO et al., 2008; OHTSU; BAI; YAMAGUCHI, 2019; PRANDO et al., 2017; WU et al., 2019).

Sul et al. (2001) realizaram um trabalho sistemático variando o potencial de crescimento do filme de Ti em diferentes eletrólitos, usando diferentes densidades de corrente e temperaturas. Eles mostraram que o aumento da concentração de eletrólitos e da temperatura dos eletrólitos diminuem, respectivamente, o potencial de formação anódica do óxido, a taxa de formação e a eficiência de corrente, enquanto um aumento da densidade de corrente e a razão da área superficial do ânodo para o cátodo proporcionam aumento destes parâmetros.

Com relação a óxidos formados em soluções aquosas contendo H_3PO_4 e H_2SO_4 , é importante destacar o recente trabalho de Liu et al. (2016). Eles realizaram estudos de voltametria seguidos de anodização potencioestáticas a fim de crescer filmes de óxido anódico em Ti comercialmente puro em ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} e ácido fosfórico 1 mol L^{-1} . Foram formados filmes de óxidos altamente estáveis com uma taxa de formação de aproximadamente $1,5 \text{ nm V}^{-1}$ para o filme formado em ácido sulfúrico e $1,7 \text{ nm V}^{-1}$ para o filme formado em ácido fosfórico nos potenciais de 10 V a 60 V. Durante as anodizações foram observados o desprendimento de

oxigênio resultando na diminuição das eficiências de crescimento dos filmes anódicos.

As bolhas de oxigênio foram induzidas pela transição amorfa para cristalina dentro do filme anódico proporcionando à formação de texturas de bolhas. Foi encontrada ruptura significativa do filme anódico que iniciou em 20 V quando o titânio foi anodizado em solução de ácido sulfúrico e 50 V em solução de ácido fosfórico. Os resultados da DRX indicaram que o grau de transição amorfa para cristalina no filme anódico formado no ácido fosfórico era menor que o filme formado no ácido sulfúrico. No entanto, estes autores não propuseram um provável mecanismo para a inibição da reação de desprendimento de oxigênio quando os filmes foram formados em solução de H_3PO_4 (LIU et al., 2016).

Por outro lado, Kong e Wu (2008), avaliaram a reação de desprendimento do oxigênio durante a formação do filme de óxido sobre titânio em $1 \text{ mol L}^{-1} HClO_4$, usando voltametria. Estes autores propuseram um mecanismo para a reação de desprendimento do oxigênio que leva em conta os parâmetros de semicondução do filme de óxido.

3.7 Técnicas eletroquímicas utilizadas

3.7.1 Voltametria linear

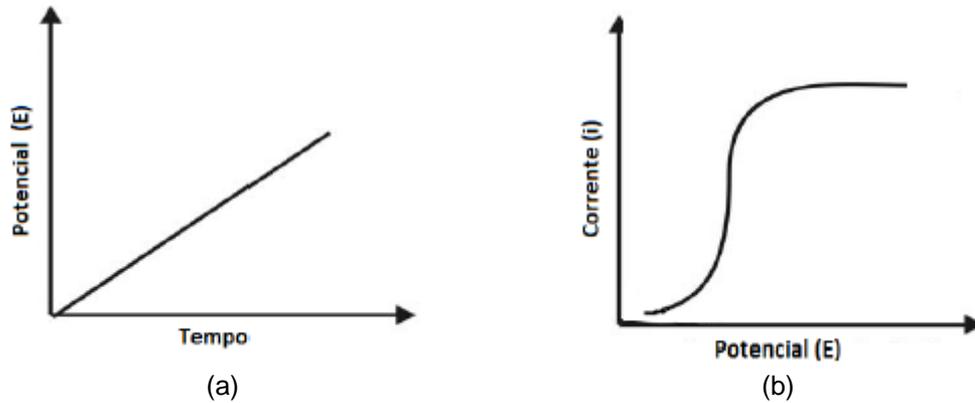
Por meio da voltametria linear (VL) consegue-se varrer o potencial do valor inicial até o desejado, com a variação do potencial, registrando a corrente em função do tempo. Mediante esse método, obtém-se uma série de informações como o potencial de formação, as cargas envolvidas nos processos de construção e reconstrução dos filmes, a identificação de reações paralelas às reações de crescimento do filme, entre outras (FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015).

Quando se conhece o desenvolvimento da corrente ao se aplicar um potencial constante, é avaliado o comportamento ativo-passivo do eletrodo de trabalho em diferentes sobrepotenciais, desta forma caracteriza-se uma vantagem de utilização desse método (FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015).

A varredura de potencial pode ocorrer de duas maneiras, de forma linear e cíclica. A voltametria linear é um método utilizado para estudar os processos de redução e oxidação, adsorção e mecanismos de transferência de elétrons em

superfícies modificadas (VALENTE, 2011). Na figura 10 pode ser observado o esquema de perturbação e resposta do método de voltametria linear.

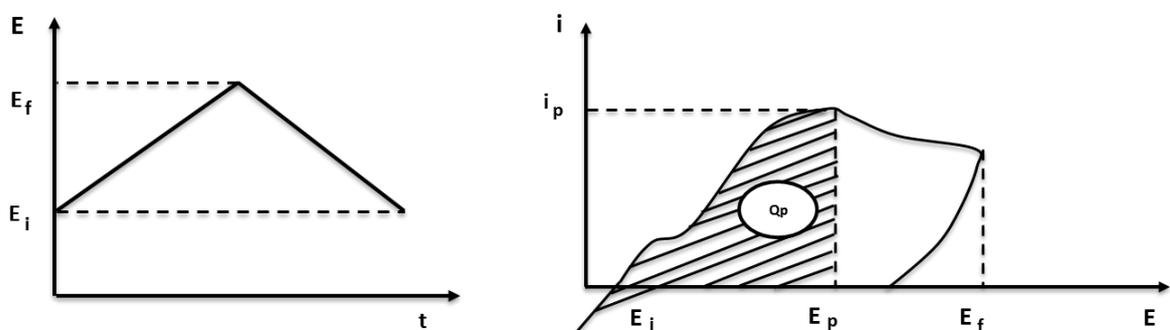
Figura 10: Voltametria linear: aplicação de potencial em função do tempo (a) perturbação e (b) resposta.



Fonte: Valente (2011).

Na voltametria cíclica (também chamada de curva de polarização cíclica) a varredura de potencial é realizada a partir de um valor E_i inicial (E_i) até o E_f final (E_f) em uma velocidade (V) constante. Quando o potencial (E_f) é alcançado, o sentido da varredura é invertido, geralmente na mesma taxa, até alcançar o potencial (E_i), a resposta é obtida na forma de corrente por meio de uma excitação fornecida através de um potencial (VALENTE, 2011). O processo de perturbação da voltametria cíclica é exibido na figura 11:

Figura 11: Esquema da perturbação (a) sinal da resposta (b) da curva de Voltametria cíclica



Fonte: Valente (2011).

Na figura 11, pode-se visualizar o potencial de crescimento do óxido, tendo como resposta a corrente necessária para que ocorra a formação do filme de óxido. A carga total obtida no processo de crescimento do óxido é representada pela área gerada na figura. Assim, a aplicação do potencial fornecido produz uma excitação na forma de uma onda triangular, promovendo a varredura nos dois sentidos, direto e inverso. A carga obtida no processo eletroquímico é representada pela integral da curva na região de potenciais (VALENTE, 2011).

3.7.2 Equação de Mott-Schottky

As propriedades semicondutoras dos filmes de óxido estão diretamente relacionadas com a sua estabilidade termodinâmica. As suas propriedades semicondutoras são estabelecidas por meio de medidas de capacitância na região de carga espacial em função do potencial aplicado conforme na equação 1 (equação de Mott-Schottky) (FERREIRA, 2008):

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_d} \right) \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

Onde:

N_D = densidade doadora do filme;

e = carga elementar;

ϵ = permissividade;

ϵ_0 = permissividade no vácuo;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta;

E_{FB} = potencial de banda plana.

Nas medidas de EIE, um sinal de potencial alternado de pequena amplitude (10 mV, por exemplo) é imposto ao eletrodo de trabalho polarizado em um potencial (E) DC. A resposta do sistema (corrente) é comparada à variação do potencial ΔE com o tempo, defasada de $\Delta\phi$ e $\Delta\phi + \pi/2$, onde ϕ é a diferença de fase entre os sinais (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

Os valores de capacitância, C , são calculados a partir da componente imaginária da impedância, Z'' :

$$C = \frac{1}{(2\pi f Z'')} \quad (2)$$

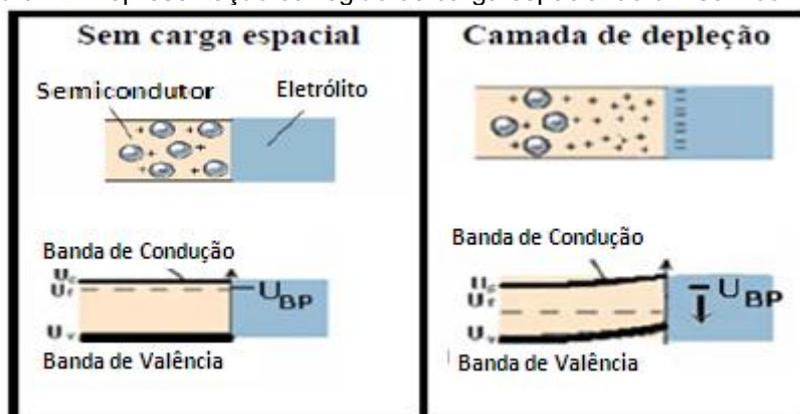
Supondo-se um circuito RC em paralelo, sendo a resistência (R) associada com a resistência da solução (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

O modelo de MS assume que o gráfico do inverso do quadrado da capacidade da região de carga espacial em função do potencial aplicado seja linear. Desse modo, a densidade doadora de cargas pode ser calculada a partir do coeficiente angular deste gráfico (FERREIRA, 2008).

No instante que um eletrólito entra em contato com um semiconductor, ocorre reações de cargas na interface filme/solução até atingir o equilíbrio eletroquímico. As cargas contidas nessa interface se diferem daquelas contidas no interior do metal sendo esta região conhecida como camada de carga espacial (FERREIRA, 2008).

Na parte inferior da figura 12 pode ser observada a posição das energias de borda das bandas de condução e valência do semiconductor. Quando nenhum potencial é aplicado, sem um excesso de cargas, as bandas são planas, no entanto, quando há o efeito do potencial anódico (acima do potencial de banda plana), ocorre o excesso de cargas positivas próximas da interface óxido/solução que se estende para o interior do semiconductor, causando uma curvatura das bandas (FERREIRA, 2008).

Figura 12: Representação da região de carga espacial de um semiconductor



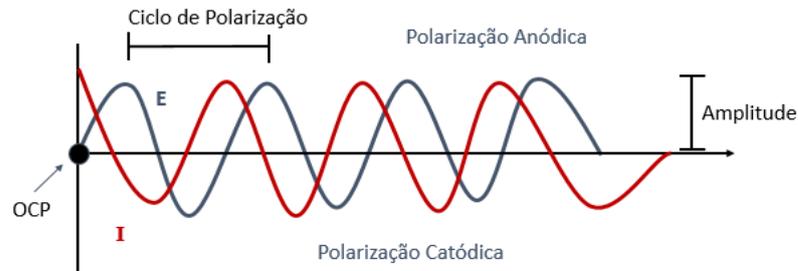
Fonte: Grätzel (2001).

3.7.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Com auxílio dessa técnica consegue-se estimar a resistência à corrosão de filmes ou revestimentos em um meio eletrolítico em diferentes materiais (sólidos ou líquidos), os quais podem ser semicondutores, isolantes, iônicos, eletrônico-iônicos (WOLYNEC, 2003).

Na figura 13, o gráfico apresenta uma onda senoidal de potencial (E) aplicado em um determinado circuito e a corrente resultante em forma de onda (I). As duas ondas senoidais são diferentes não apenas em amplitude, mas também são dependentes do tempo.

Figura 13: Onda senoidal de tensão e corrente resultante

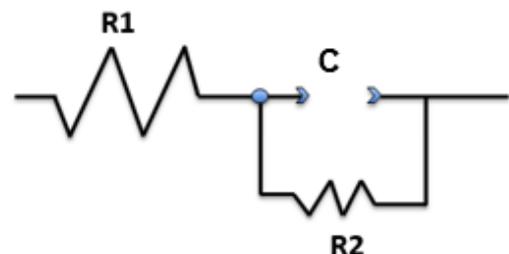


Fonte: Adaptado Lvovich (2012).

No resistor, a componente imaginária é zero, como é descrito na equação da figura 14 onde o deslocamento de fase é 0° , indicando que a corrente está em fase com o potencial. Conseqüentemente, a corrente e a impedância são independentes da frequência. Por outro lado, a impedância de um capacitor não tem componente real, apenas imaginária e a corrente de um capacitor é sempre 90° fora de fase com o potencial (LVOVICH, 2012).

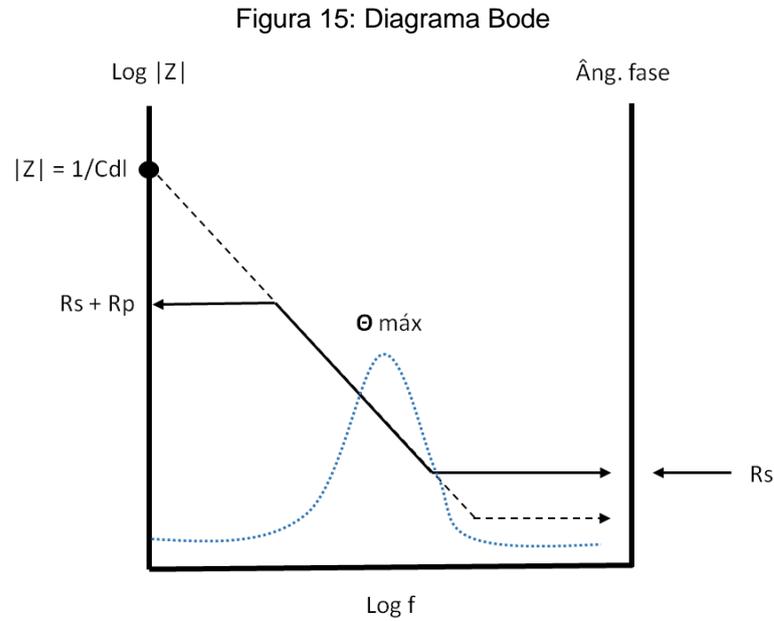
Figura 14: Equação da impedância e circuito de Randles

Elemento de circuito	Equação
	$Z = R + 0j$ $j = \sqrt{-1}$
	$Z = 0 - j / \omega C$ $\omega = 2\pi f$



Fonte: Adaptado Lvovich (2012).

Uma das formas de representar os dados de impedância são os diagramas de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$ ou $-\theta$ vs. $\log f$), que relacionam o ângulo de fase (θ) e o módulo da impedância com a frequência (f) conforme apresentado na figura 15 (LVOVICH, 2012).

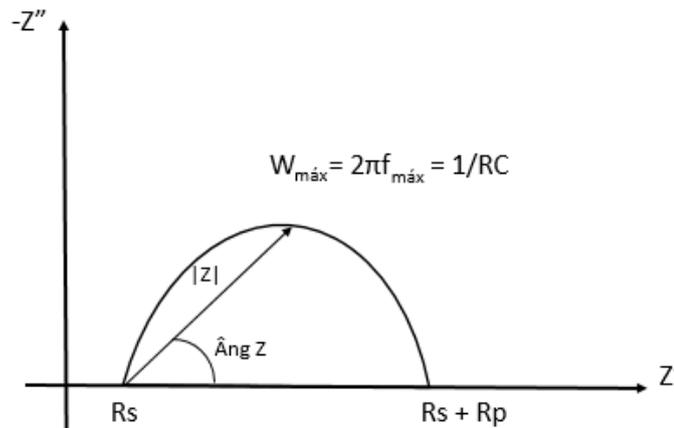


Fonte: Adaptado Valente (2011).

Pode-se fazer uma correção entre a figura 14 e a figura 15 usando-se como exemplo a análise por EIE de um eletrodo de metal num eletrólito em que não se forma filme passivo sobre o metal. Para este sistema, no diagrama de Bode o R_1 representa a resistência ôhmica da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência, R_2 é a resistência de polarização na interface eletrodo/solução e C é a capacitância da dupla camada elétrica nesta interface. No capacitor a frequência varia inversamente com a impedância, e no resistor a impedância é constante, portanto, tanto nas frequências mais altas quanto nas baixas o comportamento do sistema será basicamente resistivo. Já nas frequências intermediárias o componente imaginário torna-se significativo e o ângulo de fase começa a se aproximar de 90° (LVOVICH, 2012).

Outra forma de representação dos dados de impedância é através do diagrama de Nyquist (Z' vs. $-Z''$) conforme ilustra a figura 16, que relaciona os valores da impedância real (Z') com a impedância imaginária (Z''),

Figura 16: Diagrama de Nyquist



Fonte: Adaptado Valente (2001).

No Diagrama de Nyquist a impedância é representada como um vetor $|Z|$. Cada ponto no diagrama de Nyquist é a impedância para uma frequência. Já a capacitância é determinada pelo ponto máximo de frequência no semicírculo. A resistência da solução (R_s) e a de polarização (ou de transferência de carga que está associada, por exemplo, com a resistência à corrosão de metal num determinado eletrólito) são definidas a altas e baixas frequências, respectivamente, quando as extremidades do arco capacitivo-resistivo encontram o eixo da impedância real (LVOVICH, 2012).

3.8 Técnicas de caracterização

3.8.1 Elipsometria

Por meio da técnica de caracterização denominada elipsometria consegue-se obter espessuras de filmes formados sobre a amostra por intermédio de modelagem computacional. Por meio desta técnica podem ser obtidas também as propriedades elétricas e ópticas desse filme. Uma luz polarizada é incidida na superfície da amostra, e com isso, seus parâmetros de polarização são modificados. A partir da alteração desses parâmetros de polarização e do banco de dados existente é possível obter o resultado desejado (FUJIWARA, 2009).

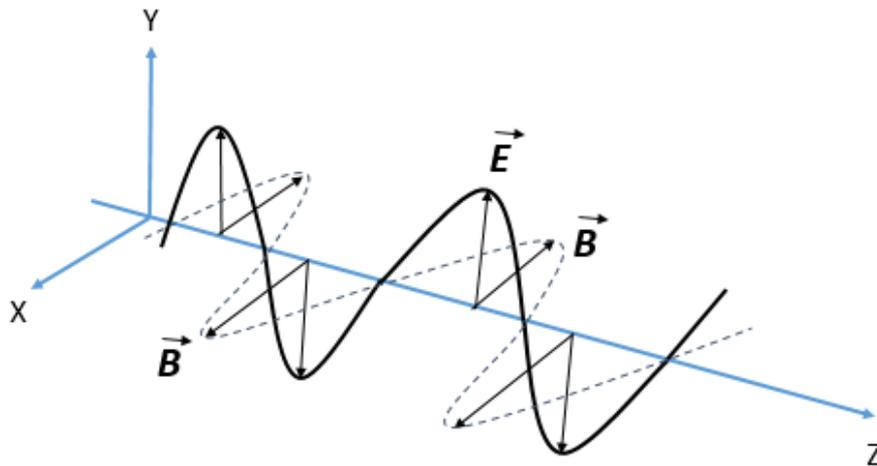
Para a realização destas modelagens é preciso ter o conhecimento profundo da amostra que será utilizada, tais como, sua microestrutura, pureza, condições da

superfície, como foi preparada, pois o banco de dados referente para um metal, por exemplo, não vai servir para todos.

De acordo com a teoria de Maxwell, dois vetores perpendiculares entre si, o campo elétrico \mathbf{E} e o campo magnético \mathbf{B} descrevem uma onda transversal eletromagnética na direção de propagação dada pelo vetor \mathbf{K} (FUJIWARA, 2009).

A figura 17 ilustra quando a luz não está polarizada, ou seja, o campo elétrico da onda transversal eletromagnética oscila apenas no eixo y e o campo magnético apenas no eixo x. Quando a luz está polarizada, os campos elétricos estão ordenados em um plano preferencial (FUJIWARA, 2009).

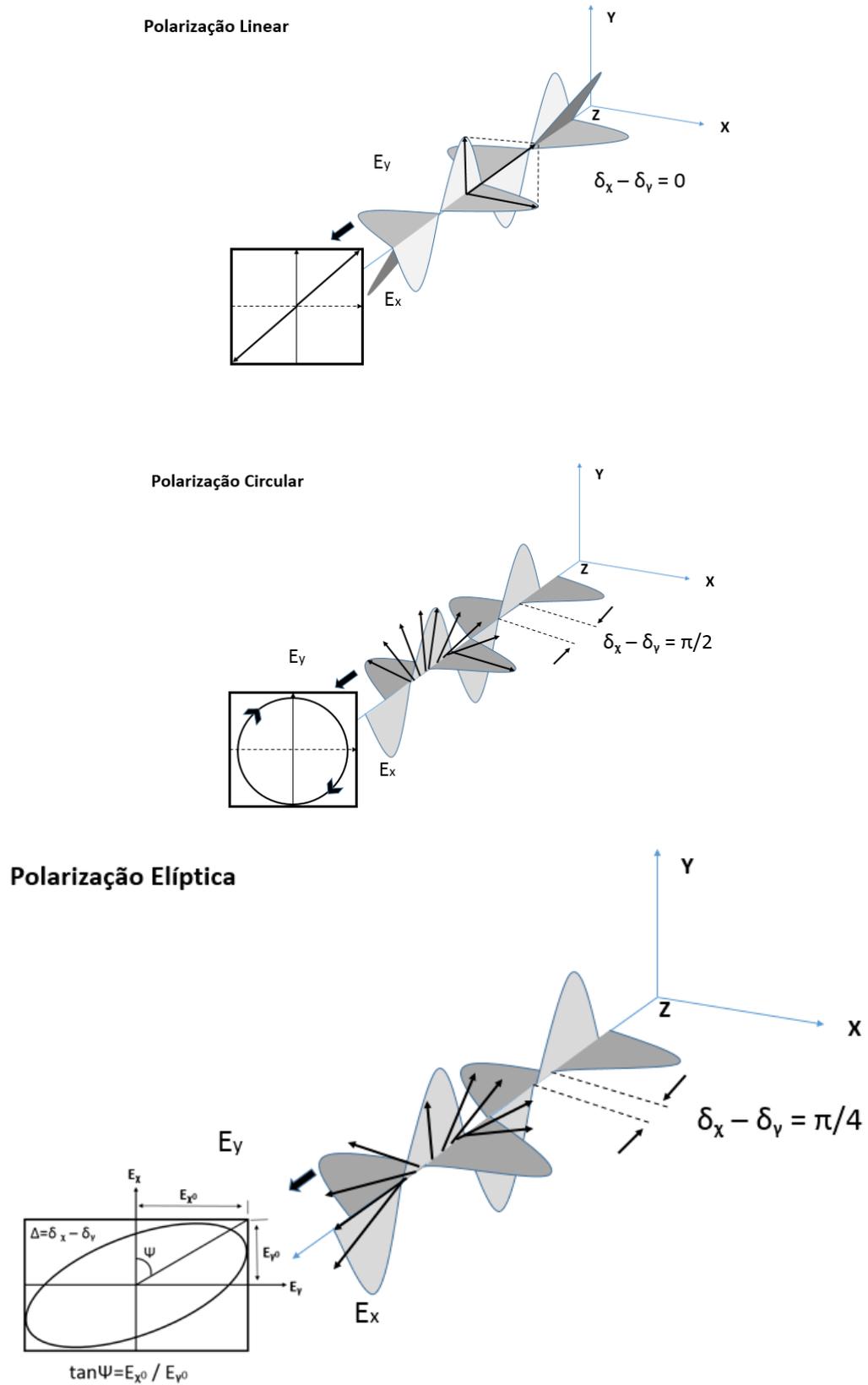
Figura 17: Propagação da onda eletromagnética



Fonte: Adaptado Fujiwara (2009).

A polarização das ondas eletromagnéticas pode ser classificada em três categorias: linear, circular ou elíptica conforme a figura 18:

Figura 18: Formas de polarização



Fonte: Adaptado Fujiwara (2009).

Na figura 18 (Polarização elíptica) δ_x e δ_y são as fases relativas de cada componente à origem do sistema de coordenadas, e E_{x0} e E_{y0} as amplitudes das componentes (x, y) do campo elétrico. A magnitude das alterações nos parâmetros Ψ e Δ dependem das constantes ópticas da espessura do filme e do substrato.

As mudanças nos parâmetros Ψ e Δ podem ser relacionados com as constantes ópticas através da chamada “equação fundamental da elipsometria”.

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = f(n, k, d) \quad (3)$$

O índice de refração de um material, designado pela letra n , é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo c e a velocidade da luz no meio material, v :

$$n = \frac{c}{v} \quad (4)$$

O n também pode ser expresso como índice de refração complexo (N):

$$N = n + ik \quad (5)$$

Onde n é o índice de refração visto anteriormente, que representa a parte real, e κ é o coeficiente de extinção que representa a parte imaginária, e está relacionado com o quanto a luz se extingue ao passar por determinado meio material e d a espessura deste material analisado.

As duas constantes ópticas n (índice de refração) e κ (coeficiente de extinção) num meio refletor também são chamados de parâmetros de polarização.

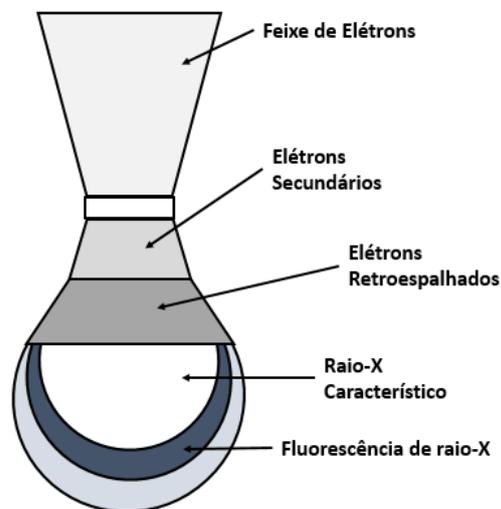
3.8.2 MEV e EDS

O microscópio eletrônico de varredura é uma técnica que pode fornecer informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, através de sua ferramenta conhecida como EDS (espectroscopia de energia dispersiva) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O MEV é considerado uma das técnicas mais versáteis para a observação e análise de características microestruturais de objetos. Uma característica considerável de sua utilização é a possibilidade de se obter imagens tridimensionais das amostras, aumentos na imagem com grande profundidade de foco, o que é de suma importância, visto que, a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinais que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. As imagens podem fornecer informações referentes à morfologia e topografia, sendo os elétrons secundários e retroespalhados o de maior interesse. Os elétrons que vão interagir com a amostra são representados conforme a figura 19 em forma de pera: (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Figura 19: Elétrons em forma de pera



Fonte: Adaptado Dedavid; Gomes; Machado (2007).

Os raios-X emitidos da amostra devido ao feixe de elétrons podem ser detectados pelo equipamento. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios-X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se quantificar os elementos químicos presentes na amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

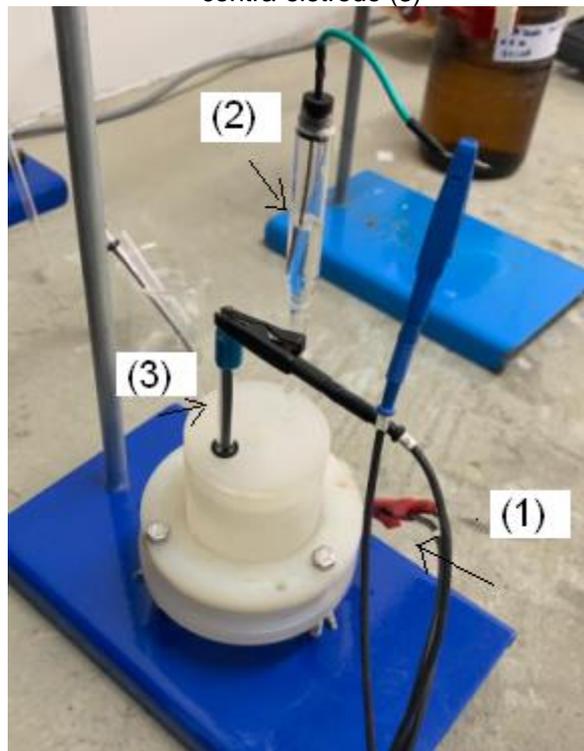
4.1 Eletrodos, célula e soluções

O eletrodo de trabalho de titânio foi construído a partir de uma placa com pureza de 99,7 % m/m, procedente da Alfa Aesar. O eletrodo de referência utilizado foi um Ag|AgCl|KCl_{sat.}.

O eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo utilizado foi de platina, com área suficientemente grande e formato adequado para cada tipo de experimento.

As medidas de perfis voltamétricos de formação dos filmes de óxido e as caracterizações por EIE e MS foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional para três eletrodos apresentada na figura 20:

Figura 20: Célula de vidro utilizada. ET – eletrodo de trabalho (1); ER – eletrodo de referência (2); CE – contra-eletrodo (3)



Fonte: Própria autora.

Os eletrólitos utilizados para os estudos de crescimento e estabilidade dos filmes foram soluções ácidas (com pH = 1) de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e H₃PO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Os eletrólitos utilizados para avaliar a resistência à corrosão do filme foram o NaCl 3,5% (m/m), soluções fisiológicas de Hank (Quadro 2) e saliva artificial (Quadro 3).

Quadro 2: Composição química da solução de Hank

Composição química (g/L)							
NaCl	CaCl.2H ₂ O	MgSO ₄	KCl	KH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	D-Glucose	NaHCO ₃
8,003	0,233	0,096	0,403	0,054	0,043	1,009	0,353

Fonte: Abidin; Martin; Atrens (2001).

Quadro 3: Composição química da solução de saliva artificial

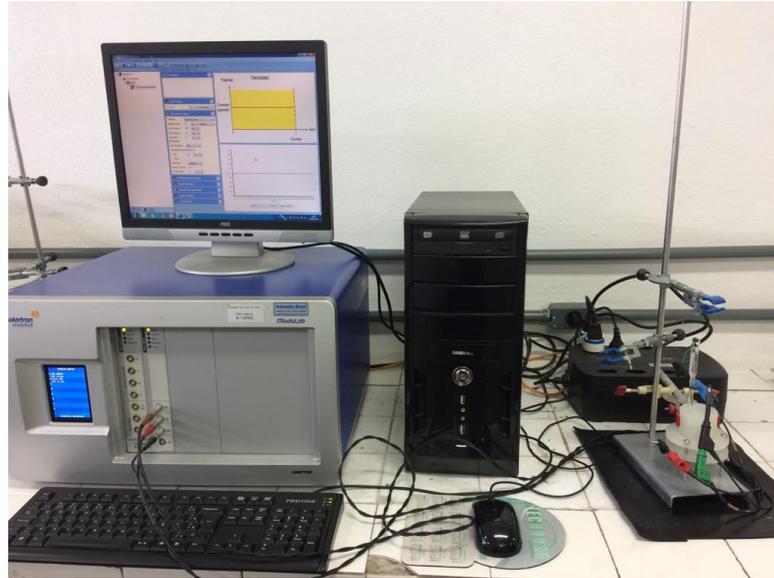
Composição química (mg/L)					
NaCl	KCl	Na ₂ HPO ₄	NaHCO ₃	KSCN	Ureia
0,07	1,2	0,26	1,5	0,33	1,3

Fonte: Gil et al., (1999).

4.2 Equipamentos utilizados

As medidas eletroquímicas de crescimento, EIE e de MS dos filmes de óxidos foram realizadas utilizando-se um potenciostato da marca Sorlatron Analytical, modelo ModuLab XM ECS Electrochemical Test System, conforme ilustrado na figura 21, conectado a um micro-computador para a aquisição e registro dos dados realizado na Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR) da UFF.

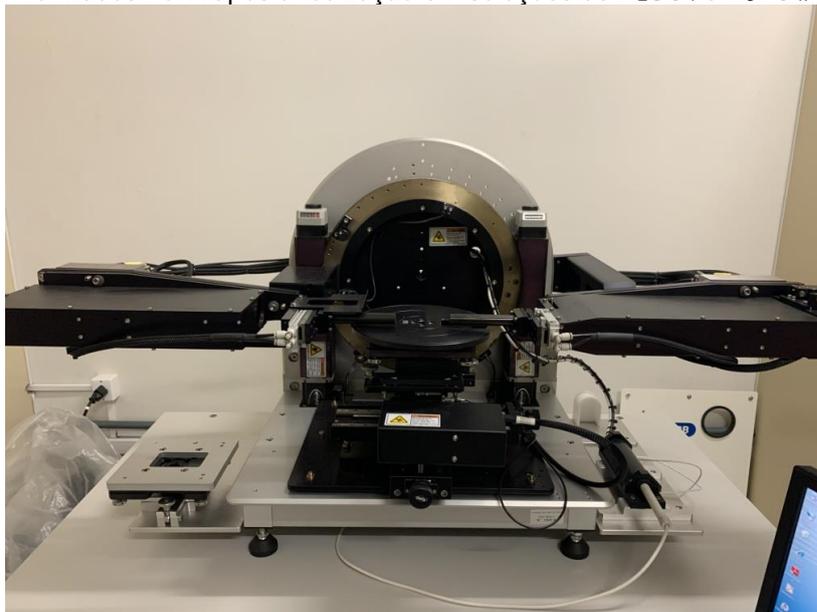
Figura 21: Potenciostato/galvanostato utilizado para a anodização do Ti e para as medidas de EIE e MS.



Fonte: Própria autora.

As medidas elipsométricas foram realizadas em um elipsômetro espectroscópico Semilab GES 5S de polarizador rotativo com microspot de lente convergente apresentado pela figura 22. Por meio deste equipamento consegue-se obter as propriedades ópticas, dielétricas e as espessuras de filmes finos.

Figura 22: Elipsômetro espectroscópico Semilab utilizado para determinar as espessuras dos filmes formados no Ti após anodização em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 .



Fonte: Própria autora.

A fim de determinar a morfologia da amostra utilizou-se o MEV FEI Company, modelo Quanta 3D FEG – com filamento de FEG, ilustrado na figura 23, instalado no Centro de Pesquisas da CSN. O detector utilizado foi o de elétrons retroespalhados (BSED), e a tensão utilizada foi de 15 kV.

Figura 23: MEV FEI Company utilizado para as caracterizações morfológicas do Ti após teste de corrosão em NaCl



Fonte: Própria autora.

4.3 Procedimentos experimentais

Antes do crescimento dos filmes de óxidos, o eletrodo de trabalho foi polido com lixa de granulação 600 e limpo com água destilada e deionizada.

Para o crescimento do filme de óxido a amostra de titânio foi polida com movimentos circulares utilizando lixa com granulação 600. Foi utilizado o método voltamétrico para crescimento e estabilidade dos filmes nos eletrólitos de H_3PO_4 e H_2SO_4 com velocidades de varredura constantes de 30, 50 e 100 mV s^{-1} em ambos eletrólitos, cujo o potencial inicial foi de $-0,6 \text{ V}$ e os potenciais finais (E_f) de $3,0 \text{ V}$ e $8,0 \text{ V}$.

Os ensaios de EIE foram realizados na faixa de frequência de 100 kHz até 10 mHz, com potencial DC de $1,0 \text{ V}$ para evitar o efeito da reação de desprendimento de oxigênio e o AC de 10 mV .

As medidas de MS foram realizadas na frequência de 1 kHz para garantir apenas os efeitos capacitivos do óxido. Para assegurar a reprodutibilidade dos

diferentes experimentos foram realizadas, no mínimo, em triplicatas para cada experimento. Como houve uma boa reprodutibilidade das medidas, apenas uma desta foi apresentada.

Foi realizada também a caracterização elipsométrica para determinar a espessura do filme formado até 8,0 V em solução de H_3PO_4 e H_2SO_4 . Para garantir uma superfície espelhada a fim de se ter uma boa detecção de sinal da radiação no elipsômetro, o eletrodo de trabalho foi lixado com lixas de granulometria 600 e 1200 e polido com pasta de diamante de 1 μm .

Para as curvas de polarização, a amostra foi polida manualmente utilizando uma lixa com granulação 600 e limpa com água deionizada. Com esta técnica foi avaliada a resistência à corrosão por pites destes filmes de óxido em diferentes soluções contendo cloreto. Os filmes foram crescidos em soluções de H_3PO_4 e H_2SO_4 com um potencial de crescimento variando de -0,6 V até 3,5 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat.}}$, com velocidade de varredura de 50 mV/s^{-1} . Os testes de corrosão foram realizados em solução de Hank, saliva artificial e, NaCl 3,5% com um potencial de -0,1 V até 0,5 V (vs. OCP) na velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

Subsequentemente, foi realizado MEV juntamente com a EDS para analisar as morfologias das superfícies dos óxidos e sua composição química nos eletrólitos de H_3PO_4 , e H_2SO_4 depois dos ensaios de curva de polarização.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

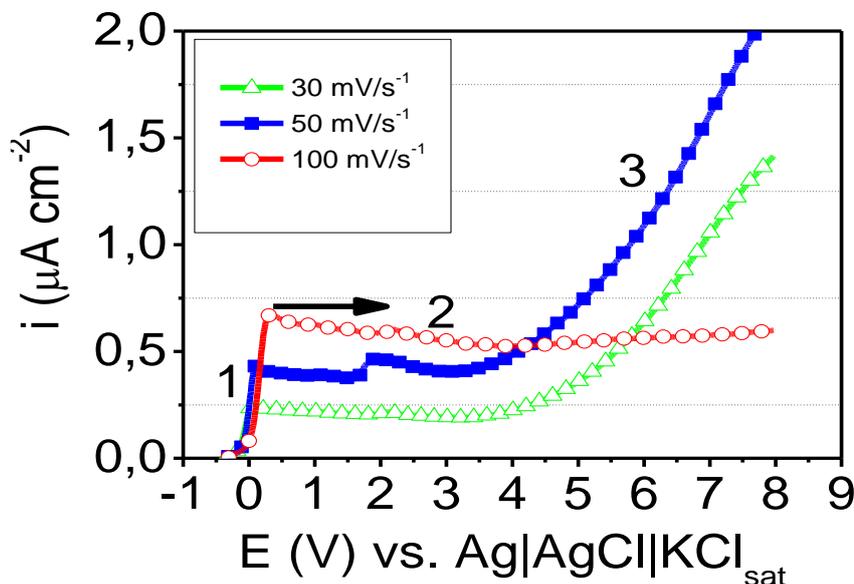
5.1 Formação e crescimento de filmes

Na figura 24 e 25 são mostradas as voltametrias para Ti nas soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 nas diferentes velocidades de varredura. Na Figura 24 observa-se, primeiramente, um aumento abrupto da densidade de corrente em função do aumento do potencial (região 1) do Ti na solução de H_2SO_4 , para as diferentes velocidades de varredura. Depois disso, as densidades de corrente permaneceram constantes com o aumento do potencial devido à formação e aumento da espessura do filme de óxido (região 2). Na região 3, há um aumento da densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura (FERREIRA et al., 2010).

Pode-se observar que, a partir de 3,0 V, ocorreu um aumento da densidade de corrente que está associada com a reação de desprendimento de oxigênio e com a migração de íons dentro do filme de óxido contribuindo para o crescimento do filme (OHTSUKA; NOMURA, 1997).

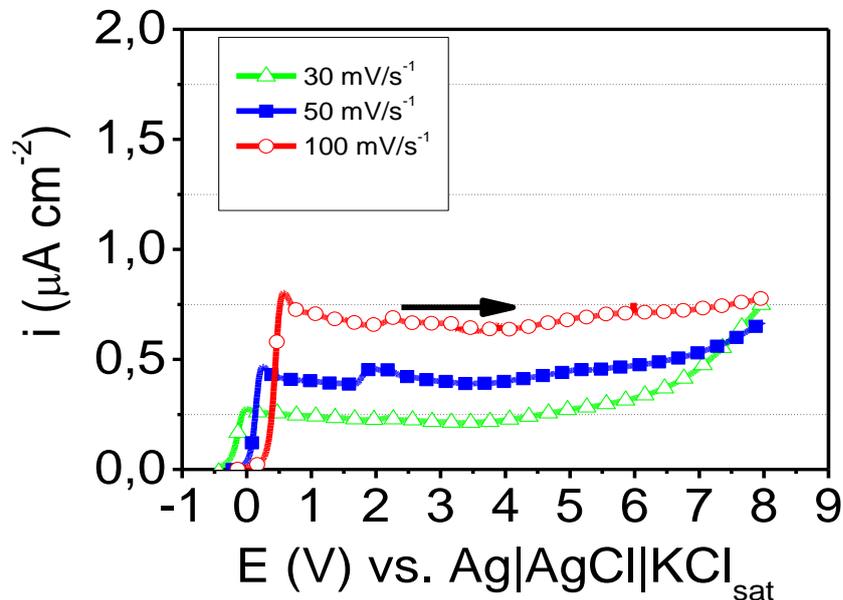
Entretanto, na velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , este aumento da corrente se tornou menos intenso (região 3).

Figura 24: Curvas voltamétricas do Ti durante a anodização em solução de H_2SO_4 com potencial inicial de -0,6 V até 8,0 V vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}$.



Fonte: Própria autora.

Figura 25: Curvas voltamétricas do Ti durante a anodização em solução de H_3PO_4 com potencial inicial de $-0,6 \text{ V}$ até $8,0 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$.



Fonte: Própria autora.

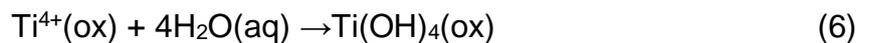
A figura 25 apresenta a curva voltamétrica do Ti na solução de H_3PO_4 , foi observado comportamento semelhante de formação e crescimento do filme anódico, mas acima de $3,0 \text{ V}$ as densidades de corrente foram menos pronunciadas que as obtidas com o Ti na solução H_2SO_4 usando velocidade de varredura de 30 e 50 mV s^{-1} .

Trabalhos anteriores relataram um crescimento incomum de tensão-tempo em baixas densidades de correntes ($<50 \mu\text{A cm}^{-2}$), considerando que a concentração de H_3PO_4 foi aumentada de $0,5$ para 4 mol L^{-1} , contribuindo para o desenvolvimento de uma camada de gel de H_3PO_4 acima do filme anódico. No entanto, para densidades de corrente superiores a $50 \mu\text{A cm}^{-2}$, este gel não foi observado. Neste trabalho, as densidades atuais eram de 10 a 3 A cm^{-2} . Conseqüentemente, nessas circunstâncias, pode ser considerado impossível associar as densidades de correntes menos pronunciadas do filme de óxido formadas na solução de H_3PO_4 com a formação de uma camada de gel no filme de óxido durante seu crescimento (KRASICKA-CYDZIK, 2004).

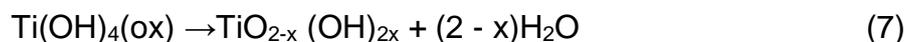
Ohtsuka e Nomura (1997), realizaram estudos de anodização do Ti em solução de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e obtiveram resultados semelhantes. Foi assumido que a incorporação do elemento químico no filme de óxido dependia da velocidade

de varredura. Essa mudança que ocorre na estrutura do óxido está associada à incorporação do íon OH^- no filme proporcionando uma estrutura mais amorfa do óxido, uma vez que os íons OH^- podem ser destrutivos para a ligação Ti-O-Ti.

A formação do filme de dióxido de titânio inicia-se com a migração dos íons de titânio através do filme de óxido e reage com H_2O na interface óxido / solução para formar um óxido de titânio hidratado (Equação 6) (OHTSUKA; NOMURA, 1997):



O óxido de titânio hidratado muda para um óxido de titânio menos hidratado através do efeito do alto campo elétrico através do filme. O filme de óxido pode, portanto, permanecer na forma hidratada, se a taxa de crescimento for suficientemente elevada (OHTSUKA; OTSUKI, 1998; SUL, 2003).



Neste caso, conclui-se que quanto mais hidratado o filme de óxido de Ti formado na solução H_2SO_4 , menor será a corrente eletrônica que poderá fluir para proporcionar a reação de desprendimento de oxigênio sobre o filme de óxido com potencial acima de 3,0 V. Entretanto, para um filme de óxido formado em solução de H_3PO_4 , as densidades de corrente foram menores que a do filme formado em H_2SO_4 .

Essas baixas densidades de corrente podem estar associadas com a hidratação do óxido e a incorporação dos íons PO_4^{3-} em sua estrutura. Se a velocidade de varredura do filme de óxido for elevada, mais íons PO_4^{3-} podem incorporar no filme formando TiPO_4 e $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ dentro do filme, de acordo com a seguinte reação proposta (SUL, 2003):



Propõe-se que essa estrutura de filme pode ter menos alterações com o alto campo elétrico no filme de óxido formado em maior velocidade de varredura, pois

este filme não é totalmente hidratado, ou seja, o filme de óxido não perde o fosfato de titânio devido ao alto campo elétrico. Consequentemente, a reação de desprendimento de oxigênio é menos intensa do que a do outro filme formado na solução de H_2SO_4 nas diferentes velocidades uma vez que os íons PO_4^{3-} podem favorecer a formação de uma estrutura mais amorfa, não permitindo que o filme desidrate.

Provavelmente, à medida que o filme de óxido se espessa com o aumento do potencial nas diferentes velocidades de varreduras, as propriedades semicondutoras do filme de óxido podem variar. Esta variação influencia na reação de desprendimento de oxigênio (OHTSUKA; OTSUKI, 1998).

5.2 Medidas de EIE

Através da técnica de EIE podem ser obtidas informações referentes à resistência à corrosão, espessura e estrutura de filmes passivantes sobre metais (BADAWY et al., 2009). As medidas de EIE foram realizadas nas superfícies do Ti após anodização em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 com potencial inicial de -0,6 V até 3,0 V e com faixa de frequência de 100 kHz até 10 mHz. Nas figuras 26 e 27 são mostrados os diagramas de Bode e Nyquist para os filmes formados nos diferentes eletrólitos.

Figura 26: Diagramas de Bode a) $\log |Z|$ versus $\log f$ b) $-\theta$ versus $\log f$ c) Diagrama de Nyquist para o Ti anodizado em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 até 3,0 V com velocidade de 50 mV s^{-1} .

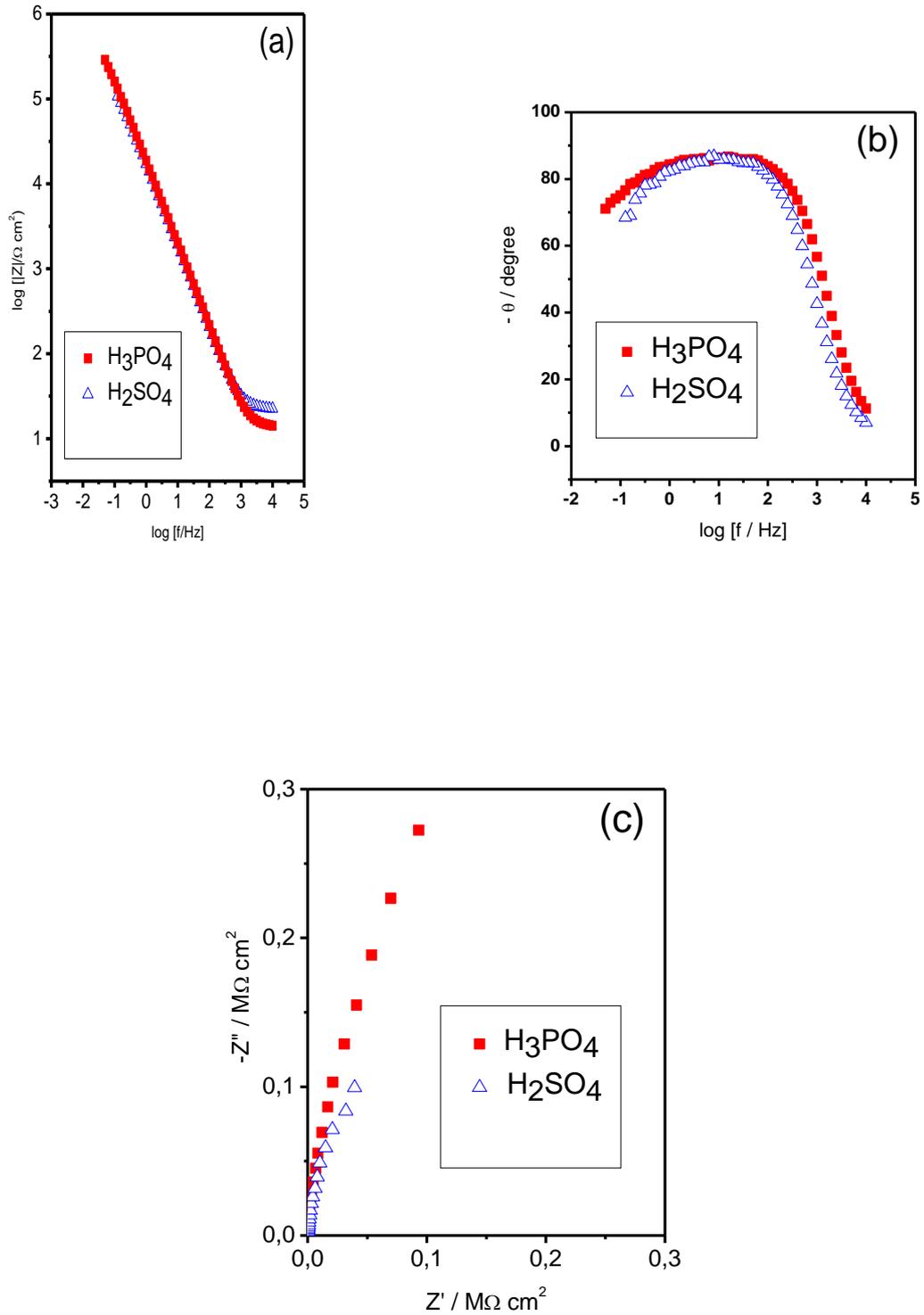
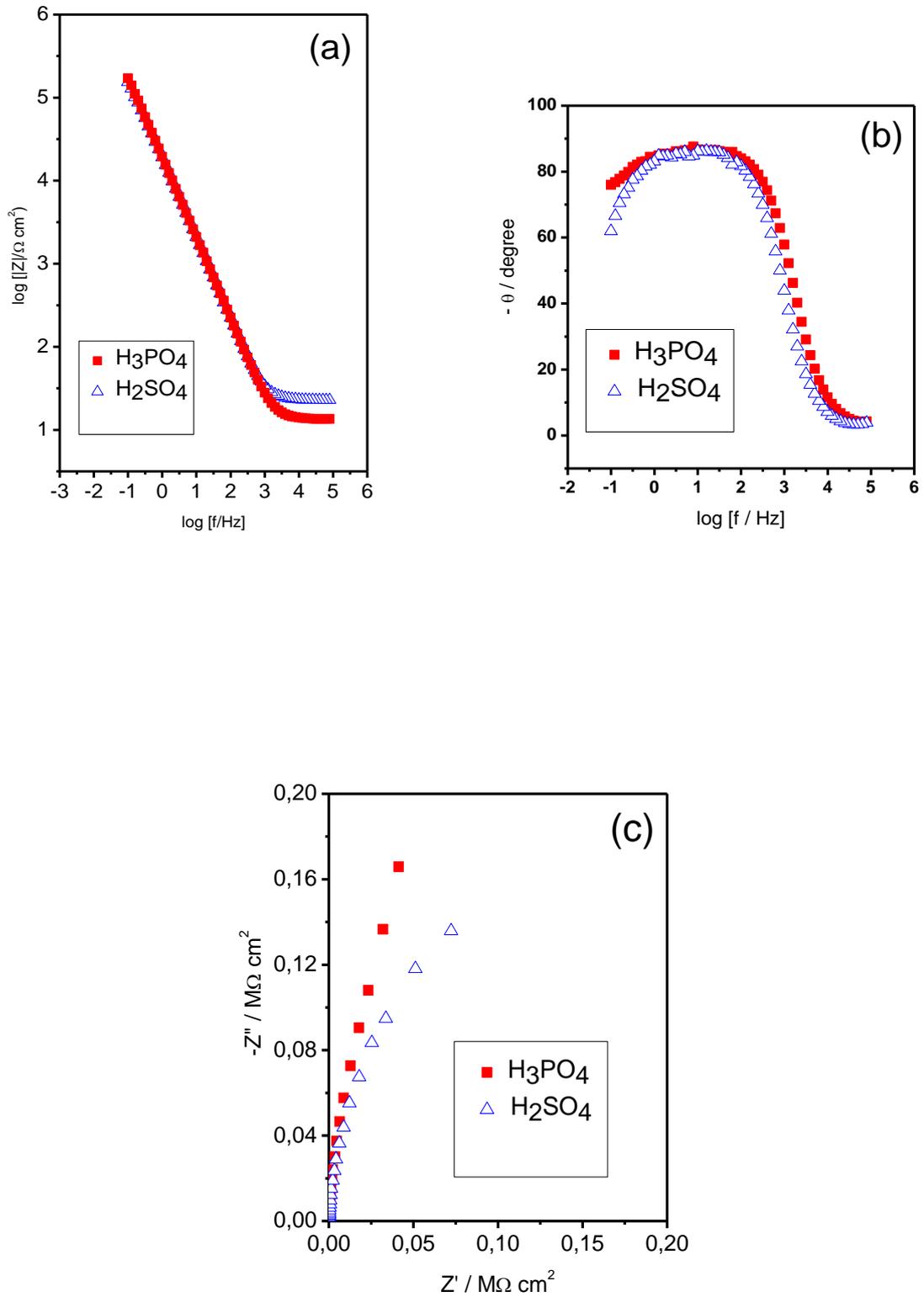


Figura 27: Diagramas de Bode a) $\log |Z|$ versus $\log f$ b) $-\theta$ versus $\log f$ c) Diagrama de Nyquist para o Ti anodizado em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 até 3,0 V com velocidade de 100 mV s^{-1} .



Pode ser observado nos diagramas de Bode que os filmes de óxido formados nos diferentes eletrólitos e nas diferentes velocidades de varredura apresentaram apenas uma constante de tempo. Porém, em frequências mais baixas, os óxidos formados na solução de H_3PO_4 apresentaram ângulos de fase superiores aos dos óxidos formados em solução de H_2SO_4 , indicando que os filmes de óxido formados na solução de H_3PO_4 são mais resistivos.

Nos diagramas de Nyquist (Figuras 26 c e 27 c) podem ser observadas, para diferentes condições de crescimento dos filmes, respostas de impedâncias na forma de semicírculos capacitivo/resistivo que não interceptam o eixo de Z' indicando a formação de filme compacto, uniforme e resistente à corrosão.

5.2.1 Ajuste de dados no Z-view

O software Z-view® foi utilizado para o ajuste do circuito elétrico equivalente (CEE) mostrado na figura 14 (seção 3.7.3) aos dados experimentais. Este circuito é também conhecido como circuito de Randles e pode representar a interface Metal/óxido/eletrólito (ELLERBROCK; MACDONALD, 2014; ROH; MACDONALD, 2019a).

Neste circuito o parâmetro R_1 representa a resistência da solução em série com a capacitância do filme compacto de óxido, C , a qual se encontra paralela à resistência iônica, R_2 , dentro do filme. Os resultados dos ajustes foram bastante satisfatórios com valores de χ^2 em torno de 10^{-3} . Os valores de resistências, χ^2 e os erros relacionados a cada elemento de circuito são apresentados na tabela 1 e no apêndice. O elemento de fase constante (CPE) foi usado no lugar da capacitância devido ao fato da heterogeneidade dos sistemas estudados mostrarem respostas capacitivas não ideais (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

O valor de CPE-P pode ser 1, 0,5 ou na faixa de $0,5 < \text{CPE-P} < 1$. O primeiro valor corresponde à resposta de um capacitor ideal C ; o segundo valor sugere uma resposta de difusão em baixas frequências ou um material poroso a altas frequências e o intervalo desses valores estão associados a distribuições de correntes não homogêneas ou a uma distribuição heterogênea das propriedades do óxido (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). A tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros de circuito elétrico equivalente:

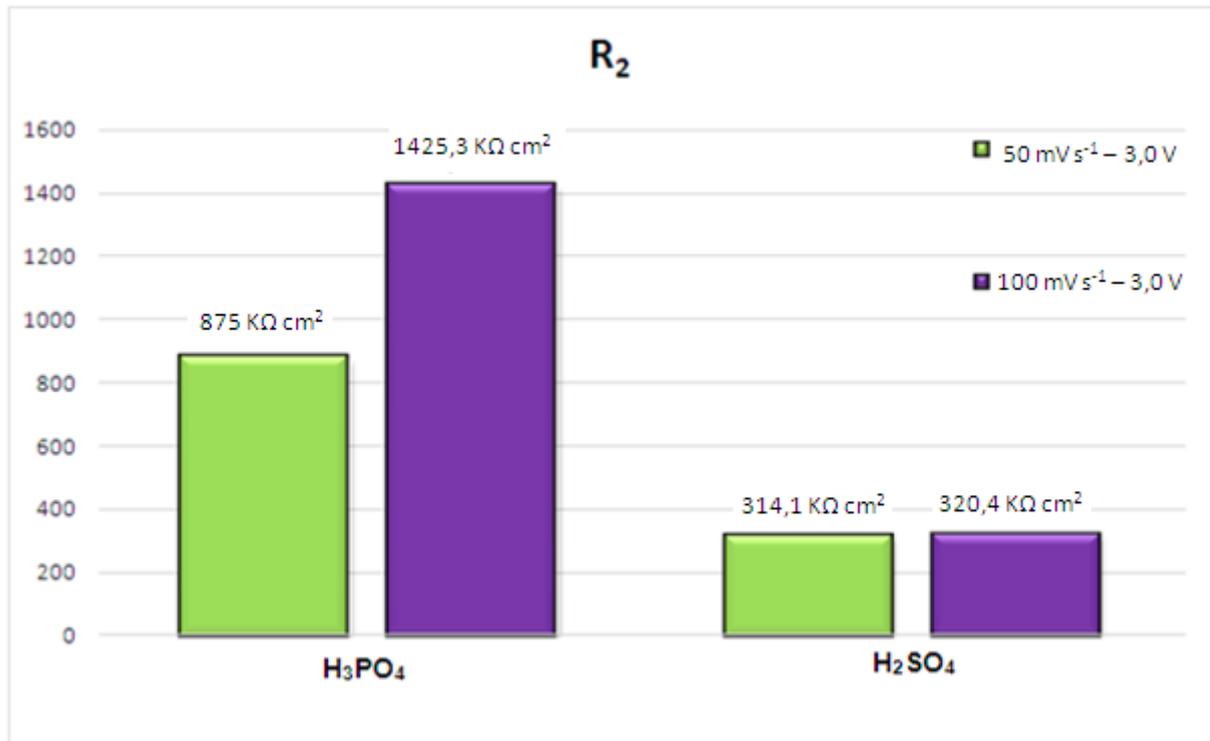
Tabela 1: Valores dos parâmetros do circuito elétrico equivalente (CEE) obtidos a partir dos ajustes aos dados experimentais.

Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	Solução	E _f (V)	R ₁ (Ω cm ²)	CPE _{1-T} (μF cm ⁻² s ^α)	CPE _{1-P}	R ₂ (kΩ cm ²)	χ ² (10 ⁻³)
50	H ₃ PO ₄	8,0	7,8 (0,90)	5,2 (0,39)	0,95 (0,07)	2378,0 (10,81)	1,4
	H ₂ SO ₄		29,0 (0,77)	6,0 (0,63)	0,93 (0,12)	513,4 (4,27)	2,1
	H ₃ PO ₄	3,0	13,8 (0,69)	9,2 (0,46)	0,96 (0,09)	875 (3,29)	2,4
	H ₂ SO ₄		22,3 (0,58)	9,9 (0,53)	0,96 (0,11)	314,1 (3,01)	1,9
100	H ₃ PO ₄	3,0	13,6 (1,23)	8,9 (0,75)	0,96 (0,15)	1425,3 (5,8)	7,8
	H ₂ SO ₄		22,9 (0,72)	8,8 (0,77)	0,97 (0,16)	320,4 (1,19)	6,8

A porcentagem de erro relacionada a cada elemento do circuito é apresentada entre parênteses

Fonte: Própria autora.

Os filmes de óxido formados em solução de H₃PO₄ apresentaram os maiores valores de R₂, independentemente da taxa de varredura e E_f como pode ser evidenciado na figura 28 e na Tabela 1.

Figura 28: Valores de R_2 obtidos a partir dos ajustes de circuito

Fonte: Própria autora.

A alta resistência do filme de óxido formado na solução de H_3PO_4 pode influenciar na reação de desprendimento de oxigênio. O filme de óxido formado na solução H_3PO_4 até 3,0 V, com uma velocidade varredura de 100 $mV\text{ s}^{-1}$, apresentou maior resistência que os filmes de óxido formados na solução de H_2SO_4 nas velocidades de varredura de 50 e 100 $mV\text{ s}^{-1}$. A resistência mais elevada foi devido a maior incorporação de PO_4^{3-} no filme de óxido, quando comparado com o óxido formado na outra solução (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

Esses resultados sugerem que durante a formação do filme com altas velocidades de varredura, o pH da superfície muda para valores mais baixos o que poderia aumentar a incorporação de íons PO_4^{3-} . No entanto, para uma baixa velocidade de varredura, maior será o pH da superfície proporcionando uma diminuição dos íons PO_4^{3-} devido a uma competição destes íons com os de OH^- na superfície do óxido (ARCHIBALD; LEACH, 1977).

Por meio dos valores de CPE_{1-T} e CPE_{1-P} relacionados à capacitância e o R_1 referente à resistência da solução (Tabela 1), as espessuras (L) das camadas foram calculadas usando o modelo matemático: (HERNÁNDEZ-LÓPEZ et al., 2015)

$$L = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{CPE_1 T \frac{1}{CPE_1 P} R_1 \frac{(1-CPE_1 P)}{CPE_1 P}} \quad (6)$$

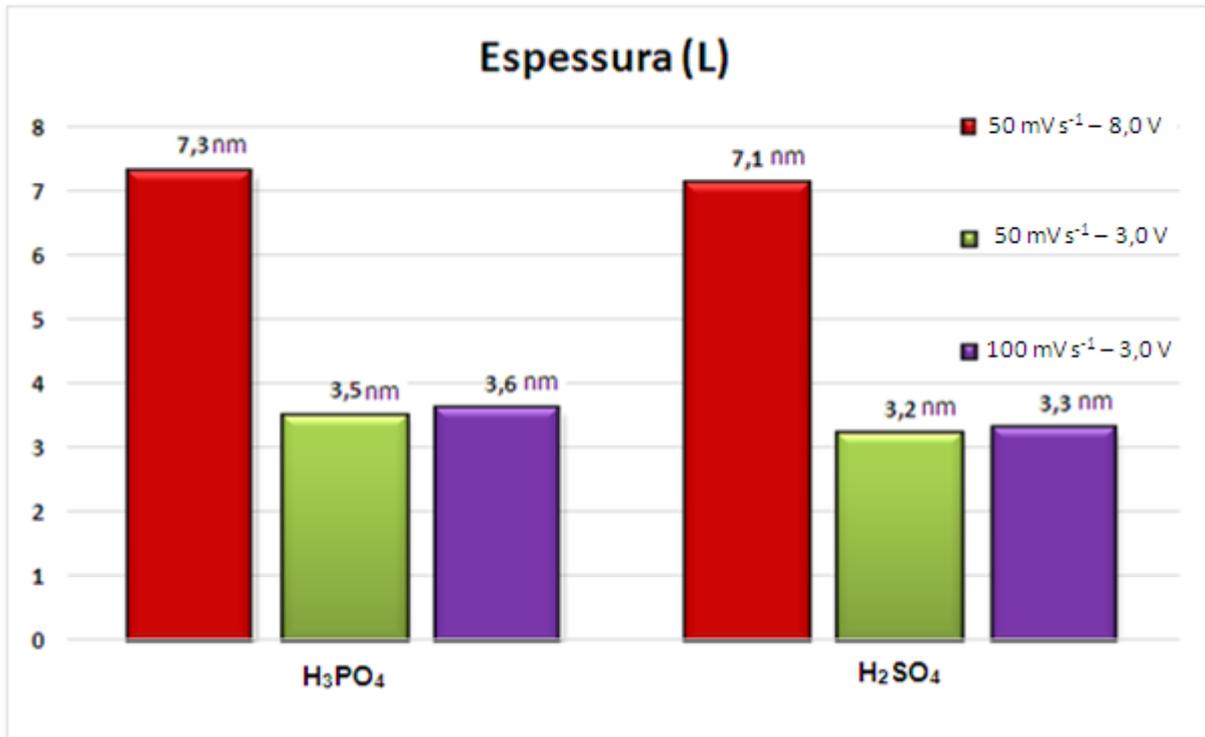
Onde ε , ε_0 e A são respectivamente a constante dielétrica do TiO_2 , a permissividade no vácuo e a área de superfície efetiva e L é a espessura do filme passivo.

Antes do uso da equação 6 para determinar espessuras dos filmes de óxidos formados sobre o titânio, é importante destacar que existe uma imprecisão na constante dielétrica de TiO_2 relatada na literatura (HERNÁNDEZ-LÓPEZ et al., 2015; MARSH; GORSE, 1998; ROH; MACDONALD, 2019b; SCHULTZE; LOHRENGEL, 2000).

Portanto, no presente trabalho, o valor foi obtido por elipsometria ex situ para os óxidos formados até 8,0 V, a 50 mV s⁻¹ (veja seção 5.4). Primeiramente, foram obtidos elipsometricamente valores de espessuras de 7,3 e 7,1 nm para os filmes de óxido formados nas soluções de H_3PO_4 e H_2SO_4 , respectivamente. O uso dos parâmetros EIE (Tabela 1) e equação 6 resultou em um valor da permissividade dielétrica de 25,2. As espessuras dos filmes de óxido formados até 3,0 V nas soluções de H_3PO_4 e H_2SO_4 foram calculadas a partir deste valor de constante dielétrica.

Pode ser observado na figura 29 que os filmes de óxidos formados nas soluções de H_3PO_4 são ligeiramente mais espessos que os formados nas soluções de H_2SO_4 , nas diferentes velocidades de varredura e potenciais finais (E_f). A adsorção de PO_4^{3-} pelo óxido formado na solução H_3PO_4 pode produzir campos elétricos mais intensos, em comparação com o óxido formado na solução H_2SO_4 , contribuindo para o desenvolvimento de um filme mais espesso de óxido (EL KADER et al., 1981). Além disso, para o filme de óxido formado até 8,0 V, a reação de desprendimento de oxigênio poderia impedir o espessamento do filme formado na solução de H_2SO_4 .

Figura 29: Valores de espessura dos filmes formados nos diferentes potenciais, eletrólitos e velocidades de varredura.



Fonte: Própria autora.

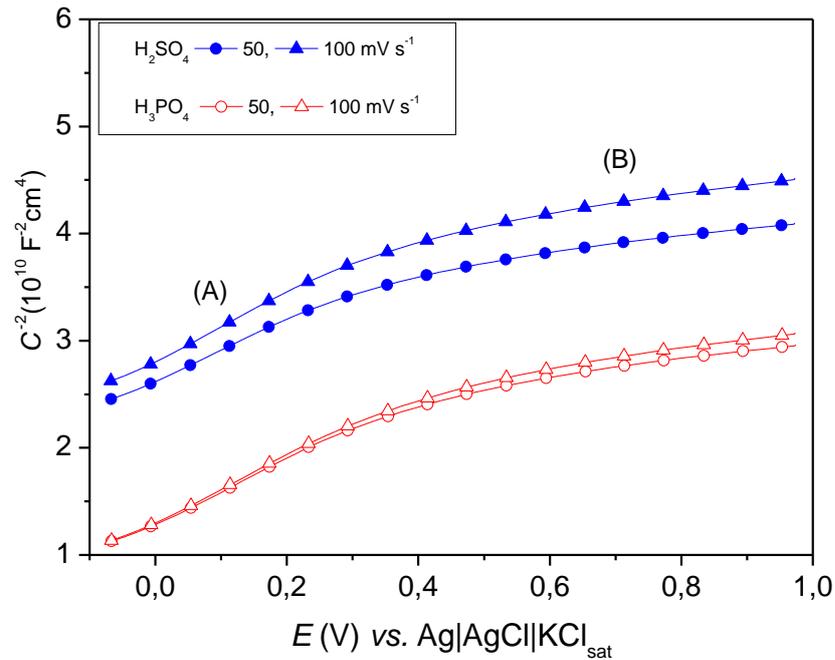
Roh e Macdonald (2019), estimaram a espessura do filme de TiO₂ cujo valor foi de 6,95 nm a partir da otimização do modelo de defeitos pontuais usando os dados de impedância experimental para um filme de óxido de titânio anódico crescido a 3,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat} em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, à temperatura ambiente. Nesta dissertação, a espessura do filme de óxido estimada para óxido formado até 3,0 V foi de aproximadamente 3,2 nm, nas diferentes velocidades de varredura. A diferença entre esses valores poderia ser explicada pelo uso neste trabalho de uma concentração de eletrólito menor nas anodizações e pela determinação das espessuras por diferentes modelos matemáticos.

5.3 Análises de Mott-Schottky

A figura 30 apresenta o gráfico de MS dos filmes de óxidos formados em H₂SO₄ e H₃PO₄ nas diferentes velocidades de varredura até 3,0 V. Observa-se neste gráficos a variação do coeficiente angular das curvas com duas regiões sendo uma localizada em potenciais baixos (A) apresenta maior coeficiente angular em relação à região em potenciais superiores (B). Esta mudança linear na relação C⁻² vs. E se

deve ao aumento da espessura da camada de carga espacial até atingir a espessura total do filme de óxido (DI QUARTO; PIAZZA; SUNSERI, 1988; KONG; WU, 2008).

Figura 30: Variação do inverso do quadrado da capacidade de carga espacial com o potencial para filmes de óxidos crescidos em H_3PO_4 , H_2SO_4 sobre Ti pelo método voltamétrico até o potencial final de 3,0 V.



Fonte: Própria autora.

Portanto, na primeira região linear (A) a equação de MS foi ajustada para determinar as densidades doadoras de carga, N_D , dos filmes de óxidos (DI QUARTO; PIAZZA; SUNSERI, 1988). Os valores de N_D são apresentados na tabela 2:

Tabela 2: Valores de densidades de doadores de carga (N_D) obtidos a partir da equação de Mott-Schottky

Velocidade de varredura (mV s^{-1})	Solução	N_D (10^{20} cm^{-3})
50	H_3PO_4	1,79
	H_2SO_4	1,93
100	H_3PO_4	1,74
	H_2SO_4	1,71

Fonte: Própria autora.

A N_D do filme de dióxido de titânio também depende da velocidade de crescimento do filme de óxido (OHTSUKA; OTSUKI, 1998). Possivelmente a introdução de uma ponte OH no filme de TiO_2 anidro pode proporcionar uma maior eletromigração de íons de Ti^{4+} intersticial ou de vacâncias de oxigênio ionizado, as quais são associadas com os doadores de carga. O aumento da migração de íons de Ti^{4+} intersticiais ou de vacâncias de oxigênio ionizados na direção da interface filme / solução de óxido sob polarização anódica pode resultar em uma diminuição da N_D na camada de depleção no filme de óxido (OHTSUKA; OTSUKI, 1998; SCHULTZE; LOHRENGEL, 2000).

A N_D de filmes de óxidos diminui com o aumento da velocidade de varredura. No entanto, é possível propor que a incorporação de PO_4^{3-} e OH^- dentro do filme formado em solução H_3PO_4 pode aumentar a eletromigração de íons de Ti^{4+} intersticiais (SCHULTZE; LOHRENGEL, 2000).

A densidade do doador é um parâmetro importante porque existe uma relação entre este parâmetro e a densidade de corrente. A relação é a seguinte: quanto maior a densidade do doador, maior será a densidade de corrente (GE et al., 2014; ROH; MACDONALD, 2007).

O óxido formado até 3,0 V em solução de H_2SO_4 a 50 mV s^{-1} (potencial em que está associado o início da reação de desprendimento de oxigênio) apresentou maior N_D do que o formado em solução de H_3PO_4 . Conseqüentemente, quanto maior N_D , maior será a densidade de corrente. No entanto, os filmes de óxidos formados nos diferentes eletrólitos a 100 mV s^{-1} apresentaram valores de N_D semelhantes. Estes resultados foram coerentes com os resultados voltamétricos onde ambos os filmes não apresentaram a reação de desprendimento de oxigênio.

Finalmente, outra possibilidade para a inibição da reação de desprendimento de oxigênio seria a adsorção química dos íons PO_4^{3-} no óxido. Neste caso poderia ocorrer uma reação envolvendo a substituição dos grupos hidroxila da superfície por íons PO_4^{3-} devido à forte interação entre titânio e PO_4^{3-} (CONNOR; MCQUILLAN, 1999). Conseqüentemente, sabendo-se que a reação de desprendimento de oxigênio ocorre por meio da oxidação dos grupos de hidroxila superficiais (BODDY, 1968; KONG; WU, 2008), estes grupos hidroxilas podem diminuir na presença de íons PO_4^{3-} .

5.4 Caracterização por elipsometria

Através das medidas elipsométricas é possível determinar as espessuras de filme de óxidos anódicos (GUEDES et al., 2016).

Para determinar a espessura da camada de óxido sobre o substrato de Ti foi empregada a modelagem computacional no software SEA com base em dados de *nk files* e modelos de dispersão, foram utilizadas as leis de (CSERMELY, 2012):

- Tauc-Lorentz: Empregada para caracterização de materiais das funções dielétricas de semicondutores amorfos, dielétricos e óxidos condutores;
- Cauchy: Utilizada para caracterizar materiais transparentes nas regiões ultravioleta e visível do espectro (materiais dielétricos);
- Gauss: Normalmente utilizado para materiais amorfos ou vidros;
- Drude: Pode ser usado para descrever a condução elétrica de elétrons quase livres em metais ou em materiais semicondutores.

Para informar ao software que o substrato é Ti, criou-se um arquivo *nk file* da própria amostra de Ti sem o filme crescido. Desta forma foi necessário acrescentar

no modelo a camada de óxido de titânio acima do substrato, criando assim, outro arquivo *nk file* para construção desta camada (GUEDES et al., 2016). Para a camada de óxido foi utilizada as leis de dispersão como mencionado anteriormente. As espessuras obtidas nas medidas são apresentadas na figura 31:

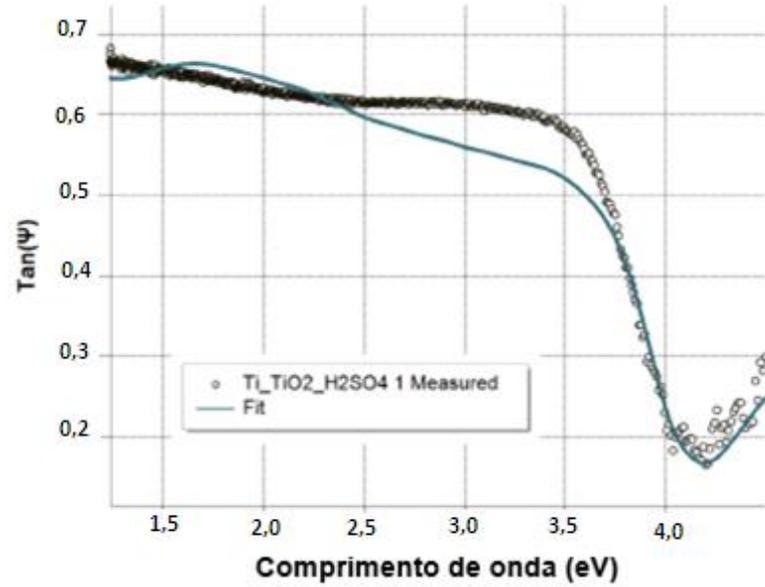
Figura 31: Valores obtidos de espessura para o filme crescido até 8,0 V nas soluções de a) H_3PO_4 e b) H_2SO_4



Fonte: Própria autora.

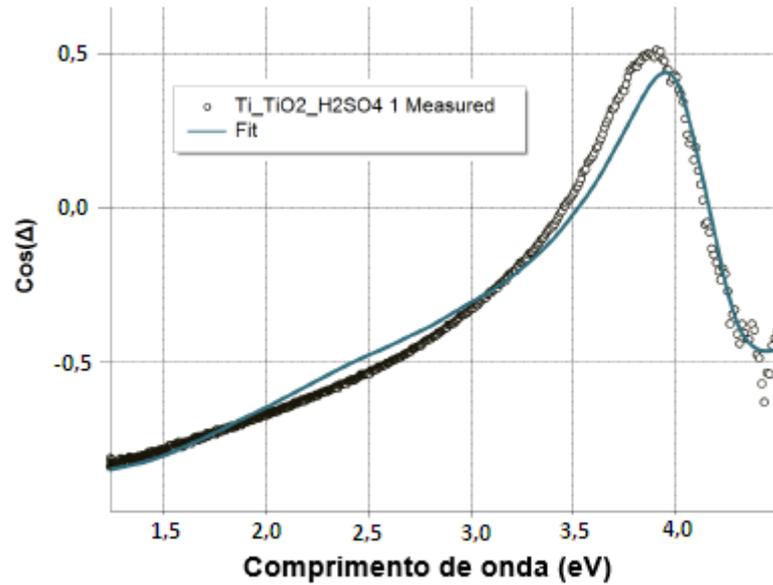
A partir dos valores de espessuras de composição de cada camada obtém-se as medidas de $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ medidas e geradas pelo modelo em função do comprimento de onda. Estes valores são ajustados aos valores obtidos experimentalmente, apresentados nas figuras 32, 33, 34 e 35:

Figura 32: Espectros de $\text{Tan}(\psi) \times \lambda$ do filme de óxido crescido até 8,0 V na solução de H_2SO_4 e espectros calculados com o modelo teórico



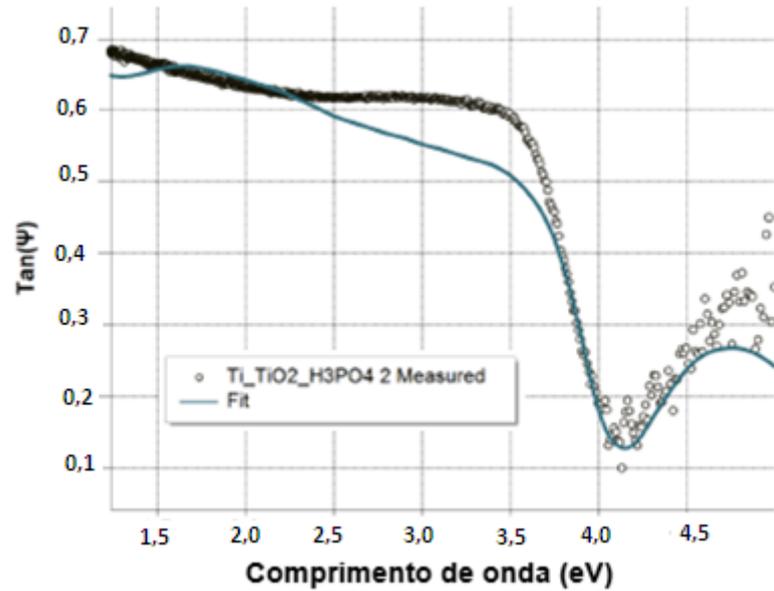
Fonte: Própria autora.

Figura 33: Espectros de $\text{cos}(\Delta) \times \lambda$ do filme de óxido crescido até 8,0 V na solução de H_2SO_4 e espectros calculados com o modelo teórico



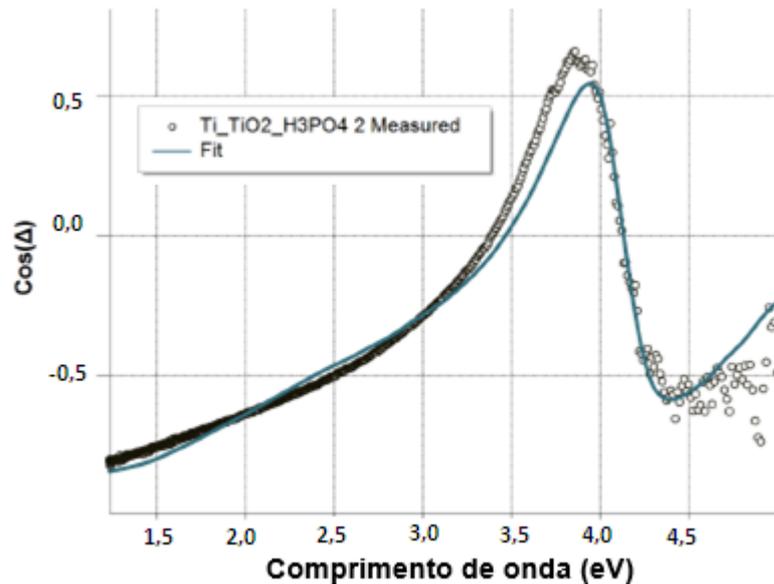
Fonte: Própria autora.

Figura 34: Espectros de $\text{Tan}(\psi) \times \lambda$ do filme de óxido crescido até 8,0 V na solução de H_3PO_4 e espectros calculados com o modelo teórico



Fonte: Própria autora.

Figura 35: Espectros de $\text{cos}(\Delta) \times \lambda$ do filme de óxido crescido até 8,0 V na solução de H_3PO_4 e espectros calculados com o modelo teórico



Fonte: Própria autora.

Foram obtidos ajustes satisfatórios, que geraram um parâmetro estatístico de R^2 de 0.96 e RMSE (raiz do erro quadrático médio) de 0.03 para a solução de H_2SO_4 e R^2 de 0.95 e RMSE de 0.03 para a solução de H_3PO_4 , uma vez que os valores dos parâmetros devem ser próximos de um para R^2 e próximos de zero para RMSE (GUEDES et al., 2016).

De acordo com Nunes (2017), quanto maior for o potencial aplicado maior serão as oscilações $\cos(\Delta)$, parâmetro que comprova o crescimento do óxido. Nos ajustes realizados não foram observadas oscilações de $\cos(\Delta)$, pois o potencial aplicado foi de 8,0 V, o que permitiu espessuras bem próximas entre as duas amostras.

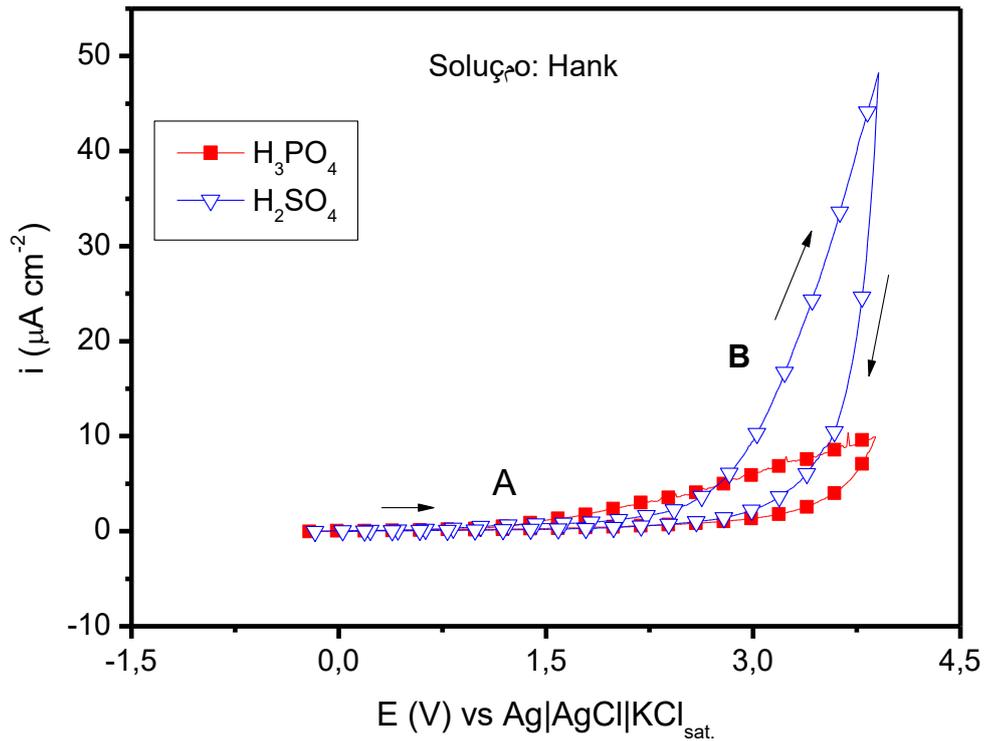
5.5 Avaliação da resistência à corrosão do Ti pré-anodizado nas soluções de H_3PO_4 e H_2SO_4

Quando se trata de simular estudos de corrosão em implantes, o meio utilizado mais representativo é o fisiológico, que contém íons Cl^- . As soluções fisiológicas são oxigenadas e contém componentes orgânicos e sais, constituindo-se num eletrólito propício a ocasionar os processos de corrosão (MARINO et al., 2006). Nesta seção serão apresentadas as voltametrias cíclicas (no intervalo de -0,1 V até 3,5 V (vs. OCP) na velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}) do titânio pré-anodizado nos diferentes eletrólitos ácidos até 3,5 V, nas soluções que simulam os fluidos corpóreos de Hank e saliva artificial (Figuras 36 e 37), e em solução de NaCl 3,5 % (m/m) (Figura 38). As voltametrias lineares referentes a pré-anodização do titânio nas diferentes soluções encontram-se no apêndice.

Podem ser observados nos diferentes voltamogramas mostrados nas figuras 36 e 37 duas regiões com comportamentos eletroquímicos diferentes. Na faixa de potencial referente à “região A” as densidades de corrente são próximas de zero indicando a presença de um filme passivo sobre o Ti. Nesta região as densidades de correntes de ambas as amostras pré-passivadas nos diferentes eletrólitos não apresentaram diferenças significativas. Por outro lado, em potenciais maiores que aproximadamente 2,5 V (região B), a amostra pré-anodizada em solução de H_2SO_4 apresentou aumento abrupto de densidade de corrente. No entanto, em solução de H_3PO_4 , este aumento foi menos pronunciado. Pode se atribuir este aumento da densidade de corrente à reação de desprendimento de oxigênio. Como foi discutida em seções anteriores, a incorporação de fosfato proveniente do eletrólito no filme diminui as densidades de doadores de carga e aumenta a resistência do filme fazendo que estes filmes sejam menos condutores inibindo a reação de desprendimento de oxigênio. A partir da região B em 3,5 V a varredura de potencial

foi invertida e as densidades de corrente tenderam a zero mostrando que estes filmes não podem ser reduzidos.

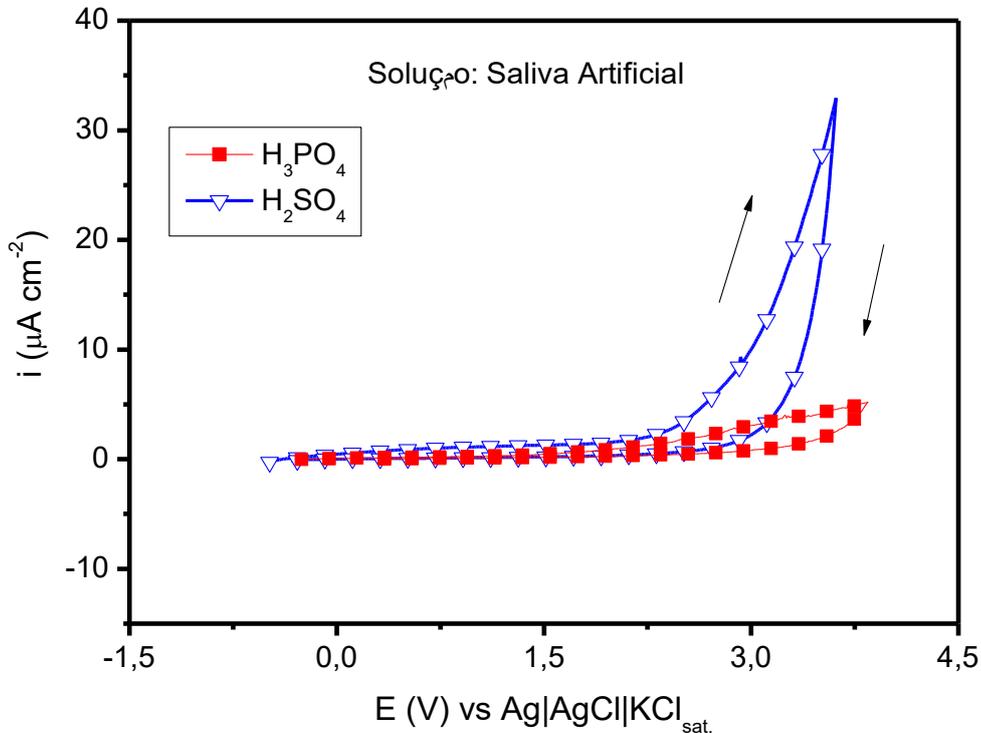
Figura 36: Voltametrias cíclicas em solução de Hank com potencial de -0,1 V até 3,5 V (vs. OCP) na velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} do titânio pré-anodizado em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 .



Fonte: Própria autora.

Nos ensaios de corrosão do Ti pré-anodizado em saliva artificial foram observados comportamentos eletroquímicos semelhantes aos observados em solução de Hank, porém, na região B as densidades de corrente associadas com o desprendimento de oxigênio foram menos intensas que as em solução de Hank.

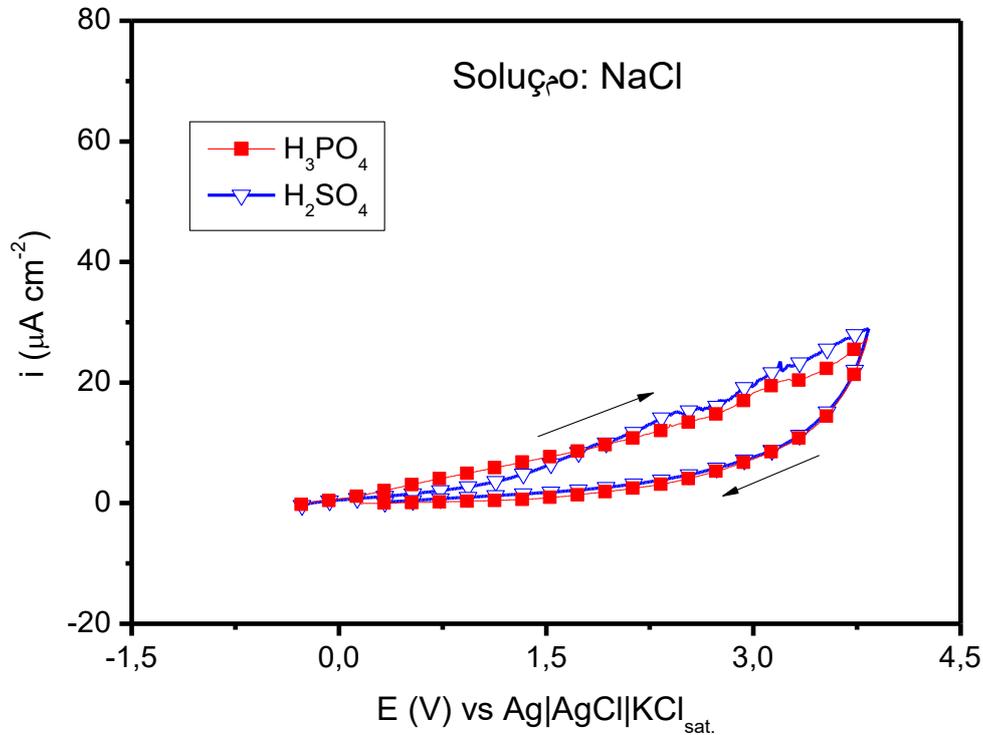
Figura 37: Voltametrias cíclicas em solução de saliva artificial com potencial de -0,1 V até 3,5 V (vs. OCP) na velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} do titânio pré-anodizado em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 .



Fonte: Própria autora.

Finalmente, nos testes de corrosão em solução de NaCl 3,5 % (m/m), não foi observado mudanças de comportamento eletroquímico na varredura direta do potencial no sentido catódico para anódico, e as densidades de correntes se mantiveram praticamente iguais para as duas amostras pré-anodizadas nos diferentes eletrólitos. Uma possível explicação para este comportamento pode ser atribuído ao uso de uma solução com alta concentração de NaCl em relação as outras soluções fisiológicas. Esta alta concentração de NaCl possibilita a penetração do cloreto nos filmes de óxidos das amostras pré-anodizadas modificando as propriedades semicondutoras deste filme. As caracterizações por EDS mostradas na seção seguinte indicam a presença de cloreto no filme reforçando esta hipótese de mudança de condutividade devido à penetração de cloreto no filme.

Figura 38: Voltametrias cíclicas em solução de NaCl com potencial de -0,1 V até 3,5 V (vs. OCP) na velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} do titânio pré-anodizado em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 .



Fonte: Própria autora.

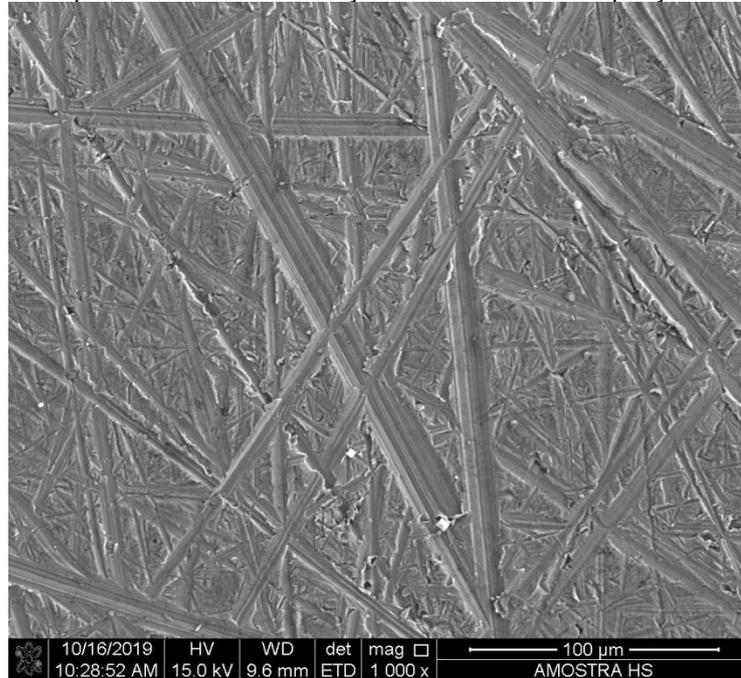
5.6 Micrografias MEV e EDS

As Figuras 39 e 40 mostram as imagens de MEV das superfícies do Ti pré-anodizados nas soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 após os testes de curvas de polarização em solução de NaCl (seção 5.5). Para a realização das medidas, as amostras foram lixadas com lixa de granulometria 600 e o Ti foi anodizado em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Logo após, foi realizado os testes de curvas de polarização em solução de NaCl no intervalo de potencial de 0,1 V até 3,5 V (vs. OCP) na velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

As imagens apresentam sulcos nas superfícies, características próprias do polimento empregado no preparo das amostras. Pode ser observado também que as superfícies do Ti estão totalmente recobertas com a película de óxido de forma homogênea, onde os sulcos provenientes do polimento são preenchidos pelo óxido,

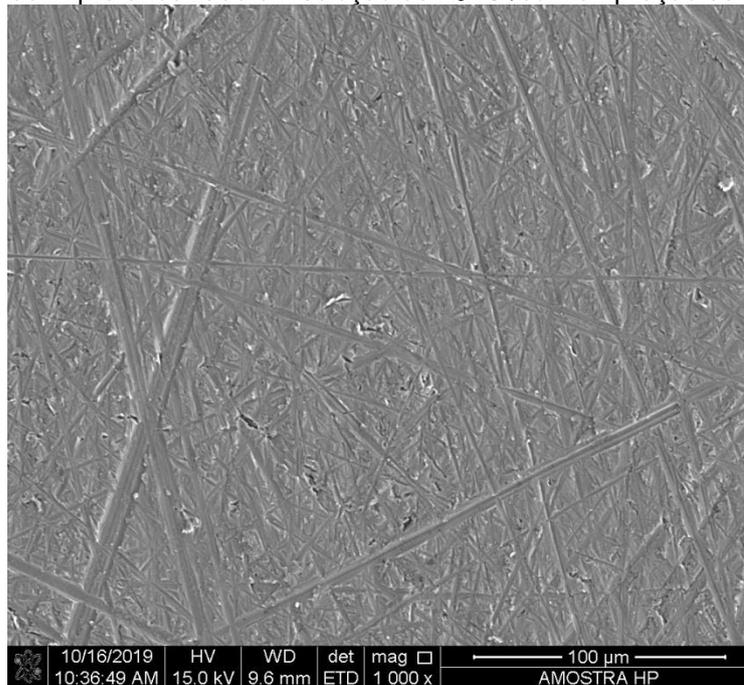
portanto, não foi constatado nenhum tipo de corrosão mostrando ser estas amostras resistentes à corrosão em solução de NaCl 3,5 % (m/m).

Figura 39: Micrografia de MEV obtida depois dos ensaios de curva de polarização em solução de NaCl do Ti pré-anodizado em solução de H₂SO₄ com ampliação de 1000x



Fonte: Própria autora.

Figura 40: Micrografia de MEV obtida depois dos ensaios de curva de polarização em solução de NaCl do Ti pré-anodizado em solução de H₃PO₄ com ampliação de 1000x



Fonte: Própria autora.

Foram realizadas também caracterizações composicionais por EDS (Quadro 4)

Quadro 4: Análise de EDS em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 após teste de corrosão em NaCl

H_2SO_4		H_3PO_4	
Elemento	% Massa	Elemento	% Massa
C	3,6	C	1,75
O	10,8	O	4,09
Na	0,54	Na	0,7
Al	0,5	Al	0,57
Si	0,15	Si	0,68
Cl	0,35	P	0,38
Ti	84,06	Cl	0,49
-		Ti	91,34

Fonte: Própria autora.

Através da análise de EDS foi identificado que o filme anodizado em solução de H_2SO_4 apresentou maior concentração de átomos de titânio com 84,06%, em seguida o oxigênio com 10,80%, o carbono com 3,6%, sódio com 0,54%, alumínio 0,5%, cloro 0,35% e silício 0,15%. Observou-se a presença do oxigênio que evidência a formação do filme de (TiO_2) . A presença de silício pode ser devido à contaminação durante o polimento com lixas de carbetto de silício e o alumínio pode ser devido ao sinal proveniente “do porta” amostra do MEV. Além disso, também se observa a presença de Na e Cl o que caracteriza a adsorção destes elementos químicos na superfície do óxido de Ti.

Para o filme crescido na solução de H_3PO_4 foi encontrado semiquantitativamente titânio com 91,34%, oxigênio com 4,09%, carbono com 1,75%, elementos que são provenientes do Ti, sódio com 0,70%, silício 0,68%, alumínio 0,57%, cloro 0,49% e fósforo com 0,38%, indicando que o fósforo foi incorporado na matriz do filme de óxido durante a pré-anodização.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados estudos do crescimento anódico do Ti, via eletroquímica, fazendo-se o uso de eletrólitos ácidos. Além disso, propôs-se investigar a reação de desprendimento de oxigênio sobre a superfície do titânio e sua correlação entre o eletrólito, a velocidade de varredura e espessura.

Assim, os óxidos foram obtidos por via voltamétrica em soluções eletrolíticas de H_2SO_4 e H_3PO_4 com diferentes concentrações. Os resultados obtidos por voltametria linear mostraram que o titânio é capaz de formar um filme passivo em sua superfície, e que a reação de desprendimento de O_2 ocorreu em aproximadamente 3,0 V. Na solução de H_3PO_4 , em diferentes varreduras, a densidade de corrente foi menos pronunciada do que na solução de H_2SO_4 devido à incorporação de íons PO_4^{3-} em sua estrutura, não permitindo que ele desidrate.

Foram realizadas medidas de EIE que identificaram as mudanças elétricas ocorridas na superfície do filme e no eletrólito, no qual se pôde evidenciar que o filme formado em solução de H_3PO_4 é o mais resistivo. Ademais, para a avaliação das propriedades semicondutoras do filme, foram realizados estudos da capacitância na região de carga espacial, no qual, inferiu-se os valores dos coeficientes angulares das curvas geradas pelo gráfico de MS, e por conseguinte, foi possível calcular os valores de densidade dos doadores de carga, sendo assim, o H_2SO_4 apresentou maior N_D a 50 mV s^{-1} , resultado este que pode ser comprovado pela voltametria linear.

Com relação aos parâmetros eletroquímicos, foram realizadas medidas de voltametria cíclica, a fim de se verificar a resistência à corrosão dos filmes em soluções que simulam os fluidos corpóreos. Em síntese, nenhum eletrólito utilizado (Hank, saliva artificial e NaCl) apresentou uma resposta típica de corrosão localizada. Entretanto, a solução de NaCl foi bastante agressiva para o filme de óxido em ambas as soluções.

A elipsometria permitiu a medição das espessuras dos filmes crescidos até 8,0 V, e através destes resultados, foi possível calcular a constante dielétrica do óxido de Ti, e assim calcular a espessura dos filmes formados até 3,0 V e as densidades doadoras de carga destes filmes.

As análises de MEV mostraram as superfícies das amostras com os filmes de óxidos formados sem a presença de corrosão localizada. E por fim, as análises de

EDS confirmaram todos os elementos constituintes na superfície da amostra. Foram encontrados sódio e cloro na superfície da amostra provenientes do processo corrosivo e o fósforo incorporado ao filme de óxido na solução de H_3PO_4 .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIDIN, N.I.Z.; MARTIN, D.; ATRENS, A. Corrosion of high purity Mg, AZ91, ZE41 and Mg₂Zn_{0.2}Mn in Hank's solution at room temperature. **Corrosion Science**, p.862-872, 2001.
- ARCHIBALD, L. C.; LEACH, J. S. L. The anodic oxidation of zirconium—II. Growth and morphology of anodic ZrO₂ films. **Electrochimica Acta**, v. 22, n. 1, p. 21–25, jan. 1977.
- BADAWY, W. A. et al. Electrochemical and biological behaviors of porous titania (TiO₂) in simulated body fluids for implantation in human bodies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1–2, p. 911–916, maio 2009.
- BHOLA, R. et al. Corrosion in Titanium Dental Implants/Prostheses - A Review. p. 13. **Trends Biomater**, 2010.
- BODDY, P. J. Oxygen Evolution on Semiconducting TiO₂. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 115, n. 2, p. 199, 1968.
- CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. **International Materials Reviews**, v. 64, n. 3, p. 127–162, 3 abr. 2019.
- CONNOR, P. A.; MCQUILLAN, A. J. Phosphate Adsorption onto TiO₂ from Aqueous Solutions: An in Situ Internal Reflection Infrared Spectroscopic Study. **Langmuir**, v. 15, n. 8, p. 2916–2921, abr. 1999.
- CRAMER S.D., B.S. COVINO, Jr. **ASM Handbook: Stress Corrosion Cracking. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. New York: Marcel Dekker, 2003.
- CSERMELY, Z. et al. **Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA User's Reference Manual Semilab Co**, Budapest, Hungary, 2012.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. p. 60, 2007.
- DELPLANCKE, J.-L.; WINAND, R. Galvanostatic anodization of titanium—I. Structures and compositions of the anodic films. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 11, p. 1539–1549, nov. 1988.
- DI QUARTO, F.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. Electrical and mechanical breakdown of anodic films on tungsten in aqueous electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 248, n. 1, p. 99–115, jun. 1988.
- DIAMANTI, M. V.; DEL CURTO, B.; PEDEFERRI, M. Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications. **Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics**, v. 9, n. 1, p. 55–69, 2011.

DUTRA, A. C.; NUNES, L. DE P. **Proteção catódica: técnica de combate à corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, 1991.

EL KADER, J. M. A. et al. Oxide Film Thickening on Titanium in Aqueous Solutions in Relation to Anion Type and Concentration. **British Corrosion Journal**, v. 16, n. 2, p. 111–114, jan. 1981.

ELLERBROCK, D.; MACDONALD, D. D. Passivity of titanium, part 1: film growth model diagnostics. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 5, p. 1485–1493, maio 2014.

ENGELKAMP, B.; FISCHER, B.; SCHIERBAUM, K. Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium in H₂SO₄–H₃PO₄ Mixtures. **Coatings**, v. 10, n. 2, p. 116, 30 jan. 2020.

FERDJANI, S.; DAVID, D.; BERANGER, G. Anodic oxidation of titanium in phosphoric acid baths: Phosphorus incorporation into the oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 200, n. 1–2, p. 191–194, out. 1993.

FERREIRA, E. A. et al. XPS characterization of anodic oxides grown on biocompatible Ti–50Zr alloy in different acid electrolytes. **Surface and Interface Analysis**, v. 38, n. 4, p. 417–421, abr. 2006.

FERREIRA, E. A. **Estudo de propriedades de filmes de óxidos anódicos crescidos em diferentes eletrólitos ácidos sobre o biomaterial Ti- 50Zr at.%;** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos, SP, 2008.

FERREIRA, E. A. et al. Corrosion resistance of the Ti–50Zr at.% alloy after anodization in different acidic electrolytes. **Corrosion Science**, v. 52, n. 12, p. 4058–4063, dez. 2010.

FONSECA, I.; PROENÇA, L. CAPELO, S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão. **SciELO**, v. 34, p. 10, 2015.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. **Corrosion engineering**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1978.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic ellipsometry: principles and applications**. Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009.

GE, H. et al. Influence of Surface States on the Evaluation of the Flat Band Potential of TiO₂. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 4, p. 2401–2406, 26 fev. 2014.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, maio 2009.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Tecnicos e Cientificos, 2003.

GIL, F. J. et al. In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. **International Dental Journal**, v. 49, n. 6, p. 361–367, dez. 1999.

GOMEZ SANCHEZ, A. et al. Surface modification of titanium by anodic oxidation in phosphoric acid at low potentials. Part 1. Structure, electronic properties and thickness of the anodic films: Biocompatible nanometric anodic oxide films on Ti were developed. **Surface and Interface Analysis**, v. 45, n. 6, p. 1037–1046, jun. 2013.

GORDIENKO, P. S. et al. Physicochemical properties of coatings formed on titanium by microarc oxidation with energy regulation in breakdown zones. **Protection of Metals**, v. 44, n. 5, p. 475–478, set. 2008.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, v. 414, p. 338-344, nov. 2001.

GUEDES, L. F. N. et al. Ellipsometric and mechanical characterization of nanostructured anodic oxide film formed on Ti-6Al-7Nb alloy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 9, p. 2517–2523, set. 2016.

HERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. M. et al. Correlation of the nanostructure of the anodic layers fabricated on Ti13Nb13Zr with the electrochemical impedance response. **Corrosion Science**, v. 94, p. 61–69, maio 2015.

IBRAHIM, M. Z. et al. Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 714, p. 636–667, ago. 2017.

JAEGGI, C. et al. Film formation and characterization of anodic oxides on titanium for biomedical applications. **Surface and Interface Analysis**, v. 38, n. 4, p. 182–185, abr. 2006.

KHALIL, N.; LEACH, J. S. L. Anodic oxidation of zirconium: Effect of fluoride contamination on oxide structure and transport processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 2, p. 231–231, fev. 1996.

KONG, D.-S. The Influence of Fluoride on the Physicochemical Properties of Anodic Oxide Films Formed on Titanium Surfaces. **Langmuir**, v. 24, n. 10, p. 5324–5331, maio 2008.

KONG, D.-S.; WU, J.-X. An Electrochemical Study on the Anodic Oxygen Evolution on Oxide Film Covered Titanium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 1, p. C32, 2008.

KRASICKA-CYDZIK, E. Gel-like layer development during formation of thin anodic films on titanium in phosphoric acid solutions. **Corrosion Science**, v. 46, n. 10, p. 2487–2502, out. 2004.

LAVEISSIÈRE, M. et al. In-depth study of the influence of electrolyte composition on coatings prepared by plasma electrolytic oxidation of TA6V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 361, p. 50–62, mar. 2019.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.

LI, Y.; XU, J. Is niobium more corrosion-resistant than commercially pure titanium in fluoride-containing artificial saliva? **Electrochimica Acta**, v. 233, p. 151–166, abr. 2017.

LIU, Z. J. et al. Anodic Film Growth of Titanium Oxide Using the 3-Electrode Electrochemical Technique: Effects of Oxygen Evolution and Morphological Characterizations. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 3, p. E75–E82, 2016.

LVOVICH, V. F. **Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena**. Hoboken, N.J: Wiley, 2012.

MARINO, C. E. B. et al. Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chloride medium. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 28, p. 6580–6583, set. 2006.

MARSH, J.; GORSE, D. A photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 7, p. 659–670, 1998.

MOGODA, A. S.; EL-TAIB HEAKAL, F.; GHONEIM, A. A. Formation and dissolution behaviour of ZrO₂ film in H₃PO₄ acid solutions. **Thin Solid Films**, v. 219, n. 1–2, p. 146–152, out. 1992.

NARAYANAN, R.; SESHADRI, S. K. Point defect model and corrosion of anodic oxide coatings on Ti–6Al–4V. **Corrosion Science**, v. 50, n. 6, p. 1521–1529, jun. 2008.

NUNES, L. D. P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. São Paulo: ABRACO, 2007.

NUNES, N. F. **Caracterização de filmes de óxido de nióbio por elipsometria**; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, 2017.

OHTSU, N.; BAI, M.; YAMAGUCHI, K. Anomalous anodic layer growth on titanium occurring in electrolyte comprising nitrate and water. **Surface and Coatings Technology**, v. 374, p. 65–71, set. 2019.

OHTSUKA, T.; NOMURA, N. The dependence of the optical property of Ti anodic oxide film on its growth rate by ellipsometry. **Corrosion Science**, v. 39, n. 7, p. 1253–1263, jul. 1997.

OHTSUKA, T.; OTSUKI, T. The influence of the growth rate on the semiconductive properties of titanium anodic oxide films. **Corrosion Science**, v. 40, n. 6, p. 951–958, jun. 1998.

OLIVEIRA, L. S. DE A. F. et al. Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, v. 9, n. 1, p. 37, 18 nov. 2010.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Hoboken, N.J: Wiley, 2008.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. DE M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials: principles and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

PARK, J. B.; LAKES, R. S. **Biomaterials: an introduction**. 3 ed. New York: Springer, 2007.

PEDEFERRI, M. **Titanium Anodic Oxidation: A Powerful Technique for Tailoring Surfaces Properties for Biomedical Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2015.

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

PRANDO, D. et al. Electrochemical Anodizing Treatment to Enhance Localized Corrosion Resistance of Pure Titanium. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**, v. 15, n. 1, p. 19–24, 26 jan. 2017.

RANDALL, J. J.; BERNARD, W. J.; WILKINSON, R. R. A radiotracer study of the composition and properties of anodic oxide films on tantalum and niobium. **Electrochimica Acta**, v. 10, n. 2, p. 183–201, fev. 1965.

RATNER, B. D. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. 3 ed. Boston: Elsevier/Academic Press, 2013.

ROGERS, G. T.; DRAPER, P. H. G.; WOOD, S. S. Anion impurities in anodic oxide films on zirconium. **Electrochimica Acta**, v. 13, n. 2, p. 251–261, fev. 1968.

ROH, B.; MACDONALD, D. D. Effect of oxygen vacancies in anodic titanium oxide films on the kinetics of the oxygen electrode reaction. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 43, n. 2, p. 125–135, fev. 2007.

ROH, B.; MACDONALD, D. D. Passivity of titanium: part II, the defect structure of the anodic oxide film. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 7, p. 1967–1979, jul. 2019a.

ROH, B.; MACDONALD, D. D. The passivity of titanium—part III: characterization of the anodic oxide film. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 7, p. 2001–2008, jul. 2019b.

SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado com fibras para uso na área médico- odontológica**; Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

SCHULTZE, J. W.; LOHRENGEL, M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2499–2513, maio 2000.

SLOPPY, J. D. et al. Complex dielectric functions of anodic bi-layer tantalum oxide. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 28, p. 8751–8757, dez. 2010.

SUL, Y. The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant. **Biomaterials**, v. 24, n. 22, p. 3893–3907, out. 2003.

SUL, Y.-T. et al. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. **Medical Engineering & Physics**, v. 23, n. 5, p. 329–346, jun. 2001.

TRIBUTSCH, H. Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes. Von S. R. Morrison. Plenum Press, New York 1980. XIV, 401 S., **Angewandte Chemie**, v. 94, n. 1, p. 85–86, 19 jan. 2006.

VÅLAND, T.; NILSSON, G. The influence of F⁻ ions on the electrochemical reactions on oxide-covered Al. **Corrosion Science**, v. 17, n. 6, p. 449–459, jan. 1977.

VALENTE, C. D. R. D. J. **Crescimento e reconstrução de óxidos de titânio em meios que simulam fluidos corpóreos**; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, PR, 2011.

VANHUMBEECK, J.-F.; PROOST, J. Current Understanding of Ti Anodisation: Functional, Morphological, Chemical and Mechanical Aspects. **Corrosion Reviews**, v. 27, n. 3, jan. 2009.

VELTEN, D. et al. Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 59, n. 1, p. 18–28, jan. 2002.

VIRTANEN, S. et al. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 3, p. 468–476, maio 2008.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

WOOD, G. C. A Model for the Incorporation of Electrolyte Species into Anodic Alumina. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. 74, 1996.

WU, S. et al. Microstructure and properties of TiO₂ nanotube coatings on bone plate surface fabrication by anodic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 374, p. 362–373, set. 2019.

APÊNDICE

Figura 1: Ajuste da solução de H_3PO_4 até 3,0 V com velocidade de 50 mV/s

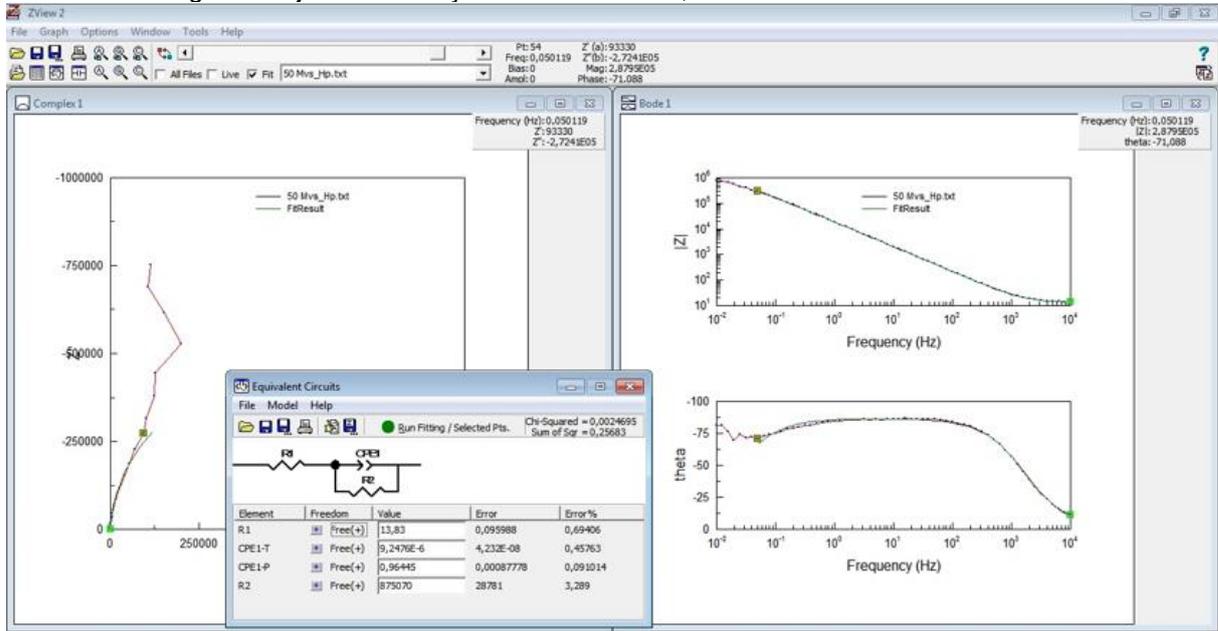


Figura 2: Ajuste da solução de H_2SO_4 até 3,0 V com velocidade de 50 mV/s

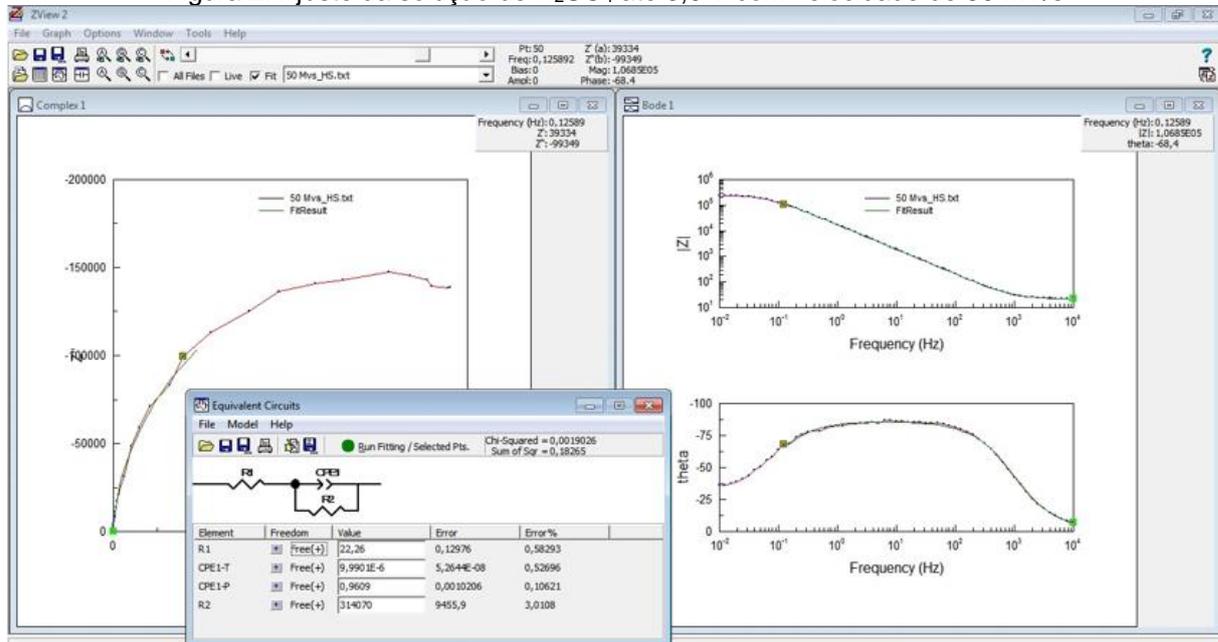


Figura 3: Ajuste da solução de H₂SO₄ até 3,0 V com velocidade de 100 mV/s

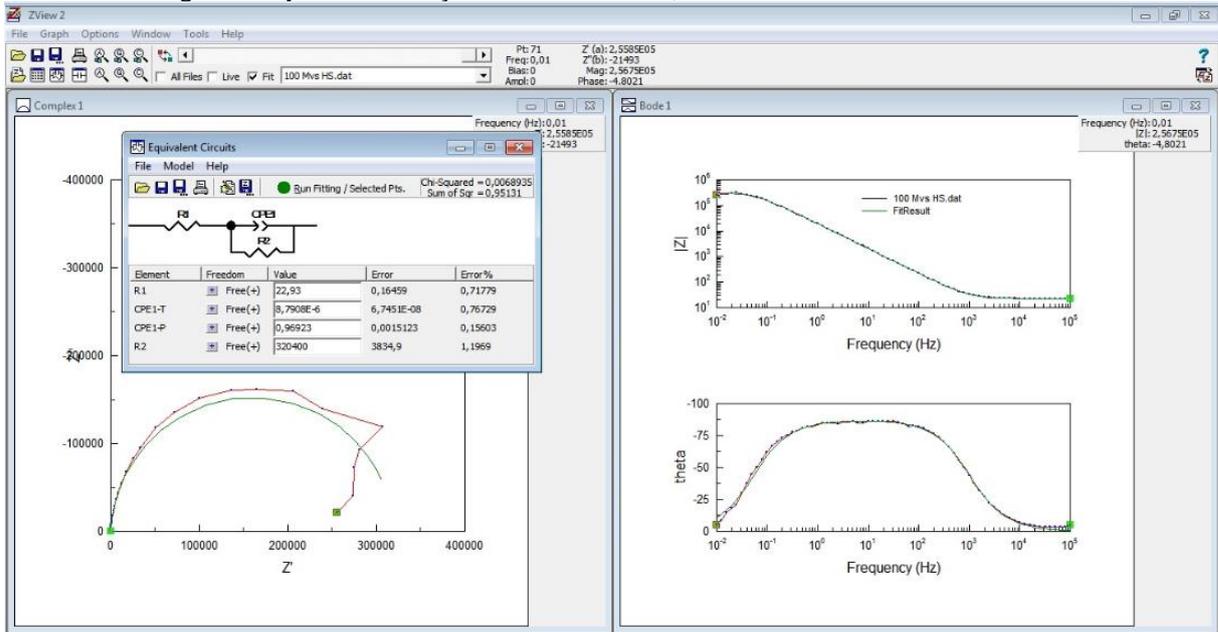


Figura 4: Ajuste da solução de H₃PO₄ até 3,0 V com velocidade de 100 mV/s

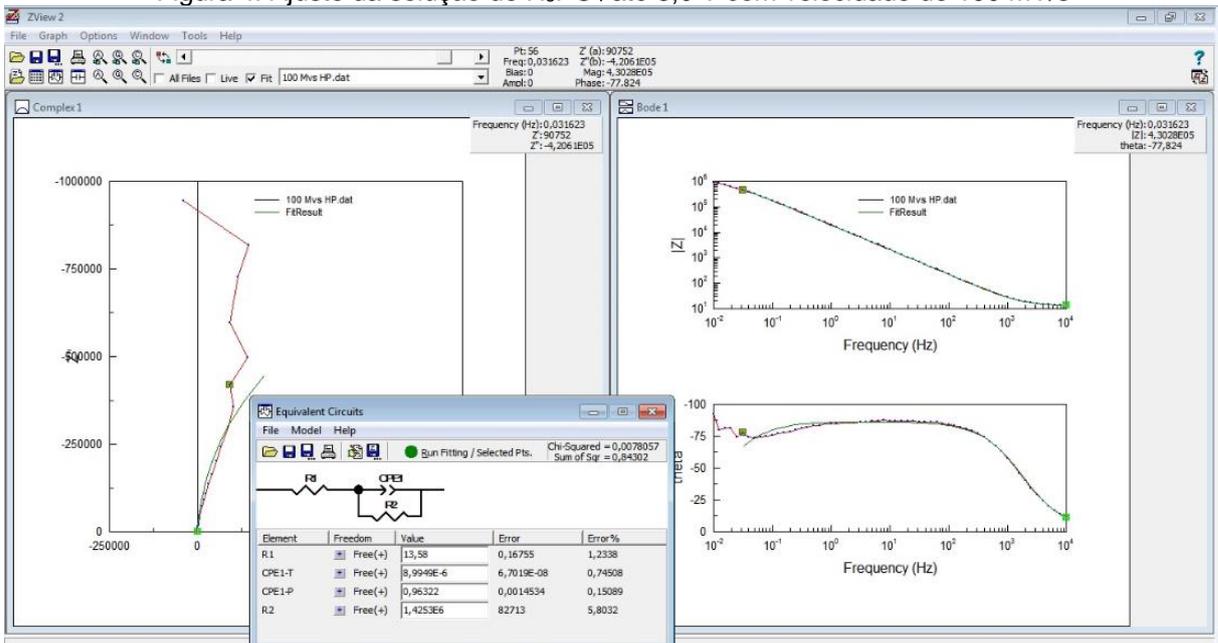


Figura 5: Voltametria linear do teste de corrosão em solução de Hank

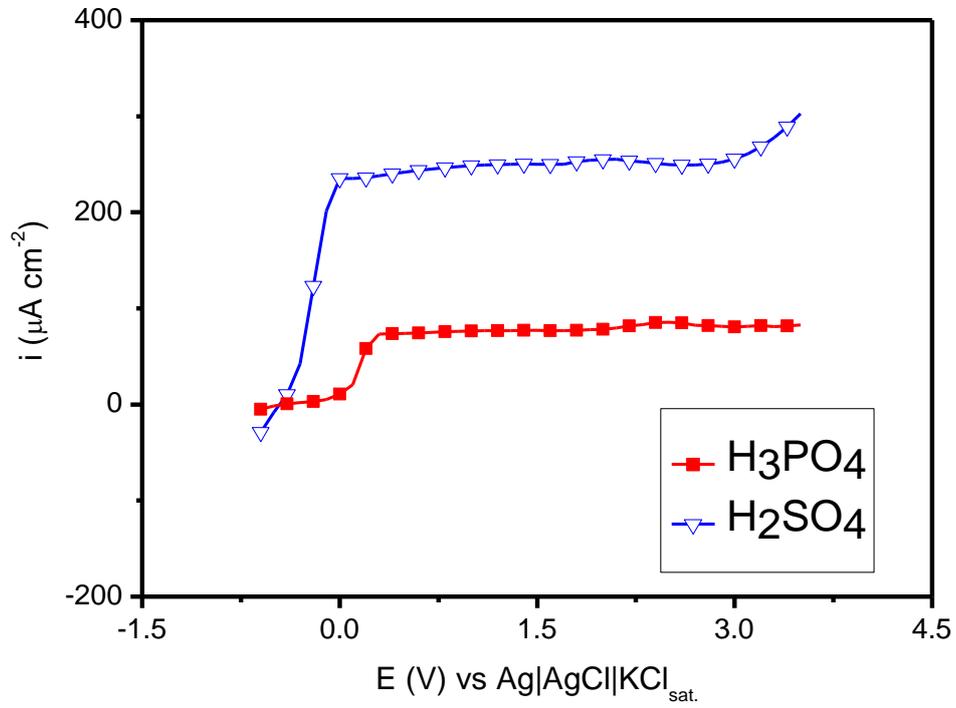


Figura 6: Voltametria linear do teste de corrosão em solução de Saliva artificial

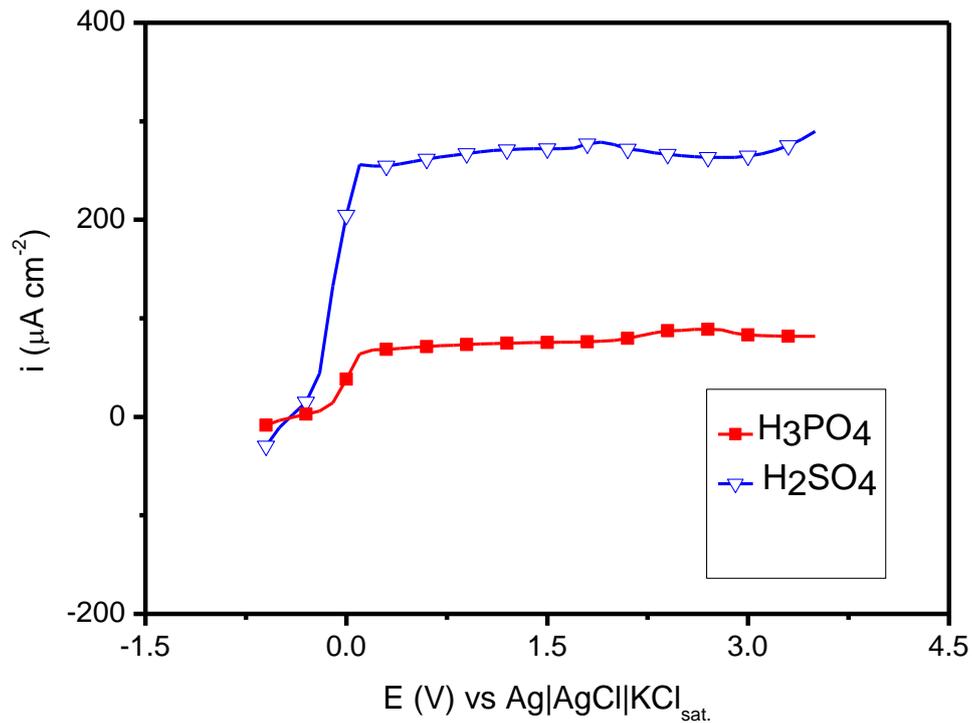


Figura 7: Voltametria linear do teste de corrosão em solução de NaCl

