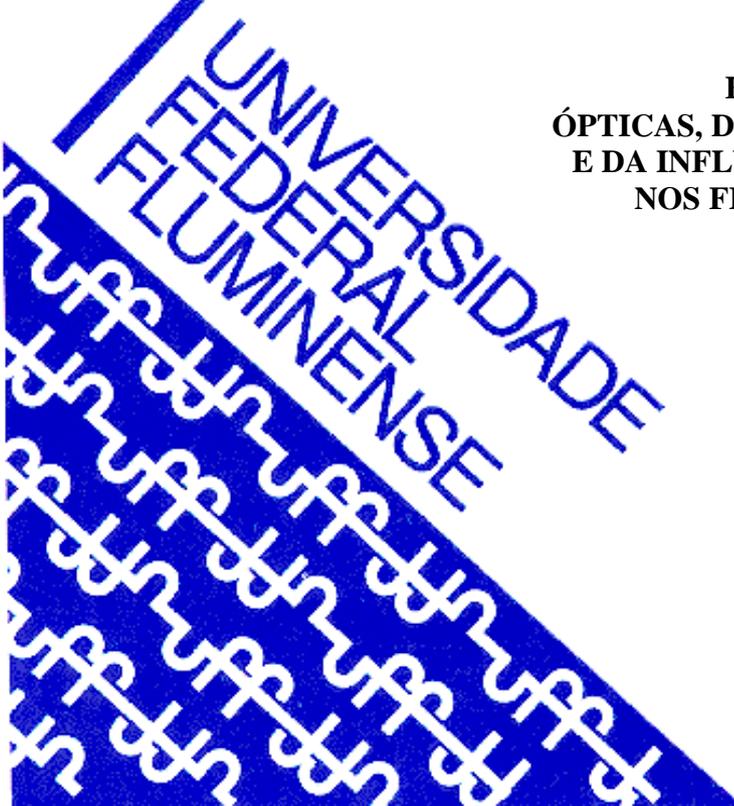


**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

TESE DE DOUTORADO

GLÁUCIA DOMINGUES

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS, DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
E DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS FLUORETO
NOS FILMES ANÓDICOS FORMADOS
SOBRE O TITÂNIO**



**VOLTA REDONDA
2021**

GLÁUCIA DOMINGUES

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS, DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS FLUORETO NOS FILMES ANÓDICOS FORMADOS SOBRE O TITÂNIO

Tese de doutorado apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

Volta Redonda

2021

GLÁUCIA DOMINGUES

“ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS, DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS FLUORETO NOS FILMES ANÓDICOS FORMADOS SOBRE O TITÂNIO.”

Tese apresentada ao curso de Doutorado em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 25 de junho de 2021.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ladário da Silva – Orientador
UFF – Universidade Federal Fluminense



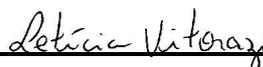
Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira - Coorientador
UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Eliel Eleuterio Farias
UFRR – Universidade Federal de Roraima



Prof. Dr. Carlos Vitor de Alencar Carvalho
UEZO – Universidade Estadual da Zona Oeste



Profa. Dra. Letícia Vitorazi
UFF – Universidade Federal Fluminense

Volta Redonda

2021

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

D671e Domingues, Glaucia
Estudos das propriedades ópticas, da resistência à corrosão e da influência dos íons fluoreto nos filmes anódicos formados sobre o titânio / Glaucia Domingues ; Ladário Da Silva, orientador ; Elivelton Alves Ferreira, coorientador. Volta Redonda, 2021.
226 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2021.d.02524448762>

1. Titânio. 2. Caracterização. 3. Óxido. 4. Propriedades. 5. Produção intelectual. I. Da Silva, Ladário, orientador. II. Alves Ferreira, Elivelton, coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me sustentado até aqui, por sua misericórdia e por seu amor.

Aos meus pais Isamar Domingues e Maria Célia do Nascimento Domingues pelo incentivo incondicional à minha constante busca por capacitação técnica.

Ao meu filho Samuel Domingues Barbosa meu companheiro em todos os momentos e minha inspiração para jamais desistir de um propósito.

Ao orientador desta tese, professor doutor Ladário da Silva por prontamente aceitar orientar esse estudo agregando seus conhecimentos científicos o que possibilitou a finalização do mesmo.

Ao coorientador desta tese, professor doutor Elivelton Alves Ferreira por orientar os estudos eletroquímicos em impedância, técnica fundamental para caracterização dos filmes de titânio nesse estudo.

Agradeço as fecundas sugestões da professora Dra. Letícia Vitorazi.

À professora doutora Tania Maria Cavalcanti Nogueira pela idealização e orientação do estudo do crescimento de óxidos voltamétricos.

Ao amigo Tiago Brandão Costa por seu companheirismo e incentivo constantes.

À Marcela Teixeira Dalboni de Lima pela grande ajuda em realizar medidas do filme de óxido de titânio por elipsometria.

À Bhetina Cunha Gomes, Michele de Almeida Oliveira, Nayne Barros Gonzaga Ferreira por contribuírem significativamente com seus conhecimentos no preparo das superfícies das amostras de titânio, tratamento dos dados obtidos por impedância eletroquímica e modelamento dos dados obtidos por elipsometria, o que possibilitou essa tese e a publicação do artigo intitulado "*Effect of fluoride on the thickness, surface roughness and corrosion resistance of titanium anodic oxide films formed in a phosphate buffer solution at different applied potentials*".

À Tamiris de Almeida, Camila Cristina da Silva Prado, Pamella Silva Rodrigues pela contribuição técnica no estudo do titânio anodizado em solução de ácido sulfúrico.

À professora doutora Michele Lemos de Souza pelas análises de espectroscopia Raman, técnica fundamental para a caracterização morfológica do filme de óxido de titânio anodizado em ácido sulfúrico.

Ao professor doutor Eliel Eleuterio Farias pelas análises LIBS das amostras de titânio fundamental para a caracterização química do titânio.

Ao amigo Leonardo Martins da Silva por me auxiliar prontamente na obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura.

Aos professores que compuseram a banca avaliadora desta tese de doutorado.

Ao CEFET-RJ, campus Angra dos Reis pelo incentivo à capacitação.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos que possibilitou a execução deste trabalho.

“Porque sou eu que conheço os planos que tenho para vocês”, diz o Senhor, “planos de fazê-los prosperar e não de causar dano, planos de dar a vocês esperança e um futuro”.

Jeremias 29:11

RESUMO

As técnicas eletroquímicas de anodização são amplamente utilizadas na obtenção dos filmes de óxido de titânio. O controle dos parâmetros de anodização permite obter propriedades ópticas, elétricas e de resistência à corrosão conforme as diferentes aplicações requeridas. Propriedades de superfície tais baixas rugosidade e espessura também são desejáveis para aplicações do titânio como biomaterial. O TiO_2 é um semicondutor do tipo n e suas propriedades ópticas, como alto índice de refração e grande energia de gap de banda, desempenham um papel importante em algumas de suas aplicações tecnológicas, como em fotocatalise, sensores e células de conversão de energia. Esta tese estudou as propriedades ópticas, de resistência à corrosão, cristalização e propriedade de superfícies de TiO_2 crescidos por anodização em solução tampão fosfato e em solução de ácido sulfúrico, além de estudar as interfaces metal/filme e filme/eletrólito durante o crescimento voltamétrico do filme aplicando o modelo ôhmico desenvolvido por D'Alkaine *et al.* As medidas de espessura dos filmes determinadas por EIE e ES concordaram em 20 V e 60 V, mas discordaram em 80 V o que pode estar associado a uma possível quebra dielétrica. O filme de óxido formado em 60 V apresentou a melhor resistência à corrosão em relação aos outros potenciais estudados. Estruturas globulares foram observadas usando AFM em superfícies anodizadas em 40 V, 60 V e 80 V, o que sugere nucleação de cristais. A transformação cristalina devido à anodização foi capturada por espectroscopia Raman, que revelou a 40 V e a 60 V, um pico distinto em 138 cm^{-1} característico de anatase e rutilo. Propriedades ópticas de filmes de óxido de titânio anodizados foram obtidas por elipsometria. Os valores de intervalo de energia de Gap para 0 V, 20 V e 40 V apresentaram valores na faixa esperada de 3,0 eV para o óxido de titânio. As técnicas de EDS e LIBS concordaram na composição química do titânio observada a presença de Ti e O fundamentalmente. A aplicação do modelo ôhmico permitiu observar que os filmes de óxido crescidos por voltametria anódica em solução tampão fosfato pH 6,5 com NaF 0,6% em massa apresentaram menor resistividade iônica variável por densidade de carga que os filmes crescidos em solução tampão fosfato pH 6,5 sem NaF e que o fluoreto não interfere na cinética da interface metal/filme. Os filmes de óxido estudados apresentaram propriedades requeridas satisfatórias e em acordo com o relatado na literatura.

Palavras-chave: Óxido de titânio; Fluoreto; Espessura; Rugosidade superficial; Elipsometria e Resistência à corrosão.

ABSTRACT

Electrochemical anodizing techniques are widely used to obtain titanium oxide films. The anodizing parameters control allows obtaining optical, electrical and corrosion resistance properties according to the different applications required. Surface properties such low roughness and thickness are also desirable for applications of titanium as a biomaterial. TiO₂ is an *n*-type semiconductor and its optical properties, such as high refractive index and large band gap energy, play an important role in some of its technological applications, such as in photocatalysis, sensors and energy conversion cells. This thesis studied the optical properties, corrosion resistance, crystallization and properties of TiO₂ surfaces grown by anodizing in a phosphate buffer solution and in a sulfuric acid solution, in addition to studying the metal/film and film/electrolyte interfaces during voltammetric growth of the film applying the ohmic model developed by D'Alkaine *et al.* Film thickness measurements determined by EIE and ES agreed at 20 V and 60 V, but disagreed at 80 V, which may be associated with a possible dielectric breakdown. The oxide film formed at 60 V presented the best corrosion resistance in relation to the other studied potentials. Globular structures were observed using AFM on anodized surfaces at 40 V, 60 V and 80 V, suggesting crystal nucleation. The crystalline transformation due to anodization was captured by Raman spectroscopy, which revealed at 40 V and 60 V, a distinct peak at 138 cm⁻¹ characteristics of anatase and rutile. Optical properties of anodised titanium oxide films were obtained by ellipsometry. Gap energy range values for 0 V, 20 V and 40 V showed values in the expected range of 3.0 eV for titanium oxide. The EDS and LIBS techniques agreed on the chemical composition of titanium, observing the presence of Ti and O fundamentally. The application of the ohmic model allowed us to observe that the oxide films grown by anodic voltammetry in a phosphate buffer solution pH 6.5 with NaF 0.6% in weight had lower ionic resistivity variable by charge density than the films grown in a phosphate buffer solution pH 6.5 without NaF and that fluoride does not interfere with the kinetics of the metal/film interface. The oxide films studied showed satisfactory required properties and in agreement with what is reported in the literature.

Keywords: Titanium oxide; Fluoride; Thickness; Surface roughness; Ellipsometry and Corrosion resistance.

LISTA DE ABREVIÇÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

AFM – Microscopia de força atômica

E_{apl} - Potencial aplicado.

E_{corr} - Potencial de corrosão.

E_F – Potencial de Flade.

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica.

$E_{m,f}$ – Potencial na interface metal / filme de óxido.

E_p – Potencial de pico.

EE – Elipsometria espectroscopia.

F - Constante de Faraday.

F^- – Íons fluoreto.

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico.

$i_{m,f}^0$ – Densidade de corrente de troca na interface metal / filme de óxido.

i_a - Densidade de corrente anódica.

i_c - Densidade de corrente catódica.

i_{corr} - Densidade de corrente de corrosão.

i_p – Densidade de corrente de pico/patamar.

i_{pass} – Densidade de corrente de passivação.

KH₂PO₄ – Fosfato de potássio.

KOH – Hidróxido de potássio.

l_f – Espessura do filme de óxido.

M - Massa molar.

M_i^{n+} - Cátions intersticiais na sub-rede catiônica.

n - Número de oxidação da espécie eletroativa.

Na₂HPO₄ – Fosfato de sódio.

NaCl – Cloreto de sódio.

NaF - Fluoreto de sódio.

NaOH – Hidróxido de sódio.

PDEIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica potenciodinâmica.

q₀ – Densidade de carga relacionada ao filme de óxido inicial.

q_{f,p} - Densidade de carga relacionada ao filme de óxido crescido até o pico/patamar voltamétrico.

q_{volt} - Densidade de carga relacionada ao filme de óxido crescido durante voltametria.

R - Constante dos gases ideais.

SCE – Eletrodo padrão de calomelano.

SHE – Eletrodo padrão de hidrogênio.

Ti c.p – Titânio comercialmente puro.

TiO - Monóxido de titânio.

Ti₂O₃ - Trióxido de titânio.

TiO₂ – Dióxido de titânio.

Ti-α - Fase alfa do titânio.

Ti-β - Fase beta do Titânio.

v – Velocidade de varredura.

V_c – Vacâncias catiônicas.

V_f – Volume do filme de óxido.

β - Coeficiente de transferência de carga.

δ – Densidade do filme.

Δφ_f - Diferença de potencial interno no filme de óxido.

$\Delta\phi_{f/s}$ - Diferença de potencial interno na interface filme de óxido/ solução.

$\Delta\phi_{m/f}$ - Diferença de potencial interno na interface metal / filme de óxido.

η - Sobrepotencial em relação ao potencial de corrosão.

η_f - Sobrepotencial no filme de óxido.

$\eta_{f,p}$ - Sobrepotencial no filme de óxido nas condições de pico/patamar.

$\eta_{m/f}$ - Sobrepotencial na interface metal/filme de óxido.

ρ_f - Resistividade iônica específica do filme de óxido.

LIBS - Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser.

R_p - resistência à polarização do metal.

R_e - resistência elétrica do eletrólito.

C_{dc} - é a capacitância da dupla camada elétrica.

h - constante de Planck.

c - velocidade da luz.

λ - comprimento de onda do fóton.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Registro do potencial com o tempo de imersão do Ti grau 2 (OCP) em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5: sem NaF, com NaF 0,6%, com NaF 1,6% e NaF 1,6% em massa..... | 30 |
| Figura 2: Representação esquemática de uma curva de voltametria anódica apresentados o potencial inicial E_1 e o potencial final E_2 aplicados na durante a varredura de potenciais e o pico anódico de corrente..... | 34 |
| Figura 3: Voltamogramas do titânio anodizado em solução de 0,05 M de H_2SO_4 : (a) superfície lixada, (b) superfície lixada e polida com alumina e (c) superfície lixada e polida com pasta de diamante. (d) Voltamograma do titânio anodizado em solução de 0,05 M de H_3PO_4 após lixamento e polimento com alumina. Velocidade de varredura de $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ | 36 |
| Figura 4: Voltamogramas cíclicos do titânio anodizado em solução fisiológica simulada com varredura anódica anterior à catódica a partir de $-1,0 \text{ V}$ à 1 V (curva 1), 2 V (curva 2), 3 V (curva 3), 4 V (curva 4) e 5 V (curva 5). Velocidade de varredura de $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ | 37 |
| Figura 5: Voltamograma do titânio anodizado em solução tampão fosfato pH 7,2 iniciando o primeiro ciclo a partir do potencial de circuito aberto para a velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ | 38 |
| Figura 6: Medida de potencial a circuito aberto com o tempo do Ti c.p em saliva artificial contendo diferentes quantidades de íons fluoreto em ppm..... | 40 |
| Figura 7: Circuito elétrico equivalente representativo da interface metal/solução..... | 42 |
| Figura 8: Representação gráfica de Nyquist ($-z_i$ versus z_r) de um semicírculo de raio $0,5 R_p$ a partir do circuito elétrico equivalente..... | 44 |
| Figura 9: Representação gráfica de Bode de $\log z $ versus $\log\omega$ em (a) e de $-\theta$ versus $\log\omega$ em (b) a partir do circuito elétrico equivalente..... | 45 |
| Figura 10: Diagrama de Bode experimentais e ajustados: $\log Z $ vs. $\log f$ (a) e $-\theta$ vs. $\log f$ (b) para anodização de Ti em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 até $8,0 \text{ V}$, e troca da solução de H_2SO_4 por solução de H_3PO_4 (H_2SO_4 - H_3PO_4) para a medição EIS. As inserções mostram o $\log Z $ (a) e os ângulos de fase (b) nas frequências mais baixas..... | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 11: Esquema de cores obtidas a partir de anodização galvanostática de acordo com os potenciais medidos e as espessuras obtidas em H ₂ SO ₄ 0,05 M..... | 49 |
| Figura 12: Curvas voltamétricas típicas para o crescimento do ZnO em Zn a várias velocidades de varredura, obtidas por D'Alkaine..... | 52 |
| Figura 13: Voltamogramas obtidos por D'Alkaine (D'ALKAINE et al., 2004) a diferentes velocidades de varredura com a representação esquemática da curva corrigida da queda ôhmica ($i / E_p - \eta_{f,p}$). Para a curva experimental a 500 mV/s estão representadas a corrente e o potencial de pico..... | 58 |
| Figura 14: Representação de Tafel de $\ln i$ vs. $(E_p - \eta_{f,p})$ para a interface Zn/ZnO obtido por D'Alkaine. Estão representados os valores do potencial de Flade ($E_F = -1,068$ V/SCE) e da densidade de corrente de troca na interface metal / filme ($i_{0_{m,f}} = 0,55$ mA.cm ⁻²)..... | 59 |
| Figura 15: Representação esquemática da curva voltamétrica experimental (i / E) e da curva teórica $i / (E_p - \eta_{f,p})$. Para dois valores de potenciais e seus correspondentes valores de corrente anódica, os valores η_f são mostrados..... | 61 |
| Figura 16: Resistividade iônica específica vs densidade de carga do filme para diferentes velocidades de varredura obtidas por D'Alkaine..... | 62 |
| Figura 17: Representação esquemática da geometria óptica envolvida na técnica de elipsometria..... | 65 |
| Figura 18: Esquema indicando os feixes incidente, refletido e transmitido num sistema composto pelo meio de propagação, o filme e o substrato. (a) sem filme recobrimdo o substrato e (b) com filme recobrimdo o substrato..... | 66 |
| Figura 19: : Índice de refração e espessura para razão, dd / dE , do filme de óxido crescido durante a varredura de potencial de oxidação em função da velocidade de varredura..... | 68 |
| Figura 20: Propriedades ópticas do filme de óxido de titânio formado sob o modo CV com taxa de varredura potencial de 0,1 mV.s ⁻¹ e potencial final máximo de 1500 mV..... | 69 |
| Figura 21: Representação esquemática da banda de valência e banda de condução, o Gap de energia (E_g) com o nível de Fermi (E_F) em função da energia para um óxido semiconductor..... | 70 |
| Figura 22: Representação esquemática das transições direta e indireta dos semicondutores da banda de valência para a banda de condução com o Gap de energia (E_G). (a) Gap direto e (b) gap indireto..... | 72 |

| | |
|--|----|
| Figura 23: Gráficos de $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E para (a) 50 ciclos, (b) 100 ciclos e (c) 200 ciclos. (d) Gráfico de tendência de gap para sete amostras com a espessura..... | 74 |
| Figura 24: Imagens de AFM em modo de contato de titânio em superfície de 10 x 10 μm (a) Como recebido. (b) Anodizado em 18 V e (c) Anodizado em 30 V..... | 76 |
| Figura 25: Raman espectros do titânio (a) como recebido e (b) anodizado a 30 V em H_3PO_4 | 79 |
| Figura 26: Micrografia do titânio anodizado em solução de H_2SO_4 1,0 M por MEV (a) 5 V à esquerda e (b) 30 V à direita..... | 80 |
| Figura 27: Espectros de energia dispersiva (EDS) correspondentes ao titânio (a) Como recebido e (b) anodizado a 30 V..... | 81 |
| Figura 28: Configuração instrumental típica de um equipamento LIBS..... | 83 |
| Figura 29: Célula eletroquímica a três eletrodos - eletrodo de trabalho (chapa de titânio), eletrodo de referência e contra eletrodo – utilizada nos ensaios de voltametria anódica..... | 86 |
| Figura 30: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 com NaF 0,6%. Velocidade de varredura de 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ | 88 |
| Figura 31: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 com NaF 0,6%. Velocidade de varredura de 300 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ | 89 |
| Figura 32: Voltametria cíclica do titânio, com dois ciclos, em solução tampão fosfato NaCl 1% sem NaF de – 1,1 V a 0 V a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ | 90 |
| Figura 33: Voltametria cíclica do titânio, com dois ciclos, em solução tampão fosfato NaCl 1% sem NaF de – 1,4 V a 0,8 V a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ | 91 |
| Figura 34: Diagrama de Pourbaix (E vs. pH) para o sistema titânio e água à temperatura de 25°C adaptado do atlas de equilíbrio eletroquímico em soluções aquosas de Pourbaix (1997)..... | 92 |
| Figura 35: Fluxograma dos materiais e métodos do modelo ôhmico aplicado às voltametrias anódicas..... | 93 |
| Figura 36: Fluxograma dos materiais e métodos da anodização em solução tampão fosfato 0,67 M e NaCl 1,0% sem NaF e com NaF 0,6% em massa..... | 95 |
| Figura 37: Fluxograma dos materiais e métodos da anodização em solução de ácido sulfúrico 0,05 M pH 1,0,0..... | 97 |

| | |
|---|-----|
| Figura 38: Representação pictórica do modelo óptico elipsométrico (a) modelo bifásico usado para as amostras preparadas e (b) modelo trifásico usado para as amostras anodizadas..... | 98 |
| Figura 39: Célula eletroquímica a três eletrodos, Potenciostato/Galvanostato Autolab® PGSTAT 204 e software Nova 2.1® utilizados nos ensaios de EIE..... | 100 |
| Figura 40: Arranjo para as medidas de topografia e rugosidade das amostras anodizadas por microscópio de força atômica Nanosurf Flex AFM® operado com o software Nanosurf Easyscan 2..... | 101 |
| Figura 41: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 sem NaF para diferentes velocidades de varredura..... | 107 |
| Figura 42: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5: sem NaF para as velocidades de varredura de 2 mV.s ⁻¹ , 5 mV.s ⁻¹ , 10 mV.s ⁻¹ e 20 mV.s ⁻¹ . Representação das densidades de corrente de pico para as velocidades de 10 mV.s ⁻¹ e 20 mV.s ⁻¹ | 108 |
| Figura 43: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5: sem NaF para as velocidades de varredura de 50 mV.s ⁻¹ , 100 mV.s ⁻¹ , 200 mV.s ⁻¹ e 300 mV.s ⁻¹ e 400 mV.s ⁻¹ . Observa-se a evolução de pico para patamar de corrente..... | 109 |
| Figura 44: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 com NaF 0,6% em massa para diferentes velocidades de varredura..... | 110 |
| Figura 45: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 com NaF 0,6% em massa para as velocidades de varredura de 2 mV.s ⁻¹ a 20 mV.s ⁻¹ | 111 |
| Figura 46: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5: com NaF 0,6% em massa para as velocidades de varredura de 50 mV.s ⁻¹ a 400 mV.s ⁻¹ | 112 |
| Figura 47: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 com NaF 0,6% em massa, a uma taxa de varredura de 20 mV.s ⁻¹ , com a representação da densidade carga do filme crescido voltametricamente até o patamar em -0,1 V..... | 114 |
| Figura 48: Densidade de carga do filme de patamar <i>versus</i> Velocidade de varredura do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5, sem NaF, para a condição de densidade carga do filme inicial (q ₀) igual a zero..... | 115 |

| | |
|--|-----|
| Figura 50: Voltametrias anódicas a diferentes velocidades de varredura em solução tampão fosfato com NaCl 1%, pH 6,5 (a) sem NaF e (b) contendo NaF 0,6% em massa. Representada a curva $i / E_{m,f}$ para $q_0 = 0 \text{ mC.cm}^{-2}$ | 118 |
| Figura 51: Retas de Tafel obtidas para sobre titânio para três diferentes densidades de carga inicial $q_0 = 0 \text{ mC.cm}^{-2}$, $q_0 = 0,5 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $q_0 = 0,8 \text{ mC.cm}^{-2}$ em solução tampão fosfato com NaCl 1%, pH 6,5 (a) sem NaF e (b) contendo NaF 0,6% em massa. Os valores das densidades de corrente de troca i_0 estão apresentados nas figuras..... | 119 |
| Figura 52: Voltametria anódica para o crescimento de TiO_2 sobre o Ti grau 2 a 20 mV.s^{-1} em solução sem NaF com a representação da curva para a interface metal / filme $i / (E_p - \eta_{f,p})$ para $q_0 = 0 \text{ mC.cm}^{-2}$ e do sobrepotencial para uma condição antes do patamar e para uma condição depois do patamar..... | 122 |
| Figura 53: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio <i>versus</i> a densidade de carga do filme para velocidades de varredura de 2 mV.s^{-1} , 5 mV.s^{-1} e de 10 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF. Baixas velocidades de varredura..... | 123 |
| Figura 54: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio <i>versus</i> a densidade de carga do filme para velocidades de varredura de 50 mV.s^{-1} , 100 mV.s^{-1} e de 300 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF. Altas velocidades de varredura..... | 124 |
| Figura 55: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio <i>versus</i> a densidade de carga do filme para várias velocidades de varredura em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF..... | 125 |
| Figura 56: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio <i>versus</i> a densidade de carga do filme para velocidades de varredura de 2 mV.s^{-1} , 5 mV.s^{-1} e de 10 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% com NaF 0,6% em massa. Baixas velocidades de varredura..... | 126 |
| Figura 57: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio <i>versus</i> a densidade de carga do filme para velocidades de varredura de 50 mV.s^{-1} , 100 mV.s^{-1} e de 300 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% com NaF 0,6 % em massa. Altas velocidades de varredura..... | 127 |
| Figura 58: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio <i>versus</i> a densidade de carga do filme para várias velocidades de varredura em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% com NaF 0,6%..... | 128 |
| Figura 59: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio <i>versus</i> a densidade de carga do filme para as velocidades de varredura de 2 mV.s^{-1} e 5 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF e com NaF 0,6%..... | 129 |

| | |
|---|-----|
| Figura 60: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio <i>versus</i> a densidade de carga do filme para as velocidades de varredura de 100 mV.s ⁻¹ e 300 mV.s ⁻¹ em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF e com NaF 0,6% em massa..... | 130 |
| Figura 61: (a) e (b) apresentam os resultados dos parâmetros elipsométricos tan (Ψ) e cos (Δ) do titânio anodizado em solução tampão de fosfato sem NaF a diferentes valores de potenciais aplicados 20V, 40V, 60V e 80V..... | 133 |
| Figura 62: (a) e (b) apresentam os resultados dos parâmetros elipsométricos tan (Ψ) e cos (Δ) do titânio anodizado em solução tampão de fosfato com NaF 0,6% em massa a diferentes valores de potenciais aplicados 20V, 40V, 60V e 80V..... | 134 |
| Figura 63: Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) <i>versus</i> comprimento de onda em função do potencial de anodização em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF e com NaF 0,6% em massa para um comprimento de onda igual a 632.8 nm. A letra F na legenda representa a presença de fluoreto em solução..... | 135 |
| Figura 64: Índice de refração (n) em função do potencial aplicado na anodização medidas para solução tampão fosfato sem NaF, mostrada em círculos abertos, e com NaF 0,6% em massa, mostrada em círculos fechados, para comprimento de onda de 700 nm..... | 137 |
| Figura 65: Espessura em função do potencial aplicado na anodização medidas para solução tampão fosfato sem NaF, mostrada em círculos abertos, e com NaF 0,6%, mostrada em círculos fechados..... | 138 |
| Figura 66: Rugosidade <i>versus</i> potencial do titânio anodizado em solução tampão fosfato pH 6,5, NaCl 1% sem NaF e com NaF 0,6%..... | 138 |
| Figura 67: Imagens da superfície do titânio anodizado a diferentes valores de potenciais aplicados obtidas por AFM em solução tampão fosfato sem NaF e com NaF 0,6%. A letra F na legenda representa a presença de fluoreto em solução..... | 141 |
| Figura 68: Medidas de potencial a circuito aberto (OCP) das amostras anodizadas em com NaF 0,6%. A letra F na legenda representa a presença de fluoreto em solução durante a anodização..... | 145 |
| Figura 69: Diagramas de Bode: (a) $-\theta$ <i>versus</i> log f (b) log Z <i>versus</i> log f para anodização do titânio em solução tampão de fosfato com NaF 0,6% em massa em diferentes potenciais de anodização. Diagramas de Bode para A20 F, A60 F e A80 F..... | 146 |

| | |
|--|-----|
| Figura 70: Circuitos elétricos equivalentes (EEC) usados para ajustar os dados de impedância dos filmes de óxido formados em diferentes potenciais aplicados (a) 20 V (amostra A20 F) e 80 V (amostra A80 F), e em (b) 60 V (amostra A60 F) em solução tampão de fosfato com NaF 0,6% em massa. Rs, Rpr, CPEpr, CPEb e Rb são a resistência da solução, a resistência da camada porosa, o elemento de fase constante da camada porosa, o elemento de fase constante da camada de barreira e a resistência da camada de barreira, respectivamente..... | 147 |
| Figura 71: Topografia de superfície típica da amostra de titânio após o polimento e antes da anodização em H ₂ SO ₄ . A escala vertical colorida indica a altura da superfície..... | 152 |
| Figura 72: (a) Imagem do elétron secundário da superfície da amostra após anodização a 40 V e (b) análise do elemento da superfície exibindo picos consistentes com Ti e O..... | 153 |
| Figura 73: (A) O espectro LIBS da liga (atraso de 2 μ s); (B) Linhas espectrais de Ti I e Ti II na faixa espectral de 333 a 340 nm; (C) Linhas espectrais de O I não resolvidas de acordo com o critério de Rayleigh..... | 155 |
| Figura 74: Espectros Raman para as amostras em 20 V, 40 V e 60V. Os picos são visíveis a 40 V (138 cm ⁻¹) e 60 V (138 cm ⁻¹ , 463 cm ⁻¹ e 585 cm ⁻¹).... | 156 |
| Figura 75: Parâmetros elipsométricos medidos (a) tan (Ψ) e (b) cos (Δ) versus comprimento de onda para diferentes valores de potencial aplicados... | 159 |
| Figura 76: Espessura total dos filmes de óxido anódicos (filme denso e EMA) obtidos em solução H ₂ SO ₄ 0,05 M em função do potencial aplicado..... | 161 |
| Figura 77: Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) versus comprimento de onda para óxidos crescidos a 0, 20 V, 40 V e 60 V..... | 164 |
| Figura 78: Curvas de Tauc para o Gap de energia do TiO ₂ , geradas por SEA, para um semiconductor de transição indireta, em 0, 20 V, 40 V e 60 V. A linha mostrada deve ser usada como uma linha guia para obter energia de banda de gap..... | 166 |
| Figura 79: Banda de gap em função do potencial de anodização. Ambos os valores de gap de banda de transição indireta e direta são mostrados..... | 167 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1: Designação das amostras de titânio anodizadas por 30 segundos de acordo com o valor de potencial aplicado e a presença de íons fluoreto..... | 95 |
| Tabela 2: Coloração superficial das amostras de titânio anodizadas por 30 segundos de acordo com o valor de potencial aplicado e a presença de íons fluoreto..... | 132 |
| Tabela 3: Influência dos íons fluoreto na rugosidade superficial do titânio anodizado por microscopia de força atômica (AFM). A letra F na legenda representa a presença de fluoreto em solução..... | 139 |
| Tabela 4: Valores de parâmetros de circuito elétrico equivalentes obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais EIE dos filmes de óxido formados em diferentes potenciais aplicados. Dados de ajuste para (a) 20 V (amostra A20 F) e 80 V (amostra A80 F), e em (b) 60 V (amostra A60 F) em solução tampão de fosfato com 0,6% em massa de NaF. A porcentagem de erro relacionada a cada elemento do circuito é fornecida entre parênteses..... | 148 |
| Tabela 5: Valores de espessura dos filmes de óxido de titânio anodizados em solução tampão fosfato pH 6,5, NaCl 1% com NaF 0,6% em massa em função do potencial aplicado obtidos por EIE e EE..... | 150 |
| Tabela 6: Rugosidade superficial média Ra das amostras de titânio antes e após anodização a 20 V, 40 V e 60 V em solução H ₂ SO ₄ 0,05 M e pH 1,0 por 15 segundos..... | 152 |
| Tabela 7: Espessura das amostras de titânio anodizado a 20 V, 40 V e 60 V em solução H ₂ SO ₄ 0,05 M e pH 1,0 por 15 segundos..... | 160 |
| Tabela 8: Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) do filme de óxido de titânio crescido a 20 V, 40 V e 60 V em solução H ₂ SO ₄ 0,05 M e pH 1,0 por 15 segundos para diferentes comprimentos de onda (λ)..... | 163 |
| Tabela 9: Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) do filme de óxido de titânio..... | 165 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 20 |
| 2. OBJETIVOS..... | 25 |
| 2.1. Geral..... | 25 |
| 2.2. Específicos..... | 25 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 27 |
| 3.1. Comportamento eletroquímico do titânio | 27 |
| 3.2. Rugosidade, espessura e morfologia dos filmes de óxido anódico de titânio..... | 31 |
| 3.3. Técnicas eletroquímicas para obtenção dos filmes de óxidos de titânio e estudo da estabilidade eletroquímica..... | 33 |
| 3.3.1. Voltametria..... | 33 |
| 3.3.2. Potencial a circuito aberto (OCP)..... | 39 |
| 3.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)..... | 41 |
| 3.3.4. Polarização potencioestática – anodização..... | 48 |
| 3.4. Modelo ôhmico..... | 50 |
| 3.5. Técnicas de caracterização do filme de óxido..... | 63 |
| 3.5.1. Espectroscopia elipsométrica (EE)..... | 63 |
| 3.5.2. Microscopia de força atômica (AFM)..... | 75 |
| 3.5.3. Espectroscopia Raman..... | 78 |
| 3.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raio x por energia dispersiva (EDS)..... | 80 |
| 3.5.5. Espectroscopia de dissolução induzida por laser (LIBS)..... | 82 |
| 3.5.6. Confocal..... | 83 |

| | |
|---|-----|
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 85 |
| 4.1. Dos ensaios voltamétricos..... | 85 |
| 4.2. Da anodização potencioestática..... | 93 |
| 4.2.1. Solução tampão fosfato pH 6,5..... | 93 |
| 4.2.2. Solução de ácido sulfúrico 0,05 M pH 1,0..... | 96 |
| 4.3. Da elipsometria espectroscópica..... | 97 |
| 4.4. Da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)..... | 99 |
| 4.5. Da microscopia de força atômica..... | 101 |
| 4.6. Microscopia confocal..... | 102 |
| 4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS..... | 102 |
| 4.8. Espectroscopia de dissolução induzida por laser (LIBS)..... | 102 |
| 4.9. Espectroscopia Raman..... | 104 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 105 |
| 5.1. Voltametrias anódicas – modelo ôhmico..... | 105 |
| 5.1.1. Voltametrias anódicas..... | 106 |
| 5.1.2. Cálculo das densidades de carga nas condições de pico/patamar.. | 112 |
| 5.1.3. Curva $i \times e$ na interface metal/filme..... | 117 |
| 5.1.4. Cálculo de resistividade iônica variável dos filmes crescidos voltametricamente em solução tampão fosfato pH 6,5 COM NaCl 1%..... | 121 |
| 5.2. Caracterização dos filmes de óxido obtidos por anodização em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF e contendo NaF 0,6% em massa a diferentes potenciais aplicados..... | 121 |
| 5.2.1. Propriedades ópticas e espessura dos filmes..... | 121 |
| 5.2.2. Rugosidade e topografia superficiais dos filmes..... | 138 |
| 5.2.3. Resistência à corrosão dos filmes crescidos por anodização e espessura por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)..... | 144 |
| 5.3. Propriedades ópticas, espessura e rugosidade dos filmes anodizados em solução de H_2SO_4 0,05 M pH 1,0..... | 151 |

| | |
|---|-----|
| 5.3.1. Topografia de superfície e rugosidade dos filmes..... | 151 |
| 5.3.2. Espectroscopia de raio x por energia dispersiva (EDS)..... | 153 |
| 5.3.3. LIBS..... | 154 |
| 5.3.4. Espectroscopia Raman..... | 156 |
| 5.3.5. propriedades ópticas e espessura..... | 158 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 168 |
| 6.1. Modelo ôhmico aplicado às voltametrias anódicas..... | 168 |
| 6.2. Anodização em solução tampão fosfato..... | 169 |
| 6.3. Anodização em ácido sulfúrico..... | 169 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 170 |
| APÊNDICE A – ARTIGO 1 PUBLICADO..... | 180 |
| APÊNDICE B – ARTIGO 2 FASE DE SUBMISSÃO..... | 207 |

1- INTRODUÇÃO

O titânio tem excelente resistência à corrosão na maioria dos ambientes corrosivos devido à formação espontânea de um óxido quimicamente estável em sua superfície (ALADJEM, 1973). Este filme de óxido naturalmente crescido quando em contato com o oxigênio do meio é principalmente amorfo e apresenta uma espessura de poucos nanômetros (MAZZAROLO *et al.*, 2012) e (PALMER *et al.*, 2008). Filmes de óxidos mais espessos podem ser obtidos a partir de técnicas eletroquímicas tais anodização potenciodinâmica (OHTSUKA e NOMURA, 1997) e anodização potencioestática (SIMKA *et al.*, 2011);(DIAMANTI e PEDEFERRI, 2007);(LIAO *et al.*, 2017) principalmente em solução ácida. Além disso, o dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor do tipo *n* e suas propriedades ópticas, como alto índice de refração e grande energia de gap de banda, desempenham um papel importante em algumas de suas aplicações tecnológicas, como um material fotocatalítico e superfície de conversão de energia solar, por exemplo. Muitos estudos sobre se dedicam à aplicação do titânio na área biomédica devido à excelente biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas, principalmente em prótese para implantes dentários, ortopédicos e cardiovasculares (KURUP *et al.*, 2020).

As propriedades físico-químicas finais dos filmes de óxidos obtidos por técnicas de eletroquímicas de anodização são fortemente influenciadas pelo eletrólito (pH e íons presentes em solução), pelo potencial aplicado, pela taxa e o tempo de aplicação do potencial e pela densidade de corrente aplicada (GAO *et al.*, 2018). A modificação desses parâmetros pode melhorar o desempenho do titânio quando em contato com meio fisiológico e é objeto de investigação de vários estudos reportados (KARAMBAKSH *et al.*, 2011);(GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013);(HUANG e LIU, 2013);(MARINO *et al.*, 2004);(XING *et al.*, 2013); (OHTSU *et al.*, 2014) e (LIU *et al.*, 2016).

As técnicas de anodização também podem ser usadas controlar a espessura do óxido obtido da ordem de nanômetros ou micrômetros e, conseqüentemente, dar à superfície uma aparência colorida devido à formação da camada de óxido (WANG

et al., 2019);(GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013) e (VERA *et al.*, 2017). A cor é atribuída à interferência da luz, portanto, a cor observada é a representação visual da espessura do filme de óxido transparente que a originou. As cores são geradas pela interferência de múltiplos feixes de luz nos filmes transparentes de óxido anódico em metais (PEDEFERRI, 2015). Esquemas de codificação de cores podem ser usados para identificar placas de osteossíntese, parafusos e instrumentação para simplificar a correspondência entre os componentes devido à pluralidade de espessuras de filme necessárias para a fixação ideal ao tecido de suporte subjacente para cada paciente.

A anodização pode induzir a transformação cristalina no óxido, o que acaba afetando as propriedades finais dos filmes de óxido. Sabe-se que um aumento do potencial aplicado e um menor taxa de varredura de potenciais promovem a cristalização dos filmes de óxido de titânio (XING *et al.*, 2013) . No que diz respeito às propriedades ópticas, sabe-se que o filme de óxido de titânio possui alto índice de refração e grande energia de gap de banda (DIAMANTI *et al.*, 2011); (MOSTAGHNI e ABED, 2016); (NAIK *et al.*, 2003) e (GAO *et al.*, 2018), e que um aumento no valor do potencial aplicado durante anodização promove um aumento do índice que refração, o que é reflexo do aumento da cristalinidade do filme de óxido. Segundo Ohtsuka e Nomura, (1997) a 7,5 V é possível obter fase cristalina no filme de óxido anodizado em H₂SO₄ 0,1 M. Não o bastante, a cristalização do filme de óxido de titânio pode ser requerida uma vez que inibe a proliferação de bactérias preservando a integridade óssea (GIORDANO *et al.*, 2011). O TiO₂ é um semicondutor do tipo “n”, que possui alto valor de Gap de energia, propriedade óptica requerida para muitas aplicações como fotocalisadores (MOSTAGHNI e ABED, 2016); (NAIK *et al.*, 2003); (DIAMANTI *et al.*, 2011) de cerca de aproximadamente 3,0 eV (SERPA, 2017). O Gap de energia é a energia devida da transição dos elétrons entre a banda de valência e a banda de condução (SERPA, 2017). Essas bandas estão próximas ao nível de Fermi e determinam a condutividade elétrica do filme de óxido semicondutor.

A espectroscopia Raman é uma técnica bastante utilizada para se conhecer a composição dos filmes de óxido no que diz respeito à observação da cristalinidade dos filmes de óxido de titânio (OHTSUKA e NOMURA, 1997); (NAIK *et al.*, 2003); (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013); (XIA *et al.*, 2007) entre outros.

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) permite uma análise química qualitativa e quantitativa de praticamente todo o tipo de amostra (VINICIUS C. COSTA *et al.*, 2019). A técnica LIBS tem sido empregada com êxito para conhecer também a composição química de óxidos de titânio anodizados (ESTUPIÑÁN, PEÑA *et al.*, 2008).

Filmes de óxidos de titânio são obtidos na maioria dos procedimentos eletroquímicos de anodização utilizando eletrólitos de ácido fosfórico ou sulfúrico, e soluções alcalinas (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013); (HUANG e LIU, 2013); (KURUP *et al.*, 2020); (VERA *et al.*, 2017); (OHTSU *et al.*, 2014) e (DIAMANTI e PEDEFERRI, 2007).

Com relação aos íons presentes em solução eletrolítica durante os processos de anodização, sabe-se que os íons fluoreto promovem a dissolução química do óxido de titânio quando em eletrólitos ácidos. A instabilidade do filme de óxido de titânio é maior quanto menor o pH da solução (ROBIN e MEIRELIS, 2007). Nestas condições, os ânions fluoreto formam com os cátions titânio, um complexo solúvel termodinamicamente instável que leva à dissolução do óxido (ROBIN e MEIRELIS, 2007);(KONG, 2008) e (ROBINSON AGUIRRE e FÉLIX ECHEVERRÍA, 2018). O pH e a concentração de íons fluoreto em solução eletrolítica interferem diretamente na espessura final dos óxidos de titânio obtidos por anodização.

Já para uma solução de pH 6,5 e próximos a este valor, a taxa de dissolução química do óxido de titânio é consideravelmente menor para uma grande faixa de potenciais e a influência dos íons fluoreto neste pH demanda estudos detalhados. Poucos estudos sobre filme obtidos por técnicas eletroquímicas em pH neutro, ou aproximadamente neutro foram feitos (FUKUSHIMA *et al.*, 2018);(BAEHRE *et al.*, 2016) e (MARINO *et al.*, 2004) necessitando estudos para melhor compreensão da influência desses íons na espessura e rugosidade finais dos filmes de óxidos. Além disso, a incorporação de flúor no óxido durante os processos de anodização pode conferir ao titânio uma atividade antibacteriana (ZHAI *et al.*, 2019).

A influência dos íons fosfato na cristalinidade e morfologia do filme de óxido de titânio também tem sido objeto de estudos recentes (SALDANHA *et al.*, 2020);(ZHAI *et al.*, 2019) e (MEGHANA REDDY *et al.*, 2018). É conhecido que a incorporação de fósforo no filme de óxido promove uma melhoria na biocompatibilidade devido ao

comportamento osteoindutor promovido a partir da formação da hidroxiapatita (DIAMANTI e PEDEFERRI, 2007) e (MARINO *et al.*, 2004), inibi a cristalinidade do filme (OHTSU *et al.*, 2014) permitindo obter uma espessura menor com considerável melhoria da resistência à corrosão (SALDANHA *et al.*, 2020).

Entretanto, a quantificação e a correlação dos parâmetros eletroquímicos durante crescimento do filme de óxido de titânio em eletrólitos de pH aproximadamente neutro ou neutro são feitas considerando-se somente uma interface – metal/solução – quando esta consideração deveria ser feita somente se a superfície do titânio estivesse totalmente livre de óxidos anterior ao processo de anodização. Para os metais válvula como o titânio deve-se considerar uma interface metal/filme/solução, já que existe um filme de óxido prévio sobre a superfície do metal anteriormente aos processos de anodização quando aplicado um campo, em valores de pH neutro ou próximo à neutralidade.

Neste sentido, o modelo ôhmico para o crescimento voltamétrico de filme de óxido, desenvolvido por D'Alkaine *et al.* (2004), diferentemente do tratamento quantitativo utilizado pelos pesquisadores, permite estudar a interface metal/filme/solução determinando separadamente a curva corrente versus potencial na interface metal/filme e as propriedades do filme em termos de sua resistividade iônica variável por densidade de carga durante o crescimento do filme de óxido por voltametria anódica. Para um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos neste sistema, torna-se necessária a caracterização destes filmes.

O primeiro estudo dessa tese foi dedicado a conhecer a influência dos íons fluoreto durante o crescimento voltamétrico a diferentes taxas de varredura, aplicando o modelo ôhmico proposto por D'Alkaine *et al.* (2004) para determinar a densidade de corrente de troca na interface metal/filme e a resistividade iônica variável por densidade de carga do filme de óxido de titânio.

O segundo estudo investigou a influência dos íons fluoreto nas espessuras, rugosidades, morfologia e resistência à corrosão dos filmes de óxido de titânio obtidos a diferentes taxas de aplicação de potencial anódico, assim como o índice de refração medido por elipsometria. As técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e de elipsometria foram utilizadas para determinar os valores das espessuras dos filmes de óxido confrontando-as em suas particularidades. Considerando que a

incorporação dos íons fluoreto no filme durante crescimento anódico pode melhorar a biocompatibilidade dos óxidos anódicos formados no titânio e suas ligas e que a maioria dos estudos se dedicam a caracterizar filmes de óxido de titânio anodizados em solução ácida principalmente, esses estudos são significativos em sua contribuição ao melhor entendimento da influência dos parâmetros de anodização.

O terceiro estudo se dedicou a investigar as propriedades ópticas dos filmes crescidos em solução de ácido sulfúrico pH 1,0 por elipsometria, medindo o índice de refração, o coeficiente de extinção, a espessura da camada de óxido e a energia do gap. A composição química da amostra foi detectada por espectroscopia de energia dispersiva / microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de quebra induzida por laser mostrando a presença de Ti e O. A transformação cristalina devido à anodização foi capturada por espectroscopia Raman. Muitos estudos se dedicam à anodização do titânio em ácido sulfúrico e, dada importância desse eletrólito um melhor entendimento a respeito da influência do potencial de anodização na rugosidade, na cristalinidade e nas propriedades ópticas do filme de óxido de titânio se faz necessária.

Essa tese está organizada em capítulos dos quais o capítulo 2 é dedicado a sumarizar os objetivos geral e específicos do presente estudo. O capítulo 3 traz uma breve revisão bibliográfica a respeito das propriedades requeridas dos filmes de óxido de titânio para aplicação tecnológica e as técnicas fundamentais utilizadas nessa tese para a caracterização da superfície, propriedades ópticas e o modelo ôhmico proposto por D'Alkaine *et al.* (2004). Os materiais e métodos utilizados estão apresentados no capítulo 4. Em seguida, no capítulo 5 os resultados obtidos no presente estudo e a discussão com relação à literatura científica existente. Finalmente, as conclusões desse estudo constam no capítulo 6.

2- OBJETIVOS/ MOTIVAÇÃO

2.1- GERAL

O objetivo geral deste estudo é caracterizar os filmes de óxido de titânio obtidos por anodização potencioestática e por voltametria anódica em termos da influência dos íons em solução, do potencial aplicado e da velocidade de varredura de potenciais nas propriedades finais de superfície.

2.2- ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são fundamentados em caracterizar os filmes de óxido de titânio anodizados a diferentes potenciais aplicados em solução tampão fosfato e ácido sulfúrico, empregando técnicas específicas de caracterização a fim de determinar a composição química do titânio, a espessura final do filme, rugosidade superficial e propriedades ópticas. Os filmes de óxido de titânio crescidos por voltametria anódica foram estudados aplicando-se tratamentos eletroquímicos providos pelo modelo ôhmico para estudar separadamente a interface metal/filme e o filme durante o crescimento voltamétrico. A seguir estão descritos os objetivos específicos de modo sumarizado conforme os resultados serão apresentados.

- Investigar a influência dos íons fluoreto na densidade de corrente de troca na interface metal/filme e na resistividade iônica variável do filme de óxido por unidade de carga obtido por voltametria anódica a partir da aplicação do modelo ôhmico.
- Determinar a morfologia e rugosidade dos filmes de óxido de titânio obtidos por anodização em solução tampão fosfato e em ácido sulfúrico utilizando a técnica de microscopia de força atômica, confocal e MEV.

- Determinar as espessuras finais dos filmes de óxido de titânio obtidos por anodização em solução tampão fosfato e em ácido sulfúrico utilizando as técnicas de espectroscopia elipsométrica e espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Investigar a influência da incorporação dos íons fluoreto na estabilidade eletroquímica e na resistência à corrosão dos filmes de óxido de titânio obtidos por anodização em solução tampão fosfato contendo NaF.
- Estudar as propriedades ópticas dos filmes de óxido de titânio anodizado em solução de ácido sulfúrico por espectroscopia elipsométrica.
- Estudar a cristalinidade do filme de óxido anodizado em solução de ácido sulfúrico por espectroscopia Raman.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo é dedicado a uma breve revisão bibliográfica da literatura científica a respeito dos principais estudos sobre as propriedades do titânio e de seus óxidos anódicos. As técnicas empregadas para caracterizar os filmes de óxido obtidos por voltametria anódica e por anodização potencioestática estão apresentadas conforme serão apresentados os três diferentes estudos realizados presentes nessa tese.

3.1- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO TITÂNIO

O titânio possui elevada afinidade pelo oxigênio, ocasionando a formação de óxidos termodinamicamente estáveis na maioria dos meios estudados, o que acarreta o fenômeno de passivação do metal. Estes filmes de óxidos são formados espontaneamente em contato com o ar ou quando em contato com atmosferas oxidantes (ALADJEM, 1973). Geralmente compostos por dióxido de titânio (TiO_2), são responsáveis pela alta resistência a corrosão e pela biocompatibilidade do titânio permitindo diferentes aplicações tecnológicas tanto do metal puro, quanto de suas ligas. A espessura dessa fina camada de óxido é de aproximadamente pouco nanômetros - 2 a 5 nm - (KURUP *et al.*, 2020).

Mas são os filmes de óxidos crescidos por processos de anodização eletroquímica, chamados comumente de processos de anodização, que atraem cada vez mais o interesse da comunidade científica. Estes filmes são relativamente fáceis de serem obtidos a partir das técnicas eletroquímicas e possuem espessuras que variam da ordem de nanômetros (nm) (XING *et al.*, 2013);(SERRUYS *et al.*, 1993); (GILS *et al.*, 2004) e (SUL *et al.*, 2001) a micrômetros (μm) (ROBINSON AGUIRRE e FÉLIX ECHEVERRÍA, 2018), dependendo das condições estabelecidas para os estudos.

As propriedades físico-químicas e a morfologia do filme são fortemente influenciadas pela composição do eletrólito (íons presentes em solução e pH), pelo tratamento superficial do metal anteriormente ao crescimento anódico (rugosidade superficial) e pelos parâmetros eletroquímicos de anodização (potencial aplicado, taxa de aplicação de potencial e tempo de anodização). Dada a grande importância da compreensão dos fenômenos que envolvem os filmes de titânio crescidos anodicamente, muitos estudos têm sido realizados com a finalidade de correlacionar os parâmetros de anodização às características finais do filme (WANG *et al.*, 2019);(HUANG e LIU, 2013);(XING *et al.*, 2013); (WANG *et al.*, 2016); (DIAMANTI e PEDEFERRI, 2007) e (SIMKA *et al.*, 2011).

Os íons fluoreto presentes em solução podem ser incorporados ao filme de óxido, durante o crescimento anódico, formando complexos solúveis com íons titânio tornando o metal susceptível à corrosão. Isto é relevante, quando da utilização do titânio e de suas ligas em implantes odontológicos, devido ao uso de soluções e géis bucais contendo íons fluoreto.

Se o meio é acidificado, mais agravada é a instabilidade química do filme de passivação (ROBIN e MEIRELIS, 2007) e (ROBINSON AGUIRRE e FÉLIX ECHEVERRÍA, 2018). Há uma estreita dependência entre o pH do meio e a concentração de NaF, e a combinação destes dois fatores pode acarretar a instabilidade termodinâmica do filme de óxido formado na superfície do titânio levando este metal a falhar por corrosão quando em uso (FUKUSHIMA *et al.*, 2018). Sabe-se que um aumento na concentração de íons fluoreto acarreta uma progressiva degradação do titânio mesmo em saliva artificial (SOUZA *et al.*, 2012). Quanto menor o valor de pH do meio, e quanto maior a concentração de íons fluoreto, simultaneamente, maior é a reatividade química do titânio. Nessa combinação, ácido fluorídrico (HF) pode ser formado a partir da dissociação de fluoreto de sódio (NaF) e promover uma corrosão localizada, conhecida por '*pites*' (ROBIN e MEIRELIS, 2007) e (SOUZA *et al.*, 2012).

Entretanto, mesmo nestas condições, é possível a obtenção de filmes de TiO₂ de estrutura tubular (ROBINSON AGUIRRE e FÉLIX ECHEVERRÍA, 2018) e (GHICOV *et al.*, 2005). Os poros são obtidos a partir da competição entre a taxa de formação do filme de TiO₂ induzidos pela aplicação de um potencial e pela taxa de

dissolução do filme induzida pela formação do íon complexo solúvel hexafluortitanato $[\text{TiF}_6]^{2-}$. Em meios ácidos as reações prováveis são:



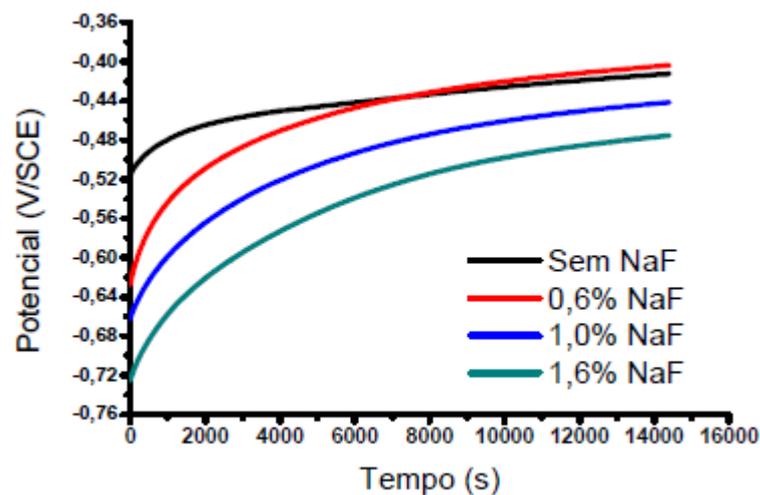
Além disso, a incorporação dos íons fluoretos aos filmes de óxidos de titânio durante os processos de oxidação anódica é requerida a fim de conferir ao filme uma ação profilaxia e conseqüente melhoria na compatibilidade. Devido à ação bactericida do fluoreto e sua utilização em géis e enxaguantes bucais, estudos recentes se dedicam a investigar a estabilidade desses filmes “*in vitro*” (FUKUSHIMA *et al.*, 2018) e “*in vivo*” no que diz respeito à atividade de microbactérias na cavidade oral do implante ortodôntico.

Uma vez que se considere um aumento na resistência à corrosão dos implantes em ambiente oral fluoretado, uma incorporação prévia de íons fluoreto nos filmes de óxido anodizados de titânio contribuirá significativamente com um avanço tecnológico. Considerando o exposto, em valores de pH próximos à neutralidade a instabilidade dos filmes de óxidos de titânio em meio fluoretado é consideravelmente menor. Isso pode contribuir para o crescimento anódico do filme de óxido de titânio e à incorporação dos íons fluoreto quando aplicados potenciais.

A Figura 1 apresenta os valores dos potenciais a circuito aberto com o tempo para o Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 sem NaF e com três diferentes porcentagens em massa de NaF (0,6%, 1,6% e 1,6%) obtidos em um estudo anterior (DOMINGUES, 2012). A amostra imersa em solução sem NaF apresentou um potencial inicial de - 0,514 V, mais positivo em relação às amostras imersas em soluções contendo NaF.

Nota-se que, com o aumento da concentração de íons fluoreto, o potencial a circuito aberto inicial do titânio torna-se mais negativo. Isso demonstra a influência dos íons fluoreto na instabilidade do filme de óxido de titânio. Entretanto, para todas as amostras, observa-se que o potencial aumenta com o tempo, tornando-se cada vez mais positivo. Isto indica que ocorre o crescimento de um filme de óxido sobre a superfície do titânio em todos os meios estudados.

Figura 1: Registro do potencial com o tempo de imersão do Ti grau 2 (OCP) em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5: sem NaF, com NaF 0,6%, com NaF 1,6% e NaF 1,6% em massa.



Fonte: (DOMINGUES, 2012).

Os íons fosfato (PO_4^{2-}) são também de importância requerida na incorporação no filme de óxido de titânio anodizado. A incorporação desses íons promove uma inibição na cristalização do filme permitindo a obtenção de um filme mais compacto e com menor rugosidade superficial (OHTSU *et al.*, 2014). Uma quantidade maior de fosfato é incorporada ao filme de óxido anodizado quanto maior for a concentração de íons fosfato em solução eletrolítica e quanto maior for o potencial aplicado. Além disso, os íons fosfatos inibem a reação de evolução de oxigênio durante oxidação anódica por voltametria e aumentam a resistência à corrosão (SALDANHA *et al.*, 2020).

Cabe ressaltar que a maioria destes estudos é realizada em solução contendo ácidos – geralmente ácido sulfúrico e ácido fosfórico - e sais, e com pequenas quantidades de HF ou NH_4F (GHICOV *et al.*, 2005); (HUANG e LIU, 2013);(SIMKA *et al.*, 2011) ou ainda em soluções básicas. Poucos pesquisadores estudam a influência dos íons fluoreto no crescimento de filmes de óxido de titânio em eletrólito de pH neutro ou próximo à neutralidade e a estabilidade eletroquímica desses filmes em um meio fluoretado (SOUZA *et al.*, 2012) e (FUKUSHIMA *et al.*, 2018).

Assim, uma análise mais detalhada a respeito de uma interface metal /filme/ solução, como proposta pelo modelo ôhmico de D'Alkaine (D'ALKAINE *et al.*, 2004) para crescimento voltamétrico de filme de óxidos em solução tampão fosfato com NaF 0,6% em massa, pode esclarecer a influência dos íons fluoreto, em termos das resistividades iônicas variáveis por unidade de carga do filme crescido durante voltametria e na densidade de corrente de troca na interface metal/filme.

Além disso, a influência da incorporação dos íons fluoreto na espessura, rugosidade, morfologia e cristalinidade dos filmes de óxidos anódicos de titânio obtidos pela técnica de anodização, demanda ser melhor compreendida.

3.2- RUGOSIDADE, ESPESSURA E MORFOLOGIA DOS FILMES DE ÓXIDO ANÓDICO DE TITÂNIO

O tratamento superficial do titânio anterior ao crescimento do filme de óxido por anodização também é outro parâmetro a ser discutido e compreendido. De uma maneira geral, este tratamento inclui basicamente as etapas de lixamento, polimento, limpeza por ultrassom em etanol e limpeza com água deionizada, e em alguns estudos não necessariamente são realizadas todas estas etapas (HUANG e LIU, 2013) e (MAZZAROLO *et al.*, 2012). Estes tratamentos superficiais não garantem, entretanto, uma superfície absolutamente livre de óxido anteriormente ao crescimento anódico do filme. Alguns pesquisadores procedem a uma limpeza da superfície em solução ácida para retirada do óxido (SIMKA *et al.*, 2011);(HUANG e LIU, 2013) e (XING *et al.*, 2013), mas mesmo este procedimento não é capaz de manter a superfície livre de óxido por

muito tempo devido à espontaneidade termodinâmica de formação destes óxidos em contato com o oxigênio.

As superfícies com maior rugosidade inicial levam à formação de um filme mais homogêneo, enquanto superfícies menos rugosas levam à formação de um filme irregular (FAN e LA MANTIA, 2013). Para aplicação geral como biomaterial a maior rugosidade superficial do titânio é desejada, quando a prótese é inserida no meio biológico, pois promove uma melhor união físico-química entre a prótese e o tecido ósseo. Entretanto, a promoção de coágulos sanguíneos, que podem levar à trombose, pode ser evitada quando o metal biocompatível apresenta baixa rugosidade superficial, $R_a \leq 50$ nm (VERA *et al.*, 2017). Assim, os parâmetros de anodização que permitam a obtenção de filmes de óxidos estáveis em meio fisiológico e de baixa rugosidade tem sido estudados.

Sabe-se que o TiO_2 possui várias formas cristalinas, apresentando estrutura tetragonal no rutilo e no anatase, e estrutura ortorrômbica na brookita. Estudos têm sido dedicados a investigar a natureza exata do óxido formado e sua cristalinidade em processo anódico (ROBINSON AGUIRRE e FÉLIX ECHEVERRÍA, 2018) e (XING *et al.*, 2013). Em geral, observa-se que a forma cristalina do óxido é favorecida a partir da aplicação de altos valores de potenciais, geralmente acima de 40 V e a baixas taxa de varredura de potenciais (XING *et al.*, 2013). A composição do filme é basicamente influenciada pelos ânions presentes no eletrólito que podem ser incorporados ao filme quando um campo é aplicado.

A espessura da camada de óxido anódico é diretamente dependente do valor do potencial aplicado durante a polarização. Sabe-se que a espessura aumenta linearmente com o aumento do potencial. Cabe ressaltar que há um valor de potencial máximo aplicado a partir do qual ocorre uma ruptura dielétrica do filme (SATO, 1971), impossibilitando que o filme de óxido anodizado desempenhe suas funções com devida resistência à corrosão e biocompatibilidade. Não o bastante, o tempo de aplicação de potenciais e o pH do eletrólito também influenciam. Um tempo maior de aplicação de potencial anódico em geral, levam à obtenção de filmes de óxidos mais espessos. E se o valor do pH favorece o crescimento uniforme e estável do filme de óxido é possível obter filmes espessos e compactos de algumas centenas de micrômetros (PEDEFERRI, 2015).

Dada a importância da obtenção de adequados filmes de óxido de titânio para aplicações biomédicas, um estudo a respeito da influência dos íons fluoreto na rugosidade superficial final do titânio anodizado e na espessura do filme é de grande relevância. Na mesma direção, a espessura do filme crescido em solução de ácido sulfúrico 0,05 M por anodização potencioestática é estudada, contribuindo à literatura já existente e ao avanço tecnológico para obtenção de filmes de óxido de titânio com características particulares requeridas para as diferentes aplicações.

3.3- TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA OBTENÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS DE TITÂNIO E ESTUDO DA ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

As principais técnicas eletroquímicas utilizadas para obtenção de filmes de óxidos anódicos de titânio e estudo da estabilidade eletroquímica e resistência à corrosão dos óxidos serão apresentadas nesse item.

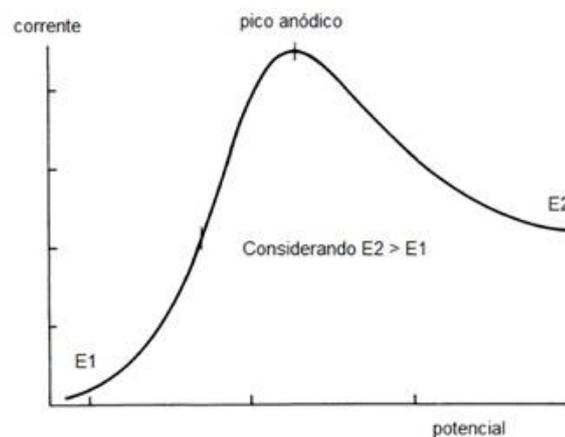
3.3.1- VOLTAMETRIA

A voltametria é uma técnica eletroquímica que permite entender os fenômenos que ocorrem entre uma interface metal/ solução a qual se deseja estudar. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, obtêm-se como resposta densidades de corrente elétrica cuja magnitude é medida e correlacionada ao fenômeno estudado. Um terceiro eletrodo auxiliar chamado de contra-eletrodo também é utilizado para assegurar que o eletrodo de referência não sofra danos devido à passagem de corrente elétrica. A curva densidade de corrente versus potencial obtida a partir da técnica voltamétrica é chamada voltamograma.

A Figura 2 mostra um voltamograma esquemático com a representação dos potenciais inicial e final de varredura e o pico anódico. Os picos anódicos e/ ou catódicos que aparecem durante uma voltametria são capazes de fornecer informações qualitativas sobre processos eletroquímicos. Além disso, os picos também permitem entender os processos termodinâmicos de oxirredução, a cinética

das reações de transferência de carga e as reações químicas referentes a processos de adsorção (PACHECO *et al.*, 2013).

Figura 2: Representação esquemática de uma curva de voltametria anódica apresentados o potencial inicial E_1 e o potencial final E_2 aplicados na durante a varredura de potenciais e o pico anódico de corrente.



Fonte: (PACHECO *et al.*, 2013).

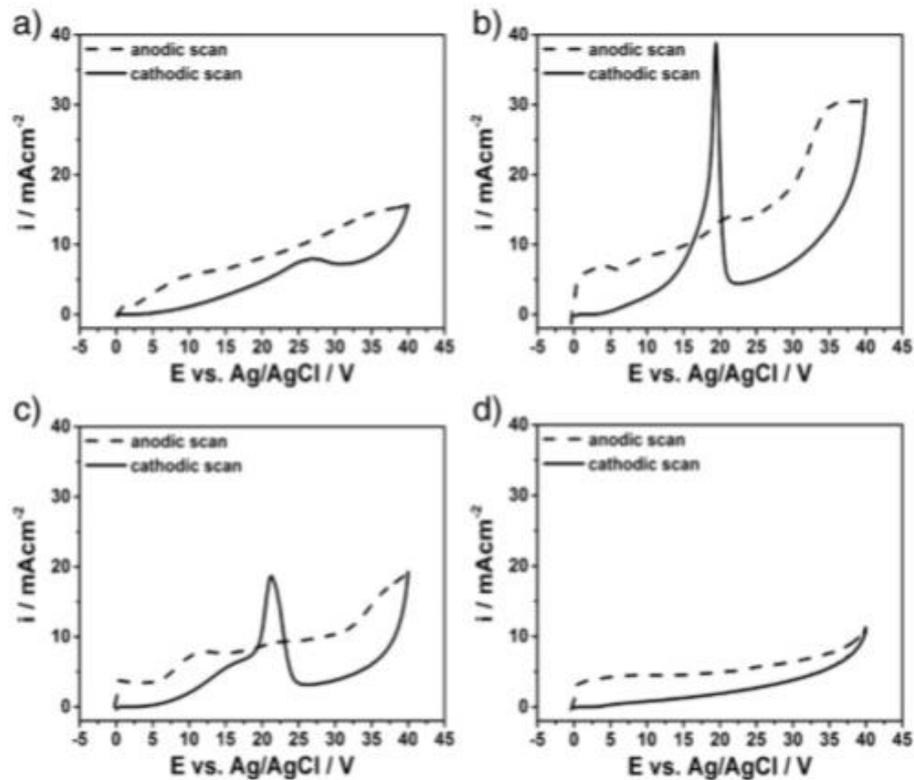
Para os processos que envolvem a eletroanalítica de soluções, a densidade de corrente de pico (i_p) que aparece no voltamograma, corresponde ao esgotamento de determinada espécie eletroativa presente no eletrólito. Para os metais revestidos, tais como o aço zincado ou estanhado, durante uma voltametria anódica, o pico de corrente pode corresponder ao esgotamento do revestimento ou à passivação do revestimento, dependendo do pH da solução. Já no estudo de crescimento dos filmes de óxido em metais válvula, o pico de corrente corresponde ao aumento da resistividade iônica variável do filme por unidade de carga como consequência do aumento da espessura do filme.

Neste sentido, muitos estudos utilizam a técnica voltamétrica com o objetivo de melhor compreender os fenômenos eletroquímicos que envolvem a obtenção de filmes de óxido de titânio crescidos sobre titânio em diferentes eletrólitos (FAN e LA MANTIA, 2013); (SIMKA *et al.*, 2011); (MAZZAROLO *et al.*, 2012); (SCHMIDT e AZAMBUJA, 2006) e (SALDANHA *et al.*, 2020). Sabe-se que o pH e os íons presentes em solução, assim como a rugosidade da superfície metálica anterior ao crescimento do filme, influenciam diretamente nas propriedades finais do filme obtido. Mas, nenhum estudo correlaciona a densidade de corrente de troca na interface metal/filme e a resistividade iônica variável do filme por unidade de carga com as características finais do filme crescido.

Com o objetivo de estudar a influência da rugosidade superficial inicial do titânio antes da anodização e a influência dos íons presentes em solução ácida na anodização do titânio, Fan e La Mantia, (2013) utilizaram a técnica de voltametria. As voltametrias anódicas foram feitas a partir de um potencial inicial de 0 V até um potencial final de 40 V, revertendo a partir deste potencial para 0 V na voltametria catódica, a uma velocidade de varredura de 500 mV.s⁻¹. Para a superfície polida a mão com alumina, eles verificaram que a anodização feita em solução contendo 0,05 M de H₂SO₄ era fortemente influenciada pelo tratamento superficial do titânio, ao contrário da anodização feita em solução contendo 0,05 M de H₃PO₄. Isto porque os voltamogramas para as duas soluções apresentaram distintas configurações, como pode ser visto na Figura 3.

O aumento da densidade de corrente até o surgimento do primeiro pico na varredura anódica foi atribuído à formação de óxido de titânio, e o aumento posterior foi atribuído ao desprendimento de oxigênio, de acordo com o visto em (b) e em (c). O surgimento do pico anódico na varredura catódica foi atribuído à instabilidade do filme em solução contendo H₂SO₄ e ao tratamento superficial terminando com polimento.

Figura 3: Voltamogramas do titânio anodizado em solução de 0,05 M de H_2SO_4 : (a) superfície lixada, (b) superfície lixada e polida com alumina e (c) superfície lixada e polida com pasta de diamante. (d) Voltamograma do titânio anodizado em solução de 0,05 M de H_3PO_4 após lixamento e polimento com alumina. Velocidade de varredura de $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

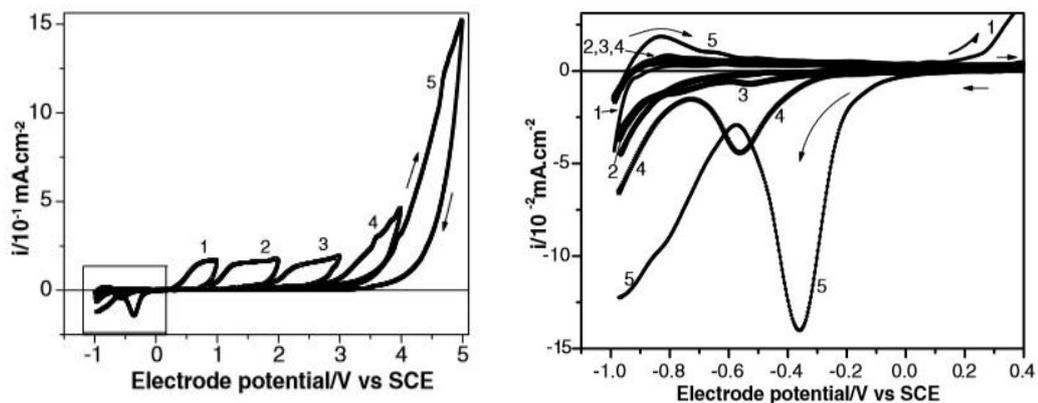


Fonte: (FAN e LA MANTIA, 2013).

Peláez-Abellán *et al.* (PELÁEZ-ABELLÁN *et al.*, 2007) utilizaram a técnica da voltametria cíclica para estudar o comportamento catódico dos filmes de óxido de titânio crescidos sobre titânio grau 2 em solução fisiológica de pH 7,0 a uma velocidade de varredura de $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Sob controle potenciodinâmico as polarizações anódicas foram feitas a partir de um potencial inicial de $-1,0 \text{ V}$ até potenciais finais que variaram de 1 V a 5 V , revertendo para $-1,0 \text{ V}$ logo em seguida. Para potenciais finais de polarização maiores que 3 V eles observaram o surgimento de um pico catódico à aproximadamente $-0,4 \text{ V}$ conforme visto na Figura 4.

O surgimento do pico catódico foi atribuído à redução de óxidos instáveis, tais como TiO_3 , formados dentro do filme de TiO_2 durante a anodização do titânio. Isto porque após lixamento e limpeza por ultrassom as amostras foram secas ao ar por mais de 2 dias.

Figura 4: Voltamogramas cíclicos do titânio anodizado em solução fisiológica simulada com varredura anódica anterior à catódica a partir de -1,0 V à 1 V (curva 1), 2 V (curva 2), 3 V (curva 3), 4 V (curva 4) e 5 V (curva 5). Velocidade de varredura de $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



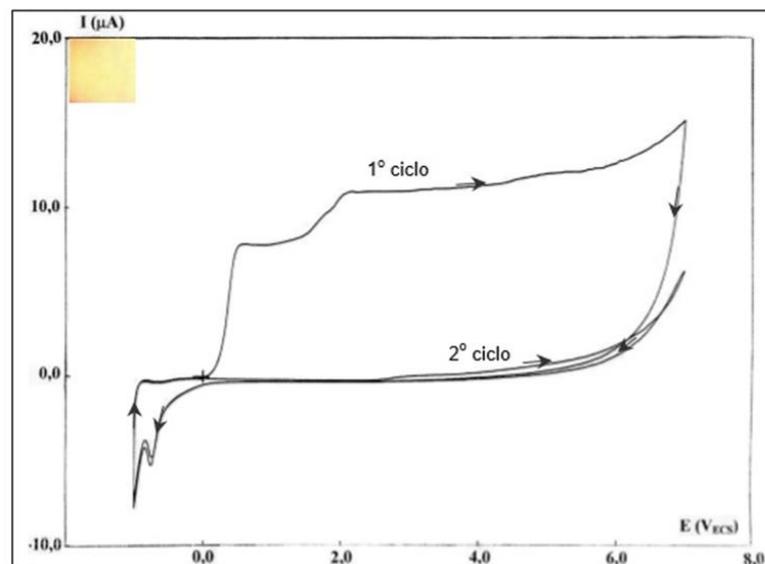
Fonte: (PELÁEZ-ABELLÁN *et al.*, 2007).

Assim, os filmes obtidos durante a polarização anódica foram crescidos a partir do filme de TiO_2 crescido na atmosfera, o que reforça a importância do modelo ôhmico no sentido de estudar separadamente as interfaces metal/filme e filme/solução. A interface metal/solução deve ser considerada somente em meios bastante ácidos ou bastante alcalinos.

O pico catódico também pode ser atribuído à redução de hidróxidos de titânio (AZUMI e SEO, 2001), ou ainda à desorção de hidrogênio adsorvido na polarização anódica. Devido às mudanças estequiométricas do óxido de titânio, um cuidado maior no estudo voltamétrico deve ser tomado a fim de que o hidrogênio e seus compostos não interfiram nos picos anódicos.

O crescimento anódico do titânio comercialmente puro (Ti c.p) grau ASTM 2 e da liga Ti6Al4V em solução tampão fosfato de pH 7,2 e em solução de ácido sulfúrico 1,0 M por voltametria cíclica foi estudado por Melo, (2003). A Figura 5 mostra o voltamograma do Ti c.p em solução tampão fosfato obtido por Melo, (2003). A superfície do titânio apresentou coloração amarelada após voltametria anódica e é apresentada à esquerda superior do voltamograma.

Figura 5: Voltamograma do titânio anodizado em solução tampão fosfato pH 7,2 iniciando o primeiro ciclo a partir do potencial de circuito aberto para a velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Fonte: (MELO, 2003).

Melo, (2003) relatou um aumento na densidade de corrente, durante varredura anódica, até aproximadamente $12 \mu\text{A}$, indicando o crescimento do filme. Durante o primeiro ciclo da voltametria um segundo pico anódico foi observado para potenciais maiores que 1 V. Segundo o autor, este segundo pico pode ser atribuído a uma mudança de fase do óxido ou a uma mudança na sua estrutura. E os dois patamares foram atribuídos a existência de duas camadas diferentes de óxido – uma compacta e uma porosa.

Os dois picos que aparecem na varredura catódica foram atribuídos à redução parcial do filme de óxido formado na varredura anódica e ao desprendimento de H_2 , respectivamente (MELO, 2003).

Ainda com vários estudos voltamétricos realizados, o filme presente na superfície do titânio anteriormente ao crescimento voltamétrico não é considerado na interpretação dos resultados. Assim, o modelo ôhmico permite uma inovadora interpretação qualitativa e quantitativa com relação ao crescimento voltamétrico do filme de óxido de titânio sobre titânio.

3.3.2- POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO (OCP)

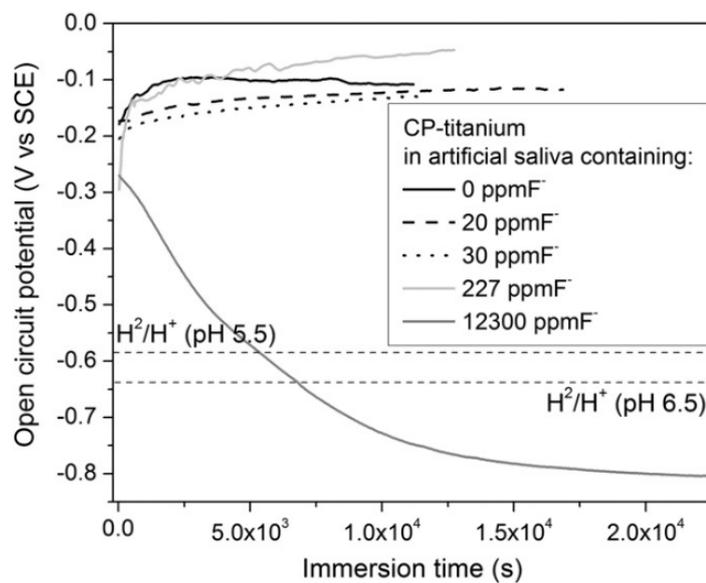
A técnica de medida do potencial à circuito aberto (OCP) permite conhecer a estabilidade química dos óxidos em diferentes eletrólitos. O acompanhamento do potencial com o tempo é realizado em praticamente todos os estudos eletroquímicos, uma vez que permite conhecer previamente a reatividade química de um determinado metal no meio em que se deseja estudar. Os potenciais dos metais são medidos tomando um eletrodo de referência tal como o eletrodo de calomelano ou o eletrodo de prata-cloreto de prata.

A interpretação das curvas potencial versus tempo difere de acordo com o sistema que se investiga. Para metais válvula - metais que formam filmes de óxidos passivantes em contato com o oxigênio - um aumento do potencial indica o favorecimento ao crescimento do óxido no meio estudado. Ao contrário, se ocorre uma queda do valor do potencial com o tempo, é indicativo da dissolução química do óxido. Entretanto, nos casos em que o metal sofre corrosão, se o óxido formado não é passivante, um aumento do valor do potencial com o tempo é visto indicando a instabilidade química do metal. Quando não ocorrem variações consideráveis de potencial, é possível inferir a estabilidade do metal e/ou óxidos.

Ao se estudar a influência dos íons fluoreto na estabilidade dos filmes de óxido de titânio, muitos pesquisadores discutiram seus resultados aplicando essa técnica eletroquímica. Em geral, é possível observar a dissolução do filme de óxido de titânio na maioria dos meios fluoretados. Se o valor do pH diminui, a instabilidade é ainda mais considerável.

Souza *et al.* (SOUZA *et al.*, 2012) observaram que uma quantidade de íons fluoreto de 12300 ppm F^- adicionada à solução de saliva artificial tornava o filme de óxido de titânio reativo de acordo com as medidas de potencial a circuito aberto visto na Figura 6. Os pesquisadores também observaram um aumento da reatividade com a diminuição do pH.

Figura 6: Medida de potencial a circuito aberto com o tempo do Ti c.p em saliva artificial contendo diferentes quantidades de íons fluoreto em ppm.



Fonte: (SOUZA *et al.*, 2012).

Em um estudo anterior (DOMINGUES, 2012), medidas de potencial a circuito aberto foram realizadas em solução tampão fosfato de pH igual a 6,5 com diferentes adições de NaF em porcentagem em massa com a finalidade de verificar a estabilidade do filme de óxido de titânio nesse meio (Figura 1). Essa estabilidade do filme de óxido de titânio é condição requerida para caracterizar o filme obtido por anodização com relação à espessura e rugosidade. Além disso, é igualmente necessária para conhecer a resistividade iônica variável do filme de óxido por unidade de carga obtido por voltametria anódica aplicando-se o modelo ôhmico proposto (D'ALKAINE *et al.*, 2004).

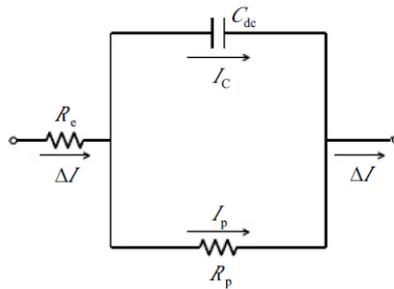
3.3.3- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Uma outra técnica bastante utilizada para estudar o comportamento eletroquímico do titânio é a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (SALDANHA *et al.*, 2020) e (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013). A EIE difere-se das outras técnicas eletroquímicas por aplicar um potencial de corrente alternada (AC) com diferentes valores de frequência utilizando sinais de baixa intensidade que não modificam as propriedades físico-químicas dos metais estudados (FAULKNER, 2001). Essa técnica permite estudar as taxas de corrosão a partir da resistência à polarização (R_p) de um determinado metal ou liga metálica.

Uma interface metal/solução pode ser representada por um circuito elétrico equivalente refletindo o comportamento da dupla camada elétrica quando da aplicação de um potencial elétrico (STEPHAN WOLYNEC, 2003) como mostrado na Figura 7.

A variação da densidade de corrente medida ΔI quando é aplicado um potencial ao circuito é medida e permite determinar a resistência à polarização do metal (R_p) e a resistência da solução (R_e). A letra 'e' subscrita designa eletrólito, que é como é chamado em eletroquímica a solução em estudo.

Figura 7: Circuito elétrico equivalente representativo da interface metal/solução.



Fonte: (STEPHAN WOLYNEC, 2003).

Onde:

R_p é a resistência à polarização;

R_e é a resistência elétrica do eletrólito; e

C_{dc} é a capacitância da dupla camada elétrica.

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico (E) é função do tempo (t) de acordo com relação:

$$E(t) = A \cdot \cos(\omega t) \quad (1)$$

Sendo ω dado em radianos e $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência com que a corrente alternada oscila medida em Hertz. A corrente medida devida a essa oscilação do potencial é dada pela relação:

$$I(t) = B \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad (2)$$

Onde o ângulo de fase (ϕ) corresponde à defasagem da corrente em relação ao potencial.

A impedância (z), o potencial e a corrente se relacionam conforme à lei de Ohm:

$$E(t) = z.I(t) \quad (3)$$

Manipulando matematicamente as relações (1), (2) e (3) e, sendo j o número complexo, obtemos as seguintes relações de impedância onde $|z|$ representa o módulo da impedância, z_r a parte real e z_i a parte imaginária:

$$z_r = |z|. \cos(\phi) \quad (4)$$

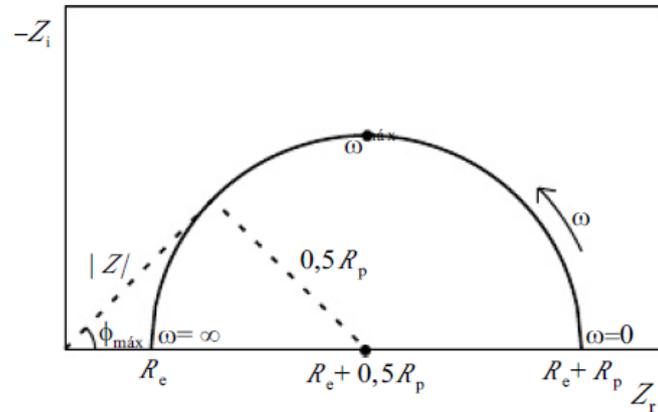
$$z_i = |z|. \text{sen}(\phi) \quad (5)$$

Tomando o circuito elétrico equivalente como referência, conforme visto na Figura 7, podemos escrever a impedância em termos de R_p e R_e (STEPHAN WOLYNEC, 2003) que é a equação de um círculo de raio $\frac{1}{2}R_p$.

$$\left[z_r - \left(R_e + \frac{1}{2}R_p \right) \right]^2 + z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (6)$$

Uma vez obtidos os valores experimentais de z_r e z_i podemos analisar e discutir os resultados a partir de gráficos tais como Nyquist (STEPHAN WOLYNEC, 2003) e Bode, em geral os mais utilizados. A Figura 8 ilustra a representação gráfica de Nyquist que é um semicírculo em um gráfico $-z_i$ versus z_r .

Figura 8: Representação gráfica de Nyquist ($-z_i$ versus z_r) de um semicírculo de raio $0,5 R_p$ a partir do circuito elétrico equivalente.



Fonte: (STEPHAN WOLYNEC, 2003).

A resistência à polarização pode ser obtida pela relação:

$$\omega_{m\acute{a}x} = \frac{1}{C_{dc} \cdot R_p} \quad (7)$$

Ou ainda pela relação:

$$R_p = 2|z| \operatorname{tg} \phi_{m\acute{a}x} \quad (8)$$

A representação gráfica de $\log|z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$ é conhecida como a representação de Bode e está representada na Figura 9 a seguir (STEPHAN WOLYNEC, 2003).

A representação gráfica apresentada na Figura 9(a) é obtida a partir da relação:

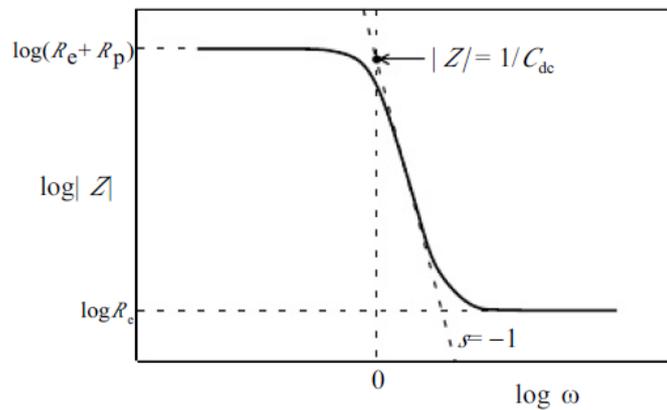
$$|z| = \sqrt{z_r^2 + z_i^2} \quad (9)$$

Sendo a parte real e a parte imaginária da impedância respectivamente dada por:

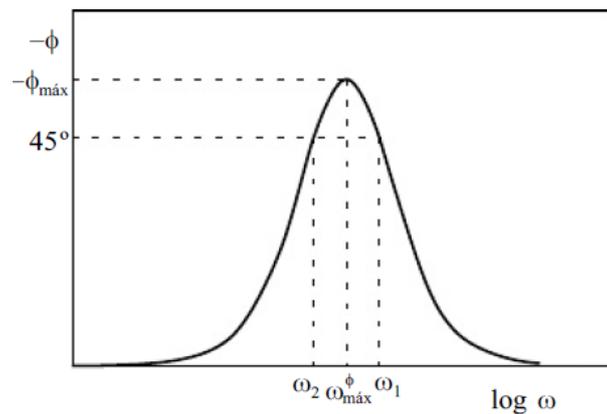
$$z_r = R_e + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2} \quad (10)$$

$$z_i = \frac{-\omega C_{dc} R_p^2}{1 + C_{dc}^2 R_p^2 \omega^2} \quad (11)$$

Figura 9: Representação gráfica de Bode de $\log|z|$ versus $\log\omega$ em (a) e de $-\phi$ versus $\log\omega$ em (b) a partir do circuito elétrico equivalente.



(a)



(b)

Fonte: (STEPHAN WOLYNEC, 2003).

Onde os valores de R_e e R_p são obtidos a partir de patamares horizontais. O valor C_{dc} pode ser obtido por meio da extrapolação da reta s com inclinação igual a -1 para $\omega = 1$, sendo nesse caso $|z| = \frac{1}{C_{dc}}$ (STEPHAN WOLYNEC, 2003).

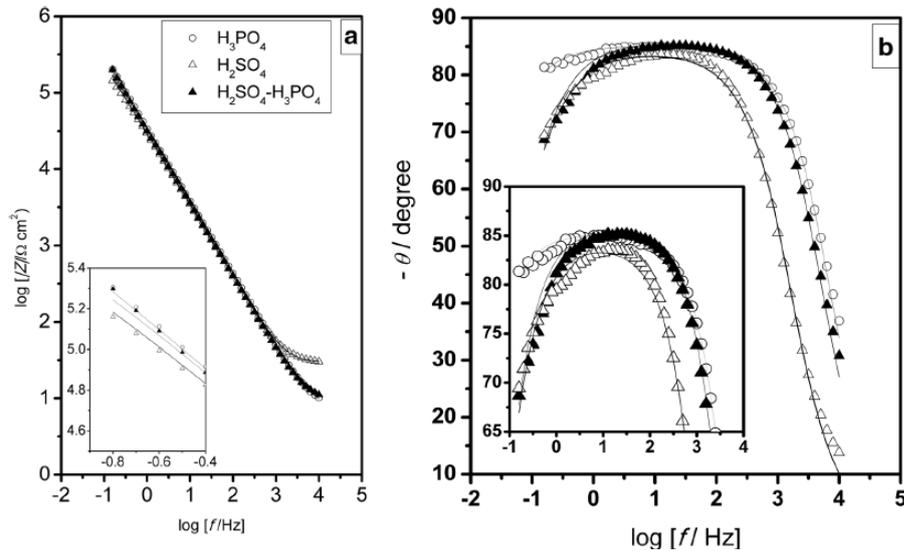
A manipulação matemática das equações (4), (5), (10) e (11) permite obter a equação a seguir que é a representação gráfica de Bode vista na Figura 9(b):

$$\phi = \arctg \left[\frac{-\omega C_{dc} R_p^2}{R_e + R_p + R_e (\omega C_{dc} R_p)^2} \right] \quad (12)$$

Assim, a determinação do módulo da impedância para os valores de frequência que se deseja conhecer, permite interpretar as curvas de Bode com relação à resistência à corrosão de um determinado sistema metal/ solução (STEPHAN WOLYNEC, 2003).

Em estudo recente a resistividade do filme de óxido de titânio foi investigada (SALDANHA *et al.*, 2020) utilizando EIE. Os autores observaram que a incorporação de íons fosfato no filme de óxido durante polarização potenciodinâmica (voltametria) do titânio em solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) levaram a um aumento da resistência à corrosão quando comparado aos filmes crescidos em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) nas mesmas condições. O maior ângulo de fase obtido em H_3PO_4 indicaram a maior resistividade do filme de óxido de titânio crescido nessa solução e pode ser visto conforme Figura 10.

Figura 10: Diagrama de Bode experimentais e ajustados: $\log |Z|$ vs. $\log f$ (a) e $-\theta$ vs. $\log f$ (b) para anodização de Ti em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 até 8,0 V, e troca da solução de H_2SO_4 por solução de H_3PO_4 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$) para a medição EIS. As inserções mostram o $\log |Z|$ (a) e os ângulos de fase (b) nas frequências mais baixas.



Fonte: (SALDANHA *et al.*, 2020).

Gomez Sanchez *et al.* (2013) estudaram o titânio anodizado em H_2SO_4 1,0 M a faixa de potenciais aplicados que variaram de 0 a 30 V. Observaram um aumento do módulo de impedância com o aumento do valor do potencial de anodização indicando a formação de um filme mais resistivo, típico dos denominados metais válvula. Os autores também determinaram por EIE a espessura dos filmes de óxido obtidos por anodização e utilizaram um modelo descrito por um capacitor ideal (C_{ox}) com uma resistência paralela (R_{ox}), em série com a resistência correspondente ao eletrólito por anodização (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013).

No presente estudo, a EIE foi aplicada para estudar a influência dos íons fluoretos na resistência à corrosão dos filmes anodizados a diferentes valores de potenciais aplicados em solução tampão fosfato de pH igual a 6,5. Não o bastante a técnica foi utilizada para calcular as espessuras desses filmes anodizados e comparar com aquelas obtidas por espectroscopia elipsométrica (ES).

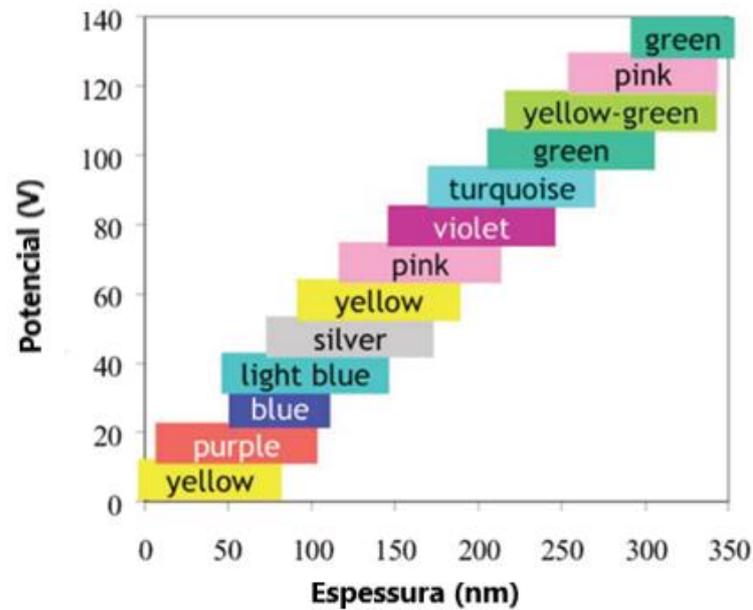
3.3.4- POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA - ANODIZAÇÃO

Dentre os processos eletroquímicos de obtenção de filmes de óxidos metálicos, a anodização é o processo mais utilizado na maioria dos estudos a respeito dos óxidos de titânio (PEDEFERRI, 2015). A anodização pode ser potenciostática – quando um valor de potencial é aplicado e a resposta da corrente com o tempo é medida (GIORDANO *et al.*, 2011) – ou pode ser galvanostática – quando um valor de corrente é aplicado e a resposta do potencial com o tempo é medida (MIKULA *et al.*, 1992).

Essa técnica é bastante simples e permite uma variação dos parâmetros de interesse, tais como valores de potencial ou corrente aplicados, tempo de aplicação destes e tipo de íon em solução que modificam as propriedades físicas e químicas dos óxidos além das rugosidades superficial, espessura e propriedades ópticas (OHTSUKA e NOMURA, 1997). Muitos estudos são dedicados a conhecer a influência da variação desses parâmetros na taxa de crescimento dos filmes de óxido de titânio, rugosidade superficial, propriedades ópticas e cristalinidade (İZMIR e ERCAN, 2019); (TENKYONG *et al.*, 2018); (OHTSU *et al.*, 2014); (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013); (XING *et al.*, 2013) e (VERA *et al.*, 2017).

Os processos de anodização do titânio conferem uma coloração superficial que também dependem dos valores de potencial ou corrente aplicados e da composição da solução conforme visto na Figura 11. Há uma relação diretamente proporcional entre o potencial aplicado durante a anodização e a espessura final do óxido obtido que varia de $1,5 \text{ nm.V}^{-1}$ a $3,0 \text{ nm.V}^{-1}$ dependendo dos outros parâmetros de anodização (PEDEFERRI, 2015). A cor é atribuída à interferência da luz, portanto sendo observada como a representação visual da espessura do filme de óxido transparente que a originou. As cores são geradas pela interferência de múltiplos feixes de luz nos filmes transparentes de óxido anódico nos metais (PEDEFERRI, 2015). As variantes das cores superficiais são requeridas para identificar os diferentes componentes auxiliando os profissionais durante as cirurgias de implantação desses dispositivos.

Figura 11: Esquema de cores obtidas a partir de anodização galvanostática de acordo com os potenciais medidos e as espessuras obtidas em H_2SO_4 0,5 M.



Fonte: (Pedefferri, 2015).

No presente estudo, a técnica de espectroscopia elipsométrica foi utilizada para determinar os índices de refração (n) e os coeficientes de extinção (k) das amostras de titânio anodizado a diferentes potenciais em solução tampão fosfato de pH igual a 6,5 e em solução de ácido sulfúrico 0,05 M pH igual a 1 como será apresentado posteriormente em detalhes no item 3.5.1. A coloração superficial das amostras de titânio após anodização também foi observada neste estudo. Para os filmes obtidos por polarização em solução de ácido sulfúrico os valores de banda de Gap foram também determinados. Os parâmetros elipsométricos n e k permitiram calcular as espessuras dos filmes de óxido obtidos por anodização a diferentes potenciais aplicados.

3.4- MODELO ÔHMICO

O primeiro estudo realizado foi dedicado a estudar separadamente a interface metal/filme e o filme obtido pela técnica eletroquímica de voltametria anódica. No caso dos metais válvula como o titânio, deve-se considerar duas interfaces distintas quando do crescimento de filmes de óxidos; metal/filme e filme/solução, respectivamente. Isto porque, em geral, esses metais possuem um filme inicial recobrimo a superfície, antes do início do experimento eletroquímico.

Em meios neutros ou próximos à neutralidade a interface não se trata somente de uma interface metal/solução, mas sim de uma interface metal/filme/solução, que é característico da maioria dos casos práticos de corrosão. Assim, o crescimento e/ ou dissolução de filmes de óxidos a partir de um filme pré-existente na superfície metálica deve ser estudado de maneira distinta daquela na qual somente se considera uma interface metal/solução.

Existem três modelos aplicados ao estudo de crescimento de filmes de passivação: o modelo de migração iônica, o modelo de intercâmbio coletivo e o modelo ôhmico. As diferenças básicas entre esses modelos envolvem o mecanismo de transporte iônico através do filme.

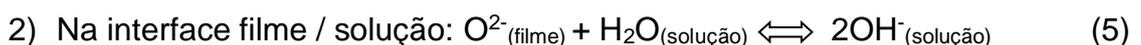
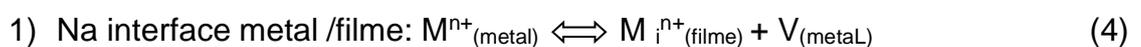
O modelo de migração iônica, elaborado por Verwey em 1935 (GREEUW, VERWEY, 1985), considera o filme passivante como tendo uma estrutura cristalina e que o crescimento deste filme ocorre por saltos iônicos de uma posição na rede a outra posição adjacente, sendo guiados pelo campo elétrico. O modelo de intercâmbio coletivo de posições proposto por Sato e revisto em 1990, considera que para o crescimento do filme, o transporte iônico acontece com troca simultânea de posições dos íons do metal e íons oxigênio, tanto dentro do filme, quanto na interface metal/filme (SATO, 1990). Entretanto, para aplicação da técnica voltamétrica esses modelos demonstraram inconsistência matemática, de acordo com relatado por Motta (MOTTA, 2005).

O modelo ôhmico proposto por D'Alkaine *et al.* (D'ALKAINE *et al.*, 2004) para o crescimento voltamétrico de filme de óxidos já foi aplicado satisfatoriamente a metais puros tais como o Zn, Cd e Pb, mas ainda não foi aplicado ao crescimento voltamétrico de filmes de óxido sobre o titânio. O modelo ôhmico informa sobre a densidade de corrente de troca na interface metal/filme e a resistividade iônica do filme crescido por unidade de carga. O modelo ôhmico considera que a interface metal/filme apresenta um comportamento que segue a equação de Tafel, enquanto o filme de óxido constitui uma resistência à passagem de corrente de acordo com a lei de Ohm.

Este modelo foi elaborado para estudar o crescimento transiente de filmes de óxidos passivantes utilizando a técnica voltamétrica e deve ser aplicado a metais que se encontram em soluções nas quais, ou não ocorre a dissolução do filme, ou se ocorre, a dissolução deste filme é muito lenta.

D'Alkaine *et al.* considera o filme pré-existente em forma de gel e contínuo em toda a superfície metálica. Quando o filme é considerado contínuo na superfície do metal, existem duas ocorrências distintas para o potencial interno em uma interface metal/filme/solução. Uma é a condição do potencial de Flade (E_F), na qual a densidade de corrente (i) é igual a zero e a outra é em qualquer condição de potencial de crescimento do filme (E), para a qual a densidade de corrente (i) é diferente de zero.

Na condição de densidade de corrente igual a zero ($i = 0$), dois equilíbrios vigoram nas interfaces metal / filme e filme / solução em um filme que cresce:



O autor considera que o potencial do eletrodo (E) e os sobrepotenciais na interface metal/filme/solução se relacionam da seguinte maneira:

$$E = \eta_{m/f} + \eta_f + E_F \quad (13)$$

Onde:

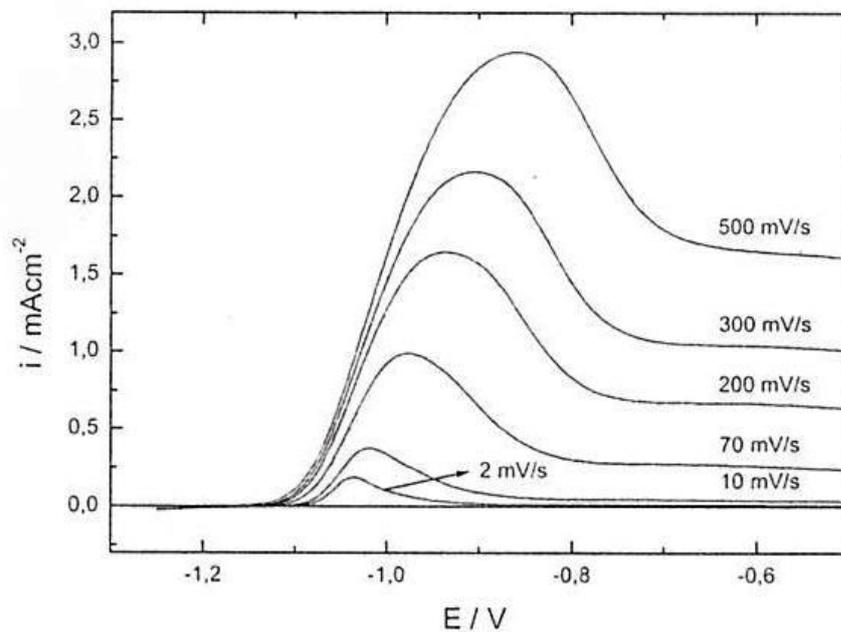
$\eta_{m/f}$ é o sobrepotencial na interface metal/filme;

η_f é o sobrepotencial através do filme; e

E_F é o potencial de Flade.

O potencial de Flade (E_F) é dependente do pH da solução e varia linearmente com o mesmo. Por esse motivo, há a necessidade de que os estudos de crescimentos de filmes de óxidos sejam realizados em solução tamponada.

Figura 12: Curvas voltamétricas típicas para o crescimento do ZnO em Zn a várias velocidades de varredura, obtidas por D'Alkaine.



Fonte: (D'ALKAINE *et al.*, 2004).

Quando a polarização de um metal ativo é realizada, de uma região de densidade de corrente catódica para uma anódica, a curva potenciodinâmica ($i \times E$) apresentará duas regiões – se as propriedades do filme não se alterarem durante seu crescimento- conforme mostrado na Figura 12.

No início da polarização anódica, o aumento do potencial aplicado tem como consequência o aumento do sobrepotencial através do filme (η_f) e do sobrepotencial na interface metal/filme ($\eta_{m/f}$).

Na medida em que a densidade de corrente e a espessura do filme aumentam, o filme passa a consumir todo o potencial aplicado. Ou seja, o aumento do sobrepotencial no filme (η_f) é decorrente do aumento de sua espessura com o potencial aplicado. Neste ponto, o sobrepotencial na interface metal/filme torna-se constante e a densidade de corrente alcança um valor máximo - que é o máximo de filme crescido voltametricamente - e cuja grandeza será proporcional à velocidade de varredura.

Assim, surge uma região do voltamograma onde di/dE será zero e onde um pico de corrente (i_p) ou de patamar é observado.

Durante este processo ocorre um aumento na espessura do filme, fato este que deveria ocasionar um aumento da sua resistividade iônica. Entretanto, o que acontece é a diminuição da resistividade iônica do filme.

Nas condições de pico ($i_{m\acute{a}xima}$):

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_p} = 0 \quad (14)$$

Onde, E_p é o potencial no pico ou em qualquer lugar no patamar.

No potencial de pico ou patamar da voltametria, aplicando-se a função de uma relação de funções e considerando a equação 14, tem-se:

$$\left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial t}\right)_{E_p} = \left(\frac{\partial \eta_{m/f}}{\partial i}\right)_{E_p} \cdot \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_p} \cdot v = 0 \quad (15)$$

v é a velocidade de varredura; e t é o tempo decorrido desde o início da varredura.

Essa equação indica que, quando a densidade de corrente passa por um máximo durante a voltametria, a densidade de corrente através da interface metal/filme passa também por um máximo, bem como o sobrepotencial, devido à equação de Butler-Volmer (FAULKNER, 2001).

$$i = i_{m/f}^0 \left[e^{-\beta_{m/f} \cdot \eta \cdot f_{m/f}} - e^{(1-\beta_{m,f}) \cdot \eta \cdot f_{m/f}} \right] \quad (16)$$

Onde:

$i_{m/f}^0$ é a densidade de corrente de troca no sobrepotencial $\eta_{m/f}$ igual a zero;

$\beta_{m/f}$ é o coeficiente de transferência anódico da reação na interface metal/filme;

f é dado pela relação F/RT , sendo:

F a constante de Faraday igual a 96484,6 C/mol de elétrons;

R a constante dos gases igual a 8,31 J/mol.K; e

T a temperatura ambiente em Kelvin, igual a 298 K.

Como consequência das equações (13) e (15), no potencial de pico, tem-se:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{E_p} = v = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial t}\right)_{E_p} \quad (17)$$

Em uma voltametria, onde o potencial do eletrodo é variado linearmente com o tempo em uma velocidade constante $v = dE/dt$, a densidade de carga total de formação do filme é dada por:

$$q_f = q_{volt} + q_0 = \frac{1}{v} \int_{E_i}^E i_a dE + q_0 \quad (18)$$

q_{volt} é a densidade de carga relacionada ao filme crescido durante o experimento voltamétrico;

q_0 é a densidade de carga relacionada ao filme inicialmente presente na superfície metálica, no início do crescimento voltamétrico, formado pela exposição do metal ao eletrólito (ar ou água);

E_i é o potencial inicial da voltametria a partir de uma densidade de corrente catódica inicial;

E é o potencial final atingido; e

i_a é a componente anódica da densidade de corrente experimental obtida, de acordo com a equação 16.

A relação entre a densidade de corrente (i) e o sobrepotencial através do filme (η_f) segue uma lei ôhmica:

$$\eta_f = \rho_f \cdot l_f \cdot i \quad (19)$$

Sendo:

ρ_f – é a resistividade iônica específica do filme; e

l_f – é a espessura do filme.

A espessura do filme é dada por:

$$\boxed{l_f = V_f \cdot q_f} \quad (20)$$

Onde l_f corresponde a um valor real, considerando que o filme possui uma espessura constante; V_f é o volume por unidade de carga e q_f a densidade de carga, relacionados ao filme em crescimento.

Isso deve ser verdadeiro para condições transientes, onde filmes passivantes amorfos muito finos crescem apenas sob o controle de altos campos elétricos. Os filmes somente deixam de ter espessura constante quando o efeito de gradientes de concentração torna-se tão importante quando o efeito do campo elétrico.

A expressão teórica de V_f é:

$$\boxed{V_f = \frac{M}{n \cdot F \cdot \delta}} \quad (21)$$

Onde, M e δ são a massa molar e a densidade do filme, respectivamente; e $n \cdot F$ é a carga necessária para a formação de um mol de óxido, sendo F a constante de Faraday. Observa-se que um aumento no valor da massa molar será geralmente acompanhado por um aumento no valor da densidade de filme, o que leva a um volume do filme (V_f) praticamente constante. Isto pode ser confirmado comparando-se o valor de V_f para diferentes óxidos.

Escrevendo então a equação (20), e substituindo nesta expressão o valor de q_f (18), temos:

$$l_f = V_f \int_{E_i}^E i \cdot dt + V_f \cdot q_0 = \frac{V_f}{V} \int_{E_i}^E i \cdot dE + V_f \cdot q_0 \quad (22)$$

A equação (22) pode então ser reescrita da seguinte maneira:

$$\boxed{\rho_f = \frac{\eta_f}{V_f \cdot q_f \cdot i}} \quad (23)$$

Sob condições de alto campo elétrico, a carga espacial dentro do filme pode ser desprezada quando comparada com as cargas nas interfaces metal/filme e filme/solução, que geram os maiores componentes do campo elétrico. Assim, o campo elétrico dentro do filme (\hat{E}) pode ser considerado independentemente da posição dentro do filme. No pico ou patamar, utilizando-se as equações (21) e (23); e levando em conta a linearidade do potencial interno em relação à posição dentro do filme tem-se:

$$\hat{E}_{E_p} = \left(\frac{\partial \eta_f}{\partial l} \right)_{E_p} = \frac{\eta_{f,p}}{V_f \cdot q_{f,p}} = \frac{\left(\frac{\partial \eta_f}{\partial t} \right)_{E_p}}{\left(\frac{\partial l}{\partial t} \right)_{E_p}} = \frac{v}{V_f \cdot i_p} \quad (24)$$

Sendo i_p a densidade de corrente no potencial de pico ou patamar. Como consequência desta equação pode-se deduzir que:

$$\boxed{\eta_{f,p} = \frac{v}{i_p} \cdot (q_{Volt,p} + q_0)} \quad (25)$$

$\eta_{f,p}$ é o sobrepotencial através do filme nas condições de pico;

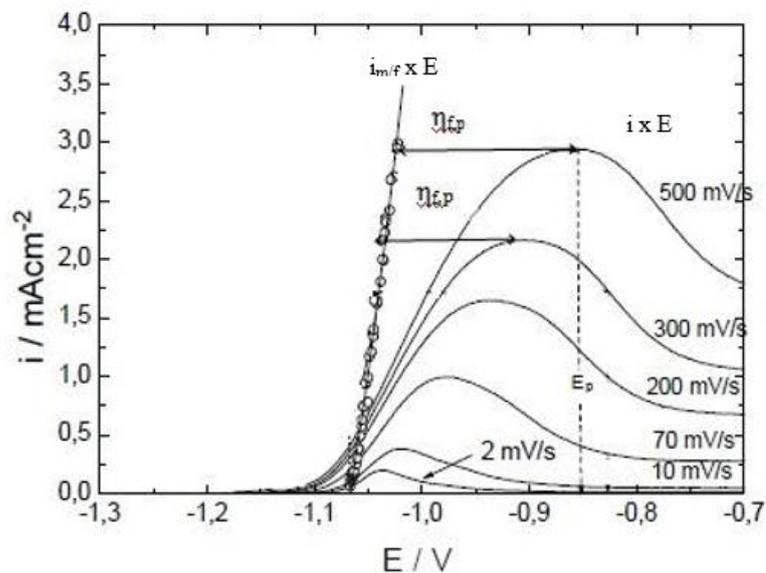
v é a velocidade de varredura da voltametria;

i_p é a densidade de corrente de pico; e

$q_{Volt,p}$ é a densidade de carga de formação do filme durante o experimento voltamétrico até o pico e q_0 é a densidade de carga relacionada ao filme inicialmente presente na superfície metálica, ambos descritos anteriormente.

A partir das equações (13) e (25), é possível então calcular a diferença entre o potencial de pico (E_p) e o sobrepotencial de pico ($\eta_{f,p}$) e assim corrigir o potencial de queda ôhmica através do filme, obtendo deste modo apenas a relação entre a densidade de corrente e o sobrepotencial na interface metal/filme. Fazendo-se então este procedimento ($E_p - \eta_{f,p}$) para os vários voltamogramas anódicos obtidos a diferentes velocidades de varredura nas condições de pico obtêm-se a curva i / E corrigida para a interface metal / filme como vista na Figura 13.

Figura 13: Voltamogramas obtidos por D'Alkaine (D'ALKAINE *et al.*, 2004) a diferentes velocidades de varredura com a representação esquemática da curva corrigida da queda ôhmica ($i / E_p - \eta_{f,p}$). Para a curva experimental a 500 mV/s estão representadas a corrente e o potencial de pico.

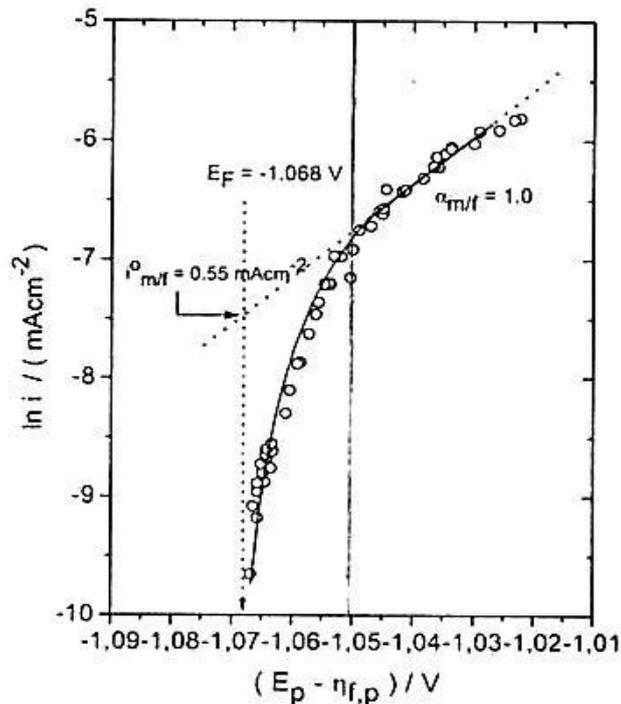


Fonte: (D'ALKAINE *et al.*, 2004).

Um gráfico de $\ln i$ versus $(E_p - \eta_{f,p})$ pode perfeitamente corresponder à equação de Butler–Volmer (16), pois sua representação não deve depender de pontos específicos do transiente como os do pico ou patamar. Como em qualquer representação do tipo Tafel, há uma região linear com inclinação $\alpha_{m/f}$ em valores razoavelmente positivos de $\eta_{f,p}$, e um desvio em direção ao infinito negativo quando $\eta_{m,f}$ tende a zero. Isso acontece quando E aproxima-se E_F .

A partir da extrapolação da região linear a E_F , é possível determinar a densidade de corrente de troca $i_{m,f}^0$. Os resultados do potencial de Flade e da densidade de corrente de troca obtidos por D'Alkaine e col. são vistos na Figura 14.

Figura 14: Representação de Tafel de $\ln i$ vs. $(E_p - \eta_{f,p})$ para a interface Zn/ZnO obtido por D'Alkaine. Estão representados os valores do potencial de Flade ($E_F = -1,068$ V/SCE) e da densidade de corrente de troca na interface metal / filme ($i_{m,f}^0 = 0,55$ mA.cm⁻²).



Fonte: (D'ALKAINE *et al.*, 2004).

Deve ser adicionado à carga q_f diferentes valores de carga q_0 de acordo com a equação (25) até que a reta de Tafel apresente uma região linear com inclinação correspondente ao processo cinético do metal estudado. Caso seja utilizado um valor de q_0 superior ao adequado, a curva apresentará uma distorção à esquerda. Se for utilizado um valor menor de q_0 a curva apresentará distorção à direita

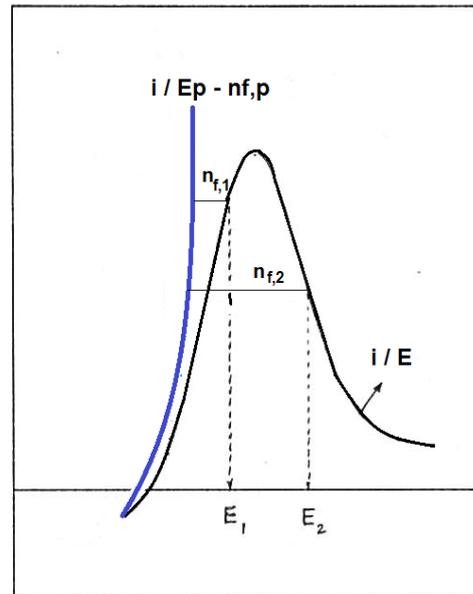
Para a interface ZnO/Zn, o valor correto da carga do filme prévio (q_0) determinado por D'Alkaine, foi de $0,11 \text{ mC.cm}^{-2}$ (D'ALKAINE *et al.*, 2004). Esse valor foi aquele que levou a uma inclinação da reta de Tafel (α) igual a 1 sendo $\alpha = \beta.n$; com o coeficiente de transferência de carga (β) igual a 0,5 e n igual a 2 elétrons.

A partir da diferença em potencial entre a curva teórica $i/(E_p - \eta_{f,p})$ e a curva voltamétrica experimental i/E , é possível determinar, não só para a condição de pico ou patamar, mas para qualquer ponto do transiente voltamétrico, o sobrepotencial do filme. Uma curva voltamétrica i/E típica está mostrada graficamente na Figura 15 na qual é também indicado o potencial de Flade. Dois sobrepotenciais no filme ($\eta_{f,1}$ e $\eta_{f,2}$) estão também representados.

O aparecimento de um pico no voltamograma pode então ser explicado mais qualitativamente no modelo proposto, devido ao fato da densidade de corrente ser regulada por um termo exponencial na interface metal/filme - equação (16) - e um termo ôhmico gerado no filme - equação (23).

A varredura de potenciais gera, no início, um aumento na densidade de corrente. Entretanto, com o aumento da queda ôhmica através do filme, devido à sua resistividade iônica variável e o conseqüente aumento da espessura, ocorre uma redução na polarização da interface metal/filme, gerando em seguida um decréscimo na corrente.

Figura 15: Representação esquemática da curva voltamétrica experimental (i / E) e da curva teórica $i / (E_p - \eta_{f,p})$. Para dois valores de potenciais e seus correspondentes valores de corrente anódica, os valores η_f são mostrados.



Fonte: Adaptado de D'ALKAINE *et al.*, (2004).

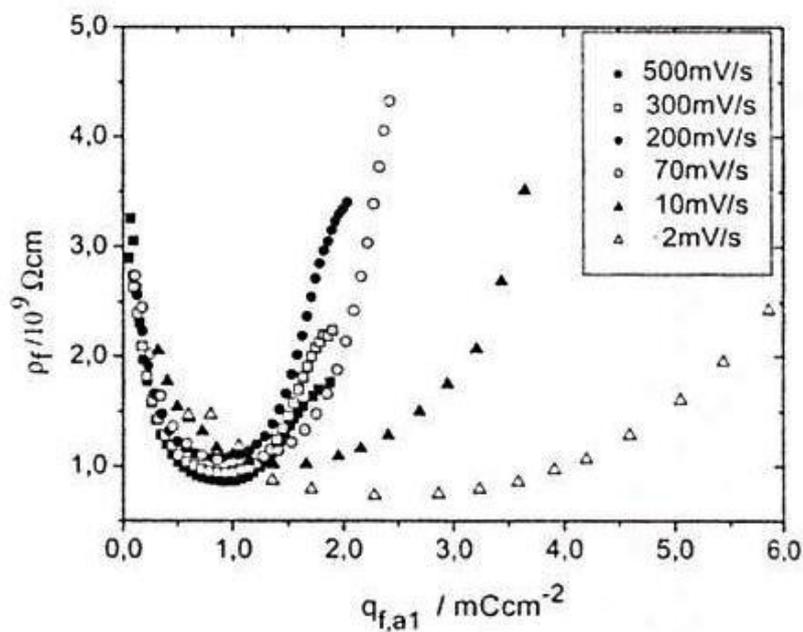
Assim, calculando o sobrepotencial no filme, correspondente para cada potencial de cada voltametria, é possível então determinar a resistividade iônica do filme (ρ_f) e a sua variação com o potencial do eletrodo (E) e com a velocidade de varredura (v).

Durante o crescimento em transiente como ocorre na voltametria, os filmes costumam variar em estrutura, número de defeitos pontuais e propriedades, basicamente porque não houve tempo suficiente para o filme estabilizar sob as condições de crescimento escolhidas. Por esse motivo, devem ser utilizados modelos que levem em conta a possibilidade de variação das propriedades dos filmes, como o modelo ôhmico.

A Figura 16 mostra a evolução da resistividade iônica do filme de ZnO sobre zinco com a densidade de carga do filme a diferentes velocidades de varredura obtidos por D'Alkaine.

Observa-se que para uma mesma densidade de carga a resistividade iônica variável do filme torna-se maior com a diminuição da velocidade para velocidades de varredura maiores ($200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). D'Alkaine atribuiu este fato à injeção de defeitos que é maior em altas velocidades de varredura.

Figura 16: Resistividade iônica específica vs densidade de carga do filme para diferentes velocidades de varredura obtidas por D'Alkaine.



Fonte: (D'ALKAINE *et al.*, 2004).

Deste modo, o modelo ôhmico possibilita obter informações detalhadas a respeito da interface metal/filme com relação a densidade de corrente de troca e a respeito do filme com relação à resistividade iônica variável por unidade de carga, trazendo uma grande contribuição ao estudo do crescimento de filmes de óxido.

Em um estudo anterior (DOMINGUES, 2012), o modelo ôhmico foi aplicado ao caso do titânio comercialmente puro em solução tampão fosfato pH 6,5 isenta de íons fluoreto. O modelo permitiu estudar a cinética na interface Ti/TiO₂ e a resistividade iônica variável do filme de óxido TiO₂ com a densidade de carga do filme crescido nesta solução. Verificou-se no presente estudo que a presença de íons fluoreto não

influenciam na cinética da interface Ti/TiO₂, mas a resistividade iônica variável do filme de óxido durante o crescimento voltamétrico diminui com a presença destes íons em solução, principalmente para as menores taxas de varredura como será apresentado e discutido no capítulo 5.

Neste sentido, a caracterização do filme de TiO₂ crescido voltametricamente em termos de resistividade iônica variável do filme de óxido e densidade de carga obtidos a partir do modelo ôhmico serão de grande contribuição literária e tecnológica tendo em vista a compreensão de um filme crescido em eletrólito no qual a dissolução química do TiO₂ não ocorre, ou a taxa de dissolução é muito menor que a taxa de crescimento do mesmo.

3.5- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO

Algumas técnicas de caracterização permitem uma observação da superfície do metal e a determinação das propriedades físicas e químicas dos óxidos de titânio (NAIK *et al.*, 2003); (XIA *et al.*, 2007); (LIU *et al.*, 2004) e (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013). Essas técnicas são importantes para compreensão da influência dos parâmetros de anodização no que diz respeito a rugosidade superficial, a espessura final, propriedades ópticas e cristalinidade do filme de óxido obtido.

A seguir serão apresentadas as diferentes técnicas utilizadas para caracterizar os filmes de óxido de titânio no presente estudo.

3.5.1- ESPECTROSCOPIA ELIPSOMÉTRICA (EE)

A espectroscopia elipsométrica (EE) é uma técnica fundamentada na física óptica sendo principalmente utilizada para estudar as propriedades ópticas de filmes finos depositados na superfície de diferentes materiais metálicos, cerâmicos e ainda poliméricos por diferentes técnicas.

O princípio ótico que rege essa técnica é fundamentado nas equações de Maxwell, as quais representam a luz como sendo uma onda representada por dois vetores perpendiculares entre si, o vetor campo elétrico representado pela letra \vec{E} e o vetor campo magnético representado pela letra \vec{B} (IRENE e GONÇALVES, 2002). A EE consiste em medir o índice de refração após a variação da luz polarizada elipticamente que incide na superfície plana do substrato estudado. Esta técnica depende da mudança dos estados de polarização da luz incidente após a reflexão (e interação) com a superfície da amostra (IRENE e GONÇALVES, 2002).

Uma das vantagens da elipsometria é ser uma técnica não destrutiva e de fácil aquisição de medidas (HIROYUKI, 2009).

Esta técnica se baseia na análise da mudança do estado de polarização da luz incidente na interação e reflexão na superfície da amostra. Os parâmetros elipsométricos tangente de Psi, $\tan(\Psi)$ e cosseno de delta ($\cos\Delta$) capturam informações das razões dos componentes polarizados do campo elétrico refletido e incidente, e das mudanças de fase na reflexão, respectivamente. Os parâmetros elipsométricos Ψ e Δ estão relacionados pela equação 26:

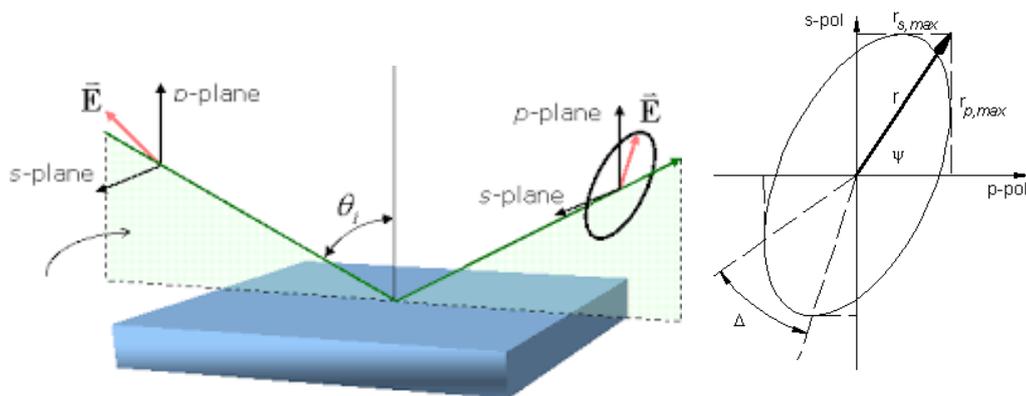
$$\rho = \frac{r_s}{r_p} = \tan(\psi) \exp(i\Delta) \quad (26)$$

Onde r_s e r_p são os coeficientes do complexo de Fresnel. r_s é a razão do campo elétrico refletido na direção s sobre o campo elétrico incidente na mesma direção. r_p é a contraparte na direção p .

Esses parâmetros são medidos e, usados com um modelo óptico do material construído a partir de um software proprietário para geram os parâmetros elipsométricos simulados (modelados). Assim, é possível comparar os parâmetros medidos com os simulados. Quanto mais próximos estiverem os medidos e os simulados, melhor.

A partir dos parâmetros óticos da onda eletromagnética incidente na superfície plana da amostra - tangente de Psi ($\tan\Psi$), que é a defasagem entre os eixos x e y , e cosseno de delta ($\cos\Delta$), que é a defasagem do eixo x da elipse em relação ao eixo x – é possível determinar os índices de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) e então medir a espessura de filmes de óxido. A Figura 17 apresenta esquematicamente o princípio físico da técnica e a geometria elipsométrica dos ângulos Ψ e Δ .

Figura 17: Representação esquemática da geometria óptica envolvida na técnica de elipsometria.



Fonte:

<https://www.uta.edu/optics/research/ellipsometry/ellipsometry.htm#Related%20Pages>

acessado em 03/06/2021.

As constantes óticas definem a interação da luz polarizada com um material. O índice de refração complexo é uma representação das constantes óticas de um material, é representado pela equação:

$$\tilde{N} = n - jK \quad (27)$$

A parte real ou índice de refração, n , define a velocidade de fase da luz no material:

$$v = \frac{c}{n} \quad (28)$$

Sendo v é a velocidade da luz no material e c é a velocidade da luz no vácuo.

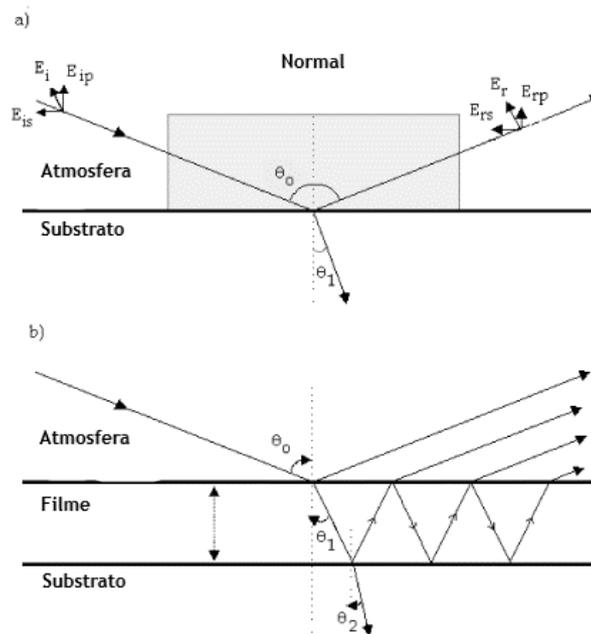
A parte imaginária, ou coeficiente de extinção, k , determina a rapidez com a amplitude da onda diminui. O coeficiente de extinção está diretamente relacionado com a absorção de um material e está relacionada com o coeficiente de absorção por:

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (29)$$

Onde α é o coeficiente de absorção e λ é o comprimento de onda da luz.

A Figura 18 representa esquematicamente as ondas eletromagnéticas incidentes, refletidas e transmitidas na superfície do material. A onda está polarizada perpendicular ao plano da página.

Figura 18: Esquema indicando os feixes incidente, refletido e transmitido num sistema composto pelo meio de propagação, o filme e o substrato. (a) sem filme recobrindo o substrato e (b) com filme recobrindo o substrato.



Fonte: Adaptado de IRENE e GONÇALVES, (2002).

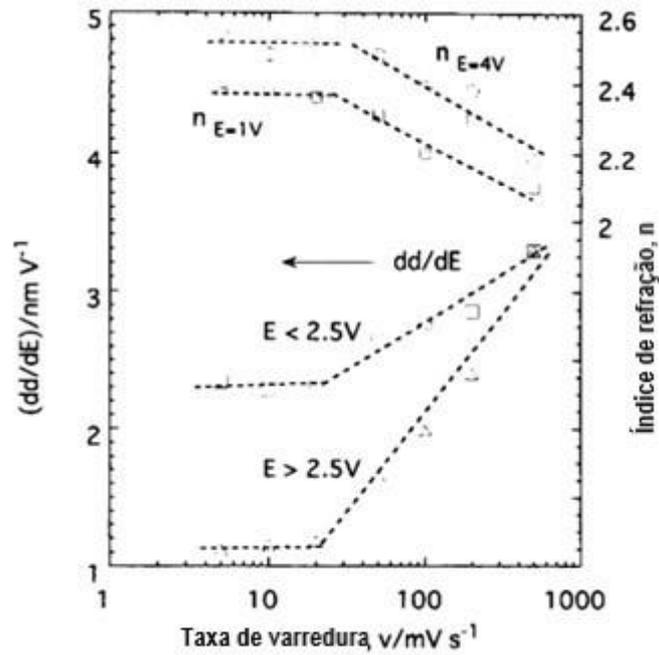
Ohtsuka e Nomura (1997) estudaram a influência da taxa de varreduras de potenciais no índice de refração n e na taxa de crescimento do filme de óxido de titânio. O experimento elipsométrico foi realizado *in situ* simultaneamente ao eletroquímico, em solução aquosa de 0,1 M de H_2SO_4 com as velocidades de varredura de potenciais que variou de 2 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O crescimento do filme durante voltametria anódica, nesta solução, foi traçado por elipsometria permitindo o acompanhamento da evolução dos parâmetros n (parte real ou índice de refração) e k (parte imaginária, ou coeficiente de extinção).

Os pesquisadores observaram que o índice de refração diminuía com o aumento da taxa de varredura de potenciais e atribuíram este fenômeno à mudança no grau de hidratação do óxido formado durante o estágio inicial da varredura de potenciais. A dependência do índice de refração na taxa de varredura é explicada a partir de um ponto de vista com relação aos mecanismos de crescimento do filme de óxido (OHTSUKA e NOMURA, 1997). Isso porque os hidróxidos metálicos possuem menor índice de refração comparado aos óxidos metálicos.

Já a espessura aumentou com o aumento da velocidade de varredura de potenciais - 2,3 $\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$ à taxa de 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 3,2 $\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$ à taxa de 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A mesma tendência foi observada para a região de potencial mais elevada. Ou seja, razão entre a espessura e potencial ($\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$) aumenta com o aumento do potencial sendo a taxa de aumento de espessura maior até o potencial de aproximadamente 2,5 V. Acima deste valor de potencial a eficiência de corrente anódica para formação do filme diminui devido ao desprendimento de oxigênio.

A Figura 19 representa de modo sumarizado o efeito da velocidade de varredura de potenciais no índice de refração e na taxa de crescimento do filme.

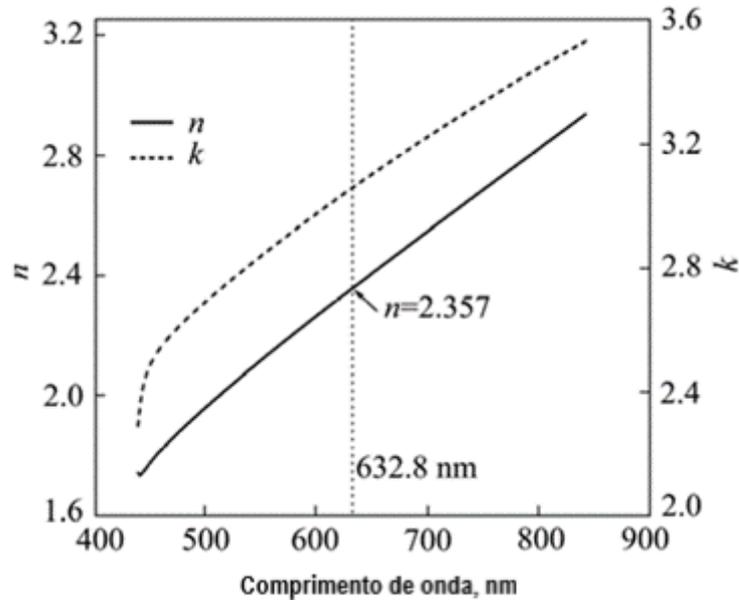
Figura 19: Índice de refração e espessura para razão, dd/dE , do filme de óxido crescido durante a varredura de potencial de oxidação em função da velocidade de varredura.



Fonte: Adaptado de OHTSUKA e NOMURA, (1997).

XING *et al.* (2013) estudaram os óxidos de titânio obtidos por voltametria cíclica em solução de H₂SO₄ 0,1 M. Para os filmes de óxido obtidos a uma taxa de varredura de 0,1 mV.s⁻¹, foi observado um aumento da cristalização na forma de anatase com o aumento do potencial final de varredura, especialmente a 2000 mV. Um aumento no surgimento de anatase no filme de óxido de titânio também foi verificado com a diminuição da taxa de varredura de potenciais. Os índices de refração e coeficiente de extinção também foram obtidos por elipsometria com ângulo de incidência de 70° em comprimentos de onda que variaram de 439 a 842 nm, vistos na Figura 20. Para o comprimento de onda específico de 632,8 nm encontraram o valor de 2,357, acima do reportado na literatura como sendo de estrutura amorfa para o óxido de titânio. Nesse comprimento de onda, o valor do índice de refração para os filmes amorfos de TiO₂ é de 2,2 e para anatase é de 2,55 (MICHAELIS *et al.*, 1995).

Figura 20: Propriedades ópticas do filme de óxido de titânio formado sob o modo CV com taxa de varredura potencial de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ e potencial final máximo de 1500 mV.



Fonte: Adaptado de XING *et al.*, (2013).

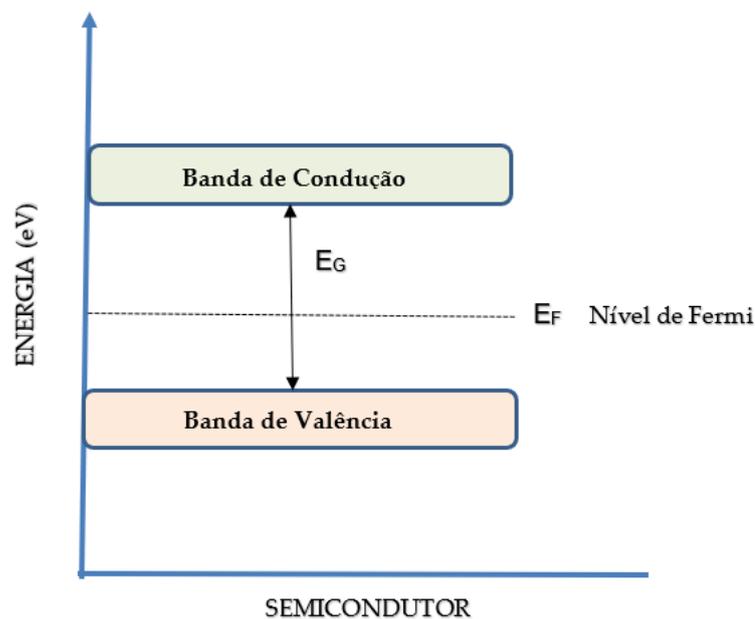
Foi comprovado que mesmo filmes finos possuem estrutura cristalina, ainda que o potencial de oxidação seja muito baixo (SAHA *et al.*, 2014). Foi relatado que as camadas de óxido anódico crescidas em potenciais baixos eram muito finas e sua estrutura cristalina era de ordem de curto alcance em vez de ordem de longo alcance (KRIEGEL *et al.*, 2020) e (SHI *et al.*, 2017). Portanto, os métodos tradicionais de caracterização (XING, 2013) para detecção de TiO_2 cristalino, como difração de raios X (XRD) e espectros Raman, não são adequados para os filmes de óxido crescidos em potenciais muito baixos, podendo a espectroscopia elipsométrica ser uma excelente técnica para estudar filmes finos e ultrafinos da ordem de poucos nanômetros (SHI *et al.*, 2017).

Outra propriedade óptica importante a ser considerada é o Gap de energia ou Gap de banda. O Gap de energia é a energia devida da transição dos elétrons entre a banda de valência e a banda de condução (SERPA, 2017). Essas bandas estão próximas ao nível de Fermi e determinam a condutividade elétrica do filme de óxido semiconductor. O nível de Fermi é um nível de energia que delimita uma fronteira na

qual nenhum elétron em condições de estabilidade na temperatura de zero absoluto terá energia suficiente para transpassar a níveis de energia superiores para a banda de condução.

Os materiais semicondutores em geral possuem um Gap de banda de cerca de 1,0 eV e necessitam de energia para saltar entre as bandas de valência e de condução. A Figura 21 apresenta esquematicamente as bandas de valência e de condução, o Gap de energia (E_G) com o nível de Fermi (E_F) em função da energia. Para que um elétron da banda de valência seja conduzido para a banda de condução a energia absorvida por esse elétron deve ser igual ou maior que a energia de Gap necessário (SERPA, 2017).

Figura 21: Representação esquemática da banda de valência e banda de condução, o Gap de energia (E_G) com o nível de Fermi (E_F) em função da energia para um óxido semicondutor.



Fonte: (AUTOR).

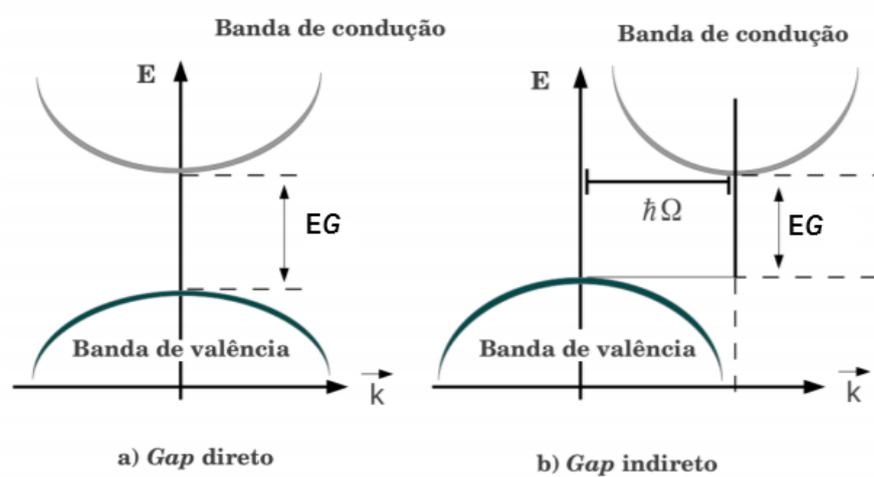
O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor do tipo “ n ”, que possui alto valor de Gap de energia, propriedade óptica requerida para muitas aplicações como fotocalisadores (MOSTAGHNI e ABED, 2016); (NAIK *et al.*, 2003); (DIAMANTI *et al.*, 2011) e (GAO *et al.*, 2018) pois possibilitam a decomposição de várias substâncias orgânicas tais como bactérias, fungos e vírus e substâncias inorgânicas (SERPA, 2017).

O Gap de banda de TiO_2 é de cerca 3,2 eV para a anatase e cerca de 3,0 eV para o rutilo, maior que a maioria dos semicondutores. As vacâncias de oxigênio são defeitos cristalinos que funcionam como uma dopagem natural uma vez que inserem níveis energéticos dentro do Gap (SERPA, 2017).

A transição de um elétron da camada de valência para a camada de condução pode ser direta ou indireta. A transição direta ocorre quando a energia mínima de um fóton ($h\nu$) para promover a transição de um elétron entre as camadas de valência e de condução é igual à energia de Gap (E_G) borda superior da banda de valência é localizada exatamente abaixo da borda inferior da banda de condução (SERPA, 2017).

Os semicondutores que possuem a borda superior da banda de valência separada da borda inferior da banda de condução por um vetor de onda, têm o elétron transferido entre as bandas a partir de um momento aplicado ao elétron excitado pelo fóton dos fônons presentes na rede cristalina (SERPA, 2017). A Figura 22 representa esquematicamente as transições de Gap direta e Gap indireta.

Figura 22: Representação esquemática das transições direta e indireta dos semicondutores da banda de valência para a banda de condução com o Gap de energia (E_G). (a) Gap direto e (b) gap indireto.



Fonte: Adaptado de PEREIRA, (2013).

O método de Tauc pode ser utilizado para estimar o Gap de energia (E_G) do semicondutor cristalino desordenado ou amorfo, através do seu coeficiente de absorção espectral conforme a equação a seguir (SERPA, 2017):

$$\alpha(\lambda) = \frac{K\left(\frac{hc}{\lambda} - E_G\right)^Y}{hc/\lambda} \quad (30)$$

Onde

K é uma constante

h é a constante de Planck

c é a velocidade da luz

λ é o comprimento de onda do fóton

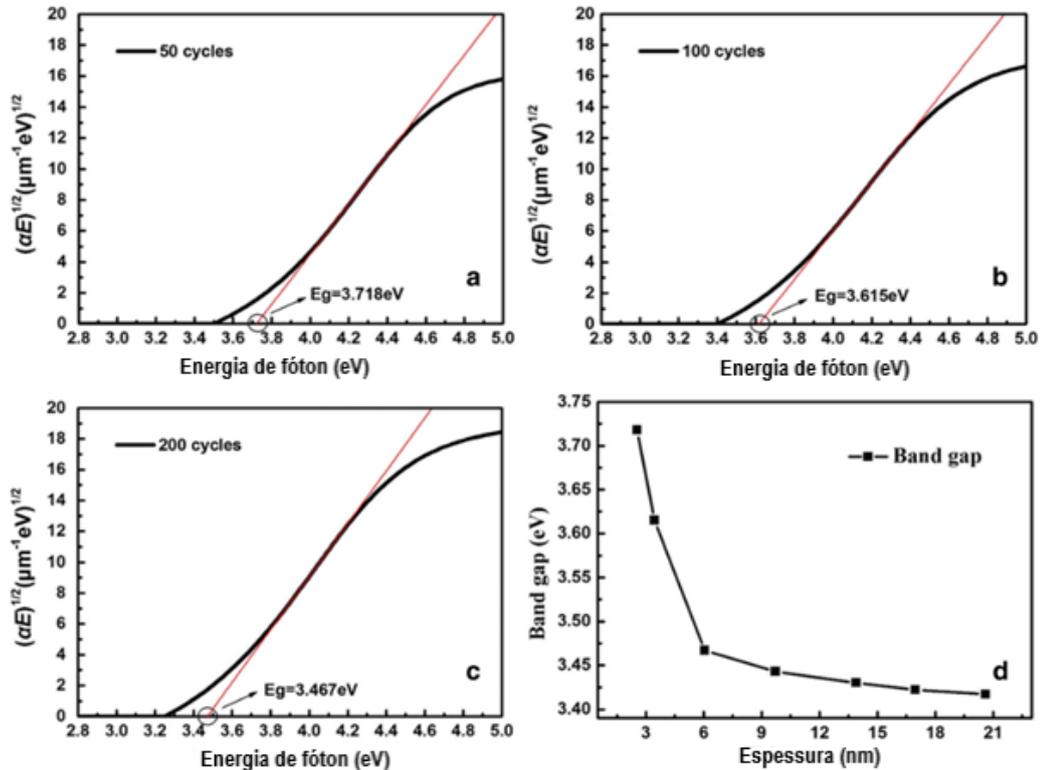
O expoente γ é igual a 1/2 para a transição direta e γ é igual a 2 para a transição indireta. Linearizando a equação 30 é possível construir um gráfico de $(\frac{\alpha hc}{\lambda})^{1/\gamma}$ versus hc/λ . Procedendo um ajuste das curvas o valor do Gap de energia (E_G) pode ser determinado por $E_G = -\frac{A}{B}$, sendo A o coeficiente linear e B o coeficiente angular.

O TiO_2 é um óxido polimorfo cujas fases cristalinas são a brookita, a anatase e o rutilo. Os filmes de óxido de titânio amorfos ou com cristais de anatase possuem Gap de energia indireta enquanto os com cristais de rutilo possuem Gap de banda direta (SHI *et al.*, 2017).

Araújo *et al.* (2017) utilizaram o gráfico de Tauc e determinaram o Gap de energia do TiO_2 obtido por meio reacional entre ácido cítrico e isopropóxido de titânio. Encontraram os valores de 3,00, 2,98, 2,97, 2,97 e 2,98 eV, respectivamente, para proporções de ácido cítrico e isopropóxido de titânio de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, indicando que o aumento progressivo da concentração não influencia significativamente o Gap de energia. Observaram a presença de anatase e rutilo com maior presença de anatase.

Sabe-se que o índice de refração e o coeficiente de extinção aumentam com o aumento da espessura final do filme de óxido anodizado, enquanto o Gap de energia diminui com o aumento da espessura conforme observado por Shi *et al.* (2017), visto na Figura 23.

Figura 23: Gráficos de $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E para (a) 50 ciclos, (b) 100 ciclos e (c) 200 ciclos. (d) Gráfico de tendência de gap para sete amostras com a espessura.



Fonte: Adaptado de SHI *et al.*(2017).

A técnica elipsométrica tem auxiliado pesquisadores na compreensão da relação entre o processo de obtenção do filme de óxido e as propriedades ópticas e elétricas finais do mesmo (SAPOLETOVA *et al.*, 2019); (XING *et al.*, 2013); (OHTSUKA e NOMURA, 1997); (CAMERON *et al.*, 2015) e (DROULERS *et al.*, 2011). Entretanto, como apresentado anteriormente, a grande maioria desses estudos se dedicam à investigação de filmes de óxidos de titânio obtidos a partir de soluções de ácidos, principalmente a citar o ácido fosfórico, ácido sulfúrico e fluorídrico, o que também é investigado no presente estudo. As propriedades de n , k e Gap de energia dos filmes de óxido de titânio anodizados em solução de ácido sulfúrico foram estudados nesta tese.

Nesse sentido, um estudo complementar a respeito dos filmes de óxido de titânio anodizados em solução tampão fosfato pH 6,5 foi realizado e o índice de refração e espessuras dos filmes de óxidos obtidos por anodização foram determinados utilizando a técnica de espectroscopia .

3.5.2- MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM - Atomic Force Microscopy) é uma técnica amplamente utilizada para investigar a rugosidade e a topografia superficial do titânio anodizado (SALDANHA *et al.*, 2020); (HUANG e LIU, 2013) e (ZHAI *et al.*, 2019).

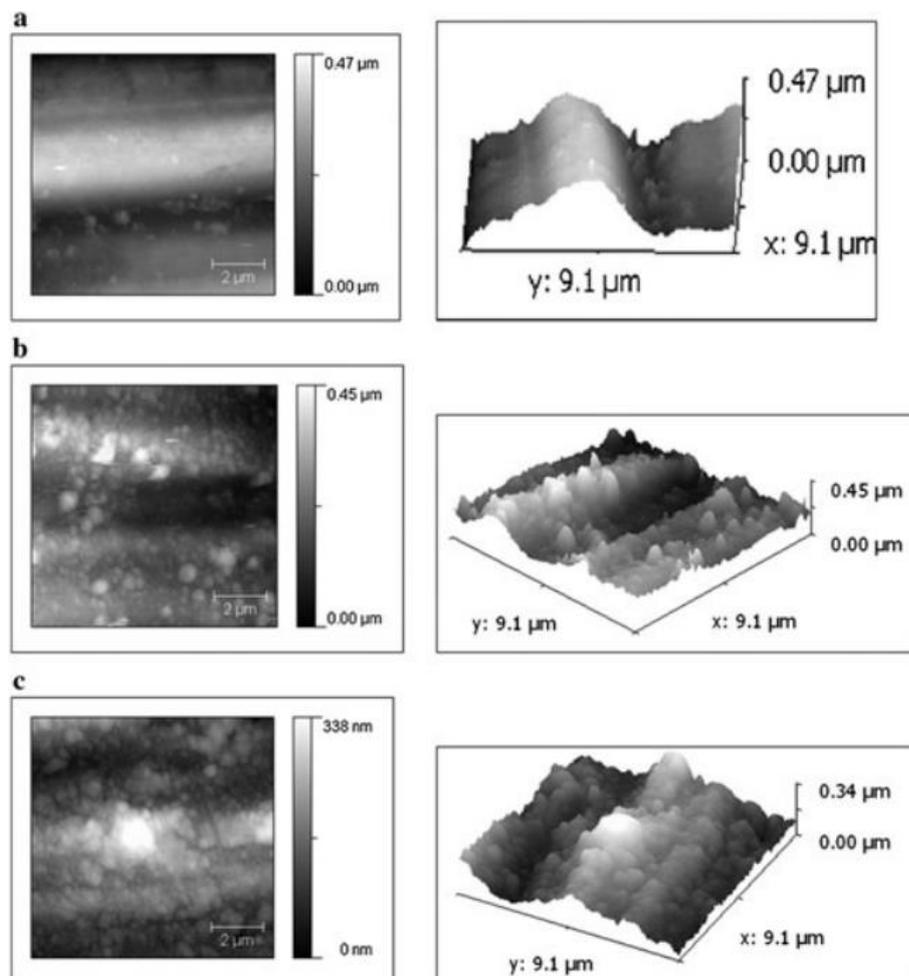
A rugosidade superficial é um parâmetro de fundamental importância de estudo uma vez que influencia diretamente nos fenômenos físico-químicos de osteointegração (FAN e LA MANTIA, 2013). Além disso, a promoção de coágulos sanguíneos, que podem levar à trombose, pode ser evitada quando o metal biocompatível apresenta baixa rugosidade superficial ($Ra \leq 50$ nm) (VERA *et al.*, 2017).

Os parâmetros eletroquímicos de anodização afetam profundamente não apenas a morfologia do óxido e a rugosidade superficial, mas também a sua estrutura. Em geral, os filmes de óxidos obtidos a partir de técnicas de anodização são predominantemente amorfos, mas cristais podem nuclear na matriz amorfa dependendo do íon presente em solução e do valor do potencial aplicado (PEDEFERRI, 2015). O tratamento superficial anterior à anodização também afeta a rugosidade superficial final obtida. Sabe-se que superfícies com maior rugosidade inicial levam à obtenção de filmes mais homogêneos, enquanto que as superfícies polidas formam filmes de morfologia irregular (FAN e LA MANTIA, 2013).

Gomez Sanchez *et al.* (2013) mediram a rugosidade superficial e observaram a morfologia dos filmes de titânio obtidos por anodização em solução de H_3PO_4 1,0 M com valores de potenciais aplicados que variaram de 3 a 30 V. Por AFM observaram estruturas globulares visto na Figura 24, que foram identificadas como cristais de anatase evidenciado por espectroscopia Raman.

O AFM opera medindo as forças entre uma ponteira e a amostra que dependem, em parte, da natureza da amostra e da ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira, e de qualquer contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Figura 24: Imagens de AFM em modo de contato de titânio em superfície de 10 x 10 μm (a) Como recebido. (b) Anodizado em 18 V e (c) Anodizado em 30 V.



Fonte: (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013)

Para dois corpos eletricamente neutros e não magnéticos, mantidos a distâncias entre um e algumas dezenas de nanômetros, as forças de van der Waals predominam entre eles (interação atrativa a “grandes” distâncias). A força é calculada pela deflexão do cantilever (de constante k de elasticidade de mola predeterminada) através da lei de Hooke $F = -k x$, sendo x o deslocamento do cantilever. O cantilever tem duas propriedades importantes: a constante de elasticidade da mola e sua frequência de ressonância. A escolha do cantilever é sem dúvida muito importante pois são necessárias grandes deflexões para atingir alta sensibilidade. Quando o cantilever se move, devido a mudanças na topografia da amostra, a luz que ele reflete se move sobre o fotodetector. As mudanças na saída do fotodetector são também utilizadas para realimentação, isto é, para ajustar uma cerâmica piezométrica na direção vertical z , cujo valor é registrado em função das coordenadas (x, y) , para depois ser traduzido em topografia $z(x, y)$. As coordenadas x, y também são monitoradas através de voltagens aplicadas a cerâmicas piezométricas colocadas nos drives x, y do scanner, assim como em z . O controle de movimentos em distâncias tão pequenas é possível graças ao uso dessas cerâmicas piezométricas. Estes materiais comportam-se de forma tal que ocorre uma mudança em suas dimensões quando neles é aplicado um campo elétrico.

Ainda com muitos estudos feitos a respeito da anodização do titânio em diferentes condições, a correlação dos parâmetros eletroquímicos de crescimento do filme com a rugosidade superficial em meio fluoretado e pH 6,5 demanda maior entendimento. Simultaneamente, no presente estudo, a influência dos íons fluoreto na morfologia e a rugosidade superficial foram investigadas em função do potencial aplicado por AFM.

3.5.3- ESPECTROSCOPIA RAMAN

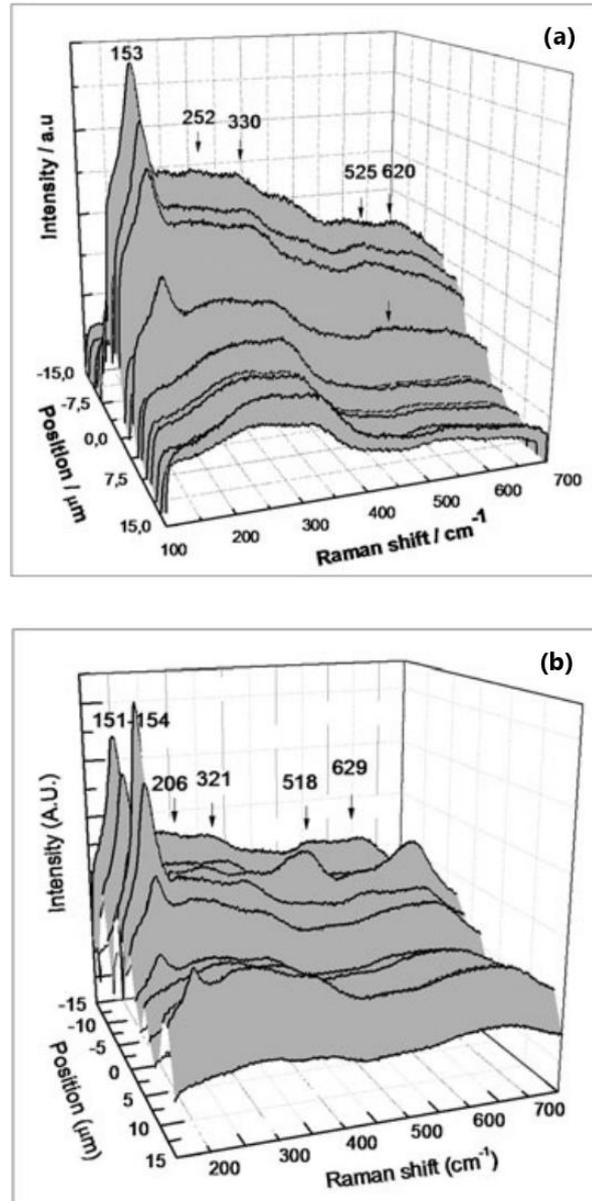
A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para identificar as formas policristalinas de TiO_2 (OHTSUKA e NOMURA, 1997); (XING *et al.*, 2013); (HUANG e LIU, 2013) e (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013). A espectroscopia Raman oferece a vantagem de rapidez de medição e sensibilidade extremamente alta à variação policristalina. Ohtsuka e Nomura, (1997) notaram a ocorrência da quebra dielétrica do filme de óxido anódico em 7,5 V e usando espectroscopia Raman, associaram essa quebra em 7,5 V ao surgimento de picos espectrais correspondentes à anatase. A potenciais abaixo de 7,5 V, ou o filme é amorfo ou o diâmetro dos grãos da fase cristalina são pequenos o suficiente para não serem detectados por espectroscopia Raman.

Xing *et al.* (2013) mostraram que a cristalização do TiO_2 se deve ao aquecimento local e ao estresse compressivo, sendo o estresse compressivo a principal causa da cristalização. Os pesquisadores também relataram a característica não uniforme de cristalização de óxido de titânio quando a anodização potencioestática é usada. Eles argumentam que no início da cristalização potencioestática, a camada de óxido é muito pequena, gerando campos elétricos muito altos. A densidade de corrente é particularmente alta nos locais com defeito o que induzirá o crescimento do filme de óxido anódico, à medida que os subóxidos e hidróxidos de titânio se convertem em dióxidos de titânio. Assim, grãos cristalinos em forma de flor começam a aparecer no substrato de titânio devido à alta densidade de corrente local.

Liu *et al.* (2018) também usaram a espectroscopia Raman para monitorar a cristalinidade do TiO_2 em três temperaturas diferentes. A 400 °C, apenas picos de anatase são detectados. A 600 °C, tanto a anatase quanto o rutilo são encontrados. A 800 °C, apenas rutilo é observado.

Os picos de anatase para TiO_2 anodizado a 30 V são observados na faixa de 144 – 151 cm^{-1} (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013) e (XING *et al.*, 2013). GOMEZ SANCHEZ *et al.* (2013) observaram a cristalografia do titânio anodizado em solução de H_3PO_4 1,0 M com a espectroscopia Raman e identificaram fases cristalinas tanto no titânio na condição como recebido quanto anodizado a 30 V. A Figura 25 apresenta os espectros obtidos para as duas distintas condições.

Figura 25: Raman espectros do titânio (a) como recebido e (b) anodizado a 30 V em H_3PO_4 .



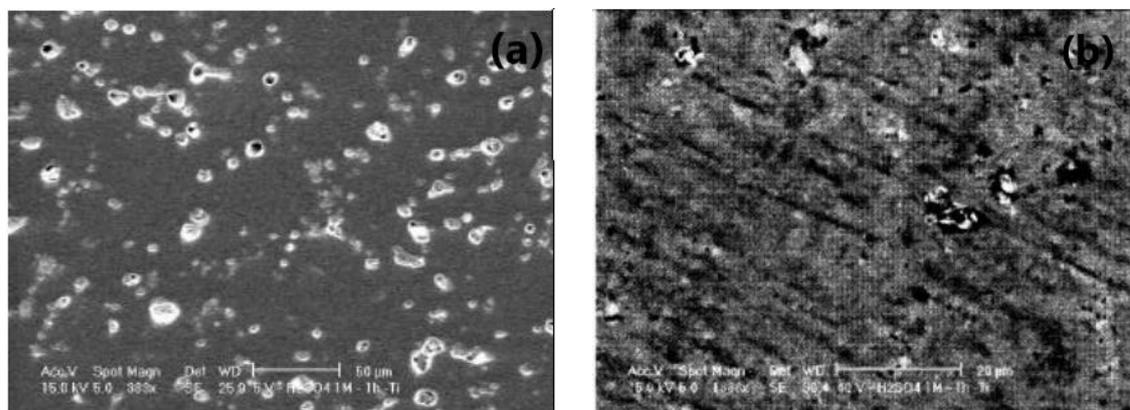
Fonte: (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013).

Considerando a importância da cristalinidade dos óxidos de titânio para aplicações em fotocatalise, sensores e células solares, e igualmente a influência das condições de anodização em solução ácida na cristalização do TiO_2 , a espectroscopia Raman juntamente com a espectroscopia elipsométrica foram utilizadas no presente estudo do titânio anodizado em H_2SO_4 .

3.5.4- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é amplamente empregada para acessar a morfologia de filmes de óxido de titânio obtido nas mais diferentes condições e técnicas de anodização (ARAÚJO *et al.*, 2017); (MELO, 2003) e (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013). Dependendo dos parâmetros de anodização para filmes finos mudanças significativas na superfície do titânio não são observadas (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013). Titânio anodizado em H_2SO_4 1,0 M a potenciais mais baixos (5 - 60 V) apresentaram superfícies porosas que diminuíram em quantidade com o aumento do potencial (MELO, 2003) conforme vistas na Figura 26.

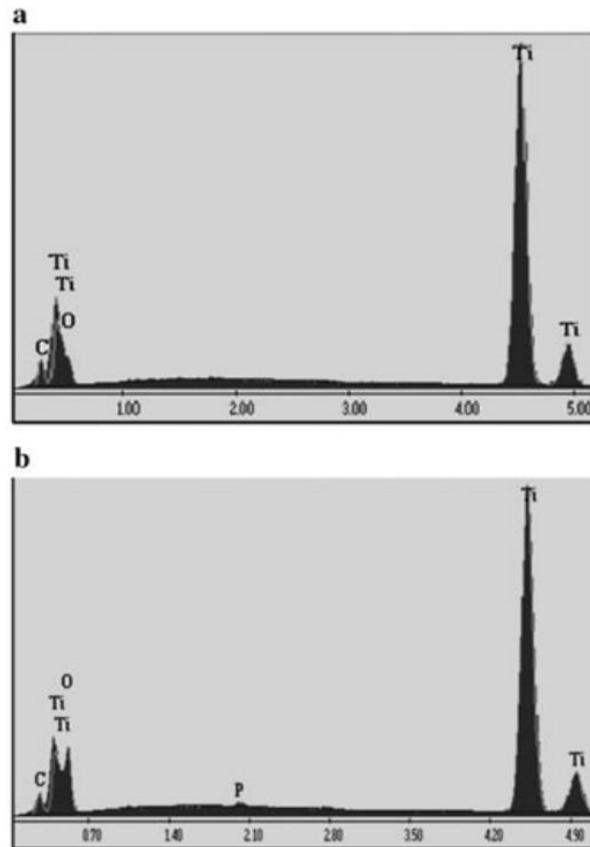
Figura 26: Micrografia do titânio anodizado em solução de H_2SO_4 1,0 M por MEV (a) 5 V à esquerda e (b) 30 V à direita.



Fonte: Adaptado de (MELO, 2003).

A composição química do titânio pode ser obtida por espectroscopia de raios X por energia dispersiva. Gomez Sanchez *et al.* (2013) detectaram fósforo quando analisaram a superfície do titânio anodizado em solução de H_3PO_4 1,0 M (Figura 27). A análise permitiu observar a incorporação do fósforo à superfície do titânio durante a anodização.

Figura 27: Espectros de energia dispersiva (EDS) correspondentes ao titânio (a) Como recebido e (b) anodizado a 30 V.



Fonte: (GOMEZ SANCHEZ *et al.*, 2013).

No presente estudo, a morfologia e a composição química do titânio anodizado a 40 V em solução H_2SO_4 foram acessadas por MEV e EDS, respectivamente.

3.5.5- ESPECTROSCOPIA DE DISSOLUÇÃO INDUZIDA POR LASER (LIBS)

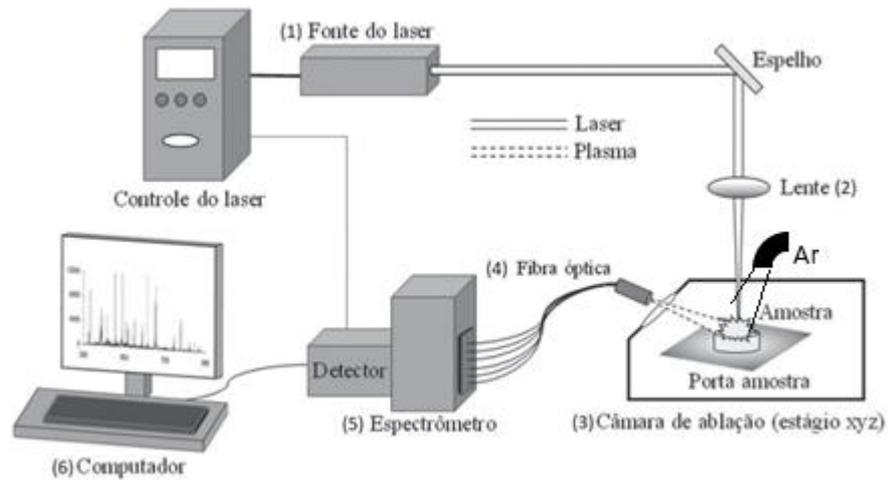
A espectroscopia de dissolução induzida por laser (LIBS) é um tipo de espectroscopia de emissão óptica que utiliza o laser como fonte de excitação de alta energia. O pulso de laser incide sobre a amostra e provoca uma fusão localizada da mesma com vaporização de material. Os átomos são excitados para um nível maior de energia e, ao retornar para o nível de menor energia emitem uma radiação específica que caracteriza cada um dos diferentes elementos (COSTA *et al.*, 2019).

A LIBS é uma técnica versátil uma vez que pode ser adaptada para as especificidades de cada aplicação (ZHAO *et al.*, 2019); (CABALÍN *et al.*, 2002) e (SABSABI e CIELO, 1995). É possível gerar pulsos de laser de curta duração com comprimentos de onda variando do ultravioleta ao infravermelho dependendo do meio ativo. É utilizada na área da química analítica e aplicada a praticamente todos os metais. O laser de Nd:YAG (1064 nm) é o mais utilizado nas aplicações em LIBS, principalmente porque fornecem uma fonte de pulsos de laser de alta densidade e potência focalizada (COSTA *et al.*, 2019).

Estupiñán, Peña *et al.*, (2008) determinaram por LIBS a composição química do filme de óxido obtido por anodização potencioestática da liga Ti₆Al₄V a 30 V por 15 minutos. O eletrólito utilizado foi uma solução com a mistura de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e fosfato monopotássico (KH₂PO₄) a uma quantidade de 0,01 M cada um dos reagentes. O espectro do plasma induzido foi observado entre 760 nm e 790 nm a fim de encontrar as linhas espectrais do titânio (Ti) e do oxigênio (O). Os resultados obtidos pelos pesquisadores mostraram uma razão de intensidade O / Ti = 0,55 que corresponde à razão estequiometria de TiO₂ (Estupiñán, Peña *et al.*, 2008).

A Figura 28 apresenta esquematicamente o aparato instrumental para a realização da análise por LIBS. Cabe ressaltar que no estudo dessa tese, a amostra estava imersa em um fluxo de argônio durante as medidas.

Figura 28: Configuração instrumental típica de um equipamento LIBS. Amostra imersa em fluxo de argônio.



Fonte: Adaptado de COSTA *et al.* (2019).

O titânio utilizado neste trabalho para a anodização em solução de H_2SO_4 0,05 M teve sua composição química conhecida pela técnica LIBS, juntamente com a análise de EDS.

3.5.6- CONFOCAL

A microscopia confocal é uma técnica aprimorada da microscopia de fluorescência que utiliza componentes ópticos específicos para gerar imagens de alta resolução. A abertura da lente objetiva na posição focal da imagem possibilita a aquisição de imagens de alta detecção, uma vez que a luz ao redor do plano focal é filtrada. A coincidência do plano de foco da lente objetiva e o foco da abertura da lente sobre a amostra deriva o termo confocal. O confocal permite resolução de profundidade abaixo de 0,5 mm e é capaz de gerar o registro sucessivo de planos conforme a posição do foco se desloca no plano z enquanto o plano xy se mantém fixado, possibilitando a aquisição de imagens tridimensionais (WILSON, 2003).

O confocal permite calcular as rugosidades médias superficiais de diferentes amostras e é bastante utilizado para estudar métodos de preparação de superfícies de titânio e suas ligas para implantodontia, uma vez que a rugosidade interfere diretamente na união físico-química entre o implante e a estrutura óssea (UGGERI, GUIZZARDI, *et al.*, 2010) e (PALMER, *et al.*, 2008).

No presente estudo, a rugosidade média das superfícies do titânio antes e após anodização em solução de ácido sulfúrico 0,05 M, foram medidas utilizando a técnica de microscopia confocal em acordo com a norma DIN 4768.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo objetiva descrever sucintamente os eletrodos, as amostras e as técnicas utilizados na realização deste estudo, assim como a metodologia aplicada. A descrição é apresentada de acordo com os materiais e métodos utilizados nos ensaios de voltametria anódica para a aplicação do modelo ôhmico e nos procedimentos de anodização potencioestática com as seguintes medidas ópticas, de rugosidade e de espessura.

4.1- DOS ENSAIOS VOLTAMÉTRICOS

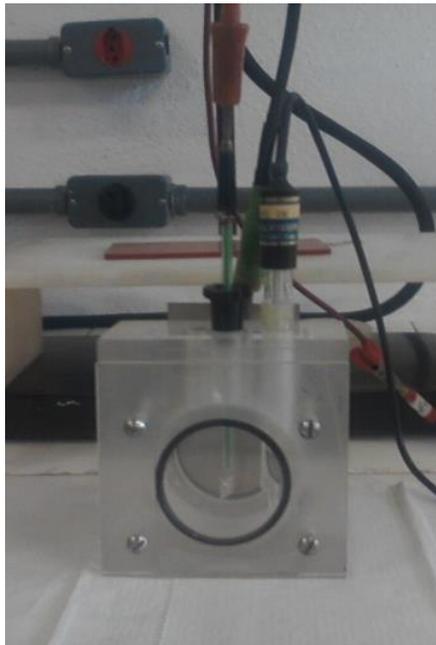
Amostras de titânio comercialmente puro em forma de chapa foram utilizadas na realização dos ensaios de voltametria anódica. As chapas de titânio comercialmente puro grau ASTM 2 (Ti grau 2) foram cedidas pela empresa brasileira Conexão Sistemas de Prótese, localizada na cidade de São Paulo. Os ensaios foram realizados em célula a três eletrodos. Utilizou-se como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl} 1,0 \text{ M}$ e o contra eletrodo uma chapa retangular de platina de área 1 cm^2 . A área de contato da interface metal titânio/solução eletrolítica foi delimitada pelo anel (o-ring) da célula eletroquímica com área de aproximadamente $19,63 \text{ cm}^2$. A célula eletroquímica juntamente com os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo é vista na Figura 29.

Os ensaios eletroquímicos de voltametria anódica foram realizados utilizando-se o potencioestato/galvanostato modelo 273-A da EG & G Princeton Applied Research®, conectado ao conversor analógico / digital Spider 8 – 4,8 KHz/Dc, HBM (Hotting Baldwin Messtechnik), e operado pelo software Catman.

O eletrólito utilizado para os ensaios eletroquímicos de voltametria anódica foi constituído de solução tampão fosfato de pH 6,50 em uma água ultra-purificada de um dispositivo Milli-Q® com adição de NaCl P.A 1% de 99,99% de pureza da

fabricante Moderna para evitar a ocorrência da queda ôhmica. A solução tampão foi constituída de fosfato de sódio (Na_2HPO_4) P.A e fosfato de potássio (KH_2PO_4) P.A, ambos com 99,99% da fabricante Dinâmica a uma concentração de 0,67 M. Como o potencial de Flade (E_F) varia com o pH do meio, para aplicação do modelo ôhmico, há a necessidade de obtenção de um eletrólito no qual o pH não varie justificando a necessidade do estudo em solução tampão. Além disso, o pH da solução deve ser tal que, o filme de óxido não sofra dissolução durante crescimento anódico, como discutido anteriormente no item 3.1.

Figura 29: Célula eletroquímica a três eletrodos - eletrodo de trabalho (chapa de titânio), eletrodo de referência e contra eletrodo – utilizada nos ensaios de voltametria anódica.



Fonte: (AUTOR).

Fluoreto e fosfato foram escolhidos para elaboração da solução eletroquímica com o objetivo de incorporar esses íons nos filmes de óxido durante o crescimento. A fim de estudar a influência dos íons fluoreto na resistividade iônica variável do filme por unidade de carga do óxido durante a voltametria, NaF 0,6% em massa de

99,99% de pureza da fabricante Dinâmica foi adicionado à solução tampão com NaCl.

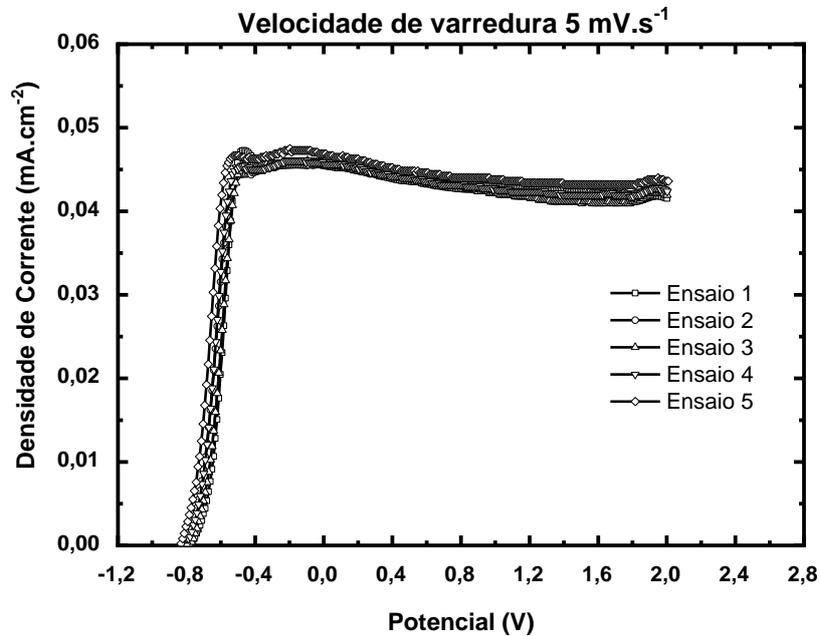
As voltametrias anódicas foram feitas a diferentes taxas de varredura, a saber: 2 mV.s⁻¹, 5 mV.s⁻¹, 10 mV.s⁻¹, 20 mV.s⁻¹, 50 mV.s⁻¹, 100 mV.s⁻¹, 200 mV.s⁻¹, 300 mV.s⁻¹ e 400 mV.s⁻¹. Aos dados de potenciais e de correntes obtidos a partir das curvas voltamétricas foi aplicado o modelo ôhmico permitindo uma comparação em termos da influência dos íons fluoreto na resistividade iônica variável do filme.

É conhecido que no caso de crescimento de óxidos, a carga anódica relativa ao filme crescido é proporcional à rugosidade da superfície metálica, ou seja, a carga pode sofrer variações com a irreprodutibilidade da mesma superfície de um ensaio para o outro. D'Alkaine *et al.*, (2004) minimizou este problema realizando as voltametrias sempre na mesma área da amostra depois de um único polimento inicial. Após cada voltametria a superfície era recuperada, *in situ*, para a voltametria seguinte fazendo-se a redução catódica do filme crescido no ensaio anterior.

No presente trabalho optou-se por recuperar a superfície da amostra após cada voltametria fazendo-se um polimento mecânico com lixa 600, e não reduzindo catodicamente o filme crescido. O motivo para não proceder à redução prévia do filme foi garantir a integridade do filme de TiO₂ crescido na atmosfera antes de cada medida voltamétrica. Assim seria possível estudar a influência deste filme inicial no crescimento voltamétrico de outro filme, a partir deste, nos eletrólitos em questão.

Cabe ressaltar que o procedimento aqui relatado foi executado da mesma forma em um estudo anterior (DOMINGUES, 2012). Entretanto, o modelo ôhmico não havia sido aplicado anteriormente aos filmes crescidos em solução tampão fosfato contendo fluoreto, o que foi desenvolvido nesta tese. Além disso, uma correção da carga inicial do filme de óxido (q_0) obtido em solução tampão fosfato sem NaF foi realizada com relação ao estudo anterior, e será exposta no capítulo 5 a fim de comparação e discussão com o filme de óxido obtido em solução tampão fosfato com 0,6% NaF em massa.

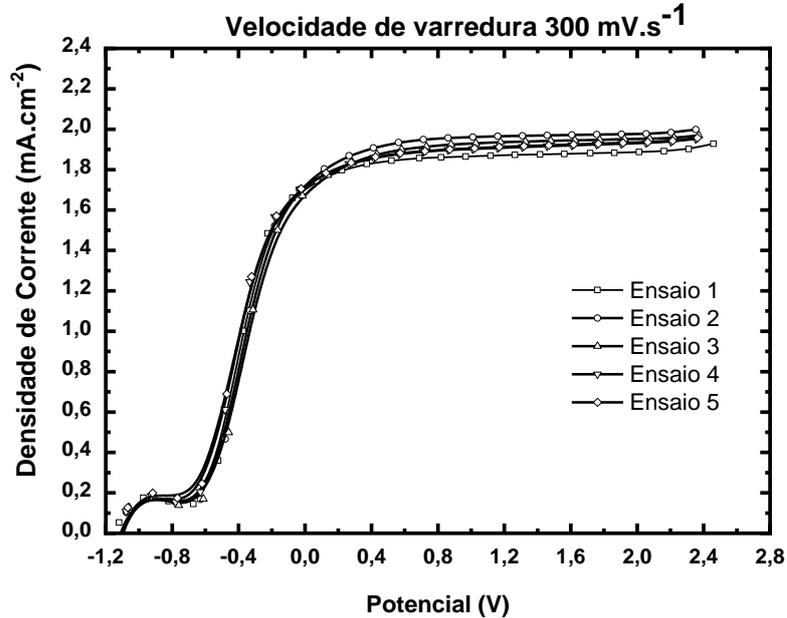
Figura 30: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 com NaF 0,6%. Velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1} .



Fonte: (AUTOR).

A reprodutibilidade do método de preparação de superfície das amostras foi verificada comparando-se cinco ensaios voltamétricos para cada uma das velocidades de varredura. Além disso, um número de cinco ensaios para cada uma das velocidades de varredura foi o mínimo satisfatório observado necessário à construção da curva na interface metal/filme, pois fornece uma quantidade maior de dados do par potencial e densidade de corrente, como será discutido posteriormente. As Figuras 30 e 31 apresentam a reprodutibilidade para uma baixa taxa de varredura de potenciais (5 mV.s^{-1}) e para uma alta taxa de varredura de potenciais (300 mV.s^{-1}).

Figura 31: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 com NaF 0,6%. Velocidade de varredura de 300 mV.s^{-1} .



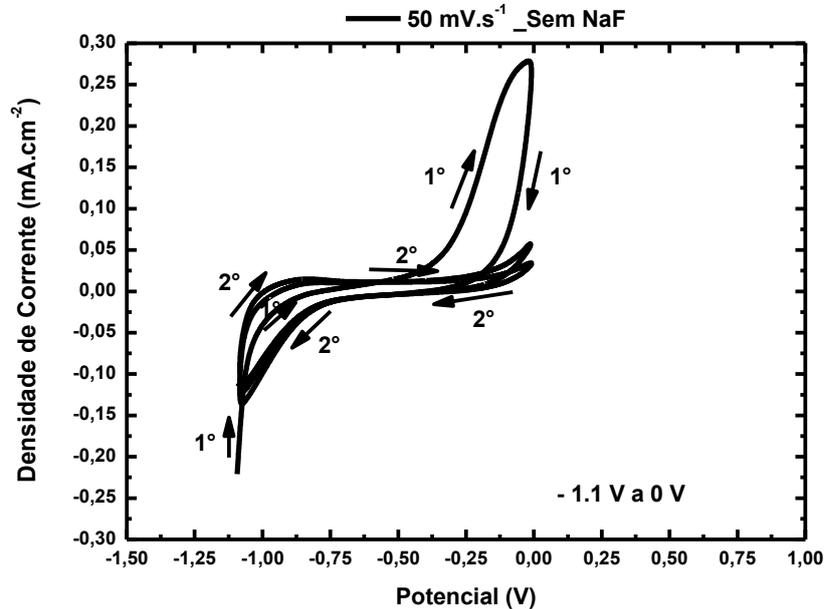
Fonte: (AUTOR).

Para entendimento do comportamento eletroquímico do titânio em solução tampão fosfato NaCl 1% sem NaF, foram feitos ensaios de voltametria cíclica para duas diferentes velocidades de varredura – 20 mV.s^{-1} e 50 mV.s^{-1} – variando-se os potenciais inicial e final de varredura. Esse ensaio permitiu verificar a estabilidade do filme crescido anodicamente.

As voltametrias para a velocidade de 20 mV.s^{-1} mostraram um comportamento semelhante àquelas obtidas na velocidade de 50 mV.s^{-1} diferindo apenas nos valores de densidade de corrente, que é maior para a maior taxa de varredura.

As Figuras 32 e 33 mostram as voltametrias cíclicas para a velocidade de 50 mV.s^{-1} para duas diferentes faixas de potenciais final e inicial de varredura.

Figura 32: Voltametria cíclica do titânio, com dois ciclos, em solução tampão fosfato NaCl 1% sem NaF de $-1,1$ V a 0 V a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

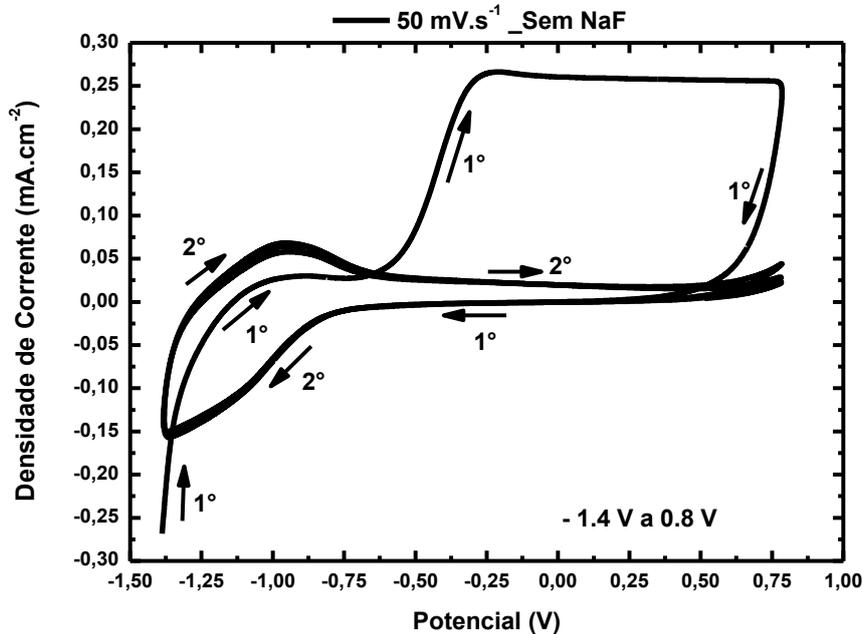


Fonte: (AUTOR).

Observa-se no primeiro ciclo da varredura anódica um pico de densidade de corrente de aproximadamente $0,29$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspondente ao crescimento do filme de óxido até o potencial final de varredura de 0 V a partir de um potencial inicial de $-1,0$ V. Os picos anódicos não foram reproduzidos nos dois ciclos, demonstrando a ineficiência na redução catódica do filme obtido no ciclo anterior, visto que a densidade de corrente de pico no segundo ciclo é menor que a do primeiro ciclo.

Uma faixa maior de varredura de potenciais foi testada, conforme visto na Figura 33. As densidades de corrente anódica de pico/patamar também não reproduziram a cada um dos dois ciclos.

Figura 33: Voltametria cíclica do titânio, com dois ciclos, em solução tampão fosfato NaCl 1% sem NaF de $-1,4$ V a $0,8$ V a 50 mV.s^{-1} .

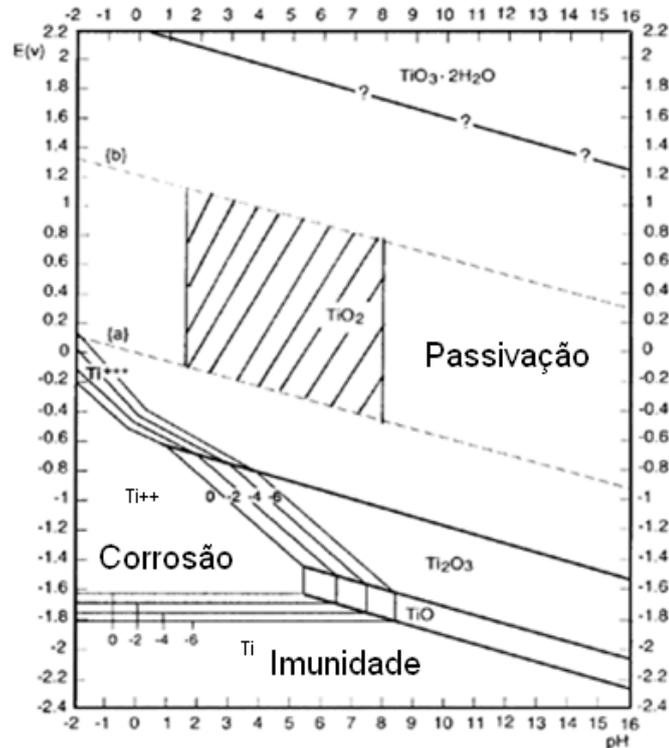


Fonte: (AUTOR).

Devido à alta reatividade do titânio com o oxigênio é praticamente impossível obter uma superfície totalmente isenta de óxidos antes das medidas de polarização anódica. Em geral, os pesquisadores procedem a redução dos óxidos in situ em soluções ácidas, de pH consideravelmente baixo, realizando uma polarização catódica antes de fazer as medições de anodização. Sabe-se que para permitir uma superfície isenta de óxidos é necessário um sistema no qual a dissolução química do óxido seja mais rápida do que a sua formação do mesmo. Em solução de pH menor é possível obter uma superfície livre do óxido (OHTSUKA e NOMURA, 1997).

Entretanto, para o valor de pH proposto neste estudo, a região de estabilidade dos óxidos de titânio é bastante extensa. A relação entre o potencial aplicado e o pH da solução pode ser visto no diagrama de Pourbaix do titânio, conforme Figura 34. Observa-se uma grande faixa de potenciais onde o titânio se encontra passivado no pH de 6,5.

Figura 34: Diagrama de Pourbaix (E vs. pH) para o sistema titânio e água à temperatura de 25°C adaptado do atlas de equilíbrio eletroquímico em soluções aquosas de Pourbaix (1997).

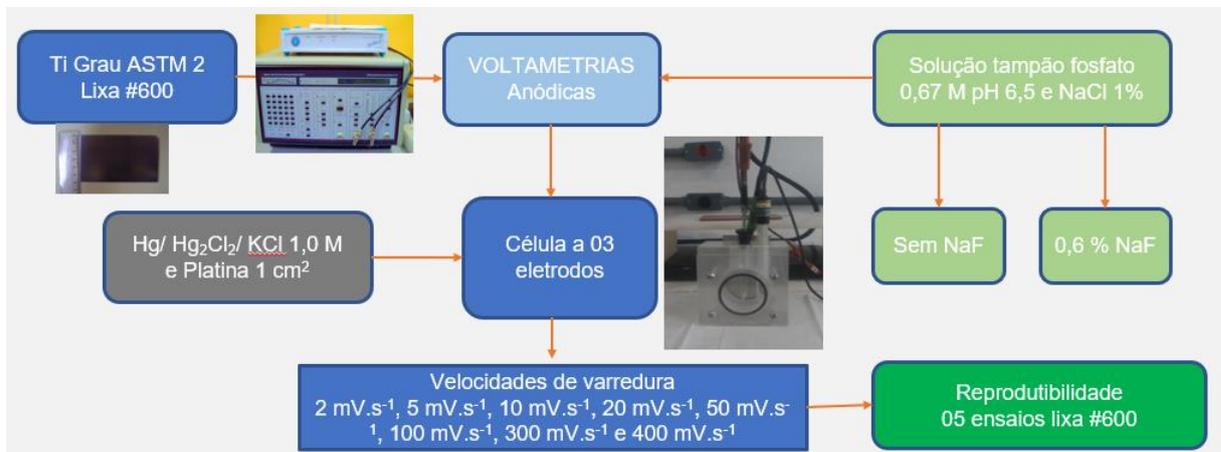


Fonte: (POURBAIX *et al.*, 1997).

Nesse sentido, considerando que o meio eletroquímico utilizado nesse estudo permite a estabilidade e o crescimento do filme de óxido de titânio, a caracterização dos filmes obtidos por voltametria em termos da aplicação do modelo ôhmico pode ser realizada.

A Figura 35 apresenta um fluxograma com os materiais e os métodos utilizados no estudo do modelo ôhmico aplicado aos filmes de óxido de titânio obtidos por voltametria anódica.

Figura 35: Fluxograma dos materiais e métodos do modelo ôhmico aplicado às voltametrias anódicas.



Fonte: (AUTOR).

4.2- DA ANODIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA

As amostras de titânio foram anodizadas em duas diferentes soluções eletrolíticas com potenciais distintos e tempos de anodização diferentes. A seguir estão descritas as duas diferentes soluções eletrolíticas de estudo juntamente com os procedimentos de anodização.

4.2.1- SOLUÇÃO TAMPÃO FOSFATO pH 6,5

Uma placa de titânio comercialmente puro grau 2 adquirida com a fabricante Tibrasil Titânio® foi cortada em oito amostras de dimensões 8 mm x 8 mm x 4 mm, para serem utilizadas nos processos de anodização, usando um refrigerante a 10% em solução de óleo e um lápis térmico para temperatura de trabalho de 73°C a 93°C. As amostras foram lixadas mecanicamente com papéis abrasivos de carbeto

de silício, começando com granulação de 80 para 1200 meshs, evitando cuidadosamente o aquecimento, para que a temperatura não atingisse 100°C. Após o lixamento, as amostras foram polidas mecanicamente até o acabamento espelhado, utilizando pasta de diamante de tamanho de partícula 3,0 µm e 1,0 µm e panos de polimento adequados. Posteriormente, as amostras foram limpas com água destilada e álcool isopropílico e posteriormente secas em ar forçado à temperatura ambiente.

O procedimento de anodização de titânio foi realizado usando a fonte de alimentação elétrica Instrutherm® DC ajustável, modelo FA-3003. Um eletrodo de platina foi utilizado como contra-eletrodo. As fontes de alimentação foram conectadas em série para produzir o potencial final necessário. O terminal positivo da fonte de alimentação é conectado à amostra de Ti dentro da célula eletroquímica e o terminal negativo é imerso na solução eletrolítica por meio de um eletrodo de Pt.

As mesmas soluções utilizadas nos ensaios de voltametria foram utilizadas nos processos de anodização. As oito amostras foram divididas em dois grupos de quatro amostras cada e anodizadas em solução tampão fosfato sem NaF e em solução tampão fosfato com NaF 0,6% em massa.

As amostras foram anodizadas aplicando-se os potenciais de 20 V, 40 V, 60 V e 80 V por 30 segundos em todos os potenciais. Após a anodização, as amostras foram lavadas com água ultrapura e álcool isopropílico e identificadas como A20, A40, A60 e A80 para as amostras anodizadas em solução tampão fosfato sem NaF, e A20 F, A40 F, A60 F e A80 F para as amostras anodizadas em solução tampão fosfato contendo NaF 0,6% em massa.

A Tabela 1 apresenta esquematicamente a designação das amostras anodizadas com relação à presença de íons fluoreto e os valores de potenciais de anodização aplicados por 30 segundos. Assim como para os filmes obtidos a baixos potenciais por voltametria, objetivou-se incorporar íons fosfato e íons fluoreto nos filmes de óxido obtidos por anodização em maiores valores de potencial.

Tabela 1: Designação das amostras de titânio anodizadas por 30 segundos de acordo com o valor de potencial aplicado e a presença de íons fluoreto.

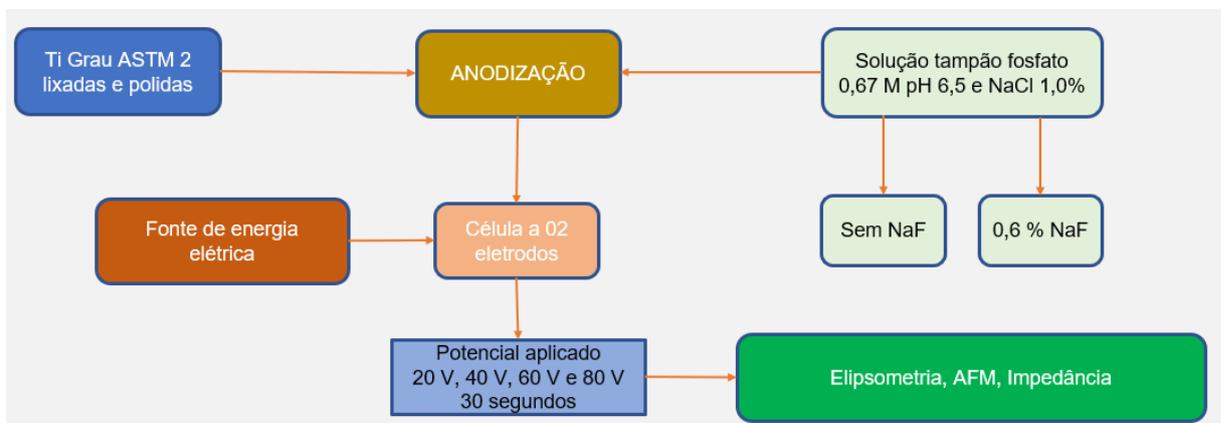
| Potencial aplicado (V) | Solução tampão fosfato sem NaF | Solução tampão fosfato contendo NaF 0,6% |
|------------------------|--------------------------------|--|
| 20 | A20 | A20 F |
| 40 | A40 | A40 F |
| 60 | A60 | A60 F |
| 80 | A80 | A80 F |

Fonte: (AUTOR).

Após anodização as amostras foram limpas, secas e submetidas às medidas elipsométricas, morfologia e rugosidade por AFM e de impedância eletroquímica.

A Figura 36 apresenta um fluxograma com os materiais e os métodos utilizados no estudo das propriedades dos filmes de óxido de titânio obtidos por anodização em solução tampão fosfato.

Figura 36: Fluxograma dos materiais e métodos da anodização em solução tampão fosfato 0,67 M e NaCl 1,0% sem NaF e com NaF 0,6% em massa.



Fonte: (AUTOR).

4.2.2- SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO 0,05 M pH 1,0

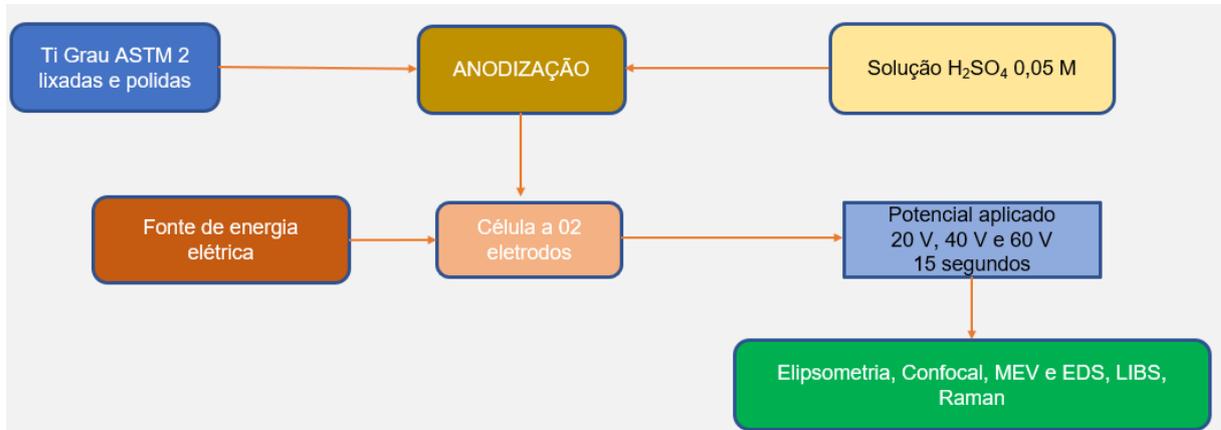
Foram utilizadas amostras de titânio comercialmente puro grau 2 da TiBrasil Titanium®. Sabe-se que embora o Ti grau 2 não contenha elementos de liga, pode conter impurezas como oxigênio (até 0,25% em massa), carbono (até 0,10% em massa), nitrogênio (até 0,03% em massa), ferro (até 0,03% em massa) e hidrogênio (até 0,015% em massa).

As amostras de titânio foram lixadas com lixa de SiC com números de grãos de 400 mesh, 600 mesh, 800 mesh, 1200 mesh, 1500 mesh e 2000 mesh. Em seguida, as amostras foram polidas com pastas de diamante de 1 μm e 0,25 μm , utilizando solução própria com etanol 99,6%. Por fim, as amostras foram enxaguadas com álcool isopropílico 99,5% e secas com ar forçado.

As amostras foram submetidas à imersão em solução de H_2SO_4 P.A de 99,99% de pureza da fabricante Dinâmica de 0,05 M com pH 1,0 por 1 hora dentro de uma célula eletroquímica. Imediatamente após o tempo de imersão, as amostras foram anodizadas na mesma solução nos potenciais de 20 V, 40 V e 60 V por aproximadamente 15 segundos usando fontes de alimentação DC ajustáveis Instrutherm®, modelo FA-3003. As fontes de alimentação foram conectadas em série para produzir o potencial final necessário. O terminal positivo da fonte de alimentação é conectado à amostra de Ti dentro da célula eletroquímica e o terminal negativo é imerso na solução eletrolítica por meio de um eletrodo de Platina (Pt). Após anodização as amostras foram limpas, secas e submetidos às medidas elipsométricas.

A Figura 37 apresenta um fluxograma com os materiais e os métodos utilizados no estudo das propriedades dos filmes de óxido de titânio obtidos por anodização em solução de ácido sulfúrico.

Figura 37: Fluxograma dos materiais e métodos da anodização em solução de ácido sulfúrico 0,05 M pH 1,0.



Fonte: (AUTOR).

4.3- DA ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA

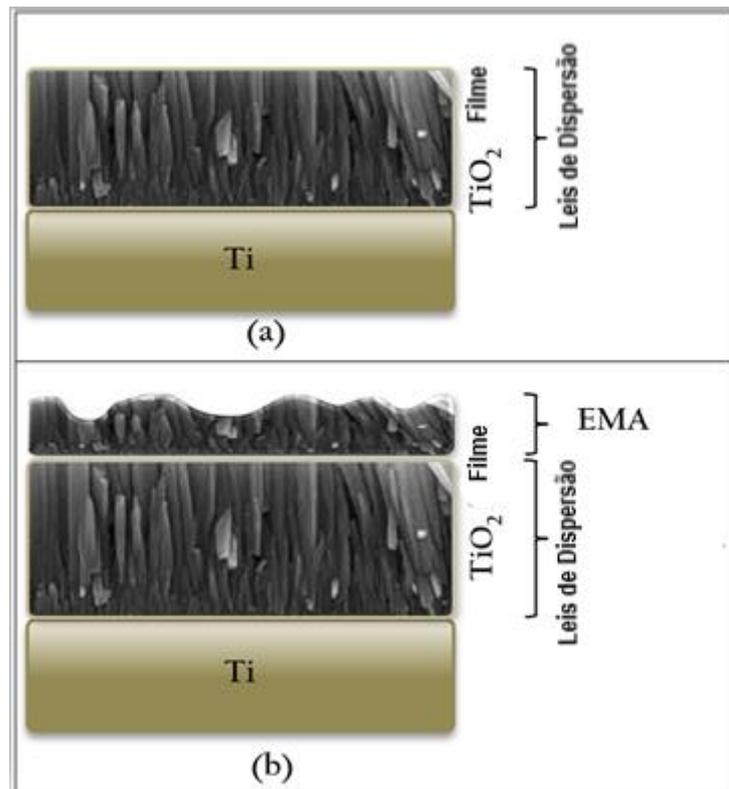
O elipsômetro espectroscópico GES5-E Semilab® controlado pelo software SOPRA® R&D foi usado para estudar o óxido de titânio obtido por procedimentos de anodização em solução tampão fosfato e em solução de H₂SO₄ conforme procedimentos descritos nos itens 4.2.1 e 4.2.2.

A fonte de luz utilizada é uma lâmpada de xenônio não polarizada, com um polarizador rotativo e microspots (lente colimadora).

Comumente para o titânio anodizado utiliza-se um modelo ótico trifásico de acordo com o esquema apresentado na Figura 38 (b) para lidar com as características dos filmes e determinar os parâmetros ópticos e as espessuras dos filmes de óxido obtidos por anodização potencioestática. Para as amostras antes da anodização um modelo bifásico é utilizado Figura 38 (a).

As fases foram um substrato sobre o qual reside um óxido de titânio que cresce naturalmente em contato com o oxigênio (Fase 1), um filme de óxido de titânio produzido por anodização (Fase 2) e uma mistura de Fase 2 e ar (Fase 3). Considerou-se o modelo de aproximação efetiva do meio - Effective Medium Approximation - EMA (HIROYUKI, 2009), a fim de considerar a rugosidade da superfície na Fase 3.

Figura 38: Representação pictórica do modelo óptico elipsométrico (a) modelo bifásico usado para as amostras preparadas e (b) modelo trifásico usado para as amostras anodizadas.



Fonte: (AUTOR).

Após a obtenção das medidas por elipsometria dos parâmetros $\tan\Psi$ e $\cos\Delta$, as amostras anodizadas em solução tampão fosfato e em H_2SO_4 foram submetidas ao processo de modelagem para obtenção da espessura do filme de óxido e propriedades ópticas por meio de um software proprietário (CSERMELY *et al.*, 2012).

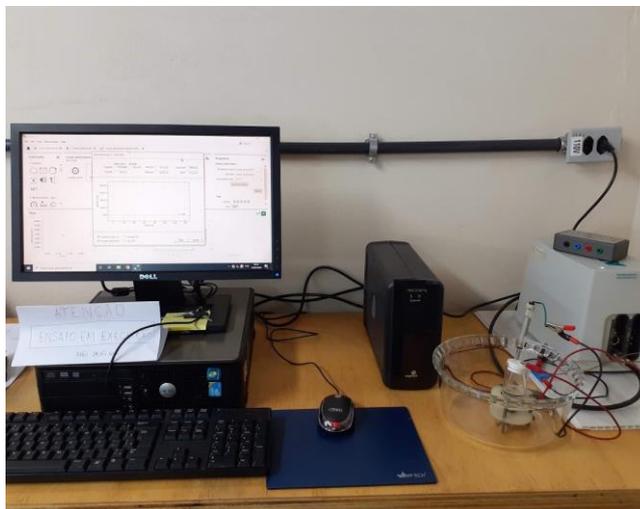
Para o ajuste foram utilizados os modelos matemáticos de dispersão óptica (HIROYUKI, 2009) e (CSERMELY *et al.*, 2012) de Tauc-Lorentz, Drude, Gauss, Cauchy e Lorentz (para os filmes obtidos em solução tampão fosfato) e somente Tauc-Lorentz ou com Cauchy com cauda de Urbach (para os filmes obtidos em solução H_2SO_4) foram usadas para descrever as propriedades do óxido.

As medições elipsométricas foram feitas usando um ângulo de incidência de 75° na faixa de comprimento de onda entre 250 e 1000 nm a temperatura ambiente com 40% de umidade.

4.4- DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A influência da incorporação dos íons fosfato e fluoreto nos filmes de óxidos durante a anodização na resistência à corrosão das amostras anodizadas foi estudada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Além disso, a técnica de EIE permitiu estimar a espessura dos óxidos obtidos para comparar com aquelas obtidas por elipsometria espectroscópica. Uma solução de NaF 0,6% em massa foi utilizada como eletrólito nos ensaios de EIE. Isso porque uma vez que os íons fluoreto fossem incorporados ao filme de óxido de titânio durante a anodização pretendeu-se observar a estabilidade desses filmes em solução contendo fluoreto.

Figura 39: Célula eletroquímica a três eletrodos, Potenciostato/ Galvanostato Autolab® PGSTAT 204 e software Nova 2.1® utilizados nos ensaios de EIE.



Fonte: (AUTOR).

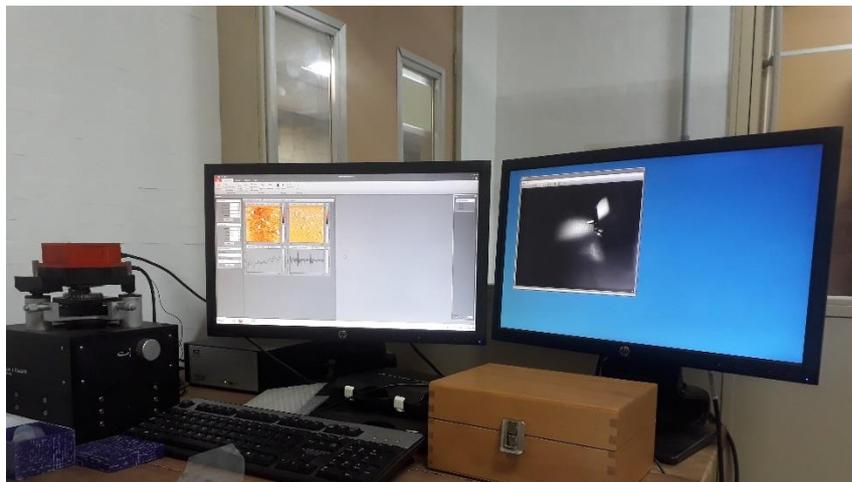
A variação do potencial de circuito aberto (OCP) foi registrada por 30 minutos antes dos testes de EIS no mesmo eletrólito. Os ensaios de EIE foram realizados usando o potenciostato/ galvanostato Autolab® PGSTAT204 com o módulo de análise de resposta em frequência FRA32M e o software NOVA 2.1® localizado no laboratório de corrosão do CEFET-RJ, em Angra dos Reis, RJ. Os espectros foram registrados em célula a três eletrodos, usando Ag / AgCl / KCl_{sat.} como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo, com área útil titânio/ eletrólito de 0,2 cm². Na Figura 39 vemos o esquema de montagem da célula para os ensaios de EIE. A frequência variou de 100 KHz a 10mHz com potencial CA de 10 mV.

Os dados experimentais foram ajustados usando o software Z-view®. O ajuste dos circuitos elétricos equivalentes foi considerado satisfatório quando a soma dos valores do desvio quadrado (χ^2) era igual ou menor que 10^{-3} e o erro percentual relacionado a cada elemento do circuito era menor que 20% (MACDONALD, 1988).

4.5- DA MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A topografia da superfície e a rugosidade das amostras anodizadas de titânio em solução tampão fosfato isenta de NaF e contendo 0,6% NaF a 20 V, 40 V, 60 V e 80 V foram investigadas por um microscópio de força atômica Nanosurf Flex AFM® operado com o software Nanosurf Easyscan 2. As amostras foram escaneadas no modo de contato ponteira/ superfície e no ar à temperatura ambiente. As imagens de titânio anodizado foram realizadas pelo deslocamento do *cantilever* em uma área digitalizada de 20 μm x 20 μm (400 μm^2). A Figura 40 mostra o microscópio e o software utilizados durante a aquisição das imagens e medidas de rugosidade superficial localizados na Escola de Engenharia Metalúrgica Industrial de Volta Redonda, RJ.

Figura 40: Arranjo para as medidas de topografia e rugosidade das amostras anodizadas por microscópio de força atômica Nanosurf Flex AFM® operado com o software Nanosurf Easyscan 2.



Fonte: (AUTOR).

Os perfis de rugosidade dos filmes de óxido anódicos medidos por microscopia de força atômica foram comparados e discutidos com relação à influência da incorporação dos íons fluoreto e o valor do potencial aplicado no processo de anodização.

4.6- MICROSCOPIA CONFOCAL

Um microscópio confocal Leica® DCM3D foi usado para acessar a topografia da superfície e os parâmetros de rugosidade média da superfície das amostras anodizadas em solução de H_2SO_4 0,05 M usando a norma DIN 4768. O microscópio confocal foi usado com uma lente de aumento de 10X. Todas as medidas foram realizadas em ambiente controlado com umidade aproximada de 40% e temperatura ambiente de 23 °C.

4.7- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) e EDS

A morfologia das amostras anodizadas em solução de H_2SO_4 foi realizada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura em aparelho ZEISS LEO MA pertencente à Escola de Engenharia Metalúrgica Industrial de Volta Redonda. O equipamento contém um espectroscópio de energia dispersiva de raios X (EDS), que é capaz de detectar os elementos químicos presentes na amostra analisada.

4.8- ESPECTROSCOPIA DE DISSOLUÇÃO INDUZIDA POR LASER (LIBS)

A técnica LIBS foi empregada para determinar a composição elementar da liga. O equipamento possui um laser Nd -YAG pulsado modelo Brilliant b Nd: YAG da Quantel, largura de pulso de 5 ns, com taxa de repetição máxima de 10 Hz e comprimento de onda de 1064 nm. A energia de pulso do laser é de (95,4 + 0,8) mJ. O feixe de laser foi concentrado na câmara de amostra para a análise qualitativa,

LIBSpector, que é acoplado a um espectrômetro Aryelle-Butterfly (LaserTechnick Berlin-LTB) equipado com um ICCD (iStar Modelo DH334T-18F-03-27 por Andor), resolução relativa $\lambda / \Delta\lambda = 9600$ na faixa entre 267 e 820 nm.

Na câmara óptica, o feixe do laser foi direcionado para a amostra pela óptica do telescópio. Após a pulverização catódica, foi gerado um plasma emissor de luz. O tamanho do ponto, medido na superfície do alvo, foi um círculo com diâmetro de 600 μm . A luz do plasma foi conduzida ao espectrômetro via espelho e fibra óptica. O mapeamento de amostra foi fornecido por um estágio XYZ motorizado integrado controlado com o joystick. Também foi utilizado um fluxo de argônio sobre a liga durante o experimento importante para garantir que a presença do O_2 identificado no espectro não fosse atribuído a atmosfera.

O equipamento LIBS foi calibrado em comprimento de onda e radiometricamente e durante o experimento a temperatura e a umidade foram monitoradas para garantir as mesmas condições ambientais durante todo o experimento.

Os espectros LIBS foram adquiridos em vários tempos de retardo, de 1 a 5 μs com um passo de 1 μs após o disparo do laser, com uma janela temporal de 50 ns. Cada espectro correspondeu ao acúmulo de 50 disparos de laser para reduzir erros estatísticos. Após cada disparo de laser, a amostra foi movida no plano xy para evitar a formação de crateras profundas. Os espectros registrados em diferentes momentos permitiram acompanhar a evolução temporal do comprimento de onda, auxiliando na classificação iônica. A técnica LIBS foi utilizada para confirmar a composição química das amostras anodizadas em solução de H_2SO_4 juntamente com a técnica de EDS.

4.9- ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises Raman foram realizadas para identificar polimorfos de TiO_2 em equipamento LabRam Jobin Yvon microRaman equipado com filtro de borda, grade de difração de 1800 l / mm, detector CCD, resolução espectral de 4 cm^{-1} e acoplado ao microscópio Olympus BX41 e lente de ampliação 100x.

Foi empregado um comprimento de onda de excitação em 532 nm do laser Ar + sem filtro de atenuação e acúmulo de 3 varreduras. A calibração do equipamento foi avaliada usando um padrão de Si. As medições foram realizadas após a anodização do titânio em H_2SO_4 a um potencial de 30 V.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos estudos realizados da caracterização dos filmes de óxido de titânio obtidos por voltametria anódica em solução tampão fosfato sem NaF e com 0,6% NaF em massa e por anodização na mesma solução, e dos filmes obtidos por anodização em H₂SO₄ 0,1 M. Primeiro os resultados do estudo do modelo ôhmico proposto por D'Alkaine *et al.* (2004) aplicado aos filmes crescidos por voltametria anódica em relação à interface metal/filme e resistividade iônica variável do filme por unidade de carga. Seguidamente serão apresentados os estudos das rugosidades, espessuras, cristalinidade, morfologia, composição química e propriedades ópticas dos filmes obtidos por anodização potencioestática em solução tampão fosfato e em solução de ácido sulfúrico. Três estudos diferentes foram feitos em função principalmente da técnica de anodização e solução eletrolítica. Os resultados estão organizados em relação às diferentes condições de obtenção do filme de óxido e diferentes técnicas utilizadas para acessar as propriedades finais.

5.1- VOLTAMETRIAS ANÓDICAS – MODELO ÔHMICO

O primeiro estudo da tese foi dedicado a aplicar o modelo ôhmico proposto por D'Alkaine *et al.* (2004) aos filmes de óxido de titânio obtidos por voltametria anódica em solução tampão fosfato. O modelo ôhmico estuda separadamente a interface metal/filme em termos da densidade de corrente de troca nessa interface e a resistividades iônica variável do filme por unidade de carga durante o crescimento anódico. Os resultados obtidos desse estudo serão apresentados a seguir.

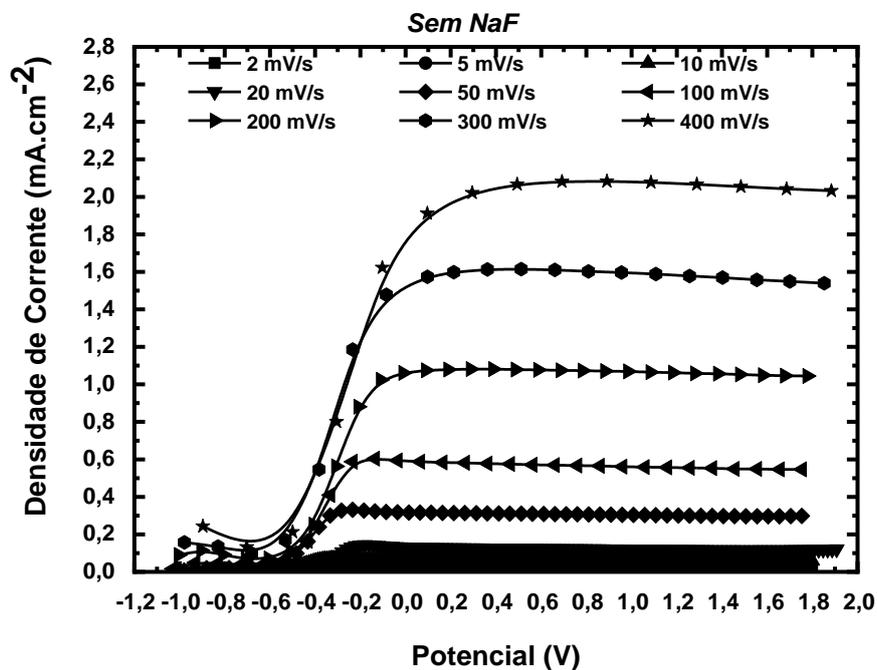
5.1.1- VOLTAMETRIAS ANÓDICAS

A construção da curva na interface metal/filme para o titânio foi realizada a partir das voltametrias anódicas obtidas experimentalmente a diferentes velocidades de varredura em solução tampão fosfato com NaCl 1%, sem NaF e com duas diferentes concentrações de NaF. As velocidades de varredura utilizadas na obtenção das voltametrias foram de 2 mV.s⁻¹, 5 mV.s⁻¹, 10 mV.s⁻¹, 20 mV.s⁻¹, 50 mV.s⁻¹, 100 mV.s⁻¹, 200 mV.s⁻¹, 300 mV.s⁻¹ e 400 mV.s⁻¹.

A partir dos voltamogramas obtidos experimentalmente foram calculadas as densidades de carga do filme crescido e os sobrepotenciais na condição de pico/patamar para cada uma das taxas de crescimento do filme. Vale ressaltar que, como os voltamogramas obtidos para o titânio evoluem para um patamar de densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura. Sendo assim, no que diz respeito à aplicação do modelo, será utilizada a expressão patamar e não pico ao descrever as densidades de corrente, potencial e densidade de carga.

A Figura 41, mostra os voltamogramas obtidos para diferentes velocidades de varredura em eletrólito tampão fosfato isenta de NaF. Nota-se um aumento na densidade de corrente de pico/patamar com o aumento da velocidade de varredura. Isto está de acordo com o previsto no modelo ôhmico e é explicado pelos fenômenos que envolvem o envelhecimento do filme de óxido crescido voltametricamente.

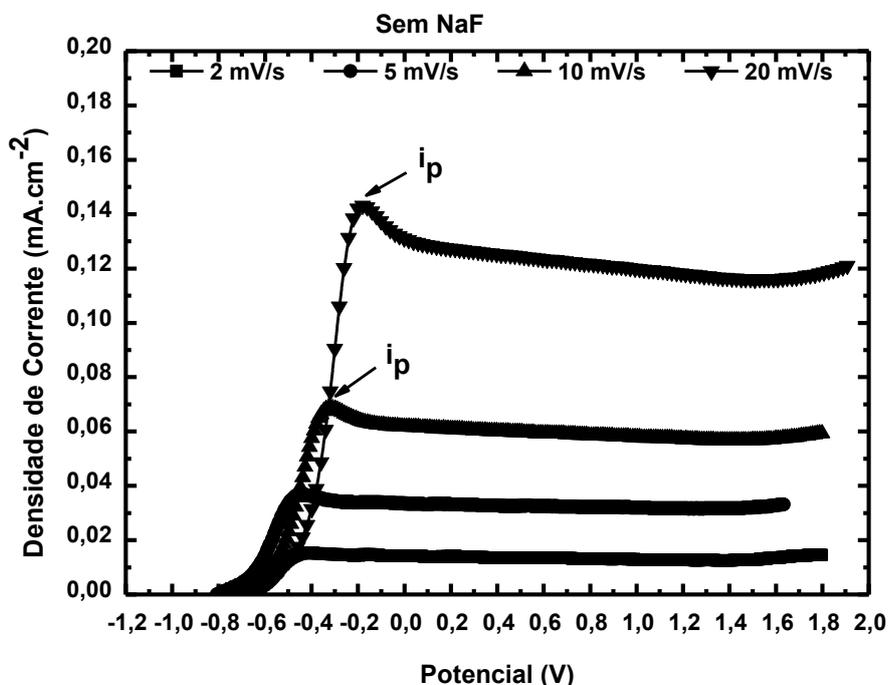
Figura 41: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 sem NaF para diferentes velocidades de varredura.



Fonte: (AUTOR).

As Figuras 42 e 43 mostram os mesmos voltamogramas, separadamente para as menores velocidades de varredura e para as maiores velocidades de varredura, com objetivo de obtermos melhor visualização dos mesmos.

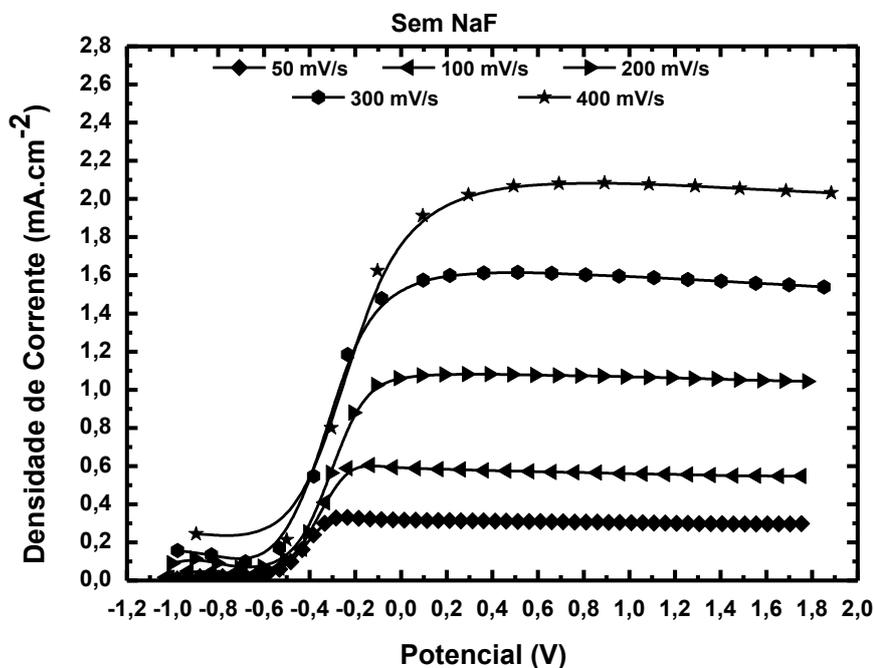
Figura 42: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 sem NaF para as velocidades de varredura de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Representação das densidades de corrente de pico para as velocidades de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Fonte: (AUTOR).

A partir dos voltamogramas observa-se também que, com o aumento da velocidade de varredura, o pico de densidade de corrente anódica evolui para um patamar de densidade de corrente. Para esta solução em particular, esta mudança é observada a partir de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Este fato pode estar ligado aos fenômenos de envelhecimento do filme. Para a condição de patamar é possível que o filme cresça a uma taxa constante de injeção de íons (D'ALKAINE *et al.*, 2004).

Figura 43: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 sem NaF para as velocidades de varredura de 50 mV.s^{-1} , 100 mV.s^{-1} , 200 mV.s^{-1} e 300 mV.s^{-1} e 400 mV.s^{-1} . Observa-se a evolução de pico para patamar de corrente.



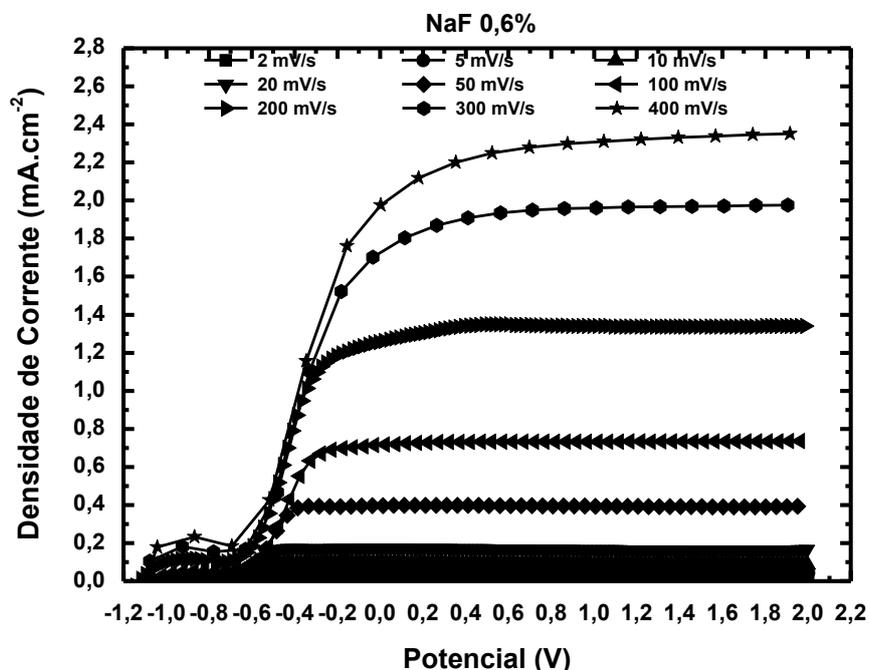
Fonte: (AUTOR).

Cabe ressaltar que, mesmo representadas as densidades de corrente de pico na Figura 42, para o cálculo da densidade de carga do filme crescido voltametricamente foram utilizadas densidades de corrente de pico e de patamar.

O mesmo procedimento foi realizado para a solução contendo NaF 0,6%. Deste modo foi possível estudar a influência dos íons fluoreto na cinética da interface Ti/TiO₂ e na resistividade iônica por unidade de carga do filme crescido voltametricamente.

A Figura 44 mostra os voltamogramas obtidos para diferentes velocidades de varredura em eletrólito tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 contendo NaF 0,6%. Assim como apresentado para a solução sem NaF, as Figuras 45 e 46 mostram os mesmos voltamogramas, separadamente para as menores velocidades de varredura e para as maiores velocidades de varredura.

Figura 44: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 com NaF 0,6% em massa para diferentes velocidades de varredura.

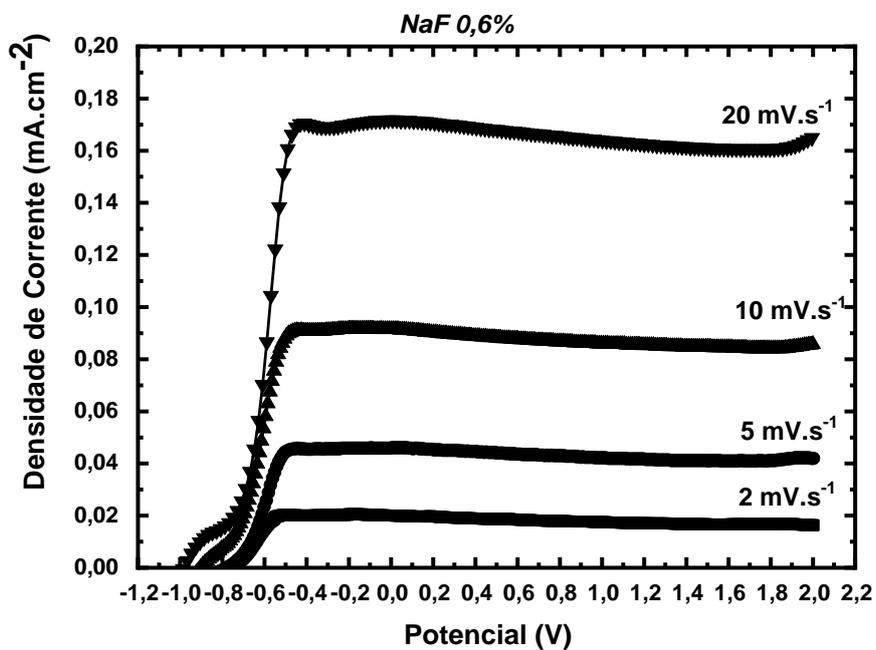


Fonte: (AUTOR).

Observou-se que a densidade de corrente de patamar aumenta com a presença de íons fluoreto para uma mesma velocidade de varredura anódica quando comparada aos voltamogramas obtidos para a solução isenta de NaF. Ou seja, a passivação em solução contendo NaF 0,6% em massa é menos estável que a passivação em solução sem NaF. Este fato pode corresponder à penetração dos íons fluoreto no filme de óxido crescido voltametricamente diminuindo a sua resistividade iônica do mesmo.

Além disso, nesta solução, já é possível verificar o não aparecimento de densidades de corrente de pico nem mesmo para as menores velocidades de varredura. Isto afirma a influência dos íons fluoreto também no fenômeno de envelhecimento do filme de óxido, segundo o modelo ôhmico. É possível que a incorporação dos íons fluoretos ocorra a uma taxa constante.

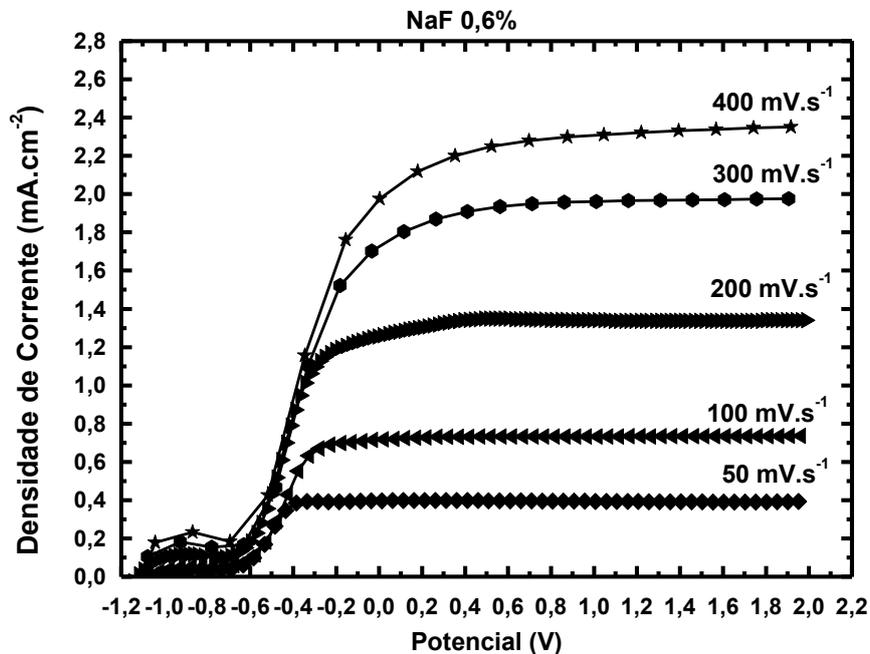
Figura 45: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 com NaF 0,6% em massa para as velocidades de varredura de 2 mV.s^{-1} a 20 mV.s^{-1} .



Fonte: (AUTOR).

Esta influência será evidenciada, de acordo com o modelo ôhmico, na resistividade iônica variável do filme de óxido crescido voltametricamente, como será discutido posteriormente.

Figura 46: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5: com NaF 0,6% em massa para as velocidades de varredura de 50 mV.s⁻¹ a 400 mV.s⁻¹.



Fonte: (AUTOR).

5.1.2- CÁLCULO DAS DENSIDADES DE CARGA NAS CONDIÇÕES DE PICO/PATAMAR

O pico/patamar de corrente observado nas voltametrias apresentou comportamento previsto pelo modelo ôhmico correspondente ao crescimento voltamétrico anódico do filme de TiO₂ sobre o filme inicialmente presente na superfície do titânio. A densidade de carga do primeiro pico foi incorporada no cálculo da densidade de carga de pico do segundo pico ($q_{\text{volt,p}}$), segundo equação 31 abaixo.

A densidade de carga total de crescimento do filme até o pico, de acordo com a equação (18) como descrita no item 3.4, é dada por:

$$q_{f,p} = q_{Volt,p} + q_0 = \frac{1}{v} \int_{E_i}^E i_a dE + 0 \quad (31)$$

A densidade de carga inicial do filme (q_0) inicialmente presente na superfície da amostra não foi considerada para o cálculo da carga do filme nas condições de patamar ($q_{f,p}$) uma vez que essa carga inicial diz respeito à carga remanescente após limpeza catódica. Como não se procedeu a limpeza catódica a cada voltametria, q_0 será mesmo igual a zero, como será apresentado no item 5.1.3. A densidade de carga do filme crescido durante voltametria até o patamar ($q_{Volt,p}$) foi calculada da seguinte maneira para os ensaios voltamétricos:

$$q_{Volt,p} = \frac{1}{v} \cdot \int_{E_i}^E i_a dE = \frac{1}{v} \cdot \text{área} \quad (32)$$

Onde:

v = velocidade de varredura,

E_i = potencial inicial da voltametria,

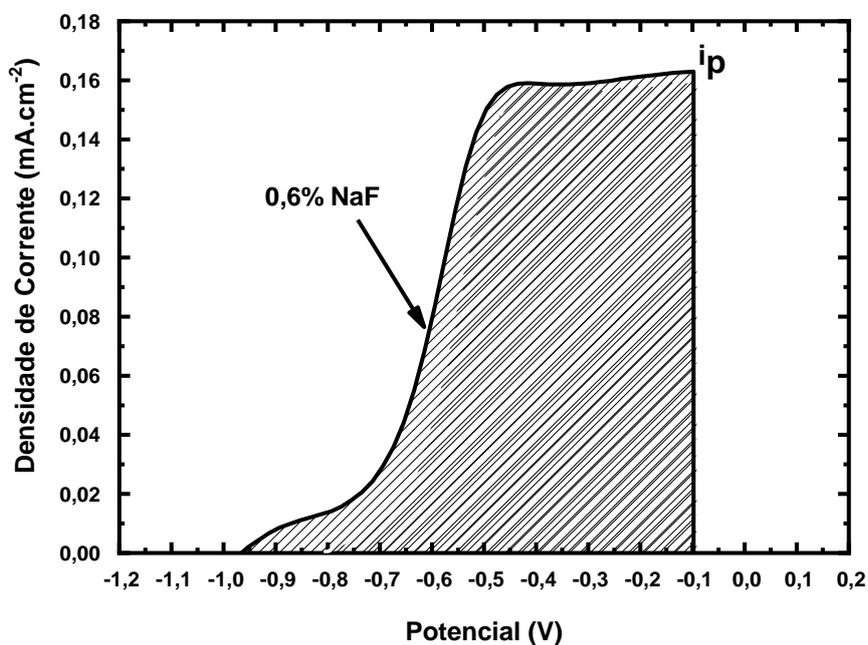
E = potencial de pico/patamar, e

i_a = densidade de corrente anódica.

A Figura 47 mostra o voltamograma obtido a uma velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para os eletrólitos contendo NaF 0,6% em massa, representada a densidade de corrente de pico/ patamar anódica (i_p) correspondente ao potencial de patamar, fixado em aproximadamente $-0,1 \text{ V}$, e a área sob a curva correspondente à carga do filme crescido voltametricamente (hachurada). O mesmo procedimento foi executado para o cálculo das densidades de cargas de cada uma das voltametrias

obtidas experimentalmente. Cabe ressaltar que o valor de densidade de pico/patamar varia conforme as diferentes velocidades de varredura e que a Figura 44 é apenas representativa da velocidade de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 47: Voltametrias anódicas do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5 com NaF 0,6% em massa, a uma taxa de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com a representação da área sob a curva voltamétrica até o patamar de corrente em -0,1 V.



Fonte: (AUTOR).

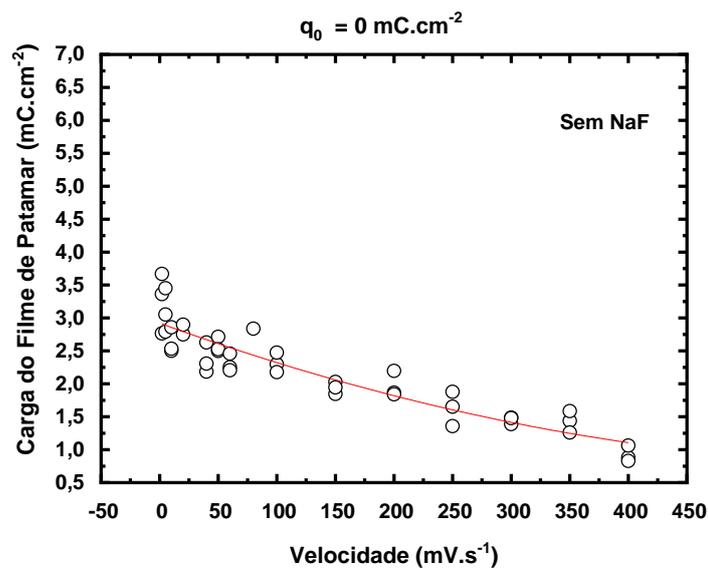
As densidades de carga do filme crescidos até o patamar de corrente ($q_{f,p}$) diminuiram com o aumento da velocidade de varredura conforme visto nas Figuras 48 e 49.

A partir destas representações e do cálculo das densidades de carga dos filmes crescidos até o patamar por voltametria, foi possível observar a influência dos íons fluoreto na densidade de carga do filme crescidos até o patamar de corrente. Para uma mesma velocidade de varredura a densidade de carga do filme é pouco

maior, com a presença de íons fluoreto. Isso é observado mais significativamente para as baixas velocidades de varredura, menores que 50 mV.s^{-1} .

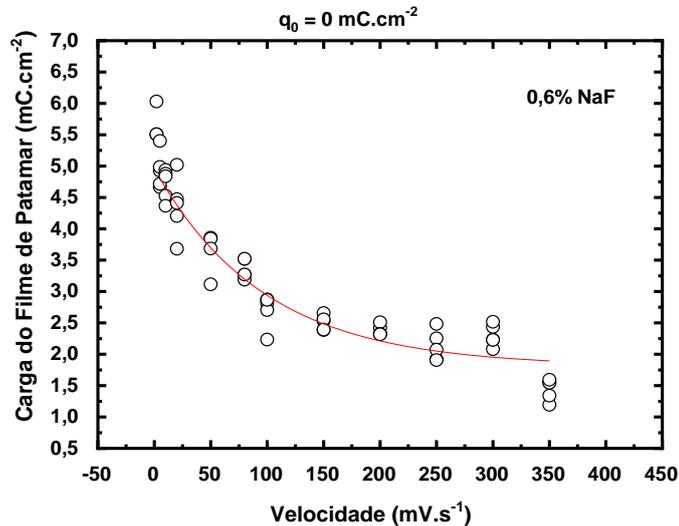
Para velocidades de varredura iguais ou maiores que 50 mV.s^{-1} essa diferença entre os valores de carga são cada vez menores. Isto pode estar relacionado à incorporação do íon fluoreto no filme de óxido durante seu crescimento voltamétrico.

Figura 48: Densidade de carga do filme de patamar *versus* Velocidade de varredura do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5, sem NaF, para a condição de densidade carga do filme inicial (q_0) igual a zero.



Fonte: (AUTOR).

Figura 49: Densidade de carga do filme de patamar *versus* Velocidade de varredura do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5, com NaF 0,6% para a condição de densidade carga do filme inicial (q_0) igual a zero.



Fonte: (AUTOR).

A partir dos valores de $q_{f,p}$ foi possível calcular o sobrepotencial no filme nas condições de patamar, de acordo com a equação 33:

$$\eta_{f,p} = \frac{v}{i_p} \cdot q_{f,p} \quad (33)$$

Onde,

$\eta_{f,p}$ = sobrepotencial através do filme nas condições de pico/patamar,

v = velocidade de varredura da voltametria,

i_p = densidade de corrente de pico/patamar, e

$q_{f,p}$ = densidade de carga de formação do filme até o pico/patamar.

Com os valores teóricos calculados dos sobrepotenciais através do filme obtidos através da equação 28 ($\eta_{f,p}$) e, com os valores dos potenciais nas condições de patamar obtidos experimentalmente, foi possível calcular $E_p - \eta_{f,p}$ (onde E_p é o

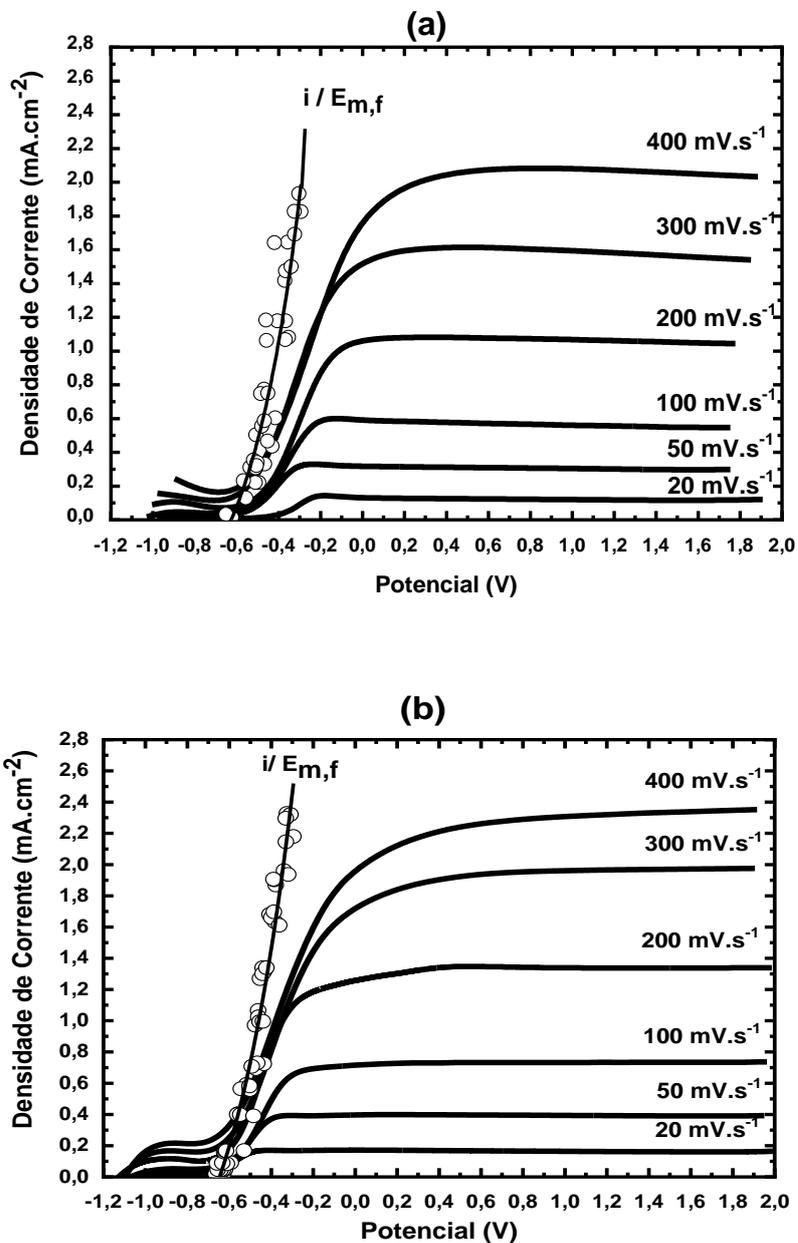
potencial de pico/patamar) e assim corrigir a queda de potencial através do filme, observando então apenas a relação entre a densidade de corrente e o sobrepotencial na interface metal/filme ($i / E_{m,f}$).

5.1.3- CURVA $i / X E$ NA INTERFACE METAL/FILME

A Figura 50 mostra as voltametrias obtidas a diferentes velocidades de varredura, a partir da velocidade de 20 mV.s^{-1} , e a curva na interface metal/filme ($i / E_{m,f}$) considerando $q_0 = 0 \text{ mC.cm}^{-2}$ para o eletrólito sem NaF (a) e com NaF 0,6% em massa (b), respectivamente.

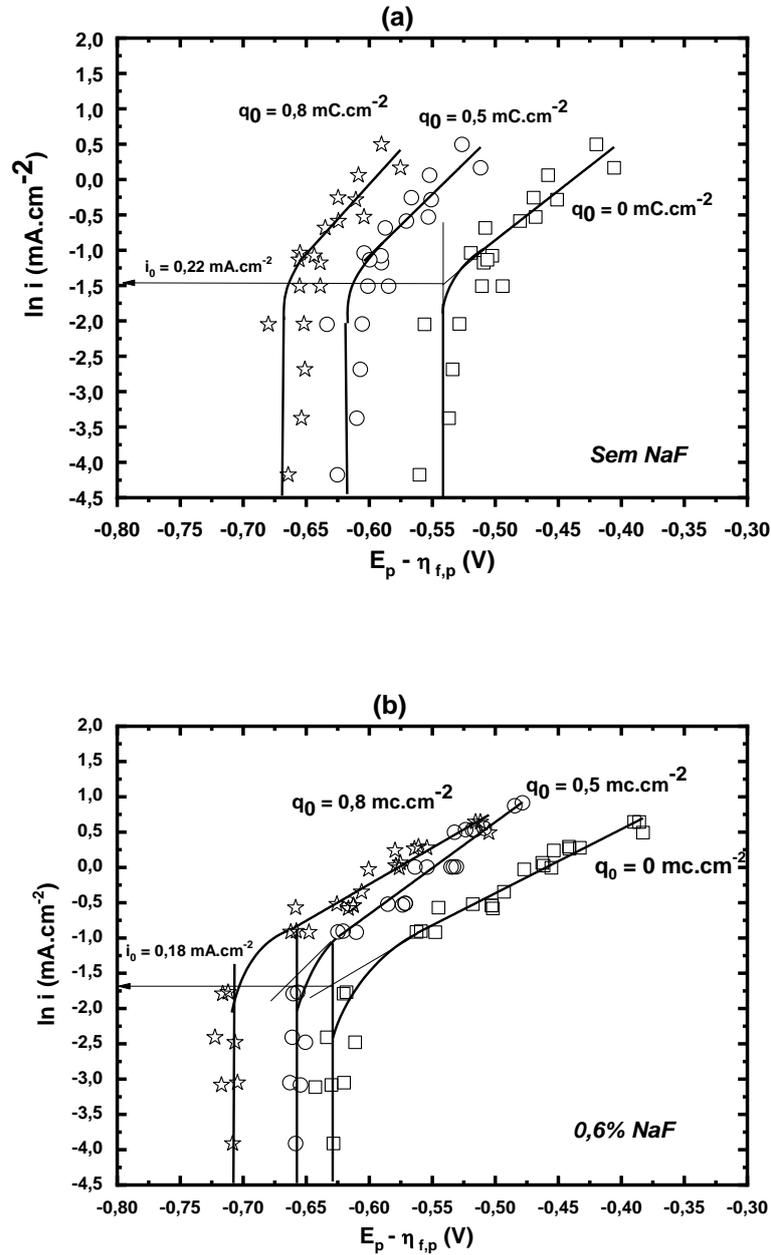
Procedendo-se a correção da queda de potencial através do filme de óxido, um gráfico de $\ln i \times (E_p - \eta_{f,p})$, que corresponde à equação de Butler-Volmer (equação 16) foi obtido (D'ALKAINE *et al.*, 2004). A representação de $\ln i \times (E_p - \eta_{f,p})$ – reta de Tafel corrigida da queda ôhmica - para a condição de $q_0 = 0 \text{ mC.cm}^{-2}$ apresentou comportamento semelhantes para os dois eletrólitos estudados em função da presença de fluoreto. Para valores de densidade de carga inicial do filme de TiO_2 maiores que $0,5 \text{ mC.cm}^{-2}$, não há aumento na inclinação da reta de Tafel. Não o bastante, ocorre uma dispersão muito acentuada dos pontos, de tal modo que o comportamento linear da reta deixa de existir, observado na Figura 51.

Figura 50: Voltametrias anódicas a diferentes velocidades de varredura em solução tampão fosfato com NaCl 1%, pH 6,5 (a) sem NaF e (b) contendo NaF 0,6% em massa. Representada a curva $i / E_{m,f}$ para $q_0 = 0 \text{ mC.cm}^{-2}$.



Fonte: (AUTOR).

Figura 51: Retas de Tafel obtidas para sobre titânio para três diferentes densidades de carga inicial $q_0 = 0 \text{ mC.cm}^{-2}$, $q_0 = 0,5 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $q_0 = 0,8 \text{ mC.cm}^{-2}$ em solução tampão fosfato com NaCl 1%, pH 6,5 (a) sem NaF e (b) contendo NaF 0,6% em massa. Os valores das densidades de corrente de troca i_0 estão apresentados nas figuras.



Fonte: (AUTOR).

É possível observar um aumento discreto na inclinação da reta de Tafel com o aumento de q_0 e o significativo deslocamento do potencial de Flade (E_F) para valores de potenciais mais negativos. Observou-se ainda o deslocamento de E_F para valores mais negativos de potencial para a solução com NaF 0,6% o que está de acordo com a instabilidade do óxido de titânio devido à influência do fluoreto.

Esta diferença de comportamento pode ser atribuída ao método de preparação da superfície das amostras antes das medidas voltamétricas. Os pesquisadores realizaram a redução prévia do filme de óxido crescido na atmosfera em solução eletrolítica, sendo os valores das cargas obtidos por eles são relativos a um filme remanescente de óxido sobre a superfície metálica mesmo após redução (D'ALKAINE *et al.*, 2004). Assim, o valor da carga inicial do filme remanescente q_0 para os cálculos seguintes foi considerado com o valor de 0 mC.cm⁻².

Calculado o valor da inclinação da reta considerando $q_0 = 0$ mC.cm⁻², encontrou-se um valor igual a 14,0 mV/déc para a solução sem NaF e 9,1 mV/déc para a solução com NaF 0,6% em massa.

Fazendo-se o cálculo de n e de β para a inclinação de Tafel nas duas diferentes soluções estudadas – considerando uma média - obteve-se aproximadamente para a solução sem NaF:

- Considerando-se $n= 4$, $\beta= 0, 08$.
- Considerando-se $n= 2$, $\beta= 0,16$.

Para a solução com NaF 0,6% em massa:

- Considerando-se $n= 4$, $\beta= 0, 06$.
- Considerando-se $n= 2$, $\beta= 0,12$.

Conclui-se então que a constante $\alpha= n.\beta$ deve ser igual a 0,32 para a solução sem NaF e igual a 0,24 para a solução contendo NaF 0,6% em massa. Na literatura não foram encontrados estudos a respeito das constantes de Tafel para o sistema em questão (Ti/TiO₂). Entretanto, este valor é bastante razoável de acordo com os cálculos apresentados acima.

A extrapolação da reta de Tafel corrigida até o potencial de Flade (E_F) fornece o valor da densidade de corrente de troca na interface metal/filme ($i_{m/f}^0$). O valor para este parâmetro cinético assim obtido foi igual a $0,22 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a solução sem NaF e $0,18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para solução com NaF 0,6% em massa aproximadamente, como também visto na Figura 48. Este dado reforça o fato de que os íons fluoreto não interferem na cinética da interface Ti/TiO₂. Ou seja, os íons fluoreto contidos na solução não interferem no filme de óxido crescido na atmosfera. Este dado pode indicar que a incorporação destes íons é somente no filme de óxido a partir da interface TiO₂/solução com fluoreto.

5.1.4- CÁLCULO DA RESISTIVIDADE IÔNICA VARIÁVEL DOS FILMES CRESCIDOS VOLTAMETRICAMENTE EM SOLUÇÃO TAMPÃO FOSFATO pH 6,5 COM NaCl 1%.

A partir da diferença em sobrepotencial entre a curva teórica $i / E_{m,f}$ corrigida para $q_0 = 0 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ e a curva voltamétrica experimental i/E_{exp} foi possível determinar, não só para a condição de patamar, mas para qualquer ponto do transiente voltamétrico, o sobrepotencial do filme, como mostra a Figura 52. As resistividades iônicas foram calculadas a partir do sobrepotencial no filme, para as voltametrias obtidas experimentalmente a várias taxas de varredura, de acordo equação 19.

O volume do filme de TiO₂ por unidade de carga para o número de 4 elétrons foi calculado utilizando a equação 21 descrita no item 3.4:

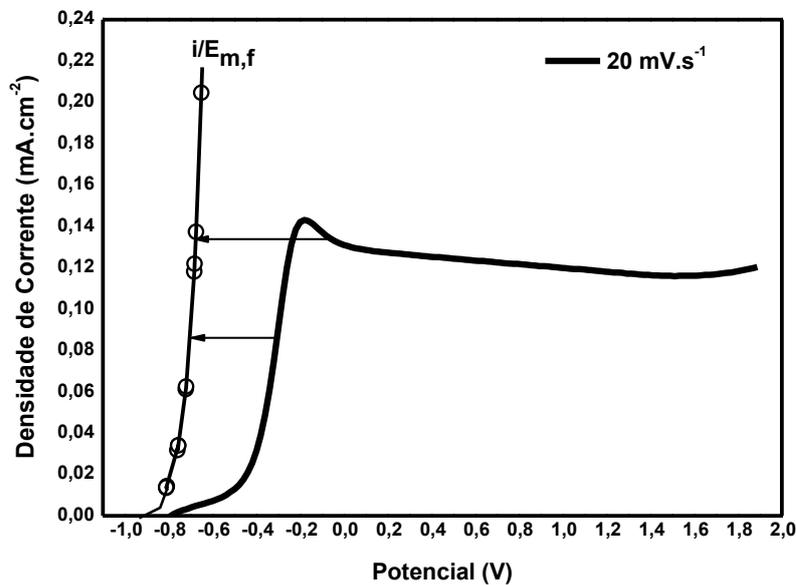
$$V = \frac{M}{n.F.\delta} = \frac{79,87g}{4 \times 4,23g \cdot \text{cm}^3 \times 96500C} = 4,891 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$$

Assim, a resistividade iônica do filme foi calculada segundo a equação 34:

$$\rho_f = \frac{\eta_f}{V \cdot q_f \cdot i} \quad (34)$$

Depois de calculadas, as resistividades iônicas foram representadas em função da densidade de carga do filme crescida por voltametria até o pico/patamar de acordo com a velocidade de varredura que variou de 2 mV.s^{-1} a 300 mV.s^{-1} . As representações serão mostradas e discutidas no item a seguir.

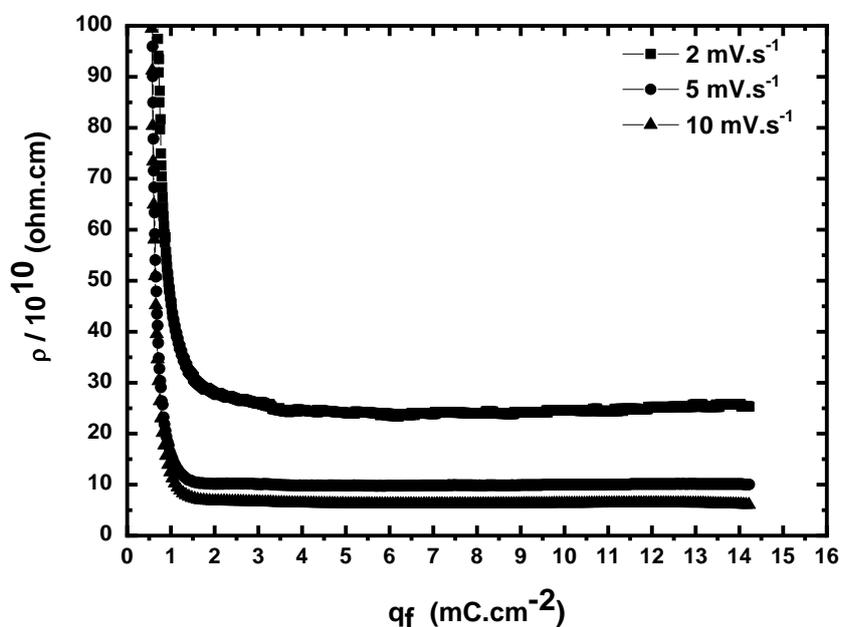
Figura 52: Voltametria anódica para o crescimento de TiO_2 sobre o Ti grau 2 a 20 mV.s^{-1} em solução sem NaF com a representação da curva para a interface metal / filme $i / (E_p - \eta_{f,p})$ para $q_0 = 0 \text{ mC.cm}^{-2}$ e do sobrepotencial para uma condição antes do patamar e para uma condição depois do patamar.



Fonte: (AUTOR).

Os valores de resistividade iônica com a densidade de carga do filme obtidos para a solução isenta de íons fluoreto são vistos nas Figuras 53 (baixas velocidades de varredura), 54 (altas velocidades de varredura) e 55 (todas velocidades de varredura).

Figura 53: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio vs a densidade de carga do filme para velocidades de varredura de 2 mV.s^{-1} , 5 mV.s^{-1} e de 10 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF. Baixas velocidades de varredura.



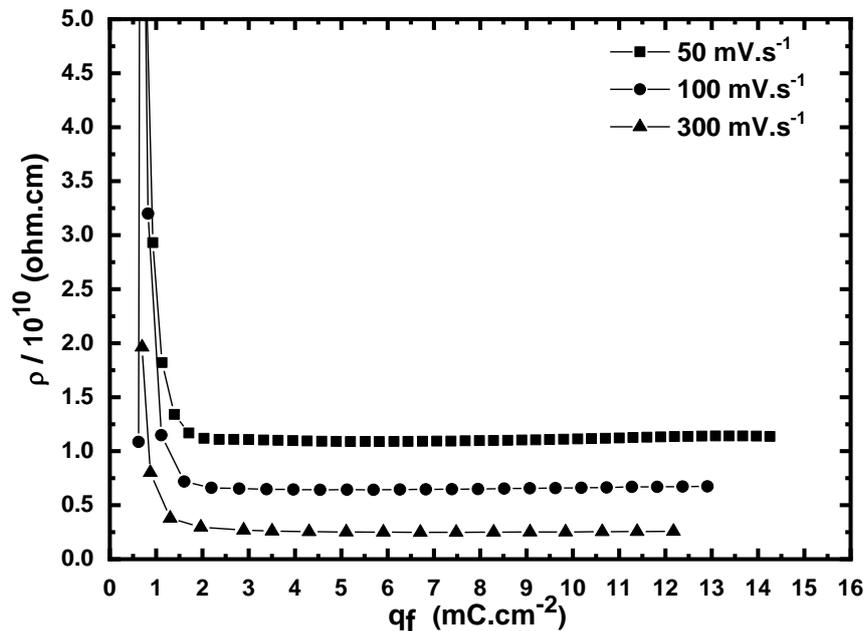
Fonte: (AUTOR).

Exceto para a velocidade de 2 mV.s^{-1} , na qual ocorre um discreto aumento na resistividade iônica com o aumento da densidade de carga, o filme de TiO_2 cresce com resistividade iônica constante após atingir um valor mínimo que varia de acordo com a velocidade de varredura. Lembrando que o mínimo de resistividade correspondente ao valor máximo da densidade de corrente de pico (i_p) devido ao fenômeno de envelhecimento do filme, como discutido no item 3.4. Ou seja, quando

a velocidade de recombinação de defeitos torna-se maior que a velocidade de injeção dos mesmos durante o crescimento voltamétrico, a resistividade iônica aumenta com a densidade de carga do filme.

Entretanto, para o filme de TiO_2 crescido voltametricamente nesta condição, é possível que as velocidades de recombinação e de injeção de defeitos sejam iguais e/ou constantes, pois para maiores valores de densidade de carga, o filme permanece com resistividade iônica constante. Este fenômeno pode indicar a não ocorrência do fenômeno de envelhecimento do filme.

Figura 54: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio vs a densidade de carga do filme para velocidades de varredura de 50 mV.s^{-1} , 100 mV.s^{-1} e de 300 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF. Altas velocidades de varredura.

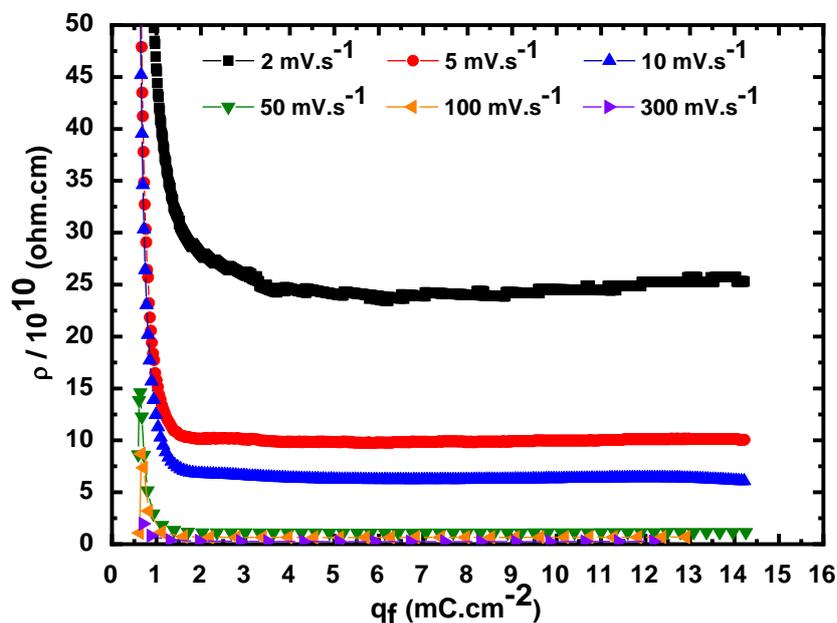


Fonte: (AUTOR).

Observa-se também que o valor mínimo da resistividade iônica varia de acordo com a velocidade de varredura. Conforme a velocidade de varredura aumenta, o mínimo da resistividade evolui para valores cada vez menores. Isto pode ser atribuído ao tempo de recombinação dos defeitos injetados, que é menor para as altas velocidades de varredura.

Para altas velocidades de varredura, a velocidade de injeção de defeitos é maior que a velocidade de recombinação destes, ou ocorre a injeção de defeitos não recombináveis no filme durante o crescimento voltamétrico, conforme observado também por (COSTA *et al.*, 2017).

Figura 55: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio *versus* a densidade de carga do filme para várias velocidades de varredura em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF.

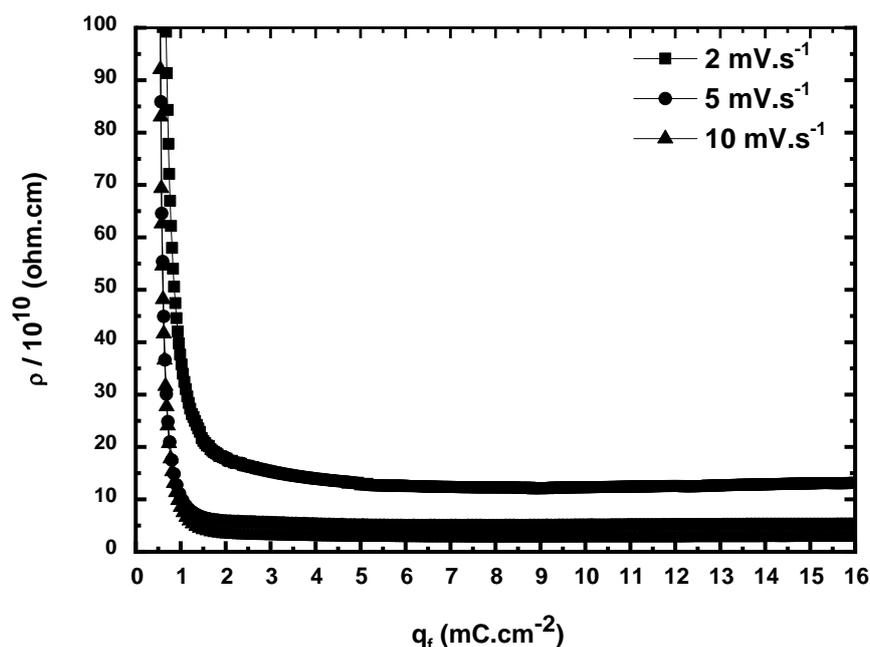


Fonte: (AUTOR).

Os valores de resistividade iônica com a densidade de carga do filme obtidos para a solução com NaF 0,6% são vistos a seguir nas Figuras 56, 57 e 58.

Observa-se que o filme de óxido crescido voltametricamente em solução contendo NaF 0,6% em massa apresenta resistividade iônica menor que aquele crescido em solução sem NaF para um mesmo valor de densidade de carga. É possível que o fluoreto penetre no filme quando da aplicação do campo elétrico e modifique as propriedades do filme tornando-o mais condutivo e menos resistivo.

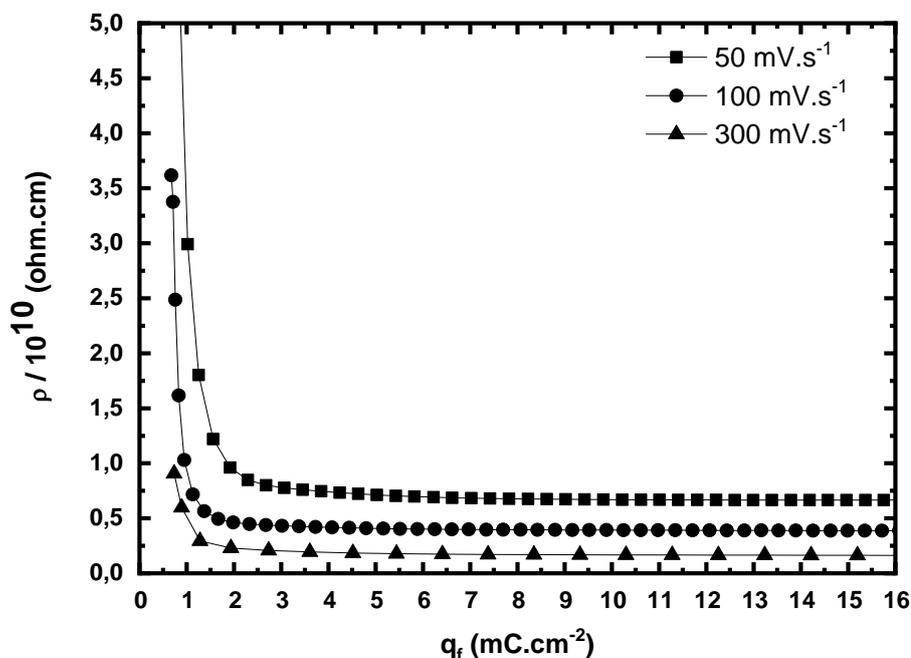
Figura 56: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio *versus* a densidade de carga do filme para velocidades de varredura de 2 mV.s^{-1} , 5 mV.s^{-1} e de 10 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% com NaF 0,6% em massa. Baixas velocidades de varredura.



Fonte: (AUTOR).

De posse desses resultados observa-se que se obtém um filme mais resistivo crescido a baixas velocidades. Com o aumento da velocidade de varredura os valores de resistividade iônica tendem a um valor mínimo, como pode ser visto na Figura 57.

Figura 57: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio *versus* a densidade de carga do filme para velocidades de varredura de 50 mV.s^{-1} , 100 mV.s^{-1} e de 300 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% com NaF 0,6 % em massa. Altas velocidades de varredura.

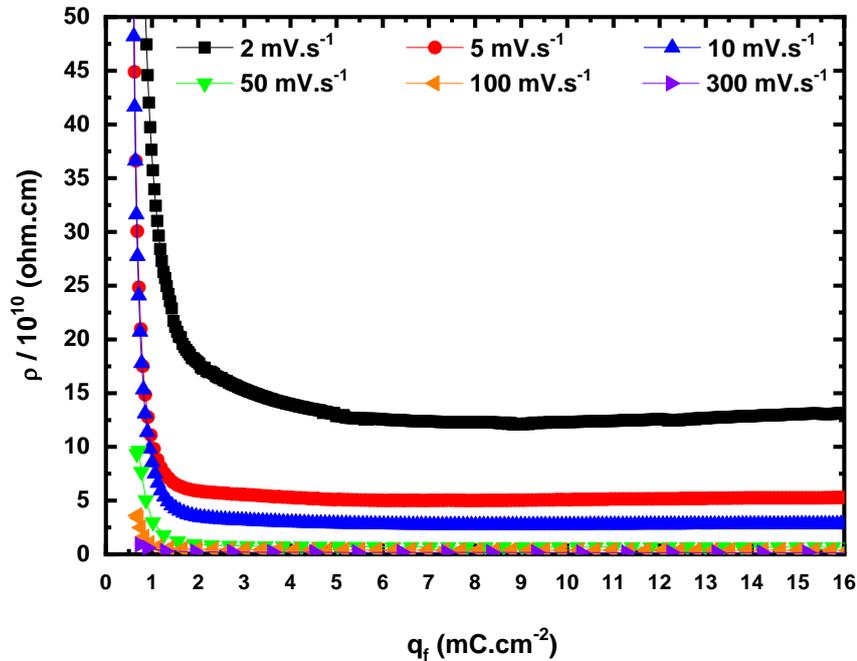


Fonte: (AUTOR).

Além disso, assim como observado para o filme crescido voltametricamente em solução sem NaF, com o aumento das velocidades de varredura ocorre um menor intervalo do mínimo de resistividade iônica entre as velocidades. E filme também cresce com resistividade iônica constante.

Outra observação importante é que para o filme de titânio (TiO_2) o valor da resistividade é da ordem de 10^{10} ohm.cm , valor este da mesma ordem do determinado por Motta (2005) para o cádmio e de dez vezes maior que o determinado por D'Alkaine *et al.* (2004) para o zinco. Esses resultados são bastante razoáveis quando comparados com as conhecidas resistências à corrosão apresentadas pelos metais válvula.

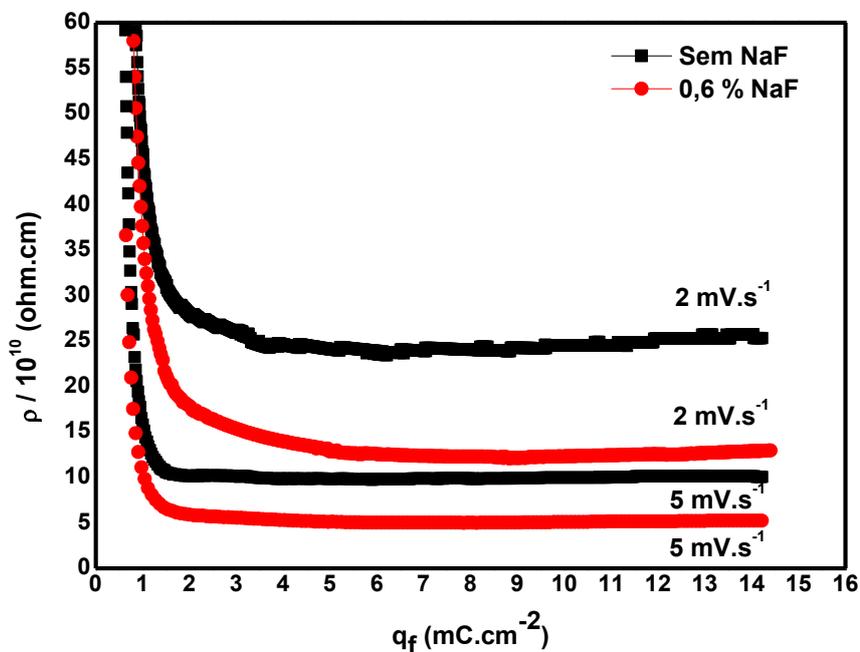
Figura 58: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio *versus* a densidade de carga do filme para várias velocidades de varredura em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% com NaF 0,6% em massa.



Fonte: (AUTOR).

A Figura 59 apresenta a resistividade iônica com a densidade de carga do filme para as velocidades de 2mV.s⁻¹ e 5 mV.s⁻¹, em solução sem NaF e com NaF 0,6% em massa. Deste modo é possível observar simultaneamente a influência do íon fluoreto e a influência da velocidade de varredura na resistividade iônica do filme crescido voltametricamente.

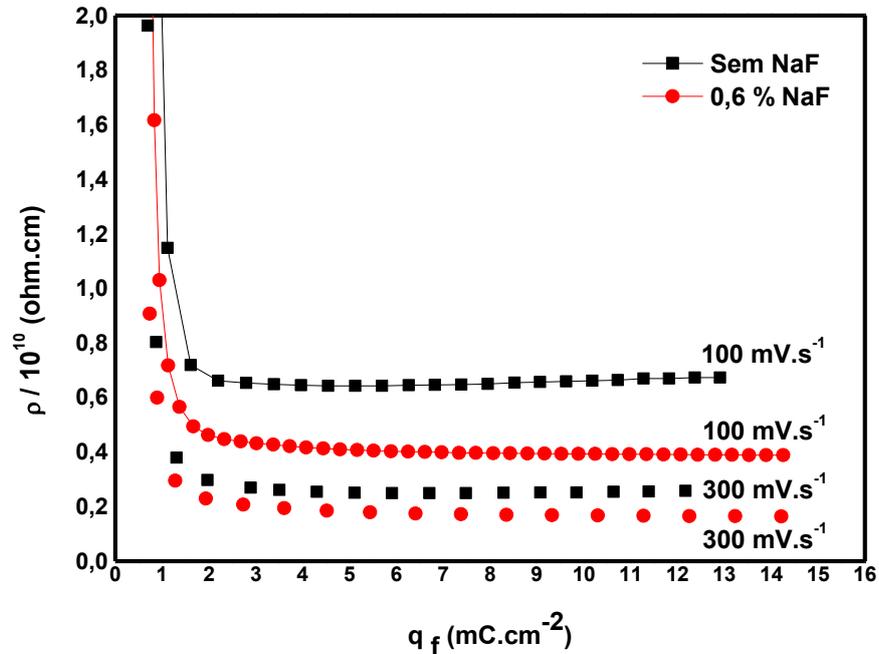
Figura 59: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio *versus* a densidade de carga do filme para as velocidades de varredura de 2 mV.s^{-1} e 5 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF e com NaF 0,6%.



Fonte: (AUTOR).

O mesmo está representado na Figura 60 para as velocidades de varredura de 100 mV.s^{-1} e de 300 mV.s^{-1} .

Figura 60: Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio *versus* a densidade de carga do filme para as velocidades de varredura de 100 mV.s^{-1} e 300 mV.s^{-1} em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF e com NaF 0,6% em massa.



Fonte: (AUTOR).

Diante os resultados obtidos, torna-se evidente a influência do íon fluoreto na resistividade iônica do filme de TiO_2 crescido por voltametria sobre o titânio. É possível que o íon fluoreto presente em solução se incorpore ao filme diminuindo a resistividade iônica do mesmo. Pretende-se em um estudo posterior aumentar a concentração de íons fluoreto na solução tampão fosfato, para o mesmo pH, e verificar como este aumento influenciará no comportamento da resistividade iônica do filme.

5.2- CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO OBTIDOS POR ANODIZAÇÃO EM SOLUÇÃO TAMPÃO FOSFATO COM PH 6,5 E NaCl 1% SEM NaF E CONTENDO NaF 0,6% EM MASSA A DIFERENTES POTENCIAIS APLICADOS

Após anodização em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF e contendo NaF 0,6% em massa, as propriedades ópticas foram obtidas por elipsometria. A topografia e rugosidade foram determinadas por AFM. As espessuras dos filmes de óxido anódicos foram determinadas por elipsometria e por impedância eletroquímica. A influência do íon fluoreto foi investigada em todas as propriedades de superfície e ópticas, além da resistência à corrosão em solução tampão fosfato contendo NaF 0,6% em massa. Os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

5.2.1- PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESPESSURA DOS FILMES

Após anodização em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF e contendo NaF 0,6% em massa, as amostras apresentaram coloração em função do potencial aplicado, conforme a Tabela 2.

Considerando as pequenas diferenças de nuances na coloração, pode se observar que estão em acordo com o relatado na literatura (WANG *et al.*, 2019) para o ácido fosfórico (H_3PO_4) e (PEDEFERRI, 2015), para esses valores de potenciais aplicados. As amostras anodizadas em solução contendo fluoreto apresentaram coloração mais acentuada sugerindo a interferência desses íons devido à incorporação no filme de óxido durante a anodização.

Sabe-se que a coloração superficial das amostras anodizadas estão relacionadas à espessura final dos filmes obtidos por anodização e a rugosidade superficial final, influenciados diretamente pelos íons presentes em solução e o valor do potencial aplicado e tempo de anodização (GOMEZ SANCHEZ *et al.* 2013). Assim, pode-se admitir uma concordância com a literatura relatada no que diz respeito à coloração das superfícies do titânio anodizado.

Tabela 2: Coloração superficial das amostras de titânio anodizadas por 30 segundos de acordo com o valor de potencial aplicado e a presença de íons fluoreto.

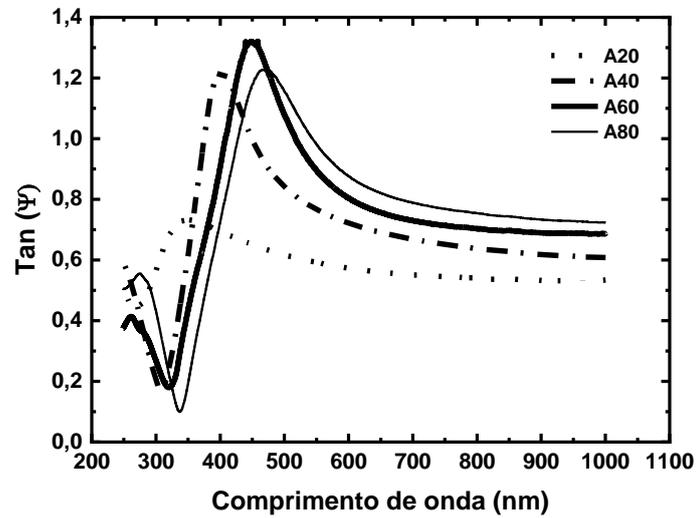
| Potencial aplicado (V) | Solução tampão fosfato sem NaF | Coloração obtida | Solução tampão fosfato contendo NaF 0,6% | Coloração obtida |
|------------------------|--------------------------------|------------------|--|------------------|
| 20 | A20 | Amarelo-claro | A20 F | Amarelo-escuro |
| 40 | A40 | Azul-claro | A40 F | Amarelo-lilás |
| 60 | A60 | Lilás-Azul | A60 F | Azul |
| 80 | A80 | Prata | A80 F | Prata |

Fonte: (AUTOR).

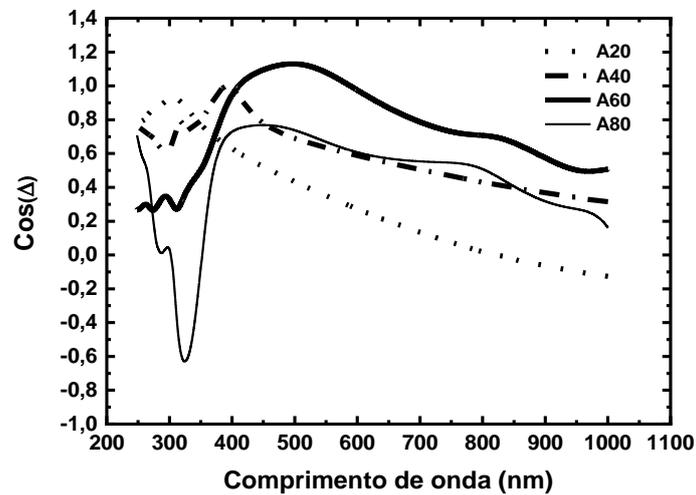
Os parâmetros elipsométricos $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda, considerando os potenciais de anodização aplicados permitiram igualmente observar a influência do íon fluoreto, conforme apresentados nas Figuras 61 e 62. Como previsto, à medida que aumentamos os valores de potencial aplicados, as oscilações de ambos os parâmetros elipsométricos $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ são observadas Hiroyuki (2009) para ambas as condições.

Os filmes obtidos por anodização em solução tampão fosfato contendo 0,6% em massa de NaF apresentaram picos de espectro elipsométrico mais definidos. O aparecimento das curvas para ambos os parâmetros, $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$, medidos a partir de amostras tratadas com NaF, é mais regular do que as medidas de amostras cultivadas sem NaF. As oscilações parecem aumentar à medida que a tensão aplicada aumenta, indicando uma espessura maior. Essas oscilações nos parâmetros com o aumento do potencial indicam um aumento na espessura do filme de óxido, conforme apresentado e discutido posteriormente.

Figura 61: (a) e (b) apresentam os resultados dos parâmetros elipsométricos Tan (Ψ) e Cos (Δ) do titânio anodizado em solução tampão de fosfato sem NaF a diferentes valores de potenciais aplicados 20V, 40V, 60V e 80V.



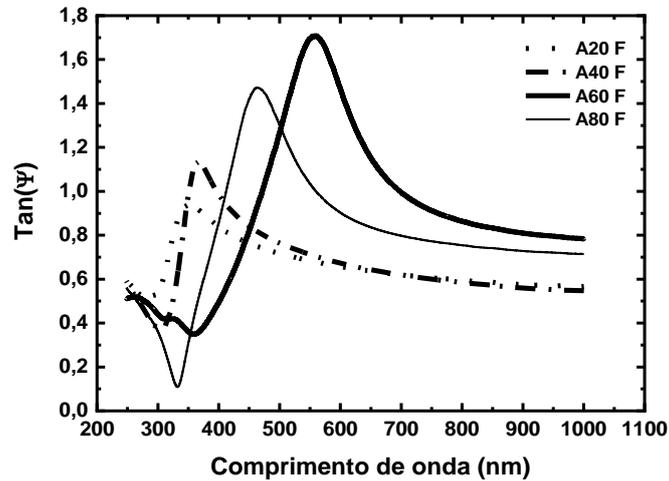
(a) Tan (Ψ) versus comprimento de onda em solução tampão fosfato pH 6.5 e NaCl 1%.



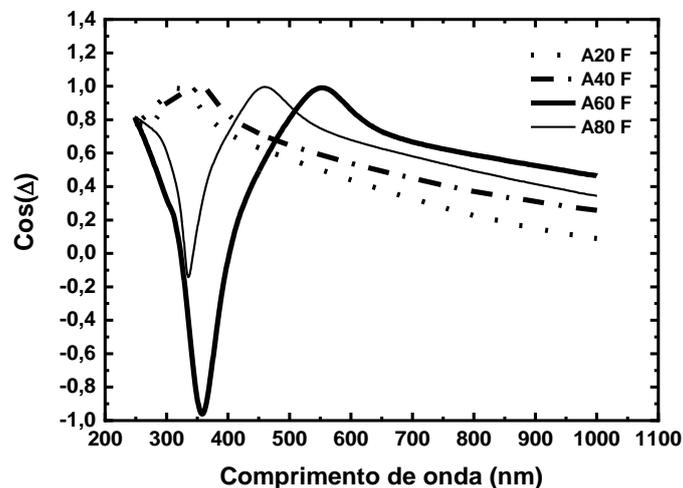
(b) Cos (Δ) versus comprimento de onda em solução tampão fosfato pH 6.5 e NaCl 1%.

Fonte: (AUTOR)

Figura 62: (a) e (b) apresentam os resultados dos parâmetros elipsométricos $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ do titânio anodizado em solução tampão de fosfato com NaF 0,6% em massa a diferentes valores de potenciais aplicados 20V, 40V, 60V e 80V.



(a) $\tan(\Psi)$ versus comprimento de onda em solução tampão fosfato pH 6.5 e NaCl 1% com NaF 0,6% em massa. A letra F na legenda representa a presença de fluoreto em solução.

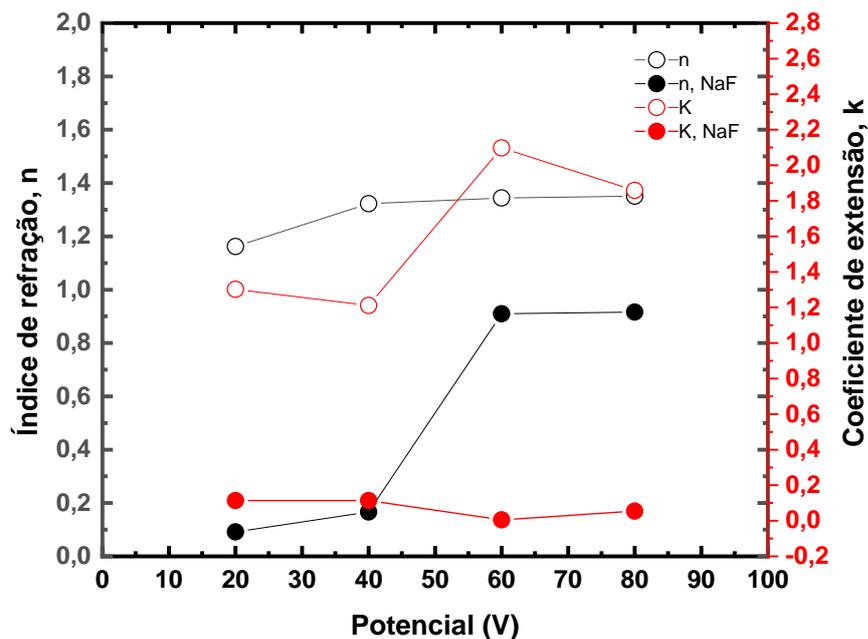


(b) $\cos(\Delta)$ versus comprimento de onda em solução tampão fosfato pH 6.5 e NaCl 1% com NaF 0,6% em massa. A letra F na legenda representa a presença de fluoreto em solução.

Fonte: (AUTOR)

Como a elipsometria é uma técnica indireta, a modelagem é necessária para acessar os parâmetros ópticos. Utilizando o modelo óptico representado na Figura 35, é possível obter os parâmetros ópticos índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k). Na Figura 63, é possível comparar, para cada potencial aplicado, o comportamento dos parâmetros ópticos obtidos (n) e (k) para as amostras anodizadas em solução tampão fosfato sem NaF e com NaF 0,6% em massa em um comprimento de onda específico de 632,8 nm.

Figura 63: Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) versus comprimento de onda em função do potencial de anodização em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF e com NaF 0,6% em massa para um comprimento de onda igual a 632.8 nm.



Fonte: (AUTOR).

O índice de refração, (n) para a amostra anodizada em solução sem NaF tem um valor maior do que para a solução com NaF 0,6% em massa. Observou-se que a amostra preparada em solução contendo fluoreto apresenta comportamento mais

absorvente para comprimentos de onda, λ maior que 350 nm, aproximadamente. Para o comprimento de onda igual a 632,8 nm, o filme de óxido de titânio é tido como amorfo para um valor de n igual a 2,2 e anatásico para um valor de (n) igual a 2,55 (XING *et al.*, 2013). Considerando os valores de (n) obtidos, conforme vistos na Figura 63, pode-se inferir que os filmes de óxido de titânio são amorfos para ambas as soluções de estudos. Possivelmente, o fosfato inibiu a cristalinidade conforme relatado na literatura (OHTSU *et al.*, 2014).

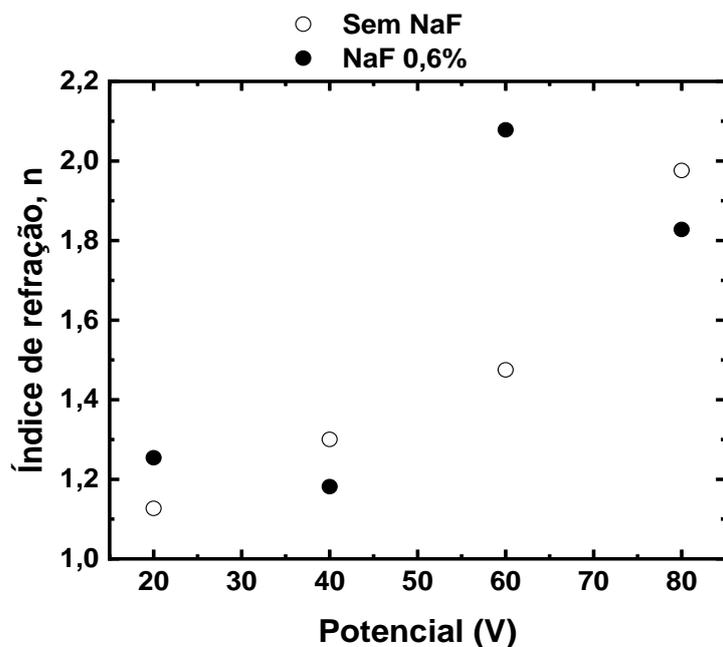
Em ambos os potenciais aplicados, 20 V e 40 V, (k) para a solução com NaF aumenta significativamente a partir deste comprimento de onda (cerca de 350 nm). Em 60V o índice de refração para a solução com NaF aumenta significativamente. O coeficiente de extinção, (k) para amostras preparadas em solução contendo fluoreto não aumenta muito, principalmente quando comparado com k da solução preparada sem NaF.

A Figura 64 exhibe os valores do índice de refração (n) para um comprimento de onda de 700 nm. Ignorando as pequenas variações, há uma tendência do aumento do índice de refração (n) com o aumento do potencial aplicado. O aumento do índice de refração (n) do TiO_2 em 700 nm conforme o potencial de anodização é aplicado também foi observado por Sapoletova *et al.* (2019) em uma solução diferente na faixa de 35 V a 50 V.

Foi observado que o índice de refração (n) aumenta com o aumento do potencial aplicado de anodização. Os valores mais elevados em 60 V e 80 V são provavelmente devido à transição do filme de óxido da estrutura amorfa para a cristalina ou uma mistura de rutilo e anatase (J.-H. Xing *et al.*, 2013).

Os óxidos obtidos por anodização tiveram suas espessuras medidas por elipsometria. A espessura do filme de óxido formado espontaneamente em contato com o oxigênio presente na atmosfera foi obtida por elipsometria, previamente, antes de ocorrer o procedimento de anodização. O valor médio da espessura foi de 5,1 nm. Como crescemos os filmes de óxido em solução com e sem NaF, a modelagem foi feita de forma que a espessura obtida fosse a crescida com a solução utilizada, desconsiderando a espessura naturalmente crescida.

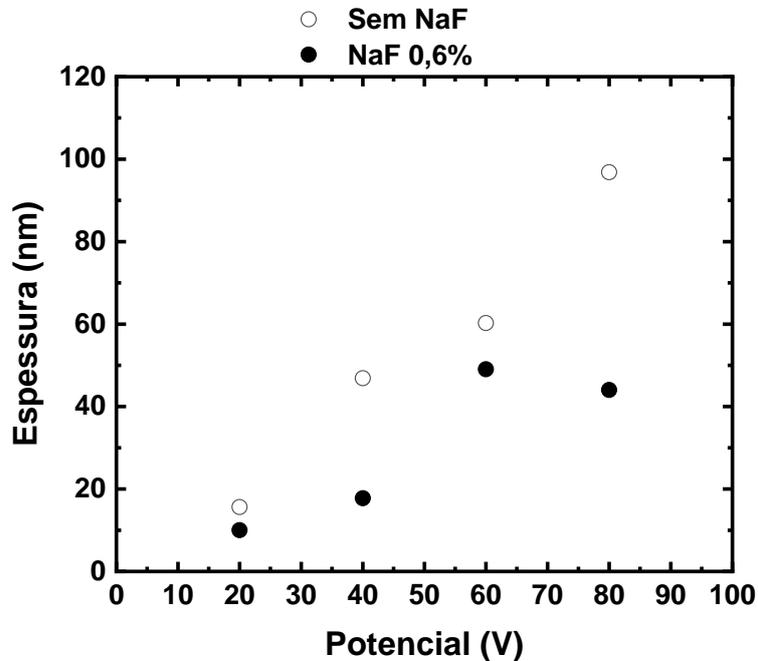
Figura 64: Índice de refração (n) em função do potencial aplicado na anodização medidas para solução tampão fosfato sem NaF, mostrada em círculos abertos, e com NaF 0,6% em massa, mostrada em círculos fechados, para comprimento de onda de 700 nm.



Fonte: (AUTOR).

A Figura 65 exibe a espessura do óxido obtida em função dos valores de potencial anodizado utilizados, para as soluções com e sem NaF. De acordo com a Figura 65, as espessuras dos filmes de óxidos de titânio anodizados com solução contendo flúor são menores que os crescidos sem NaF. A espessura para óxidos crescidos sem NaF parece ser uma função linear do potencial aplicado, com R^2 de 0,97 e com uma taxa de crescimento de aproximadamente $(1,3 \pm 0,2)$ nm / V, que, considerando a barra de erro, está de acordo com os valores obtido por LIU *et al.*, (2016). Com a mesma condição, encontra-se também na faixa dos valores esperados por DIAMANTI *et al.* (2011).

Figura 65: Espessura em função do potencial aplicado na anodização medidas para solução tampão fosfato sem NaF, mostrada em círculos abertos, e com NaF 0,6%, mostrada em círculos fechados.



Fonte: (AUTOR).

5.2.2- RUGOSIDADE E TOPOGRAFIA SUPERFICIAIS DOS FILMES

Os valores de rugosidade que obtivemos usando o microscópio de força atômica (AFM) em função do potencial aplicado para anodização e em função da presença de flúor são mostrados na Tabela 3. R_a representa rugosidade média, isto é, é a média aritmética dos valores absolutos das alturas do perfil no comprimento de avaliação, enquanto R_q é a raiz quadrada média da média do mesmo parâmetro, também no comprimento de avaliação. S_d é o desvio padrão da medida.

De acordo com a Tabela 3 e Figura 66, pode-se observar que os filmes obtidos com NaF apresentam valores de rugosidade menores do que aqueles anodizados sem NaF. A rugosidade tende a aumentar à medida que o potencial aplicado aumenta.

Tabela 3: Influência dos íons fluoreto na rugosidade superficial do titânio anodizado por microscopia de força atômica (AFM). A letra F na legenda representa a presença de fluoreto em solução.

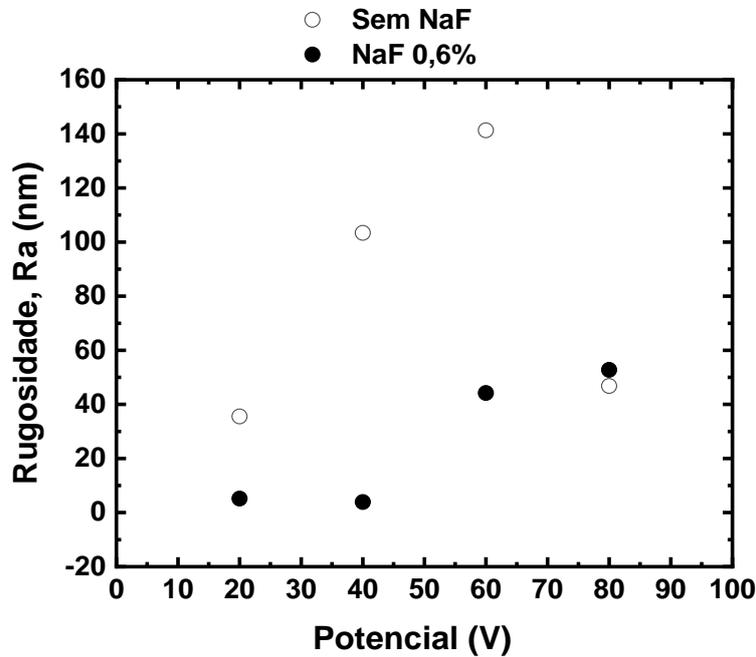
| Valores de rugosidade superficial e desvio padrão obtidos por AFM (nm). | | | | | | | | | |
|---|---------|---------|-----|---------|---------|----------|---------|-----|---------|
| Amostra | Sem NaF | | | | Amostra | NaF 0,6% | | | |
| | Ra | Sd (Ra) | Rq | Sd (Rq) | | Ra | Sd (Ra) | Rq | Sd (Rq) |
| A20 | 36 | 2 | 47 | 5 | A20 F | 5.1 | 0.4 | 6.5 | 0.5 |
| A40 | 103 | 6 | 116 | 6 | A40 F | 3.9 | 0.2 | 5.0 | 0.6 |
| A60 | 141 | 9 | 180 | 10 | A60 F | 44 | 2 | 53 | 3 |
| A80 | 47 | 4 | 61 | 4 | A80 F | 53 | 4 | 64 | 4 |

Fonte: (AUTOR).

A Figura 66 mostra a rugosidade média Ra em função do potencial de anodização aplicado. Desconsiderando as flutuações e a queda a 80 V, para o filme crescido com NaF, os valores restantes sugerem um aumento da rugosidade superficial com o aumento do potencial de anodização. As superfícies rugosas geralmente melhoram funções biológicas como diferenciação osteogênica, conforme observado por Kim *et al.* (2006).

De acordo com Vera *et al.* (2017), a característica exigida para o filme de óxido em contato com o sangue é um nível de rugosidade (Ra) inferior a 50 nm, pois pode evitar a promoção de coágulos sanguíneos. Em nosso estudo, a rugosidade do titânio (Ra) foi menor que 50 nm na presença do NaF 0,6% em solução, em especial para valores de potencial menores que 80V.

Figura 66: Rugosidade versus potencial do titânio anodizado em solução tampão fosfato pH 6,5, NaCl 1% sem NaF e com NaF 0,6%.

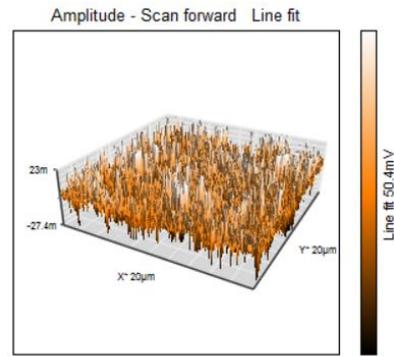
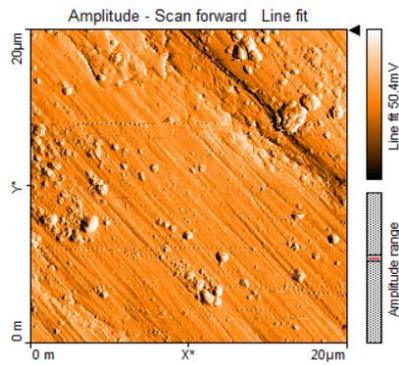


Fonte: (AUTOR).

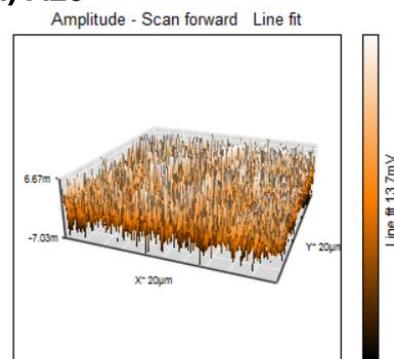
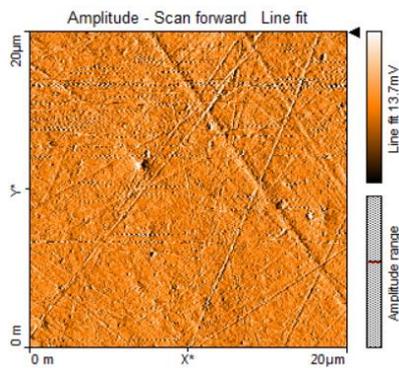
A topografia da superfície foi avaliada com AFM. A Figura 67 mostra a topografia da superfície das amostras para ambas as soluções. Também é possível observar arranhões em amostras de superfícies anodizadas remanescentes de processos de lixamento e polimento mecânico. É perceptível que quase todas as superfícies anodizadas em solução tampão fosfato com NaF 0,6% são menos rugosas do que aquelas anodizadas em solução tampão fosfato sem NaF.

Comparando as imagens lado a lado, em ambas as colunas, poderíamos argumentar que a aparência da amostra de superfície A20 F é mais lisa do que a de A20. O mesmo fica claro quando se compara A40 e A40 F. Para A60 e A60 F a diferença parece menos evidente, mas pode-se notar o comprimento de onda da superfície mais longo, já que um vale profundo é mais visível em A60 aparece em coloração mais escura na imagem. Igualmente, A80 e A80 F parecem ser mais semelhantes. Este comportamento está de acordo com o valor de rugosidade obtido por AFM, apresentado na Figura 66.

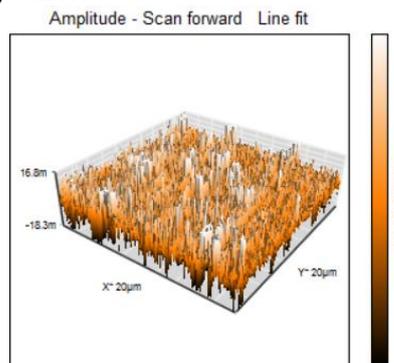
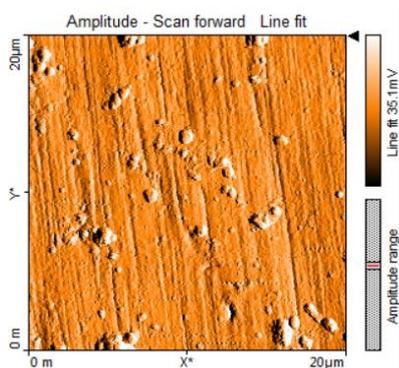
Figura 67: Imagens da superfície do titânio anodizado a diferentes valores de potenciais aplicados obtidas por AFM em solução tampão fosfato sem NaF e com NaF 0,6% em massa. A letra F na legenda representa a presença de fluoreto em solução.



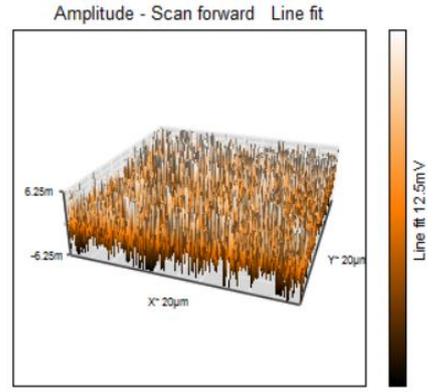
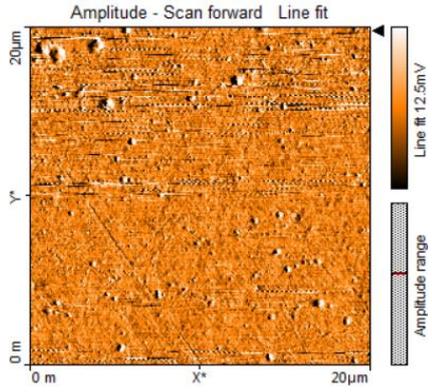
(a) A20



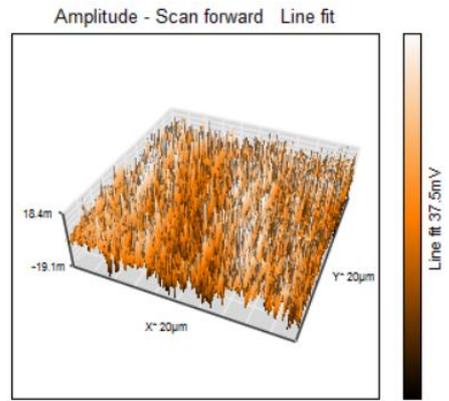
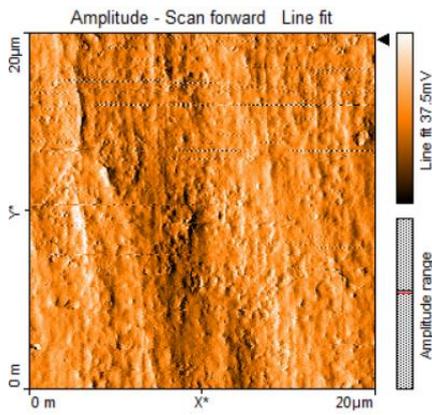
(b) A20 F



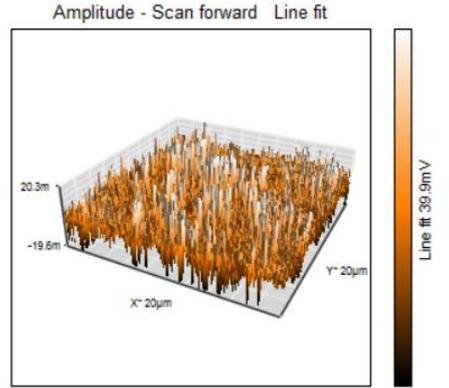
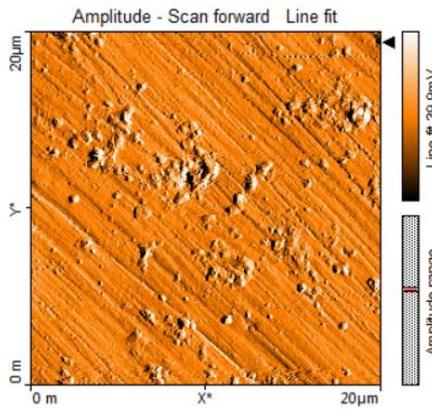
(c) A40



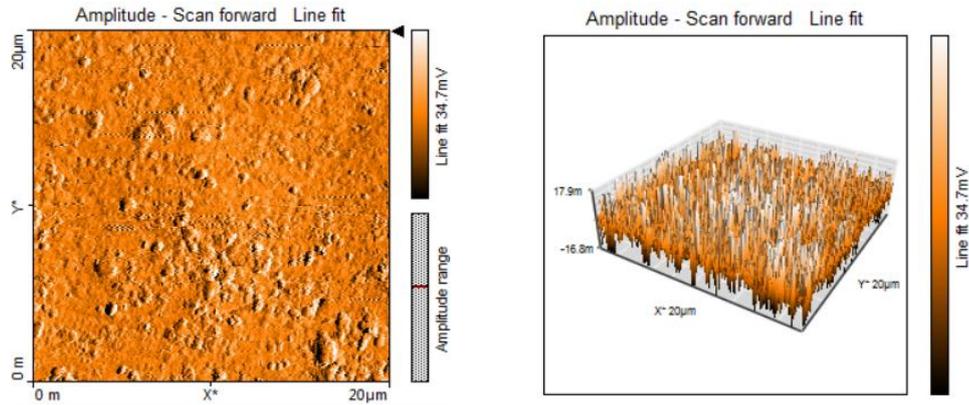
(d) A40 F



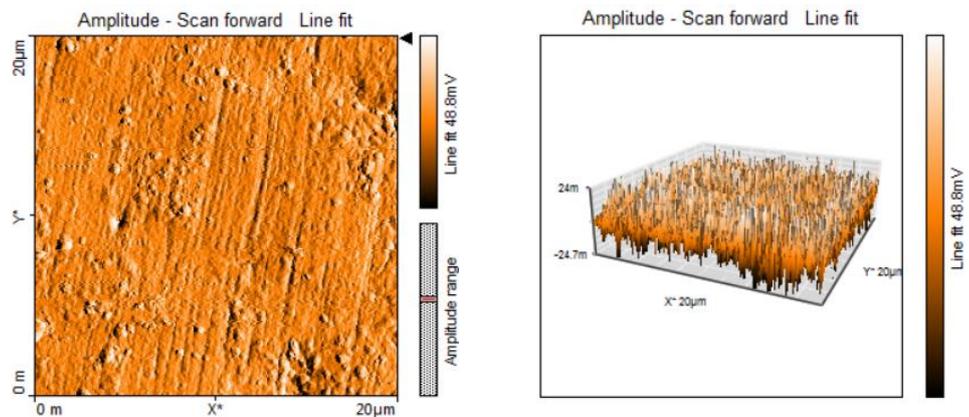
(e) A60



(f) A60 F



(g) A80



(h) A80 F

Fonte: (AUTOR).

Além disso, estruturas globulares estão claramente presentes na maioria das superfícies vistas na Figura 67. Elas também foram relatadas por Gomez Sanchez *et al.* (2013), que obtiveram imagens de AFM em modo de contato de titânio anodizado em solução de ácido fosfórico a 18 V e 30 V. Xing *et al.* (2013) também observaram o início de estruturas "semelhantes a nódulos" ou "semelhantes a flores" para anodização em $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 30 V, que afirmam ser compostos principalmente de grãos cristalinos de TiO_2 . É possível que os íons fluoreto inibam a nucleação de cristais de rutilo, principalmente a 20 V e 40 V.

5.2.3- RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS FILMES CRESCIDOS POR ANODIZAÇÃO E ESPESSURA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Considerando que os filmes formados em soluções tampão de fosfato com 0,6% em massa de NaF apresentaram menor espessura em função do potencial de anodização aplicado e rugosidade superficial inferior a 50 nm, atendendo aos requisitos necessários para evitar a promoção de coágulos sanguíneos, segundo Vera *et al.* (2017) que, em última análise, pode promover trombose. E na mesma direção, considerando que estudos indicaram que a incorporação de fluoreto no óxido de titânio durante anodização promovem um aumento da biocompatibilidade, tais como Kong (2008), Wang *et al.* (2016) e Fukushima *et al.* (2018), seria sensato analisar a resistência à corrosão dos filmes de óxido formados em uma solução tampão de fosfato com presença de NaF 0,6% em massa, usando medidas de EIS.

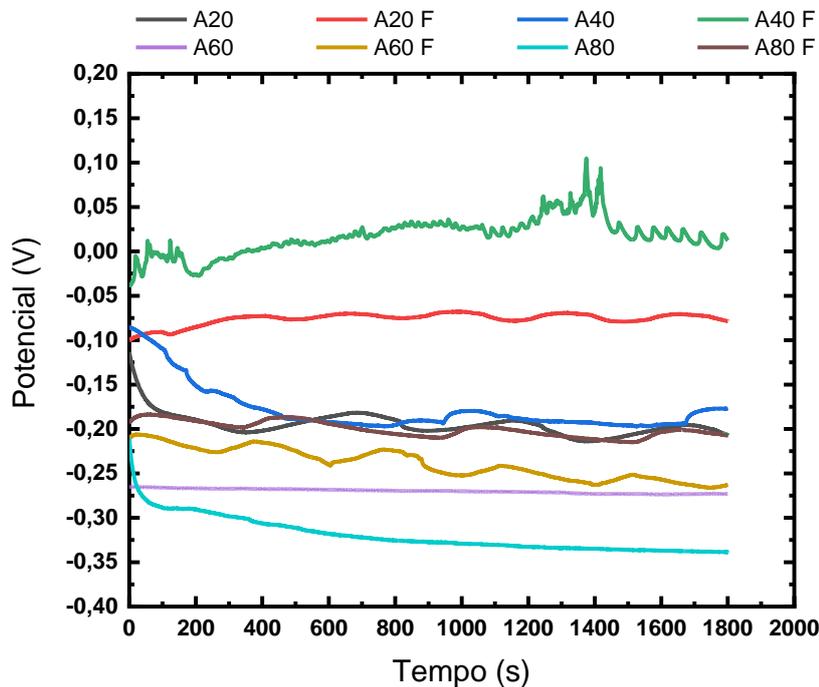
Os resultados foram interpretados, utilizando-se os Diagramas de Bode (Macdonald, 1988) e, a partir das medidas do EIE, as espessuras também foram determinadas e comparadas com as obtidas por elipsometria.

Anteriormente aos ensaios de impedância, medidas de potencial a circuito aberto (OCP) das amostras anodizadas foram realizadas por 30 minutos em solução com NaF 0,6%. Cabe ressaltar que o objetivo foi de conhecer como a incorporação dos íons fluoreto ao filme de óxido de titânio durante anodização afetaria a instabilidade desses óxidos em uma solução posterior contendo fluoreto. Não o bastante, as medidas de impedância corroboraram para observar a resistência à corrosão das amostras anodizadas em solução tampão fosfato pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF e com NaF 0,6%. Essas medidas de OCP podem ser vistas na Figura 65.

Em geral, observa-se que as amostras anodizadas em solução tampão fosfato pH 6,5, NaCl 1% com NaF 0,6% (A20 F, A40 F, A60 F e A80 F), apresentaram valores de potenciais mais positivos que aquelas anodizadas em solução tampão fosfato pH 6,5, NaCl 1% sem NaF (A20, A40, A60 e A80). As amostras A20 F e A40 F apresentaram potenciais maiores indicando ainda uma maior estabilidade desses óxidos. Isso sugere que a incorporação prévia de íons

fluoreto tornam os óxidos mais estáveis quando em contato posterior com esses mesmos íons e pode ser um tratamento superficial para implantes dentários.

Figura 68: Medidas de potencial a circuito aberto (OCP) das amostras anodizadas em com NaF 0,6%. A letra F na legenda representa a presença de fluoreto em solução durante a anodização.

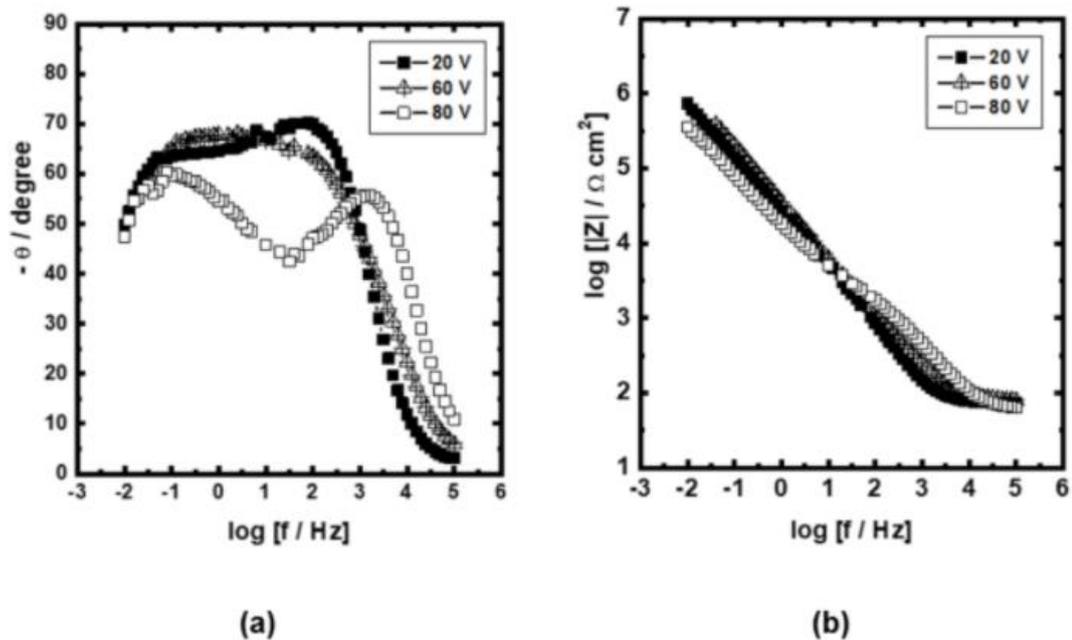


Fonte: (AUTOR).

A figura 69 apresenta os diagramas de Bode representados por $-\theta$ versus $\log f$ (A) e $\log |Z|$ versus $\log f$ (B), onde θ , $|Z|$ e f são o ângulo de fase, o módulo de impedância e a frequência, respectivamente. Os diagramas de Bode para filmes de óxido formados em 20 V e 80 V apresentam duas constantes de tempo. A primeira constante de tempo está localizada em altas frequências, entre 10^3 Hz e 10 Hz para o filme formado em 20 V, e entre 10^5 Hz e 10^2 Hz para o filme formado em 80 V. Esta constante de tempo pode ser associada à resposta da camada porosa externa denominada por *pr*. Por outro lado, a segunda constante de tempo foi detectada em

frequências inferiores a 10 Hz para o filme de óxido formado a 20 V, e a 10^2 Hz para os filmes de óxido formados a 80 V. Este pode ser associado a uma camada de barreira interna denominada b. Conseqüentemente, esses resultados sugerem que esses filmes de óxido sobre o titânio apresentam estruturas de camada dupla (J.-H. Xing *et al.*, 2013).

Figura 69: Diagramas de Bode: (a) $-\theta$ versus $\log f$ (b) $\log |Z|$ versus $\log f$ para anodização do titânio em solução tampão de fosfato com NaF 0,6% em massa em diferentes potenciais de anodização. Diagramas de Bode para A20 F, A60 F e A80 F.

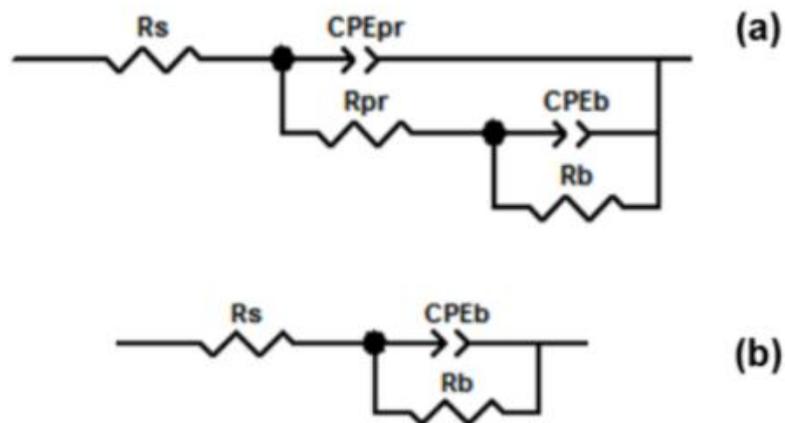


Fonte: (AUTOR).

Esses resultados de impedância para os filmes de óxido obtidos em 20 e 80 V foram ajustados pelo circuito elétrico equivalente (EEC) mostrado na Figura 67 (a), que utilizou elementos de fase constante (CPE). O CPE representa a resposta capacitiva não ideal relacionada à heterogeneidade dos sistemas estudados (Orazem & Tribollet, 2008). No circuito representado na Figura 70 (a), R_s está associado à resistência da solução, CPE_{pr} e R_{pr} ao elemento de fase constante e resistência da camada porosa, e CPE_b e R_b ao elemento de fase constante e resistência da camada de barreira.

Para o filme de óxido formado a 60 V, as respostas de impedância mostradas nas Figuras 69 (a) e 69 (b) podem ser ajustadas pelo circuito mostrado na Figura 70 (b). Esse circuito indica que o filme de óxido sobre o titânio apresenta uma estrutura de camada única, onde R_s , CPE_b e R_b têm a mesma definição da Figura 70 (a).

Figura 70: Circuitos elétricos equivalentes (EEC) usados para ajustar os dados de impedância dos filmes de óxido formados em diferentes potenciais aplicados (a) 20 V (amostra A20 F) e 80 V (amostra A80 F), e em (b) 60 V (amostra A60 F) em solução tampão de fosfato com NaF 0,6% em massa. R_s , R_{pr} , CPE_{pr} , CPE_b e R_b são a resistência da solução, a resistência da camada porosa, o elemento de fase constante da camada porosa, o elemento de fase constante da camada de barreira e a resistência da camada de barreira, respectivamente.



Fonte: (AUTOR).

A Tabela 4 resume todos os valores dos parâmetros no circuito elétrico equivalente. Particularmente os valores do parâmetro de ajuste n (não confundir com índice de refração) podem ser 1, 0,5 ou na faixa de $0,5 \leq n \leq 1$. O valor 1 corresponde à resposta de um capacitor ideal C . O valor 0,5 pode representar uma resposta de difusão em baixas frequências, e os valores entre $0,5 < n < 1$ estão associados a uma distribuição heterogênea das propriedades do óxido (Macdonald, 1988).

Tabela 4. Valores de parâmetros de circuito elétrico equivalentes obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais EIE dos filmes de óxido formados em diferentes potenciais aplicados. Dados de ajuste para (a) 20 V (amostra A20 F) e 80 V (amostra A80 F), e em (b) 60 V (amostra A60 F) em solução tampão de fosfato com 0,6% em massa de NaF. A porcentagem de erro relacionada a cada elemento do circuito é fornecida entre parênteses.

| <i>Potencial</i> (V) | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | CPE_{pr} ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$) | n | R_{pr} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) | R_b ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) | CPE_b ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$) | n | χ^2 (10^{-3}) |
|-------------------------|------------------------------------|--|----------------|---|--|---|----------------|---------------------------|
| 20 | 72.18 (0.39) | 5.03 (1.87) | 0.85 (0.29) | 19.94 (7.75) | 2581.5 (5.24) | 5.04 (1.73) | 0.67 (0.88) | 0.69 |
| 60 | 78.68 (0.83) | - | - | - | 4006.7 (17.23) | 7.05 (0.69) | 0.75 (0.17) | 2.15 |
| 80 | 56.18 (1.07) | 2.68 (4.35) | 0.77 (0.59) | 3.06 (3.44) | 1978.9 (9.22) | 13.81 (1.03) | 0.66 (0.51) | 1.0 |

Fonte: (AUTOR)

O mecanismo exato responsável pela mudança da estrutura do filme de óxido de dupla camada (para o filme formado a 20 V) para a camada única (para o filme de óxido formado a 60 V), não é absolutamente conhecido. O filme de óxido pode sofrer inúmeros processos durante a anodização em função do potencial, como mudanças na topografia da superfície, presença ou desenvolvimento de estruturas cristalinas, dissolução de óxido, evolução de oxigênio e incorporação aniônica nos filmes de óxido (Sul *et al.*, 2001). Consequentemente, esses diferentes fatores podem ser responsáveis por essa mudança estrutural.

A evolução estrutural do filme de óxido de uma única camada (para o filme de óxido formado em 60 V) para camada dupla (para o filme de óxido formado em 80 V) pode ser associada principalmente com uma possível quebra dielétrica do filme em 80 V.

As espessuras (L) das camadas de óxido de Ti foram calculadas utilizando os valores do CPE da camada de barreira compacta (CPE_b para o filme com estrutura de camada única) ou camada porosa (CPE_{pr} para os filmes com estrutura de camada dupla) e seus respectivos valores de n (não índice de refração), relacionados à capacitância, e R_s da resistência do eletrólito vistos na Tabela 4 (Hernández-López et al., 2015):

$$L = \varepsilon\varepsilon_0 A / \left[\text{CPE} \frac{1}{n} \cdot R_s \frac{(1-n)}{n} \right] \quad (35)$$

Onde A é a área de superfície efetiva, ε é a constante dielétrica de TiO₂ e foi estimada assumindo o valor 25,2 (Hernández-López *et al.*, 2015), ε_0 é a permissividade de vácuo e L é a espessura do filme de óxido de Ti. O parâmetro R_s é usado quando a resistência ao óxido se torna infinitamente grande.

A Tabela 5 mostra a espessura do filme de óxidos obtida por espectroscopia de impedância eletroquímica (Eq. 35) e elipsometria espectroscópica (da Figura 65). Infelizmente, a amostra A40 F gerou um erro de não recuperação.

Os valores de espessura acessados a partir das técnicas EIE e EE concordam melhor para 20 V e 60 V. Observa-se que a espessura do filme de óxido anodizado aumenta com o potencial aplicado. O maior valor de espessura foi de 115,69 nm, obtido por EIE a 80 V, valor inferior ao obtido quando anodizado em solução de ácido sulfúrico (KARAMBAKSH *et al.*, 2011).

No entanto, esse valor é muito superior ao obtido pela EE. A discrepância pode ser entendida a possível ocorrência da quebra dielétrica a 80 V. Neste caso, como a constante dielétrica muda, pode afetar diretamente as medições elipsométricas uma vez que são baseadas nas propriedades ópticas do filme

(Hiroyuki, 2009). O filme de óxido formado a 60 V foi o mais resistente à corrosão conforme valor de CPEb e o valor Rb, vistos na tabela 4. Por outro lado, a 80 V, uma quebra dielétrica possivelmente deixou o filme mais poroso e menos resistente à corrosão.

Tabela 5. Valores de espessura dos filmes de óxido de titânio anodizados em solução tampão fosfato pH 6,5, NaCl 1% com NaF 0,6% em massa em função do potencial aplicado obtidos por EIE e EE.

| Espessura (nm) | | |
|-----------------------|-------------------|------------------|
| Amostra | Técnica | |
| | <i>EIE</i> | <i>EE</i> |
| A20 F | 17.63 | 10.03 |
| A40 F | Error | 17.75 |
| A60 F | 40.42 | 44.01 |
| A80 F | 115.69 | 49.04 |

Fonte: (AUTOR)

5.3- PROPRIEDADES ÓPTICAS, ESPESSURA E RUGOSIDADE DOS FILMES ANODIZADOS EM SOLUÇÃO DE H₂SO₄ 0,05 M PH 1,0

O estudo das propriedades ópticas e de superfícies do titânio anodizado em solução de H₂SO₄ 0,05 M de pH 1,0 em potenciais de 20 V, 40 V e 60 V será apresentado neste item.

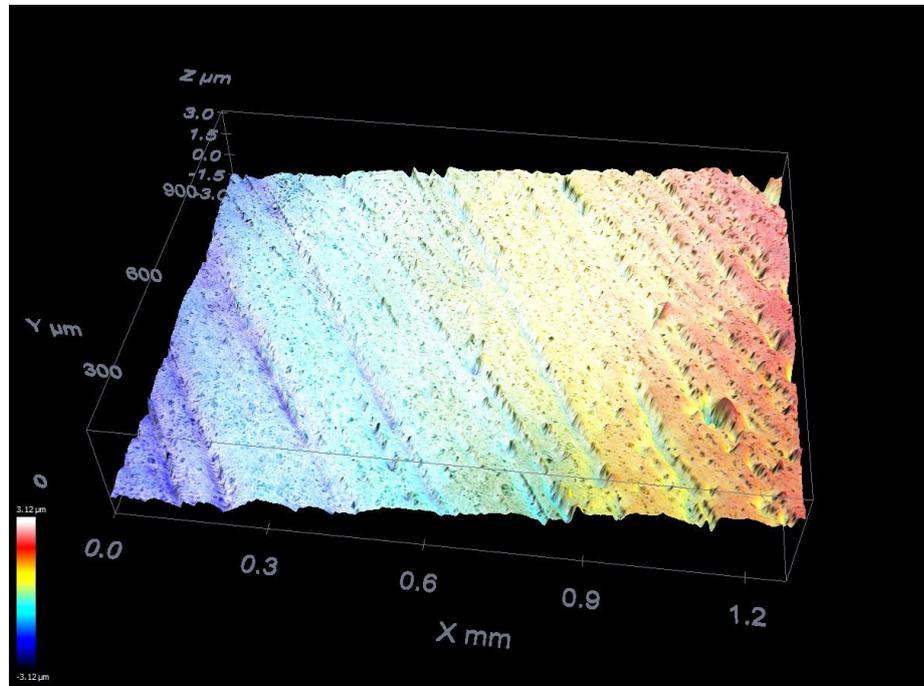
5.3.1- TOPOGRAFIA DE SUPERFÍCIE E RUGOSIDADE DOS FILMES

Após anodização do titânio em solução de H₂SO₄ 0,05 M de pH 1,0 em potenciais de 20 V, 40 V e 60 V por aproximadamente 15 segundos, a topografia da superfície foi analisada para todas as amostras estudadas a fim de avaliar a homogeneidade da superfície e defeitos como poros, arranhões etc. A Figura 71 apresenta a superfície das amostras após o polimento e antes da anodização a 40 V. É possível observar alguns arranhões devido ao processo de lixamento / polimento. As cores indicam a altura superficial.

As rugosidades superficiais foram obtidas para todas as amostras, antes e após o processo de anodização. A Tabela 6 exhibe os valores médios de rugosidade (Ra) para todas as amostras. A primeira coluna indica o valor do potencial aplicado para anodizar as amostras. A segunda e a terceira colunas apresentam a rugosidade média (Ra), antes e depois do processo de anodização. Os erros são o desvio padrão das medidas, que atendem à norma DIN 4768.

As rugosidades médias finais dos filmes de óxido obtidas após a anodização em H₂SO₄ foram maiores que as obtidas em solução tampão fosfato. Para o potencial de 40 V, por exemplo, a rugosidade média foi de 0,40 µm para o filme de óxido obtido por anodização em H₂SO₄, enquanto a rugosidade média do filme de óxido obtido em tampão fosfato foi de 0,103 µm. Quando o fluoreto é adicionado à solução tampão fosfato, a rugosidade média é ainda menor, de cerca de 0,0039 µm. Isso sugere a influência dos íons fluoreto na promoção de uma superfície menos rugosa nessas condições de anodização desse estudo.

Figura 71: Topografia de superfície típica da amostra de titânio após o polimento e antes da anodização em H_2SO_4 . A escala vertical colorida indica a altura da superfície.



Fonte: (AUTOR).

Tabela 6. Rugosidade superficial média Ra das amostras de titânio antes e após anodização a 20 V, 40 V e 60 V em solução H_2SO_4 0,05 M e pH 1,0 por 15 segundos.

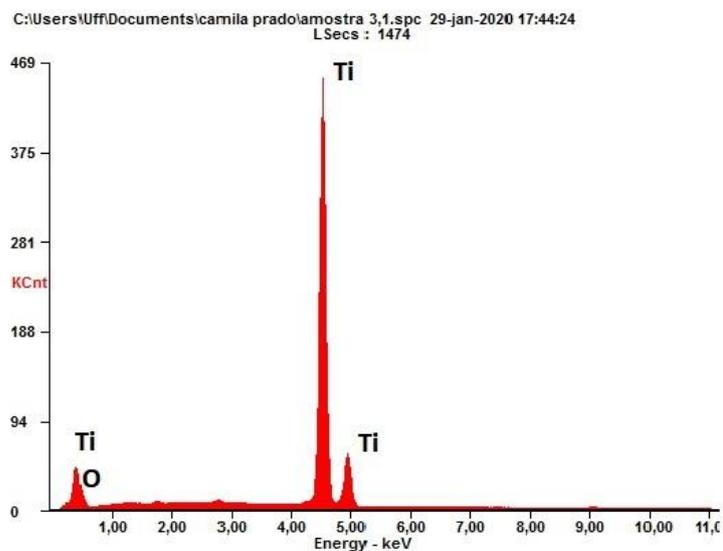
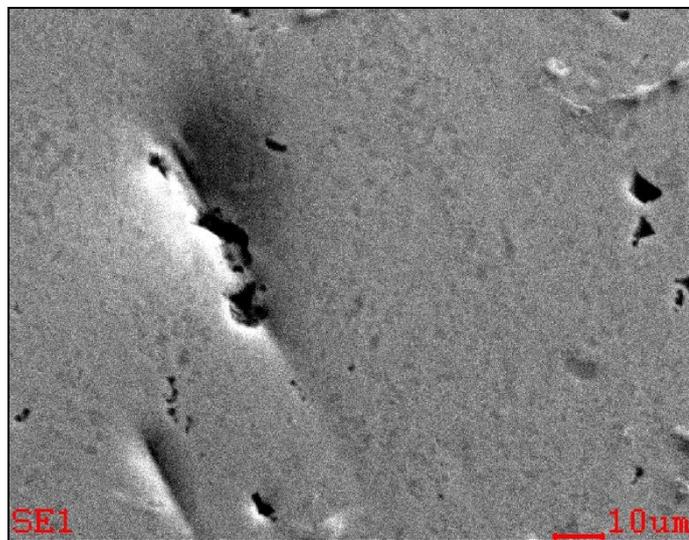
| Potencial aplicado (V) | Ra (μm) valor inicial | Ra (μm) valor final |
|------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 20 | 0.24 ± 0.01 | 0.29 ± 0.01 |
| 40 | 0.32 ± 0.04 | 0.40 ± 0.04 |
| 60 | 0.24 ± 0.02 | 0.59 ± 0.01 |

Fonte: (AUTOR)

5.3.2- ESPECTROSCOPIA DE RAO X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As superfícies das amostras de titânio foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a caracterização química elementar das amostras de titânio foi acessada por EDS.

Figura 72: (a) Imagem do elétron secundário da superfície da amostra após anodização a 40 V e (b) análise do elemento da superfície exibindo picos consistentes com Ti e O.



Fonte: (AUTOR).

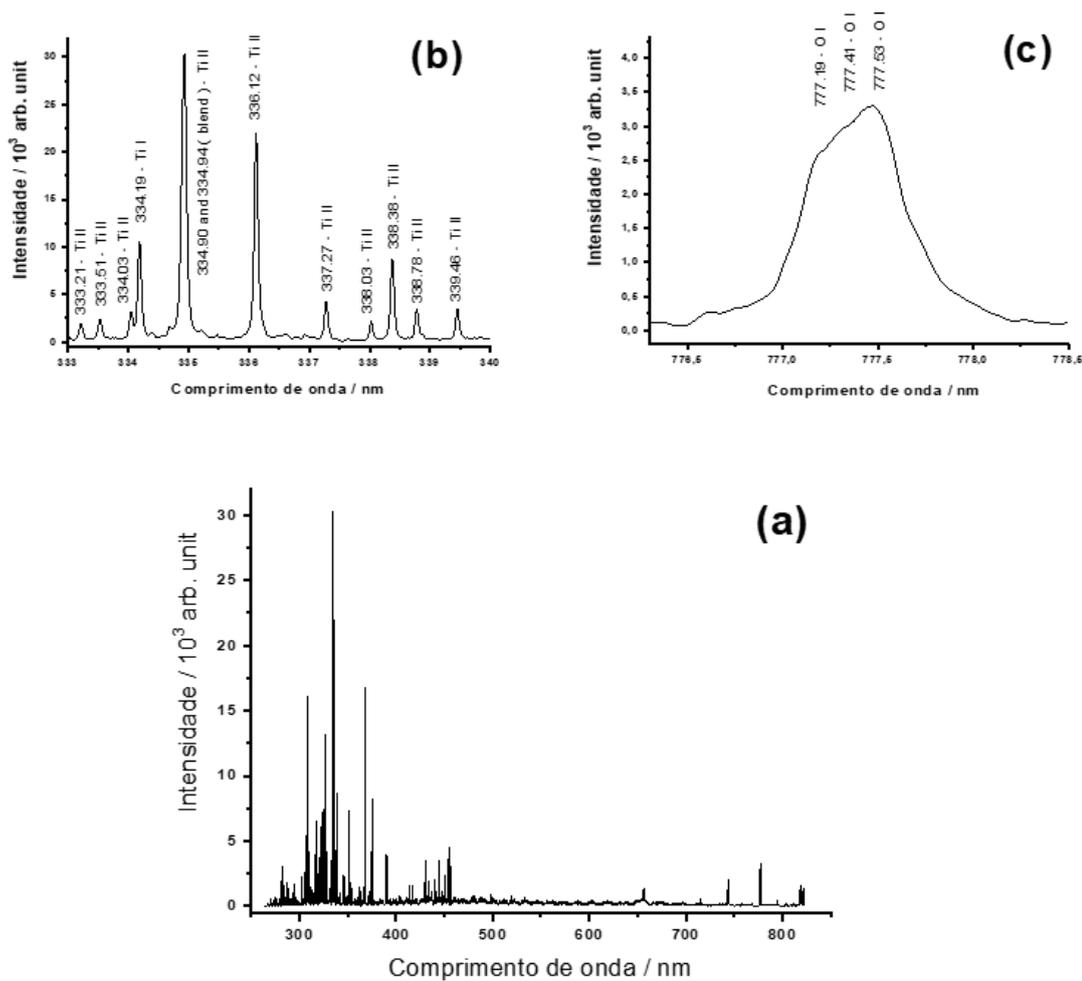
Todas as amostras apresentaram o mesmo aspecto superficial. A análise de EDS também mostrou resultados idênticos. Como exemplo, os resultados de EDS da amostra anodizada com 40 V são mostrados nas Figuras 72a e 72b. O espectro de EDS obtido é consistente com a presença de TiO_2 na superfície e Ti no substrato.

Os resultados estão de acordo com os obtidos pela LIBS como apresentado no próximo item.

5.3.3- LIBS

A Figura 73 apresenta o espectro LIBS típico obtido da amostra de titânio, o espectro de emissão do plasma cobrindo a região espectral de 260-820 nm. Foram identificados os comprimentos de onda com base nos dados listados nas tabelas do National Institute of Standards (NIST). Nesse processo, observou-se linhas com alta intensidade de Ti I e II, também transições ressonantes do Ti I: 334,19 nm, 365,46 nm, 371,74 nm, 392,14 nm, 398,17 nm, 298,24 nm e 501,42 nm; e transições ressonantes do Ti II: 305,74 nm, 306,64 nm, 307,30 nm, 322,92 nm, 324,20 nm e 338,38 nm. Observou-se também linhas espectrais de O I, em particular os comprimentos de onda 777,19 nm, 777,41 nm e 777,53 nm. As linhas espectrais observadas estão de acordo com o relatado por ESTUPIÑÁN, PEÑA *et al.*, (2008), estando presentes o titânio e o oxigênio, o que sugere a presença do filme de óxido sobre a superfície do titânio. Ao analisar o espectro LIBS, alguns comprimentos de onda não foram resolvidos de acordo com o critério de Rayleigh.

Figura 73: (A) O espectro LIBS da liga (atraso de 2 μ s); (B) Linhas espectrais de Ti I e Ti II na faixa espectral de 333 a 340 nm; (C) Linhas espectrais de O I não resolvidas de acordo com o critério de Rayleigh.

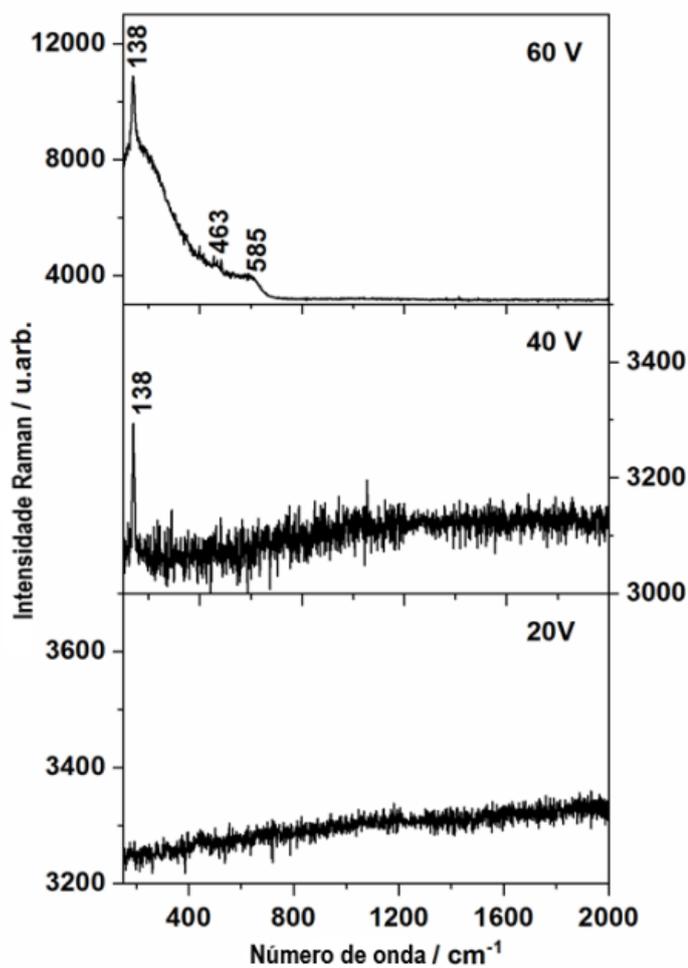


Fonte: (AUTOR).

5.3.4- ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 74 apresenta os espectros Raman detectados para as amostras de titânio anodizados em H_2SO_4 0,05 M pH 1,0 a 20 V, 40 V e 60 V.

Figura 74: Espectros Raman para as amostras em 20 V, 40 V e 60V. Os picos são visíveis a 40 V (138 cm^{-1}) e 60 V (138 cm^{-1} , 463 cm^{-1} e 585 cm^{-1}).



Fonte: (AUTOR).

Em 20 V não há picos presentes, o que significa que as formas cristalinas são em pequena quantidade para serem detectadas, uma vez que neste valor de potencial é conhecido haver alguma quantidade de estrutura cristalina.

No entanto, a 40 V a primeira banda a emergir em 138 cm^{-1} sob o potencial aplicado de 40 V não é certa da fase anatase ou rutilo. Essa suposição se justifica devido a ambos os polimorfos apresentarem uma banda intensa neste número de onda, e um espectro com uma única banda não seria suficiente para atribuir o óxido gerado.

Após a aplicação de 60 V, a banda em 138 cm^{-1} torna-se muito intensa e a região entre 140 cm^{-1} e 600 cm^{-1} mostra pico largo e intenso. Embora esta região possa ser atribuída a presença de rutilo ou anatase, a fase rutilo apresenta três bandas principais em aproximadamente 143 cm^{-1} , 442 cm^{-1} e 604 cm^{-1} , enquanto a fase anatase apresenta quatro bandas principais em aproximadamente 143 cm^{-1} , 326 cm^{-1} , 393 cm^{-1} , 512 cm^{-1} e 635 cm^{-1} (DIAMANTI *et al.*, 2011); (MOSTAGHNI e ABED, 2016); (NAIK *et al.*, 2003); (LIU *et al.*, 2016); (DIAMANTI, M. V. e PEDEFERRI, 2007) e (LAIDANI *et al.*, 2008).

De acordo com a Figura 74, a banda de número de onda mais longa da superfície oxidada em 60 V está em 585 cm^{-1} , e está de acordo com a fase de rutilo em que a banda de número de onda mais longa está em 604 cm^{-1} . Embora na região do espectro as bandas não sejam bem definidas, é claro que não há bandas em frequências além de 600 cm^{-1} , e o óxido formado é mais provável de ser atribuído apenas à fase rutilo. Vale ressaltar que a análise foi realizada com lente de aumento de 100X, e a área analisada é pequena o suficiente para supormos que a região pudesse ter ficado em um cristal de rutilo, ainda que haja um pouco de anatase no campo de visão. Portanto, o espectro Raman foi uma técnica complementar e confirmou o crescimento da fase rutilo entre a fase óxido relatada a ser gerada, a anatase.

A presença de anatase e rutilo também foi observada por MIKULA *et al.* (1992), LIU *et al.* (2016) e DIAMANTI, M. V. e PEDEFERRI (2007). Liu *et al.* (2016) e DIAMANTI, M. V. e PEDEFERRI (2007) também notaram o aumento da anatase com o aumento do valor do potencial de anodização aplicado. A 30 V, Gomez

Sanchez *et al.*, (2013) identificaram a baixa cristalinidade do filme de óxido anodizado em solução de H_3PO_4 .

Como mostra o gráfico, quanto maior a tensão anódica, quanto mais intenso o pico, maior a quantidade de fase cristalina. Portanto, é bem possível que a anatase já estivesse presente, mas a região analisada também apresentava cristaltos de rutilo.

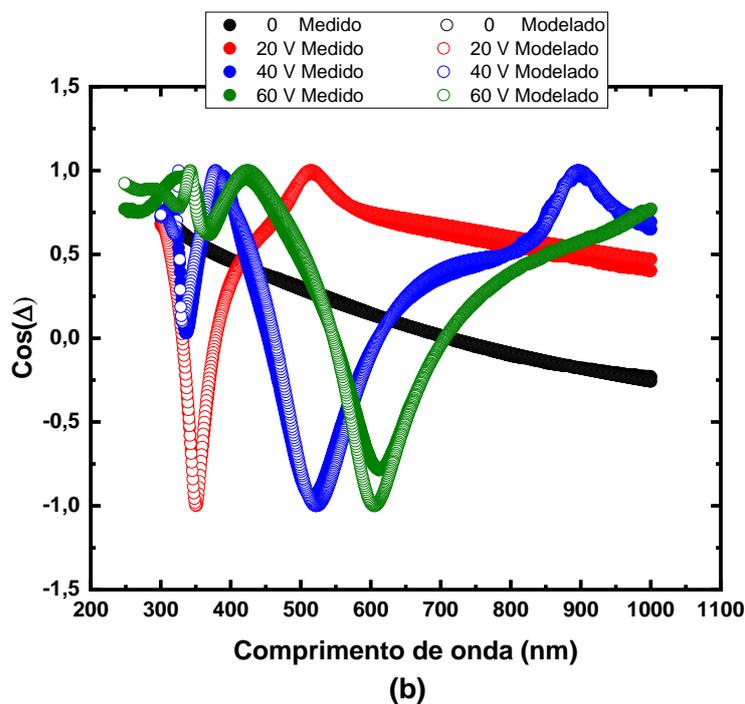
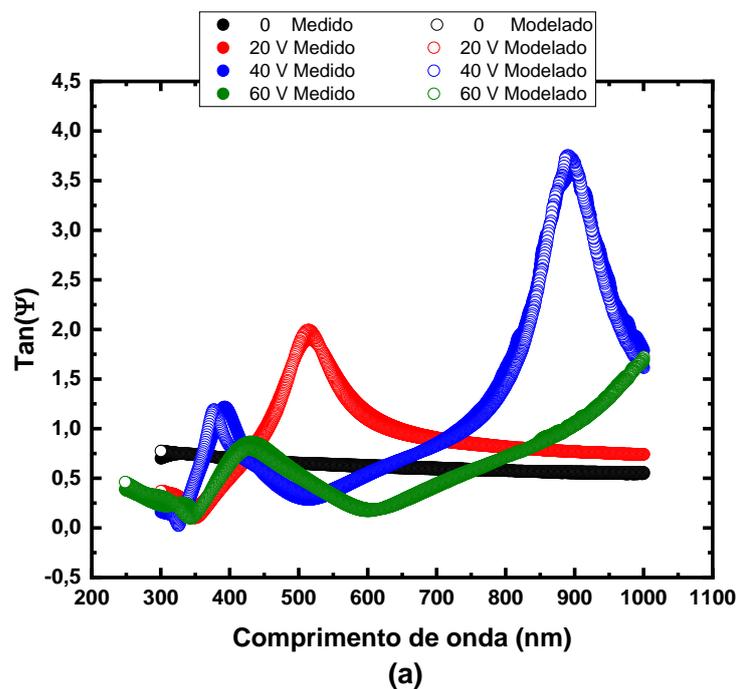
5.3.5- PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESPESSURA

Antes da anodização, os parâmetros elipsométricos $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ das amostras foram medidos para estimar a espessura inicial do óxido. Nesse caso, também foi utilizado um modelo de duas fases.

O substrato foi modelado usando o modelo Drude (HIROYUKI, 2009) e (CSERMELY *et al.*, 2012). Os modelos de Tauc-Lorentz e Cauchy (HIROYUKI, 2009) e (CSERMELY *et al.*, 2012) são comumente usados para acessar as propriedades ópticas do TiO_2 (LAIDANI *et al.*, 2008); (KISCHKAT *et al.*, 2012); (SIEFKE *et al.*, 2016); (SUL *et al.*, 2001); (XIA *et al.*, 2007) e (BENDAVID e MARTIN, 2014). A camada de óxido foi modelada usando Tauc-Lorentz e Cauchy com Urbach Tail, e a camada mais externa foi modelada usando EMA (HIROYUKI, 2009). Esta camada é uma mistura de óxido e ar. O valor da espessura do óxido pré-existente na superfície do titânio determinado foi de 2,7 nm.

Após a anodização, os parâmetros elipsométricos foram medidos novamente para obtenção da espessura do filme e das propriedades ópticas. Nesse caso, o modelo usado é trifásico, mas a camada mais interna agora está sobre a última camada da medida anterior. O filme crescido durante processo de anodização agora é modelado. O processo de modelagem permite comparar os parâmetros elipsométricos estimados, $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$, obtidos pela modelagem com os medidos. Quanto mais próximos estiverem, mais robusto é o modelo utilizado. O coeficiente de determinação R^2 é usado para indicar a qualidade do ajuste. Quanto mais próximo de 1, melhor. A Figura 75 mostra os parâmetros $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ para todas as amostras de anodização, em função da tensão aplicada.

Figura 75: Parâmetros elipsométricos medidos (a) $\tan(\Psi)$ e (b) $\cos(\Delta)$ versus comprimento de onda para diferentes valores de potencial aplicados.



Fonte: (AUTOR).

A modelagem elipsométrica permitiu obter a espessura da camada de óxido crescido por anodização conforme apresentado na Tabela 7. Nesta Tabela, a espessura do óxido anódico crescido tem informações para a camada de óxido mais densa e para a mais externa. Todos os valores de R^2 são 0,98, o que é um valor muito bom, como as Figuras 72a e 72b corroboram.

A taxa de crescimento anódico obtida é $(2,2 \pm 0,1)$ nm / V, que está de acordo com SUL *et al.* (2001), DIAMANTI *et al.* (2011) e TAUC (1968) entre outros.

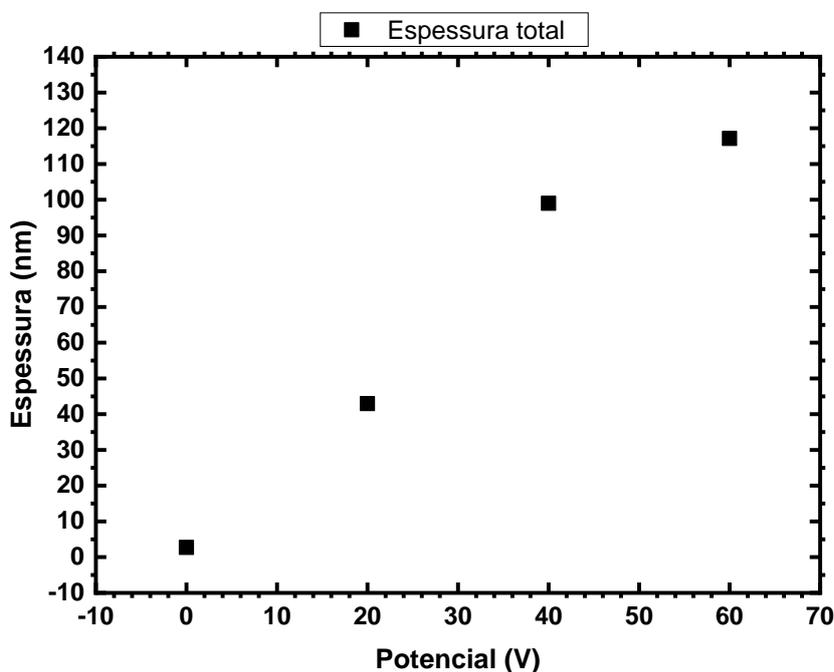
Tabela 7. Espessura das amostras de titânio anodizado a 20 V, 40 V e 60 V em solução H_2SO_4 0,05 M e pH 1,0 por 15 segundos.

| Potencial Aplicado (V) | Espessura (nm) | | R^2 |
|------------------------|------------------|--------------------|-------|
| 0 | 2.699 | 2.699 | 0.98 |
| 20 | 42.947 Total | 31.947 EMA | 0.98 |
| | | 11.000 filme denso | |
| 40 | 98.993 Total | 85.530 EMA | 0.98 |
| | | 13.597 filme denso | |
| 60 | 117.127 Total | 92.137 EMA | 0.98 |
| | | 24.990 filme denso | |

Fonte: (AUTOR)

A Figura 76 exibe a espessura total *versus* o potencial de anodização. Conforme a espessura aumenta, também aumenta a rugosidade conforme visto na Tabela 6, de acordo com SHI *et al.* (2017).

Figura 76: Espessura total dos filmes de óxido anódicos (filme denso e EMA) obtidos em solução H_2SO_4 0,05 M em função do potencial aplicado.



Fonte: (AUTOR).

O índice de refração foi usado para detectar a mudança de cristalização do TiO_2 (XIA *et al.*, 2007); (OHTSUKA e NOMURA, 1997) e (TENKYONG *et al.*, 2018). A Tabela 8 e Figura 77 apresentam os valores do índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) obtidos neste trabalho para a camada de óxido densa. Conforme ocorre a cristalização do filme de óxido, o índice de refração aumenta. Foi possível observar que o aumento do valor do potencial anódico aplicado acarreta o aumento do valor do índice de refração. Esse comportamento parece ser efeito do aumento da cristalização, uma vez que à medida que aumenta o potencial anódico, maior é a proporção de cristalinidade no óxido.

Para o valor de comprimento de onda de 632,8 nm, tem-se que a 60 V o índice de refração é de 2,8 o que sugere a presença de anatase conforme reportado na literatura (XING *et al.*, 2013). O surgimento da cristalinidade conforme o valor do índice de refração está em acordo com o observado por espectroscopia Raman. Cabe ressaltar que é conhecido haver cristais de anatase a valores de potenciais menores que 30 V (GOMEZ, SANCHEZ *et al.*, 2013) e até mesmo a 7,5 V (OHTSUKA e NOMURA, 1997).

Além disso, o índice de refração do rutilo é maior que o do anatase. Xia *et al.* (2007) e Tenkyoung *et al.* (2018) já propuseram uma equação para estimar a proporção de um tipo de óxido em relação ao outro. Bendavid e Martin, (2014) também estudaram as formas amorfa, anatase e rutilo de TiO₂ e mostraram que o índice de refração do rutilo é maior do que o do anatase, que é maior do que o do amorfo.

Outra propriedade óptica importante é a energia do gap. Usando (CSERMELY *et al.*, 2012) foi possível acessar o Band-gap para cada potencial anódico. Utilizou-se o Tauc-plot (TAUC, 1968) e (SHI *et al.*, 2017), uma vez que acessamos via elipsometria o coeficiente de extinção, que está relacionado à absorbância α por:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (36)$$

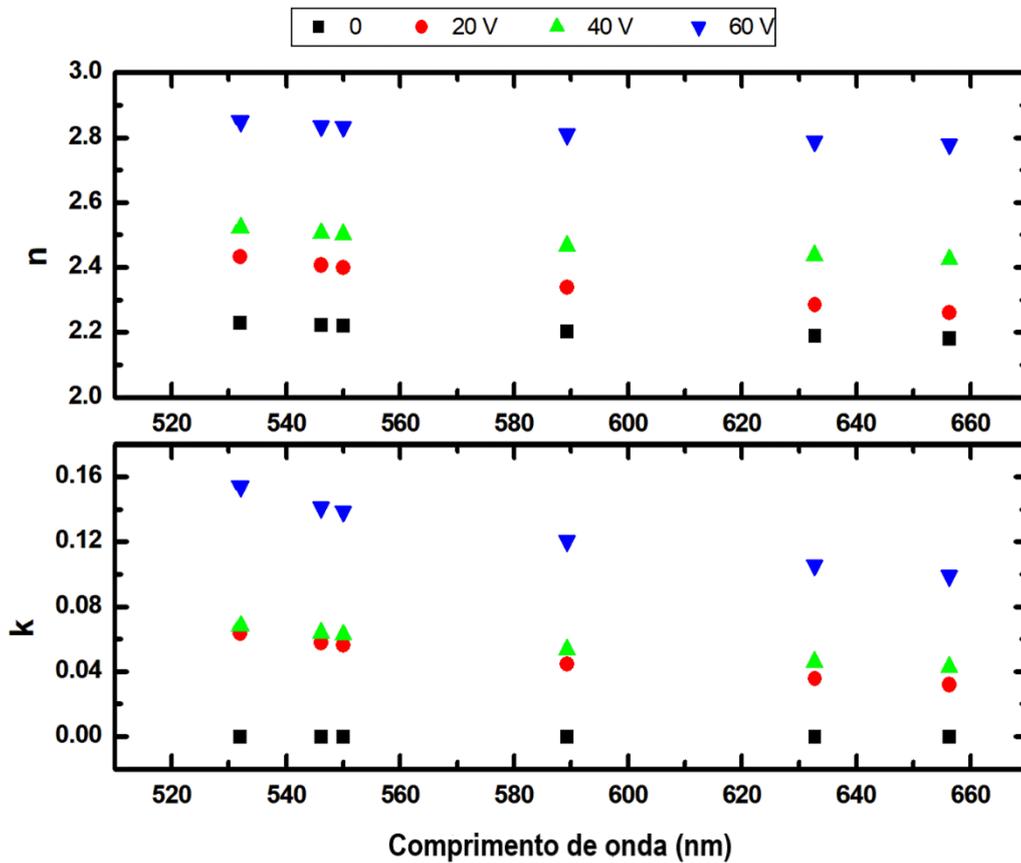
Usando a espectroscopia Raman, foi possível detectar a presença de formas amorfas e cristalinas. Os resultados obtidos sugerem a presença de uma pequena quantidade de rutilo ou anatase, possivelmente há uma mistura de cristalitos de ambas as formas. Os óxidos amorfos e cristalinos anatásicos são semicondutores de transição indireta, enquanto o rutilo é um semicondutor de transição direta (ESTUPIÑÁN, PEÑA *et al.*, 2008). Então, plotamos $(\alpha E)^{1/2}$ versus E, onde E é a energia, para as transições indiretas e diretas. As Figuras 78a a 78d mostram os gráficos de Tauc para as amostras não anodizada e anodizadas a 20 V, 40 V e 60 V.

Tabela 8. Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) do filme de óxido de titânio crescido a 20 V, 40 V e 60 V em solução H₂SO₄ 0,05 M e pH 1,0,0 por 15 segundos para diferentes comprimentos de onda (λ).

| Potencial Aplicado | Propriedades óticas dos filmes de óxido | | |
|--------------------|---|--------|--------|
| | λ (nm) | n | k |
| 0 | 532.0 | 2.2289 | 0.0000 |
| | 546.1 | 2.2214 | 0.0000 |
| | 550.0 | 2.2195 | 0.0000 |
| | 589.3 | 2.2023 | 0.0000 |
| | 632.8 | 2.1873 | 0.0000 |
| | 656.3 | 2.1806 | 0.0000 |
| 20 V | 532.0 | 2.4331 | 0.0636 |
| | 546.1 | 2.4068 | 0.0579 |
| | 550.0 | 2.3999 | 0.0564 |
| | 589.3 | 2.3386 | 0.0446 |
| | 632.8 | 2.2845 | 0.0356 |
| | 656.3 | 2.2600 | 0.0319 |
| 40 V | 532.0 | 2.5219 | 0.0680 |
| | 546.1 | 2.5056 | 0.0638 |
| | 550.0 | 2.5015 | 0.0627 |
| | 589.3 | 2.4659 | 0.0535 |
| | 632.8 | 2.4369 | 0.0460 |
| | 656.3 | 2.4245 | 0.0428 |
| 60 V | 532.0 | 2.8500 | 0.1540 |
| | 546.1 | 2.8359 | 0.1409 |
| | 550.0 | 2.8332 | 0.1387 |
| | 589.3 | 2.8093 | 0.1204 |
| | 632.8 | 2.7888 | 0.1054 |
| | 656.3 | 2.7796 | 0.0989 |

Fonte: (AUTOR)

Figura 77: Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) *versus* comprimento de onda para óxidos crescidos a 0, 20 V, 40 V e 60 V.



Fonte: (AUTOR).

Os valores estimados dos Gap de energia são apresentados na Tabela 9. O erro adotado é o intervalo de confiança conforme software SEA (2σ), onde σ é o desvio padrão do ajuste linear.

Os valores obtidos, aproximam-se dos obtidos por Shi *et al.*, (2017) e Tenkyong *et al.*, (2018), embora sejam ligeiramente maiores para 20 V e 40 V. O valor para 60 V é inferior aos valores relatados nas referências (SHI *et al.*, 2017) e (TENKYONG *et al.*, 2018).

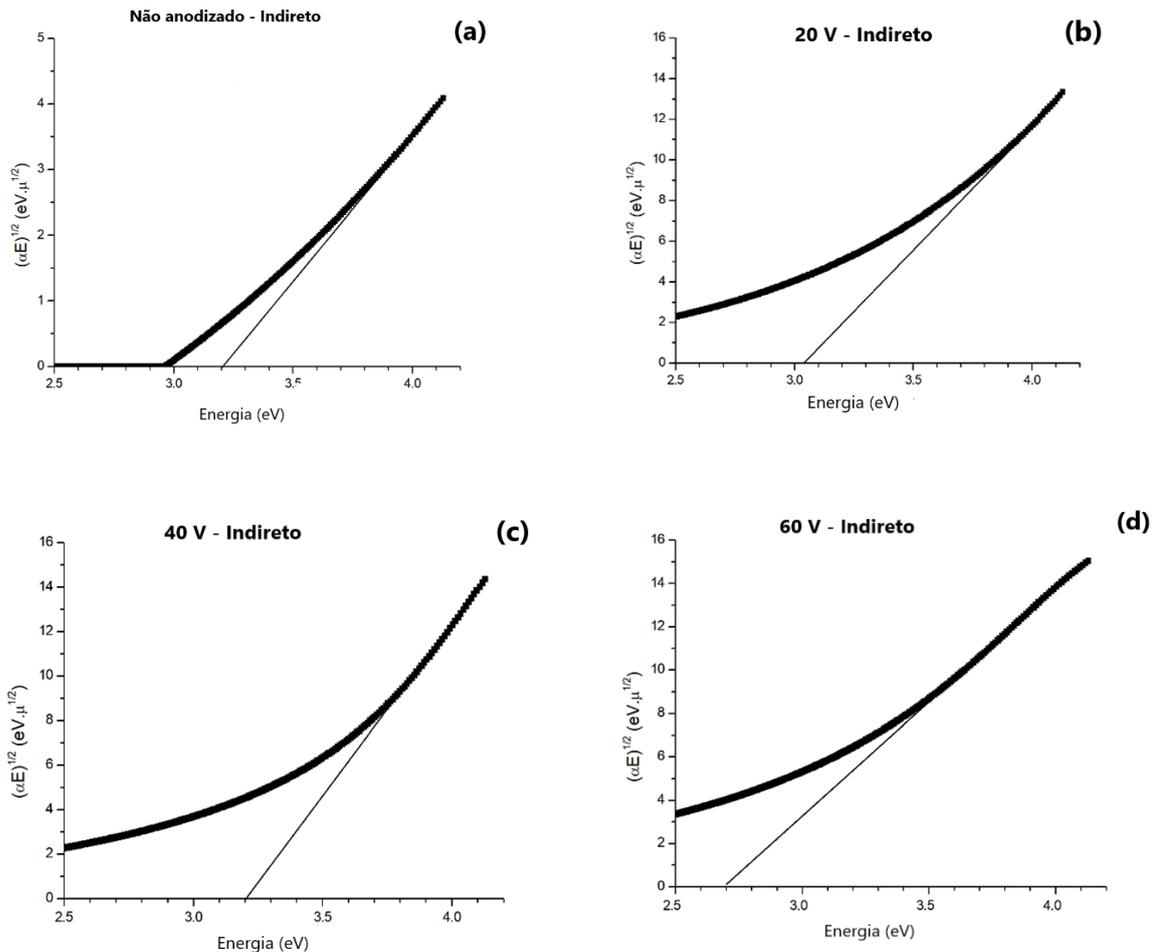
Como o elipsômetro tem um spot size maior do que o espectrômetro micro Raman (círculo de aproximadamente $0,5 \text{ mm}^2$), ele abrange uma região maior e captura as propriedades ópticas de todas as formas cristalinas presentes na região de interesse.

Tabela 9. Banda de gap do TiO_2 , geradas por SEA, para um semicondutor de transição indireta e transição direta, em 0, 20 V, 40 V e 60 V.

| Potencial Aplicado (V) | Indireto (eV) | Direto (eV) |
|------------------------|-------------------|-----------------|
| 0 | 3.208 ± 0.003 | 3.8 ± 0.3 |
| 20 V | 3.06 ± 0.01 | 3.8 ± 0.3 |
| 40 V | 3.2 ± 0.1 | 3.7 ± 0.4 |
| 60 V | 2.704 ± 0.003 | 3.66 ± 0.07 |

Fonte: (AUTOR)

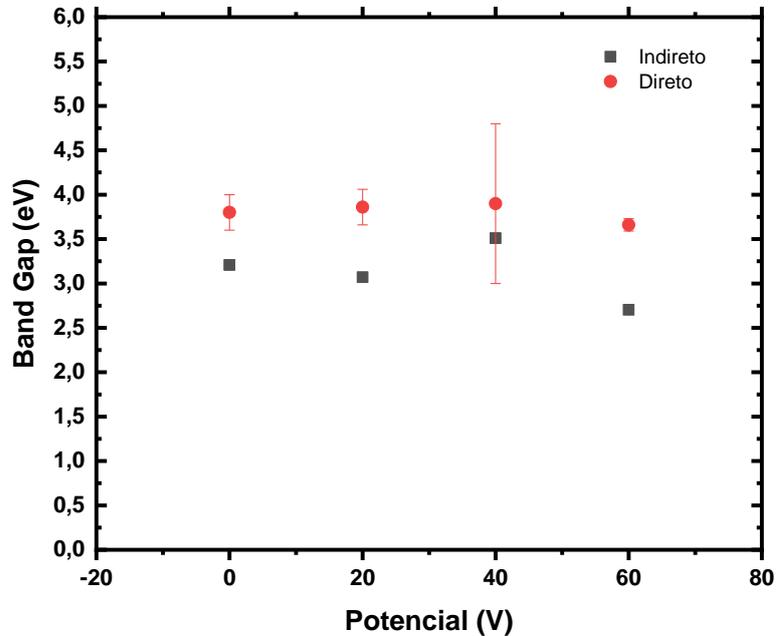
Figura 78: Curvas de Tauc para o Gap de energia do TiO_2 , geradas por SEA, para um semiconductor de transição indireta, em 0, 20 V, 40 V e 60 V. A linha mostrada deve ser usada como uma linha guia para obter energia de banda de gap.



Fonte: (AUTOR)

Os valores estão bastante próximos não deixando evidente uma mudança com relação ao potencial aplicado. Considerando os valores de espessura que aumentam com o potencial aplicado e que o Gap de energia diminui com o aumento da espessura, os resultados obtidos estão em acordo com a literatura a respeito do TiO_2 (SHI *et al.*, 2017).

Figura 79: Banda de gap em função do potencial de anodização. Ambos os valores de gap de banda de transição indireta e direta são mostrados.



Fonte: (AUTOR).

Ao que se propôs o presente estudo, os resultados foram consideravelmente significativos no que diz respeito à investigação da influência dos parâmetros de anodização nas propriedades finais ópticas e de superfície do titânio grau 2. De fato, os dados revelaram boa concordância com a literatura científica existente principalmente no que diz respeito à rugosidade superficial, composição química, espessura e cristalinidade dos filmes de óxido de titânio anodizados em solução tampão fosfato e em solução de ácido sulfúrico 0,05 M.

6- CONCLUSÕES

Neste capítulo estão sumarizadas as principais conclusões da tese a partir da observação dos dados obtidos nos três diferentes estudos sobre a caracterização dos filmes de óxido de titânio crescidos por anodização potencioestática e por voltametria anódica. Pode-se considerar que a investigação da influência dos parâmetros de anodização nas propriedades finais dos filmes de óxido de titânio contribui cientificamente na direção do aprimoramento superficial do titânio e seus óxidos para o emprego em biomateriais e fotocatalisadores.

De modo a promover uma melhor exposição das conclusões, estas estão divididas por estudo realizado e apresentadas em forma de lista.

6.1- MODELO ÔHMICO APLICADO ÀS VOLTAMETRIAS ANÓDICAS

I. Os filmes de TiO_2 crescidos em solução tampão fosfato pH 6,5, sem NaF e com NaF 0,6% em massa, a maiores velocidades de varredura apresentam menores resistividades iônicas que os crescidos a baixas velocidades. Este resultado deve estar relacionado ao fenômeno de envelhecimento do filme que é mais significativo a baixas velocidades de varredura.

II. Os filmes de TiO_2 crescidos em solução tampão fosfato pH 6,5 com NaF 0,6% em massa, possuem menor resistividade iônica que os filmes crescidos em solução tampão fosfato pH 6,5 sem NaF. Este fato indica que possivelmente os íons fluoreto são incorporados durante a varredura de potenciais formando compostos com o titânio.

III. Os íons fluoreto não interferem na cinética da interface metal / filme, visto que os valores de densidade de corrente de troca obtidos são de mesma ordem de grandeza.

6.2- ANODIZAÇÃO EM SOLUÇÃO TAMPÃO FOSFATO

I. As superfícies das amostras de Ti anodizadas em solução tampão fosfato com NaF 0,6% em massa apresentaram menor rugosidade superficial e menor espessura dos filmes de óxido que as anodizadas em solução tampão fosfato sem NaF para um mesmo valor de potencial aplicado.

II. Considerando o filme anodizado em solução tampão fosfato com NaF 0,6% em massa, as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e de elipsometria espectroscópica convergem nos valores de espessura obtidos em 20 V e 60 V.

III. A 60 V, o filme de óxido apresentou o melhor comportamento de resistência à corrosão em solução de NaF 0,6 % em massa, e o pior desempenho foi observado a 80 V, o que pode ser devido a uma possível quebra do dielétrico do filme.

IV. Os filmes de óxidos formados em solução com presença de NaF apresentaram menor espessura, menor rugosidade superficial e excelente resistência à corrosão.

6.3- ANODIZAÇÃO EM ÁCIDO SULFÚRICO

I. O aumento do potencial de anodização acarretou uma maior quantidade de fase cristalina, um aumento do índice de refração, um aumento da rugosidade superficial e da espessura do filme de óxido obtido por anodização.

II. A espessura do filme de óxido anodizado em solução de H_2SO_4 cresce a uma taxa de $(2,2 \pm 0,1)$ nm / V. Essa taxa é maior que a obtida para o filme de óxido anodizado em solução tampão fosfato sem NaF que foi de $(1,3 \pm 0,2)$ nm / V. Esse resultado vai ao encontro da relatado na literatura a respeito da influência do fosfato na inibição do crescimento do filme de óxido de titânio.

III. A rugosidade dos filmes de óxido anodizado em solução de H_2SO_4 0,05 M aumenta com o aumento do potencial aplicado durante a anodização sendo da ordem de micrômetros (μm), de ordem maior que a rugosidade dos filmes de óxido anodizado em solução tampão fosfato sem NaF que foi da ordem de nanômetros (nm).

IV. Os valores do Gap de energia não evidenciaram claramente a influência do potencial aplicado durante a anodização, mas mostraram um valor aproximado de 3,2 eV para o Gap de energia indireto e de 3,8 eV para o Gap de energia direto, o que está próximo dos valores reportados pela literatura a respeito do TiO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALADJEM, A. "Anodic oxidation of titanium and its alloys", **Journal of Materials Science**, v. 8, n. 5, p. 688–704, 1973. DOI: 10.1007/BF00561225.
- ARAÚJO, D. S., DINIZ, V. C. S., DANTAS, J., *et al.* "Avaliação da fotoluminescência do TiO₂ sintetizado pelo método Pechini", **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 350–360, 2017. DOI: 10.1590/0366-69132017633672104.
- AZUMI, K., SEO, M. "Changes in electrochemical properties of the anodic oxide TiO_2 formed on titanium during potential sweep", **Corrosion Science**, v. 43, p. 533–546, 2001.
- BAEHRE, D., ERNST, A., WEISSHAAR, K., *et al.* "Electrochemical Dissolution Behavior of Titanium and Titanium-based Alloys in Different Electrolytes", **Procedia CIRP**, v. 42, n. Isem Xviii, p. 137–142, 2016. DOI: 10.1016/j.procir.2016.02.208. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.208>.
- BENDAVID, A., MARTIN, P. J. "Review of thin film materials deposition by the filtered cathodic vacuum arc process at CSIRO", **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 50, n. 1, p. 86–101, 2014.
- CABALÍN, L. M., ROMERO, D., GARCÍA, C. C., *et al.* "Time-resolved laser-induced plasma spectrometry for determination of minor elements in steelmaking process samples", **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 372, n. 2, p. 352–359, 2002. DOI: 10.1007/s00216-001-1121-x.
- CAMERON, D. C., KRUMPOLEC, R., IVANOVA, T. V., *et al.* "Nucleation and initial growth of atomic layer deposited titanium oxide determined by spectroscopic ellipsometry and the effect of pretreatment by surface barrier discharge", **Applied Surface Science**, v. 345, p. 216–222, 2015. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.03.135.
- COSTA, T. B., NOGUEIRA, T. M. C., DA SILVA, L. "Voltammetric growth of tin oxides in borate solution of pH 8.7", **Journal of Electrochemical Science and Engineering**, v. 7, n. 2, p. 65–76, 2017. DOI: 10.5599/jese.377.
- CSERMELY, Z., HORVATH, Z., HANYECZ, I., *et al.* "Spectroscopic Ellipsometry Analyser: User's Reference Manual", p. 158, 2012.

- D'ALKAINE, C. V., TULIO, P. C., BERTON, M. A. C. "Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films: The voltammetric case", **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 12, p. 1989–1997, 2004. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.12.029.
- DIAMANTI, M. V., DEL CURTO, B., PEDEFERRI, M. "Anodic oxidation of titanium: From technical aspects to biomedical applications", **Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics**, v. 9, n. 1, p. 55–69, 2011. DOI: 10.5301/JABB.2011.7429.
- DIAMANTI, M. V., PEDEFERRI, M. P. "Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation", **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 939–948, 2007. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.04.002.
- DIN 4768:1990-05. Deutsche Institut für Normung. Determination of values of surface roughness parameters R_a , R_z , R_{max} using electrical contact (stylus) instruments; concepts and measuring conditions
- DOMINGUES, G; NOGUEIRA, T. M. C. "Influência do íon fluoreto no crescimento voltamétrico de óxido sobre titânio grau 2. 67º Congresso da ABM - Internacional. **Anais**, v. 67, n. 67, p. 3174–3184. DOI: 10.5151/2594-5327-21422.
- DROULERS, G., BEAUMONT, A., BEAUVAIS, J., *et al.* "Spectroscopic ellipsometry on thin titanium oxide layers grown on titanium by plasma oxidation", **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 29, n. 2, p. 021010, 2011. DOI: 10.1116/1.3553209. .
- ESTUPIÑÁN, H., PEÑA, D. Y., CABANZO, R., *et al.* "Analysis of the composition of titanium oxide coating by laser induced breakdown spectroscopy", **AIP Conference Proceedings**, v. 992, p. 1213–1216, 2008. DOI: 10.1063/1.2926821. .
- FAN, M., LA MANTIA, F. "Effect of surface topography on the anodization of titanium", **Electrochemistry Communications**, v. 37, p. 91–95, 2013. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.10.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2013.10.012>. .
- FAULKNER, A. J. B. L. R. **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications**. Second ed. ed. New York, 2001.
- FUKUSHIMA, A., MAYANAGI, G., SASAKI, K., *et al.* "Corrosive effects of fluoride on titanium under artificial biofilm", **Journal of Prosthodontic Research**, v. 62, n. 1, p. 104–109, 2018. DOI: 10.1016/j.jpjor.2017.08.004. .
- GAO, A., HANG, R., BAI, L., *et al.* "Electrochemical surface engineering of titanium-

based alloys for biomedical application", **Electrochimica Acta**, v. 271, p. 699–718, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.180. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.180>.

GHICOV, A., TSUCHIYA, H., MACAK, J. M., *et al.* "Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes", **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 5, p. 505–509, 2005. DOI: 10.1016/j.elecom.2005.03.007. .

GILS, S. Van, MAST, P., STIJNS, E., *et al.* "Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry", **Surface and Coatings Technology**, v. 185, p. 303–310, 2004. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.021. Disponível em: www.elsevier.com/locate/surfcoat. Acesso em: 13 jul. 2020.

GIORDANO, C., SAINO, E., RIMONDINI, L., *et al.* "Electrochemically induced anatase inhibits bacterial colonization on Titanium Grade 2 and Ti6Al4V alloy for dental and orthopedic devices", **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 88, n. 2, p. 648–655, 2011. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.07.054. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.07.054>.

GOMEZ SANCHEZ, A., SCHREINER, W., DUFFÓ, G., *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", **Surface and Interface Analysis**, v. 45, n. 6, p. 1037–1046, 2013. DOI: 10.1002/sia.5210.

GREEUW, G., VERWEY, J. F. "Deep trapping of implanted Na⁺ and Li⁺ ions near the Si/SiO₂ interface in metal-oxide-silicon structures", **Solid State Electronics**, v. 28, n. 5, p. 509–516, 1985. DOI: 10.1016/0038-1101(85)90115-7.

HIROYUKI, F. **Spectroscopy Ellipsometry. Principles and Applications.**

Japanese Edition, Copyright 2003, Hiroyuki Fujiwara, ISBN 4 621 07253 6 Published by Maruzen Co. Ltd, Tokyo, Japan.

HUANG, X., LIU, Z. "Growth of titanium oxide or titanate nanostructured thin films on Ti substrates by anodic oxidation in alkali solutions", **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 224–233, 2013. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.05.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.015>.

IRENE, EUGENE A E GONÇALVES, D. "Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry", v. 25, n. 5, p. 794–800, 2002.

- İZMİR, M., ERCAN, B. "Anodization of titanium alloys for orthopedic applications", **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 28–45, 2019. DOI: 10.1007/s11705-018-1759-y.
- KARAMBAKHS, A., AFSHAR, A., GHAHRAMANI, S., *et al.* "Pure commercial titanium color anodizing and corrosion resistance", **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 20, n. 9, p. 1690–1696, 2011. DOI: 10.1007/s11665-011-9860-0.
- KISCHKAT, J., PETERS, S., GRUSKA, B., *et al.* "Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride", **Applied Optics**, v. 51, n. 28, p. 6789–6798, 2012. DOI: 10.1364/AO.51.006789.
- 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, 2008. DOI: 10.1021/la703258e.
- KRIEGEL, H., KOLLMANN, J., RAUDSEPP, R., *et al.* "Chemical and photoelectrochemical instability of amorphous TiO₂ layers quantified by spectroscopic ellipsometry", **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 35, p. 18173–18179, 2020. DOI: 10.1039/d0ta04878j.
- KURUP, A., DHATRAK, P., KHASNIS, N. "Surface modification techniques of titanium and titanium alloys for biomedical dental applications: A review", **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 0–6, 2020. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.163. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.163>.
- LAIDANI, N., BARTALI, R., GOTTARDI, G., *et al.* "Optical absorption parameters of amorphous carbon films from Forouhi-Bloomer and Tauc-Lorentz models: A comparative study", **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 20, n. 1, 2008. DOI: 10.1088/0953-8984/20/01/015216. .
- LIAO, M., MA, H., YU, D., *et al.* "Formation mechanism of anodic titanium oxide in mixed electrolytes", **Materials Research Bulletin**, v. 95, 2017. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.08.041.
- LIU, H. Y., HSU, Y. L., SU, H. Y., *et al.* "A comparative study of amorphous, anatase, rutile, and mixed phase TiO₂ films by mist chemical vapor deposition and ultraviolet photodetectors applications", **IEEE Sensors Journal**, v. 18, n. 10, p. 4022–4029, 2018. DOI: 10.1109/JSEN.2018.2819700.

- LIU, X., CHU, P. K., DING, C. "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 47, n. 3–4, p. 49–121, 2004. DOI: 10.1016/j.mser.2004.11.001.
- LIU, Z. J., ZHONG, X., WALTON, 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. DOI: 10.1149/2.0181603jes.
- MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Materials. Emphasizing solid materials and systems.** Wiley, 1988.
- MARINO, C. E. B., NASCENTE, P. A. P., BIAGGIO, S. R., *et al.* "XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions", **Thin Solid Films**, v. 468, n. 1–2, p. 109–112, 2004. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.05.006.
- MAZZAROLO, A., CURIONI, M., VICENZO, A., *et al.* "Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution", **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 288–295, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.114.
- MEGHANA REDDY, J., GAYATHRI, R., VISHNU PRIYA, V. "Variation in salivary pH and buffering capacity of saliva in normal and diabetes mellitus patients - A pilot study", **Drug Invention Today**, v. 10, n. 6, p. 895–898, 2018.
- MELO, P. J. "FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS CRESCIDOS ANODICAMENTE SOBRE Ti E Ti6Al4V", **MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - Escola de Engenharia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM**, 2003.
- MICHAELIS, A., DELPLANCKE, J. L., SCHULTZE, J. W. "Ellipsometric determination of the density of TiO₂ passive films on Ti single crystals: combination of ellipsometry and coulometry", **Materials Science Forum**, v. 185–188, p. 471–480, 1995. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.185-188.471.
- MIKULA, M., BLECHA, J., ČEPPAN, M. "Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO₂ Layers Prepared by Various Current Densities", **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, n. 12, p. 3470–3474, 1992. DOI: 10.1149/1.2069101.
- MOSTAGHNI, F., ABED, Y. "Structural, optical and photocatalytic properties of Co-TiO₂ Prepared by Sol-Gel technique", **Materials Research**, v. 19, n. 4, p. 741–745, 2016. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0191.

- MOTTA, H. N. "Estudo Da Cinética De Crescimento De Óxidos Sobre Metis: O caso do cádmio em meio alcalino", p. 239, 2005.
- NAIK, V. M., HADDAD, D., NAIK, R., *et al.* "Optical Properties of Anatase, Rutile and Amorphous Phases of TiO₂ Thin Films Grown at Room Temperature by RF Magnetron Sputtering", **Materials Research Society Symposium - Proceedings**, v. 755, p. 413–418, 2003. DOI: 10.1557/proc-755-dd11.12.
- OHTSU, N., ISHIKAWA, D., KOMIYA, S., *et al.* "Effect of phosphorous incorporation on crystallinity, morphology, and photocatalytic activity of anodic oxide layer on titanium", **Thin Solid Films**, v. 556, p. 247–252, 2014. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.083. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.01.083>.
- 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, 1997. DOI: 10.1016/S0010-938X(97)00025-5.
- PACHECO, W. F., SEMAAN, F. S., DE ALMEIDA, V. G. K., *et al.* "Voltammetry: A brief review about concepts", **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130040.
- PALMER, L. C., NEWCOMB, C. J., KALTZ, S. R., *et al.* "Biomimetic systems for hydroxyapatite mineralization inspired by bone and enamel", **Chemical Reviews**, v. 108, n. 11, p. 4754–4783, 2008. DOI: 10.1021/cr8004422.
- PEDEFERRI, M. "Titanium Anodic Oxidation: A Powerful Technique for Tailoring Surfaces Properties for Biomedical Applications", **TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition**, p. 515–520, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-48127-2_65.
- PELÁEZ-ABELLÁN, E., ROCHA-SOUSA, L., MÜLLER, W. D., *et al.* "Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3 V in a simulated physiological solution", **Corrosion Science**, v. 49, n. 3, p. 1645–1655, 2007. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.08.010.
- PEREIRA, M. de S. "Síntese e Caracterização Estrutural de óxidos semicondutores magnéticos diluídos tipo SnO₂ dopados com Fe, Co ou Mn produzidos pelo método sol-gel/Proteico", p. 103, 2013. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/4955/1/2013_dis_mspereira.pdf.
- POURBAIX, M., ZHANG, H., POURBAIX, A. "Presentation of an Atlas of chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase", **Materials Science Forum**, v. 251–254, p. 143–148, 1997. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.251-254.143.

- ROBIN, A., MEIRELIS, J. P. "Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva", **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 4, p. 511–517, 1 mar. 2007. DOI: 10.1007/s10800-006-9283-z. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10800-006-9283-z>.
- ROBINSON AGUIRRE, O., FÉLIX ECHEVERRÍA, E. "Effects of fluoride source on the characteristics of titanium dioxide nanotubes", **Applied Surface Science**, v. 445, p. 308–319, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.139. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.139>.
- SABSABI, M., CIELO, P. "Quantitative analysis of aluminum alloys by Laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization", **Applied Spectroscopy**, v. 49, n. 4, p. 499–507, 1995. DOI: 10.1366/0003702953964408.
- SAHA, D., AJIMSHA, R. S., RAJIV, K., *et al.* "Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous and crystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures", **Applied Surface Science**, v. 315, n. 1, p. 116–123, 2014. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.098. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.098>.
- SALDANHA, R. L., GOMES, B. C., DA ROCHA TORRES, G., *et al.* "Inhibition of the oxygen evolution reaction during titanium passivation in aqueous phosphoric acid solution", **Journal of Solid State Electrochemistry**, p. 16–18, 2020. DOI: 10.1007/s10008-020-04497-2.
- SAPOLETOVA, N. A., KUSHNIR, S. E., NAPOLSKII, K. S. "Effect of anodizing voltage and pore widening time on the effective refractive index of anodic titanium oxide", **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**, v. 10, n. 2, p. 154–157, 2019. DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-2-154-157.
- SATO, N. "An overview on the passivity of metals", **Corrosion Science**, v. 31, n. C, p. 1–19, 1990. DOI: 10.1016/0010-938X(90)90086-K.
- SCHMIDT, A. M., AZAMBUJA, D. S. "Electrochemical behavior of Ti and Ti6Al4V in aqueous solutions of citric acid containing halides", **Materials Research**, v. 9, n. 4, p. 387–392, 2006. DOI: 10.1590/S1516-14392006000400008.
- SERPA, R. B. **PROPRIEDADES ELÉTRICAS E FOTOELETROQUÍMICAS DE Florianópolis – SC**. 2017. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.
- SERRUYS, Y., SAKOUT, T., GORSE, D. **Anodic oxidation of titanium in 1M H₂SO₄, studied by Rutherford backscattering**. **Surface Science**. v. 282, 279-287, 1993.

SHI, Y. J., ZHANG, R. J., ZHENG, H., *et al.* "Optical Constants and Band Gap Evolution with Phase Transition in Sub-20-nm-Thick TiO₂ Films Prepared by ALD", **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, 2017. DOI: 10.1186/s11671-017-2011-2.

SIEFKE, T., KROKER, S., PFEIFFER, K., *et al.* "Materials Pushing the Application Limits of Wire Grid Polarizers further into the Deep Ultraviolet Spectral Range", **Advanced Optical Materials**, v. 4, n. 11, p. 1780–1786, 2016. DOI: 10.1002/adom.201600250.

SIMKA, W., SADKOWSKI, A., WARCZAK, M., *et al.* "Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation", **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 24, p. 8962–8968, 2011. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.129. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.129>.

SOUZA, J. C. M., BARBOSA, S. L., ARIZA, E., *et al.* "Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides", **Wear**, v. 292–293, p. 82–88, 2012. DOI: 10.1016/j.wear.2012.05.030. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2012.05.030>.

SUL, Y.-T., JOHANSSON, C. B., JEONG, Y., *et al.* **The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. Medical Engineering & Physics**. [S.l.: s.n.], 2001. Disponível em: www.elsevier.com/locate/medengphy. Acesso em: 14 jul. 2020.

TAUC, J. "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si", **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968. Disponível em: <https://ejournal.poltektegal.ac.id/index.php/siklus/article/view/298%0Ahttp://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jana.2015.10.005%0Ahttp://www.biomedcentral.com/1471-2458/12/58%0Ahttp://ovidsp.ovid.com/ovidweb.cgi?T=JS&P>.

TENKYONG, T., MARY, J. S. S., PRAVEEN, B., *et al.* "Materials Science in Semiconductor Processing Structural modulation and band gap optimisation of electrochemically anodised TiO₂ nanotubes", **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 83, n. December 2017, p. 150–158, 2018. DOI: 10.1016/j.mssp.2018.04.032. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.032>.

- UGGERI, J., GUIZZARDI, S., SCANDROGLIO, R., *et al.* "Adhesion of human osteoblasts to titanium: A morpho-functional analysis with confocal microscopy", **Micron**, v. 41, n. 3, p. 210–219, 2010. DOI: 10.1016/j.micron.2009.10.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2009.10.013>.
- VERA, M., COLACCIO, Á., ROSENBERGER, M., *et al.* "Influence of the Electrolyte Concentration on the Smooth TiO₂ Anodic Coatings on Ti-6Al-4V", **Coatings**, v. 7, n. 3, p. 39, 2017. DOI: 10.3390/coatings7030039.
- VINICIUS C. COSTAA, A. S. A., JEYNE P. CASTROA, RAQUEL C. MACHADOA, DANIEL F. ANDRADEA, DIEGO V. BABOSA, M., SPERANÇAA, A., *et al.* "Revisão", **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 527–545, 2019.
- WANG, T., WANG, L., LU, Q., *et al.* "Changes in the esthetic, physical, and biological properties of a titanium alloy abutment treated by anodic oxidation", **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 121, n. 1, p. 156–165, 2019. DOI: 10.1016/j.prosdent.2018.03.024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2018.03.024>.
- WANG, Z. B., HU, H. X., ZHENG, Y. G., *et al.* "Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid", **Corrosion Science**, v. 103, p. 50–65, 2016. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.11.003.
- WILSON, T. "Confocal microscopy", **Biomedical Photonics: Handbook**, p. 10-1-10–18, 2003. DOI: 10.1002/047120918x.emb0302.
- WOLYNEC, S. "Técnicas eletroquímicas em corrosão" P edusp, 2003.
- XIA, Z., NANJO, H., TETSUKA, H., *et al.* "Crystallization of the anodic oxide on titanium in sulphuric acids solution at a very low potential", **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 4, p. 850–856, 2007. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.11.027.
- XING, J. H., XIA, Z. Bin, LI, H., *et al.* "Growth and crystallization behaviors of anodic oxide films on sputter-deposited titanium at very low potentials", **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 23, n. 11, p. 3286–3292, 2013. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62865-4. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62865-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62865-4).
- XING, J., XIA, Z., HU, J., *et al.* "Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode", **Corrosion Science**, v. 75, p. 212–219, 2013. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.06.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.004>.

ZHAI, D., DU, D., DOU, H. "Effect of NaF additive on the micro/nano-structure and properties of the microarc oxidation coating on Ti6Al4V alloy", **Modern Physics Letters B**, v. 33, n. 22, p. 1–14, 2019. DOI: 10.1142/S0217984919502658.

ZHAO, T., LI, X., ZHONG, Q., *et al.* "Quantitative analysis of vacuum induction melting by laser-induced breakdown spectroscopy", **Journal of Visualized Experiments**, v. 2019, n. 148, p. 2–9, 2019. DOI: 10.3791/57903. .

APÊNDICE A – ARTIGO 1 PUBLICADO

O estudo das propriedades óticas, espessura e rugosidade dos filmes de óxidos anodizados em solução tampão fosfato sem NaF e com NaF 0,6 % em peso a diferentes potenciais aplicados foi publicado na revista RESEARCH, SOCIETY AND DEVELOPMENT, Vol. 9, nº 11, em 09 de dezembro de 2020 com DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i11.10689>.

Effect of fluoride on the thickness, surface roughness and corrosion resistance of titanium anodic oxide films formed in a phosphate buffer solution at different applied potentials

Efeito do flúor na espessura, rugosidade da superfície e resistência à corrosão de filmes de óxido anódico de titânio formados em uma solução tampão fosfato m diferentes potenciais aplicados

Efecto del fluoruro sobre el espesor, la rugosidad de la superficie y la resistencia a la corrosión de las películas de óxido anódico de titanio formadas en una solución tampón de fosfato a diferentes potenciales aplicados

Received: 11/28/2020 | Reviewed: 12/03/2020 | Accept: 12/06/2020 | Published: 12/09/2020

Gláucia Domingues

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3189-4249>

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Brazil

E-mail: glauucia.domingues@cefet-rj.br

Michele de Almeida Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5162-0299>

Universidade Federal Fluminense, Brazil

E-mail: oliveiraalmeidamichele@gmail.com

Nayne Barros Gonzaga Ferreira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9787-645X>

Universidade Federal Fluminense, Brazil

E-mail: naynegonzaga@id.uff.br

Bhetina Cunha Gomes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1603-7193>

Universidade Federal Fluminense, Brazil

E-mail: bhetinagomes@id.uff.br

Elivelton Alves Ferreira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6991-6558>

Universidade Federal Fluminense, Brazil

E-mail: eliveltonalves@id.uff.br

Ladário da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1643-7840>

Universidade Federal Fluminense, Brazil

E-mail: ladariosilva@id.uff.br

Abstract

The anodizing process and anions type present in the electrolyte during anodic oxidation are important parameters to improve oxide biocompatibility. From these parameters, it is possible to control the thickness and surface roughness of the oxide film. This control is of major importance, once blood clots can be avoided when the oxide film on the metal substrate has a small surface roughness ($R_a \leq 50$ nm). In this paper, the thickness, surface roughness, and corrosion resistance of the anodized titanium film were studied in a phosphate buffer solution containing fluoride anions (0.6 w.t % NaF), at 20 V, 40 V, 60 V, and 80 V, using atomic force microscopy (AFM), spectroscopic ellipsometry (SE), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. It was observed that thickness and roughness tend to increase as the applied potential rises. For oxides grown in the solution without NaF, the growth rate is roughly 1.3 ± 0.2 nm/V. Surface roughness generally presents the same behaviour. Moreover, EIS and SE thickness measurements agree at 20 V and 60 V but disagree at 80 V. This may be associated with a possible dielectric breakdown at 80 V. The oxide film formed at 60 V showed the best corrosion resistance in relation to the other studied potentials. Globular structures were also observed using AFM on surfaces at 40 V, 60 V, and 80 V, which suggests oxide film nucleation. Oxide films formed in solution with NaF presented lower thickness, excellent corrosion resistance, and low surface roughness ($R_a \leq 50$ nm).

Keywords: Titanium oxide; Fluoride; Thickness; Surface roughness; Corrosion resistance.

Resumo

O processo de anodização e o tipo de ânions presentes no eletrólito durante a oxidação anódica são parâmetros importantes para melhorar a biocompatibilidade do óxido. A partir desses parâmetros, é possível controlar a espessura e a rugosidade superficial do filme de óxido. Esse controle é muito importante, visto que a formação de coágulos sanguíneos pode ser evitada quando o filme de óxido no substrato metálico apresenta pequena rugosidade superficial ($R_a \leq 50$ nm). Neste trabalho, a espessura, rugosidade superficial e resistência à corrosão do filme de titânio anodizado foram estudados em solução tampão de fosfato contendo ânions fluoreto (0,6% em peso de NaF), a 20 V, 40 V, 60 V e 80 V, usando técnicas

de microscopia de força atômica (AFM), elipsometria espectroscópica (ES) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Observou-se que a espessura e a rugosidade tendem a aumentar com o aumento do potencial aplicado. Para óxidos crescidos na solução sem NaF, a taxa de crescimento é de aproximadamente $1,3 \pm 0,2$ nm/V. A rugosidade superficial geralmente apresenta o mesmo comportamento. Além disso, as medidas de espessura de EIE e ES concordaram em 20 V e 60 V, mas discordaram em 80 V. Isso pode estar associado a uma possível quebra dielétrica em 80 V. O filme de óxido formado em 60 V apresentou a melhor resistência à corrosão em relação aos outros potenciais estudados. Estruturas globulares foram observadas usando AFM em superfícies a 40 V, 60 V e 80 V, o que sugere nucleação de filme de óxido. Filmes de óxido formados em solução com NaF apresentaram menor espessura, excelente resistência à corrosão e baixa rugosidade superficial ($R_a \leq 50$ nm).

Palavras-chave: Óxido de titânio; Fluoreto; Espessura; Rugosidade superficial; Resistência à corrosão.

Resumen

El proceso de anodización y el tipo de aniones presentes en el electrolito durante la oxidación anódica son parámetros importantes para mejorar la biocompatibilidad del óxido. A partir de estos parámetros, es posible controlar el espesor y la rugosidad de la superficie de la película de óxido. Este control es muy importante, una vez que se pueden evitar los coágulos de sangre cuando la película de óxido sobre el sustrato metálico tiene una pequeña rugosidad superficial ($R_a \leq 50$ nm). En este artículo, se estudiaron el grosor, la rugosidad de la superficie y la resistencia a la corrosión de la película de titanio anodizado en una solución tampón de fosfato que contiene aniones fluoruro (0,6% en peso de NaF), a 20 V, 40 V, 60 V y 80 V, utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM), técnicas de elipsometría espectroscópica (ES) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Se observó que el espesor y la rugosidad tienden a aumentar a medida que aumenta el potencial aplicado. Para los óxidos que crecen en la solución sin NaF, la tasa de crecimiento es de aproximadamente $1,3 \pm 0,2$ nm/V. La rugosidad superficial presenta generalmente el mismo comportamiento. Además, las mediciones de espesores EIE y ES coinciden a 20 V y 60 V pero discrepan a 80 V. Esto puede estar asociado con una posible ruptura dieléctrica a 80 V. La película de óxido formada a 60 V mostró la mejor resistencia a la corrosión en relación con la otra potenciales estudiados. Se observaron estructuras globulares usando AFM en superficies a 40 V, 60 V y 80 V, lo que sugiere la nucleación de la película de óxido. Las películas de óxido formadas en

solución con NaF presentaron menor espesor, excelente resistencia a la corrosión y baja rugosidad superficial ($R_a \leq 50$ nm).

Palabras clave: Óxido de titanio; Fluoruro; Grosor; Rugosidad de la superficie; Resistencia a la corrosión.

1. Introduction

Titanium and its alloys usually are biocompatible (Aladjem, 1973). Properties such as biocompatibility and corrosion resistance are due to the spontaneous formation of a chemically stable oxide on its surface (Aladjem, 1973). This naturally grown film is mainly amorphous and very thin, presenting a thickness generally in the scale of nanometers (Mazzarolo et al., 2012). According to Vera et al. (2017), they also present a high density of defects in native oxide film, which can decrease their corrosion resistance, depending on the conditions and environment. These defects can be reduced by oxide film thickening using oxidation techniques such as anodization (Simka et al., 2011; Diamanti & Pedferri, 2007; Liao et al., 2017).

Titanium anodic films are obtained generally using either phosphoric or sulfuric acid electrolytes, and alkali solutions (Karambakhsh et al., 2011; Saldanha et al., 2020; Huang & Liu, 2013; Marino et al., 2004). Characterization of the oxides films that are grown in a phosphate buffer solution of pH equal 6.5 needs to be studied more deeply (Marino et al., 2004). The dependence between anodizing technique, surface treatment condition, and anions present into electrolyte during anodic oxidation is the subject of many studies in this area (Xing et al., 2013; Ohtsu et al., 2014). However, some anions present in corrosive environments at different pH values can change the passive film stability condition of the called valve metals like titanium (Robin & Meirelis, 2007). Kong (2008) studied the effect of fluoride contained in 1.0 mol L^{-1} perchloric acid solution on the stability of the anodic oxide films obtained by anodization, and observed that above a critical concentration value of fluoride equal to 0.001 mol L^{-1} , a passive breakdown could occur. Beyond that, it is known that fluoride anions may lead to the breakdown of passive film formed on the surface of titanium in some aqueous solutions mainly at lower pH values (Wang et al., 2016; Fukushima et al., 2018; Fovet et al., 2001). Tsuchiya et al. (2006) showed that lower pH values on fluoride media promote competition between the growth and dissolution of the oxide film, allowing nanotube shaped oxides to be formed. Zhai et al. (2019) argue that titanium and its alloys present good mechanical properties as well as good biocompatibility, but they have no

antibacterial activity, what may hinder its use. They consider using fluoride anions (F^-) on anodization so that the grown film may acquire antibacterial activity. Another important factor is the coating roughness. The promotion of blood clots, which can lead to thrombosis, can be avoided when the biocompatible metal has a low surface roughness (coating roughness) ($R_a \leq 50$ nm) (Vera et al., 2017).

The color is attributed to the interference of light, thence, the observed color is the visual representation of the thickness of the transparent oxide film that caused it. The colors are generated by the interference of multiple beams of light in the transparent anodic oxide films on metals (Pedefferri, 2015).

To access thickness, surface roughness, and corrosion resistance, a few techniques were used. Ellipsometry (Fujiwara, 2007) is a non-destructive technique that allows us to sense the optical properties of thin films, which ultimately allow us to determine their thickness. This technique can access the refractive index (n), the extinction coefficient (k), and the film thickness. Ellipsometry also relies on the analysis of the change of the polarization state of incident light upon interaction and reflection on the sample surface. Ellipsometric parameters $\tan(\Psi)$ and $\cos(\Delta)$ capture information of the ratios of the polarized reflected and incident electric field components, and phase changes upon reflection, respectively (Fujiwara, 2007). These parameters were measured and used with an optical model of the material built using a proprietary software (Csermely et al., 2012) to generate the simulated (modeled) ellipsometric parameters. So, it is possible to compare the measured parameters with the simulated ones. The closer the measured and the simulated are, the better. This technique has been used in studies about optical parameters, oxide layer thickness related to electrochemical behaviour of titanium and its alloys, mainly in acidic or alkaline environments (Mardare & Hones, 1999; Blackwood et al., 1989). Atomic force microscopy (AFM) is a well-known and widely used technique to investigate the roughness and surface topography of the samples (Saldanha et al., 2020; Huang & Liu, 2013; Zhai et al., 2019).

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), a technique used to study the metal/oxide film/electrochemical solution system (Simka et al., 2011; Diamanti & Pedefferri, 2007; Saldanha et al., 2020), was employed to evaluate the corrosion resistance and to estimate the thickness of titanium anodized oxide film. Once fluoride incorporation during anodization procedure and the coating roughness can influence the biocompatibility of oxide film on titanium, this work focuses on evaluating the surface roughness, oxide thickness, and corrosion resistance of titanium oxides film obtained at different potentials applied in a phosphate buffer solution, without NaF and with 0.6 w. t % NaF.

2. Materials and Methods

In order to classify the methodology (Pereira et al., 2018) of this research, we can argue that this research is an experimental one, with mainly quantitative approach based on previous both theoretical and experimental researches, published in the literature, and largely cited in this article.

2.1 Surface samples preparation and anodization procedure

2.1.1 Titanium samples

A grade II titanium plaque (Tibrasil Titânio®) was cut into eight samples of dimensions 8 mm x 8 mm x 4 mm using a 10 % oil solution coolant and a thermal pencil for working temperature from 73 °C to 93 °C. The surfaces samples were mechanically grinded with silicon carbide abrasive papers, starting from 80 mesh to 1200 mesh, changing grinding direction as abrasive papers are changed, and carefully avoiding heating, so that temperature did not reach 100 °C. After grinding, the samples were mechanically polished until mirror-like finish was reached, using diamond paste of particle size 3.0 µm and 1.0 µm and proper polishing cloths. Subsequently, samples were cleaned with distilled water and isopropyl alcohol, and afterward, dried in forced air at room temperature.

2.1.2 Anodization Procedure

Titanium samples were anodized in a phosphate buffer solution with pH equal to 6.5 ± 0.2 , composed of 0.67 mol.L^{-1} sodium phosphate (Na_2HPO_4) and of 0.67 mol.L^{-1} potassium phosphate (KH_2PO_4) to which 1.0 w.t % NaCl of 99.99% purity was added. The used ultra-purified water came from a Milli-Q® device. Four samples were anodized in this solution, and another four were anodized in the same solution with the addition of 0.6 w.t % NaF. In both solutions, a Pt electrode was used as the counter-electrode. The phosphate buffer solution was used to ensure that the electrolyte pH did not change during anodization procedure, and phosphate solution is one of the known buffer mechanisms present in saliva. Moreover, it is known that incorporation of phosphate inside oxide films titanium leads to enhancement of their osteointegration (Simka et al., 2011). Besides that, in this pH value, the titanium oxide film is at passivation conditions according to the Pourbaix diagram (Robin &

Meirelis, 2007). Fluoride and phosphate were used to incorporate those ions into oxide films during growth at high potentials (Saldanha et al., 2020). The titanium anodization procedure was carried out using Instrutherm® DC electrical power supply, model FA-3003, to apply 20 V, 40 V, 60 V and 80 V for 30 s in all potentials. After the anodization, the samples were also rinsed with ultra-pure water and isopropyl alcohol. Table 1 presents the anodizing voltages and the samples names designation.

Table 1. Designation of titanium samples according to the applied voltages for 30 seconds and presence of fluoride anions.

| Applied voltage (V) | Phosphate buffer solution | Phosphate buffer solution |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| | without NaF | 0.6 w.t % NaF |
| 20 | A20 | A20 F |
| 40 | A40 | A40 F |
| 60 | A60 | A60 F |
| 80 | A80 | A80 F |

Source: Authors (2020).

Table 1 specifies the samples and solutions used. The capital F in the sample's name showed in the rightmost column refers to films grown in a phosphate buffer solution containing 0.6 w.t % NaF.

2.2 Spectroscopic ellipsometry

The GES5-E Semilab® ellipsometer controlled by SOPRA® R&D software was used to study the titanium oxide obtained by anodizing procedures. The measurements were made using an incidence angle of 75° in the wavelength range between 250 and 1000 nm. Light source is a non-polarized Xenon lamp with a rotating polarizer, and microspots (collimating lens). Modelling was accomplished using the proprietary software Spectroscopic Ellipsometry Analyzer (SEA) (Csermely et al., 2012) from Semilab® to obtain the optical parameters and film thickness.

Figure 1. Ellipsometric three-phase model used.

| |
|---|
| Phase 3 Anodized film (Phase 2) and air |
| Phase 2 Anodized film (dispersion laws) |
| Phase 1 Substrate + natural oxide (n-k file) |

Figure1 details the used model composition. Source: Authors (2020).

A three-phase model (Figure 1) was designed to cope with films characteristics to calculate the optical parameters and film thickness. Figure 1 depicts model characteristics. The phases were a substrate upon which resides a naturally grow titanium oxide (Phase 1), described by an nk-file. A titanium oxide film grown by anodization (Phase 2), described by dispersion laws (basically Cauchy and Tauc-Lorentz), and a mix of Phase 2 and air (Phase 3), modeled using EMA (Fujiwara, 2007) to take into account surface roughness.

2.3 Surface topography and roughness

The surface topography and surface roughness of titanium anodized samples at 20 V, 40 V, 60 V and 80 V were investigated by an atomic force microscope Nanosurf Flex AFM® instrument. Samples were scanned in a contact mode and in air at room temperature. The anodized titanium images were carried out in a 20 nm x 20 nm (400 nm²) scanned area. The average roughness (Ra) and the root mean square (Rq) parameters, as well as its standard deviations were calculated for five distinct points across the sample surface.

2.4 Electrochemical impedance spectroscopy

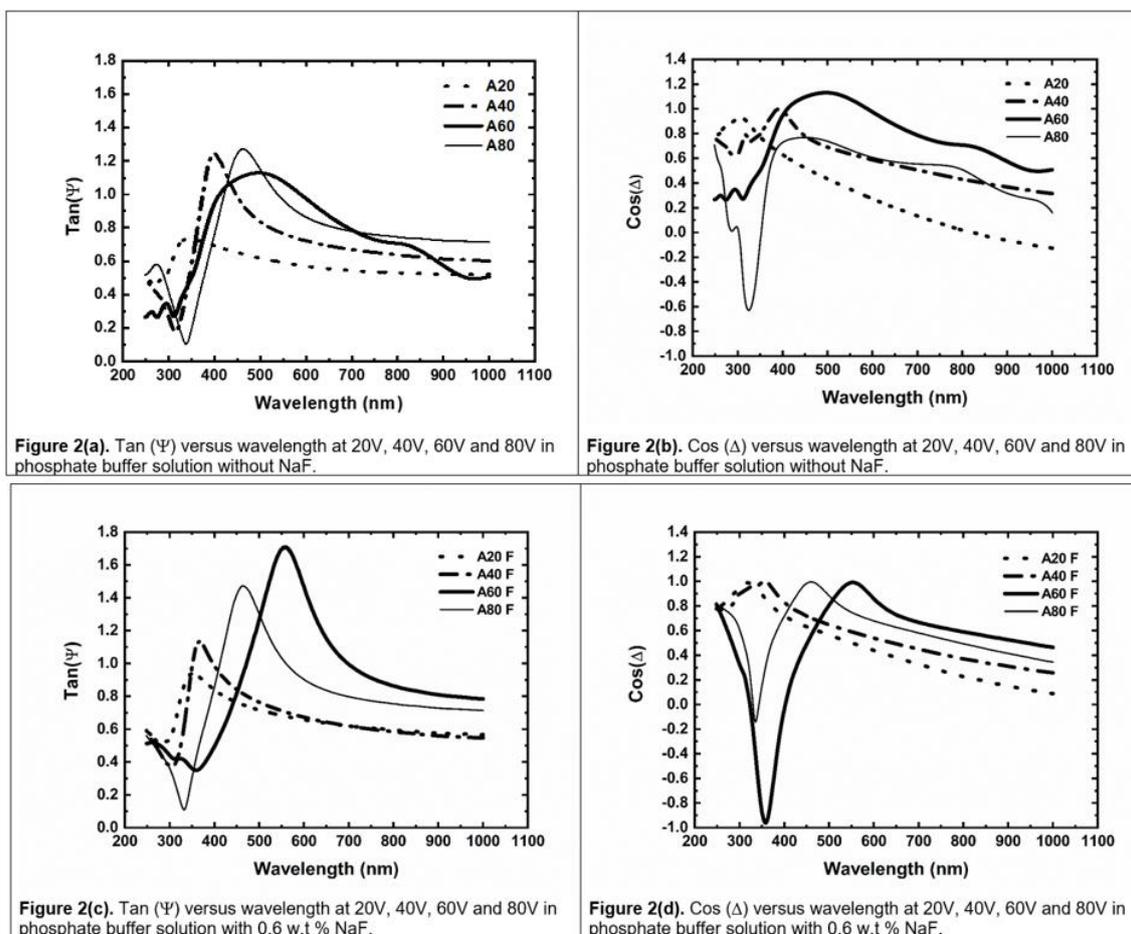
Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out with the aim of studying the fluoride influence in anodized samples during corrosion. Furthermore, EIS technique allowed us to estimate the anodized oxides thickness to compare with those obtained by spectroscopic ellipsometry. The variation of the open circuit potential (OCP) was registered for 30 minutes before EIS tests in the same electrolyte. EIS was performed using potentiostatic/galvanostatic Autolab® PGSTAT 204 with frequency response analysis module FRA32M and NOVA 2.1 software. The spectra were recorded at three-cell electrodes, using

Ag/AgCl/KCl_{sat.} as a reference electrode and a platinum wire as counter-electrode in frequency ranging from 100 KHz to 10mHz with AC potential of 10 mV. The experimental data were fitted, using the Z-view® software. The fitting of the equivalent electrical circuits was considered satisfactory when the sum of squared deviation (χ^2) values were equal or less than 10^{-3} and the percentual error related to each element of the circuit was less than 20% (Macdonald, 1988).

3. Results

3.1 Optical Properties and thickness

Figure 2. Ellipsometric parameters tan (Ψ) and cos (Δ) versus wavelength for different applied anodizing potentials.



Figures 2(a) and 2(b) show the results the ellipsometric parameters tan (Ψ) and cos (Δ) in a phosphate buffer solution without NaF (A20, A40, A60, A80), and Figures 2(c) and 2(d) show the results the ellipsometric parameters tan (Ψ) and cos (Δ) in a phosphate buffer solution with 0.6 w.t % NaF (A20 F, A40 F, A60 F, A80 F). Source: Authors (2020).

Figure 2 shows the variation of the ellipsometric parameters $\tan(\Psi)$ and $\cos(\Delta)$ for different anodizing potentials, in both phosphate buffer solutions. As expected, as we increase the values of potential applied, the oscillations of both parameters increase as observed by Fujiwara (2007), confirming a greater thickness. In each subfigure there is detail about of its content.

Figure 3. Refractive index (n) versus anodization potential applied (V) at $\lambda = 700$ nm, for both phosphate buffer solutions, without NaF and 0.6 w.t %.

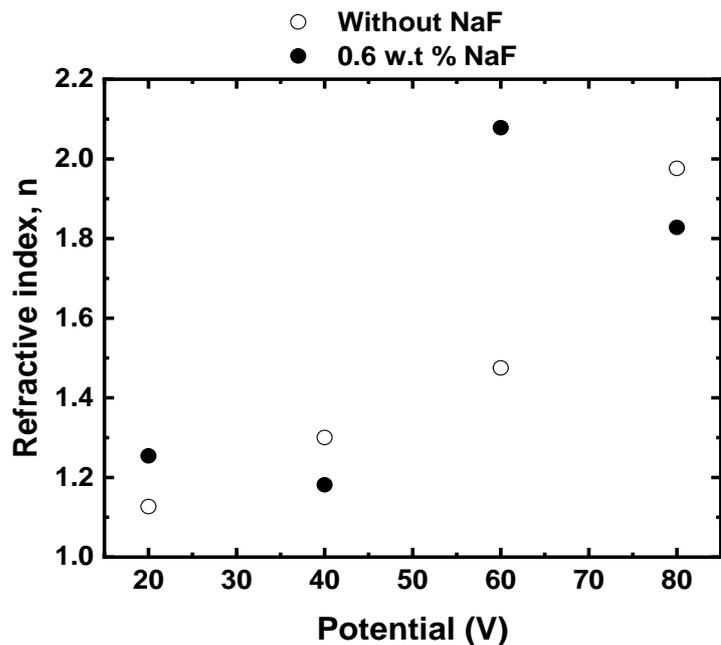
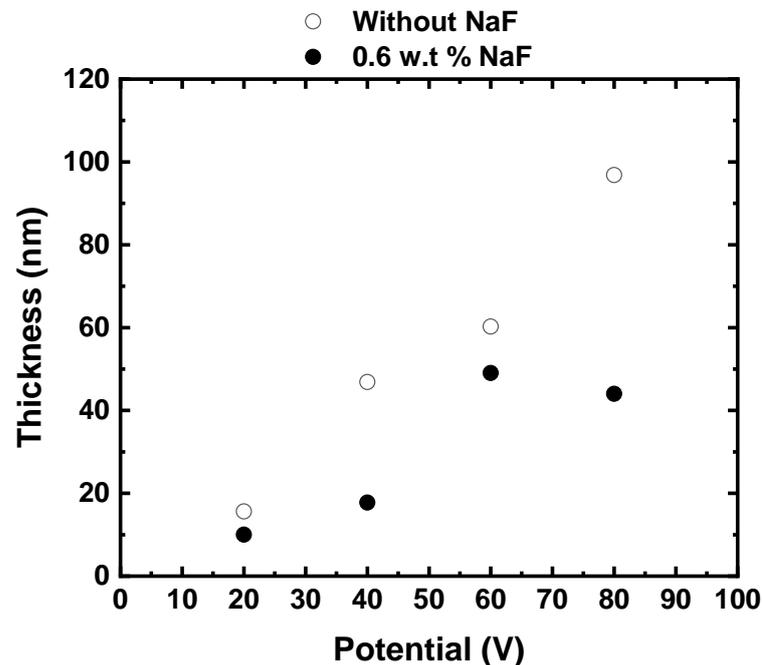


Figure 3 shows refractive index data for the solution without NaF in open circles, and refractive index data for the solution with 0.6 w.t % NaF in full circles. Source: Authors (2020).

Figure 3 exhibits the refractive index (n) values of anodic grown oxides at wavelength of 700 nm. Despite the fluctuations, there is a general tendency of growth of n as V increases. The solution without NaF increases steadily in the voltage range observed. The growth of the refractive index of TiO_2 at 700 nm as anodization potential is applied was also observed by Sapoletova et al. (2019) in a different solution in the range of 35 V to 50 V.

Figure 4. Thickness versus anodization potential, obtained by SE, for both phosphate buffer solutions, without NaF and 0.6 w.t %.



Thickness as a function of the anodizing potential applied. Measures from solution without NaF is shown in open circles, and with 0.6 w.t % NaF is shown in full circles. Source: Authors (2020).

The oxide thickness as a function of the anodized potential values obtained by ellipsometry is presented in Figure 4 for both phosphate buffer solutions without NaF, and with 0.6 w.t % NaF. The thickness of titanium oxide films anodized with the solution containing fluoride are lower than the ones grown without NaF. The thickness for oxides grown without NaF appears to be a linear function of the applied potential, with R^2 of 0.97 and with a growth rate of roughly (1.3 ± 0.2) nm/V, which, considering the error bar, is in accordance with the values obtained by Liu et al. (2016). With the same condition, it is also in the range of the values expected by Diamanti et al. (2011). On the other hand, in the solution with NaF at 80V, one may interpret the curve has a change in curvature, which, in this case, it could possibly be due to a film dielectric breakdown (Saldanha et al., 2020). In this solution (with 0.6 w.t % NaF) the lower anodization constant could also be associated to the presence of fluoride ions that collaborates with the dissolution of the oxide film at all potentials applied (Kong, 2008).

3.2 Surface topography and roughness

Table 2. Influence of fluoride anion incorporated during anodization on titanium anodized surface average roughness values obtained by AFM.

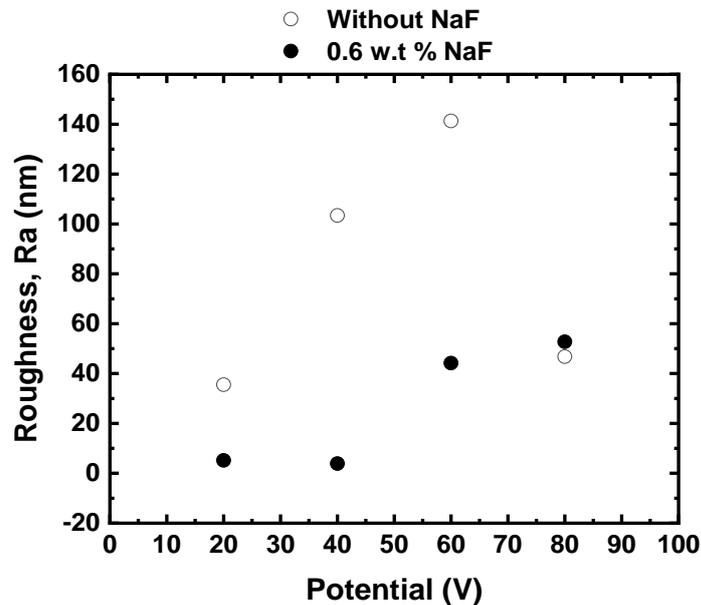
| without NaF | | | | | with 0.6 w.t % NaF | | | | |
|-------------|-----|------|-----|------|--------------------|-----|------|-----|------|
| Sample | Ra | Sd | Rq | Sd | Sample | Ra | Sd | Rq | Sd |
| | | (Ra) | | (Rq) | | | (Ra) | | (Rq) |
| A20 | 36 | 2 | 47 | 5 | A20 F | 5.1 | 0.4 | 6.5 | 0.5 |
| A40 | 103 | 6 | 116 | 6 | A40 F | 3.9 | 0.2 | 5.0 | 0.6 |
| A60 | 141 | 9 | 180 | 10 | A60 F | 44 | 2 | 53 | 3 |
| A80 | 47 | 4 | 61 | 4 | A80 F | 53 | 4 | 64 | 4 |

Ra stands for average roughness. Rq is the root mean square average. Sd is the standard deviation of the corresponding measure. Source: Authors (2020).

The roughness values we obtained using the AFM as a function of the anodization potentials are shown in Table 2. Ra stands for average roughness, i.e., it is the arithmetic average of the absolute values of the profile heights over the evaluation length, while Rq is the root mean square average of the same parameter, also over the evaluation length. Sd is the standard deviation of the measure.

According to Table 2, it can be observed that the films obtained with NaF have lower roughness values than those anodized without NaF. Roughness tends to increase as applied potential grows.

Figure 5. Roughness versus anodization potential applied in both phosphate buffer solutions, without NaF and 0.6 w.t %.

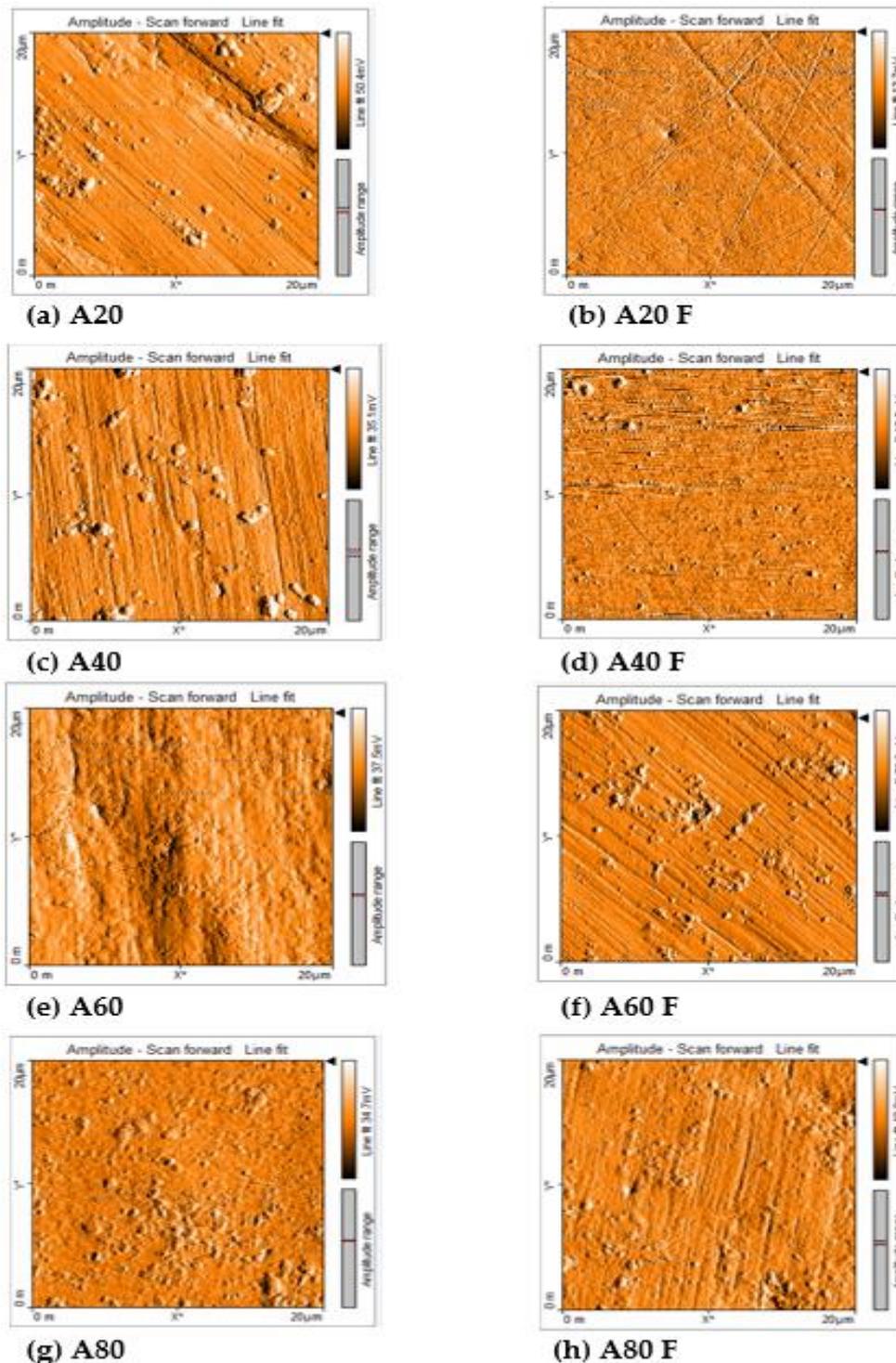


Results of roughness, Ra (nm), as a function of the anodizing potential applied. Without NaF is shown in open circles, and with 0.6 w.t % is show in full circles. Source: Authors (2020).

Figure 5 shows average roughness Ra as function of the applied anodization potential. Disregarding, the flutuactions and the drop at 80 V, for the film grown with NaF, the remaining values suggest a growth in surface roughness as anodizing potential increases. The rougher surfaces usually improve biological funcions as osteogenic differentiation, as observed by Kim et al. (2006).

According to Vera et al. (2017), the characteristics required for oxide film in contact with blood is a level of roughness (Ra) lower than 50 nm, because it can avoid the promotion of blood clots. In our study, the coating roughness (Ra) were lower than 50 nm in the presence of the NaF in solution.

Figure 6. AFM images of anodized titanium surfaces at different applied potentials for both solutions, without NaF and 0.6 w.t %.



AFM images. Samples anodized in phosphate buffer solution with 0.6 w.t % NaF appear with a capital F at the end of its name, which includes a direct reference of the applied potential. Source: Authors (2020).

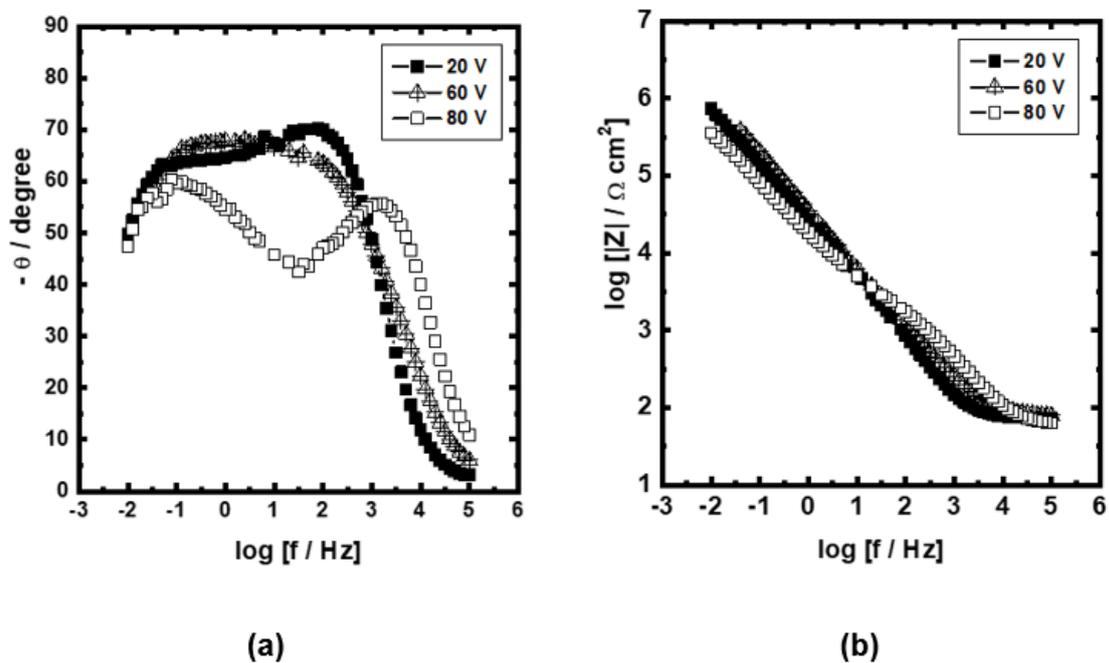
Surface topography was evaluated with AFM. Figure 6 shows the surface topography of the samples surface for both solutions. It is also possible to observe scratches on anodized surface samples remaining from mechanical grinding and polishing processes. It is noticeable that almost all the surfaces which were in contact with the solution with NaF are smoother than the ones in contact with solution with NaF.

Comparing subfigures side by side, in both columns, we could argue that the appearance of surface sample A20 F is smoother than the one of A20. The same is clear when comparing A40 and A40 F. For A60 and A60 F the difference seems more tricky, but one can notice the longer surface wavelength, as a deep valley is more visible in A60. It appears darker in the image. Equally A80 and A80 F seem to be more similar. This behavior is in accordance with roughness value obtained by AFM, presented in Figure 5. Beyond that, globular structures are clearly present on most surfaces of Figure 6. They were also reported by Gomez Sanchez et al. (2013), as they obtained contact mode AFM images of titanium anodized in phosphoric acid solution at 18 V, and 30 V. Xing et al. (2013) also observed the onset of “nodule-like” or “flower-like” structures for anodization in 0.1mol.L^{-1} H_2SO_4 at 30V, which they claim to be mainly composed of TiO_2 crystalline grains.

3.3 EIS measurements

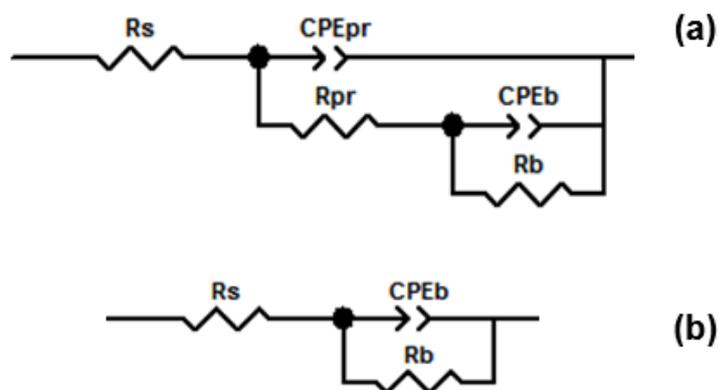
Since the films formed in phosphate buffer solutions with 0.6 w.t % NaF presents lower thickness as function of the applied anodizing potential, and their surface roughness are less than 50 nm, they fulfill the requirements necessary to avoid the promotion of blood clots, according to Vera et al. (2017) which ultimately can promote thrombosis. Once studies such as (Kong, 2008; Wang et al., 2016; Fukushima et al., 2018) have indicated that the Titanium oxide that incorporates fluoride anions still presents biocompatibility, it would be wise to analyze the corrosion resistance the oxide films formed in a phosphate buffer solution with 0.6 w.t % NaF presence, using EIS measurements. The results were interpreted, using the Bode Diagrams (Macdonald, 1988) and, from the EIS measurements, the thicknesses also were determined and compared with those obtained by ellipsometry.

Figure 7. Bode diagrams: (a) $-\theta$ versus $\log f$ and (b) $\log |Z|$ versus $\log f$ for Ti anodization in phosphate buffer solution with 0.6 w.t % at different anodization potentials applied.



Bode diagrams for A20 F, A60 F and A80 F. Source: Authors (2020).

Figure 8. Equivalent electrical circuits (EEC) used to fit the impedance data of the oxide films formed at different potentials applied (a) 20 V (sample A20 F) and 80 V (sample A80 F), and at (b) 60 V (sample A60 F) in phosphate buffer solution with 0.6 w.t %.



R_s , R_{pr} , CPE_{pr} , CPE_b , and R_b are the resistance of the solution, the resistance of the porous layer, the constant phase element of the porous layer, the constant phase element of the barrier layer, and the resistance of the barrier layer, respectively. Source: Authors (2020).

Figures 7 present the Bode diagrams represented by $-\theta$ versus $\log f$ (A) and $\log |Z|$ versus $\log f$ (B), where θ , $|Z|$, and f are the phase angle, the impedance module, and the frequency, respectively. The Bode diagrams for oxide films formed at 20 V and 80 V present two time constants. The first time constant is located at high frequencies, between 10^3 Hz and 10 Hz for the film formed at 20 V, and between 10^5 Hz and 10^2 Hz for the film formed at 80 V. This time constant can be associated with the response of the outer porous layer denominated by p_r . On the other hand, the second time constant was detected at frequencies lower than 10 Hz for the oxide film formed at 20 V, and at 10^2 Hz for the oxide films formed at 80 V. This one can be associated with an inner barrier layer denominated b . Consequently, these results suggest that these oxide films on the titanium present double-layer structures (J.-H. Xing et al., 2013).

These impedance results for the oxide films formed at 20 and 80 V were fitted by the equivalent electrical circuit (EEC) shown in Figure 8(a), which used constant phase elements (CPE). The CPE represents the non-ideal capacitive response related to the heterogeneity of the studied systems (Orazem & Tribollet, 2008). In the circuit depicted in Figure 8(a), R_s is associated with the solution resistance, CPE_{pr} and R_{pr} to the constant phase element and resistance of the porous layer, and CPE_b and R_b to the constant phase element and resistance of the barrier layer.

For the oxide film formed at 60 V, the impedance responses showed in Figures 7(a) and 7(b) can be fitted by the circuit shown in Figure 8(b). This circuit indicates that the oxide film on the titanium presents a single-layer structure, where R_s , CPE_b , and R_b have the same definition as for Figure 8(a).

Table 3. Equivalent electrical circuit parameter values obtained from fitting of the EIS experimental data of the oxide films formed at different potentials applied.

| <i>Potential</i> (V) | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | CPE_{pr} | | R_{pr} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) | R_b ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) | CPE_b | | χ^2 (10^{-3}) |
|-------------------------|------------------------------------|---|----------------|---|--|---|----------------|---------------------------|
| | | ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$) | n | | | ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$) | n | |
| 20 | 72.18 (0.39) | 5.03 (1.87) | 0.85 (0.29) | 19.94 (7.75) | 2581.5 (5.24) | 5.04 (1.73) | 0.67 (0.88) | 0.69 |
| 60 | 78.68 (0.83) | - | - | - | 4006.7 (17.23) | 7.05 (0.69) | 0.75 (0.17) | 2.15 |
| 80 | 56.18 (1.07) | 2.68 (4.35) | 0.77 (0.59) | 3.06 (3.44) | 1978.9 (9.22) | 13.81 (1.03) | 0.66 (0.51) | 1.0 |

Fitting data for (a) 20 V (sample A20 F) and 80 V (sample A80 F), and at (b) 60 V (sample A60 F) in phosphate buffer solution with 0.6 w.t % NaF. The error % related to each element of the circuit is given inside parentheses. Source: Authors (2020).

Table 3 resumes all the parameter values in the equivalent electrical circuit. Particularly, in table 3, the values of the adjust parameter n (not to confuse with refraction index) can be 1, 0.5 or in the range $0.5 \leq n \leq 1$. The value 1 corresponds to the response of an ideal capacitor C . The value 0.5 can represent a diffusion response at low frequencies, and the values between $0.5 < n < 1$ are associated with a heterogeneous distribution of the properties of the oxide (Macdonald, 1988).

4. Discussion

The films obtained by anodizing in a phosphate buffer solution containing 0.6 w.t % NaF presented more defined ellipsometric spectra peaks. The appearance of the curves for both parameters, $\tan(\Psi)$ and $\cos(\Delta)$, measured from samples treated with NaF, is more regular than those measured from samples grown without NaF. The oscillations appear to increase as applied voltage grows, indicating a larger thickness. The incorporation of fluoride ions in the film during anodizing probably inhibited the increase of both thickness and

roughness of the titanium oxide film, although enhancing biocompatibility. Particularly the lower values of surface roughness ($R_a < 50$ nm) are a good result, once it avoids the formation of blood clots (Vera et al., 2017).

It was also observed that refractive index (n) increases with increasing anodizing applied potential. The higher values at 60 V and 80 V are probably due to the oxide film transition from amorphous to crystalline structure or a mixture of rutile and anatase (J.-H. Xing et al., 2013). Globular structures were also observed by AFM images in all anodized samples that suggest crystalline structures formation (Saldanha et al., 2020).

Regarding the EIS study, the change of the oxide film structure from the double-layer (for the film formed at 20 V) to the single-layer (for the oxide film formed 60 V), it is not known the exact mechanism responsible for it. The oxide film can undergo numerous processes during the anodization as function the potential, such as changes of the surface topography, presence or develop of crystal structures, oxide dissolution, oxygen evolution, and anionic incorporation in the oxide films (Sul et al., 2001). Consequently, these different factors can be responsible for this structural change.

Finally, the structural evolution of the oxide film from a single layer (for the oxide film formed at 60 V) to double-layer (for the oxide film formed at 80 V) can be associated principally with a possible dielectric breakdown of the film at 80 V. The thicknesses (L) of the passive layers were calculated using the values of the CPE of the compact barrier layer (CPE_b for the film with a single layer structure) or porous layer (CPE_{pr} for the films with double-layer structure) and their respective n values (not refractive index), related to the capacitance, and R_s of the electrolyte resistance (Table 3) (Hernández-López et al., 2015):

$$L = \varepsilon \varepsilon_0 A / [CPE \frac{1}{n} \cdot R_s \frac{(1-n)}{n}] \quad (1)$$

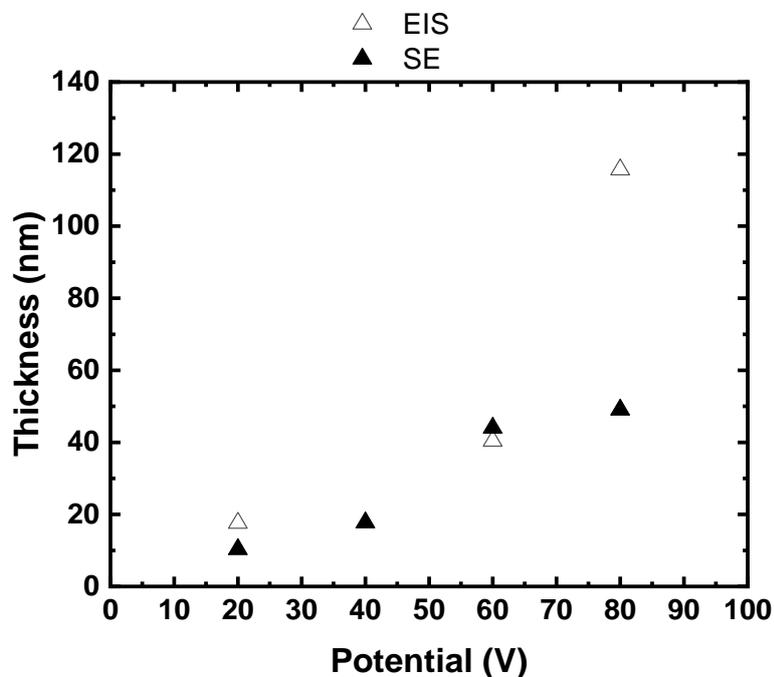
where A is the effective surface area, ε is the dielectric constant of TiO_2 and has been estimated assuming the value 25.2 (Hernández-López et al., 2015), ε_0 is the vacuum permittivity, and L is the passive film thickness. The R_s parameter is used when the oxide resistance becomes infinitely large.

Table 4. Oxide film thickness as function of the applied potential obtained by EIS and SE.

| Thickness (nm) | | |
|----------------|---------------|--------------|
| Sample | Technique | |
| | <i>EIS</i> | <i>SE</i> |
| A20 F | 17.63 | 10.03 |
| A40 F | Error | 17.75 |
| A60 F | 40.42 | 44.01 |
| A80 F | 115.69 | 49.04 |

Source: Authors (2020).

Figure 9. Thickness versus applied potential.



Thickness obtained by EIS are shown in open triangle, and by SE in full triangle. Source: Authors (2020).

Table 4 shows the oxides film thickness obtained by electrochemical impedance spectroscopy (Eq. 1) and spectroscopic ellipsometry (from Figure 4). Unfortunately, sample A40 F yielded a non-recovery error. In Figure 9, thickness from EIS and SE are plotted as function of the applied potential.

The thickness values accessed from the EIS and SE techniques better agree for 20 V and 60 V. The anodized oxide film thickness increases with the applied potential. The greatest thickness value was 115.69 nm, obtained by EIS at 80 V, a lower value than that obtained

when anodized in a sulfuric acid solution (Karambakhsh et al., 2011).

However, this value is far superior to the one obtained by SE. The discrepancy can be understood once, possibly dielectric breakdown may have taken place at 80 V. In this case, as dielectric constant changes, it can affect directly ellipsometric measurements once they are based on film optical properties (Fujiwara, 2007). The oxide film formed at 60 V was the most corrosion-resistant (Table 3). On the other hand, at 80 V, a dielectric breakdown possibly left the film more porous and less corrosion resistant.

5. Conclusion

In this paper we investigated the effect on topography, roughness, optical properties, and thickness of anodized titanium film at different potentials. We showed that surfaces treated with NaF, generally, are less rough than the ones treated without NaF. The surface roughness values are less than 50 nm, which is good for avoiding the formation of blood clots. Film thickness of surfaces which fluoride anions incorporated on it are usually thinner than those obtained in phosphate buffer solution without NaF. Topography analysis showed the presence of what appears to be globular-like structures in oxides anodized in both solutions. Considering the film anodized in the phosphate buffer solution with 0.6 w.t % NaF, the EIS and SE techniques converge in the obtained thickness values at 20 V and 60 V, once they are closer to each other. At 60 V, the film presented the best corrosion resistance behaviour, and the worst performance was observed at 80 V, which can be due to a possible film dielectric breakdown. Finally, we stress that the oxide films formed in solution with NaF presence presented smaller thickness, lower surface roughness ($R_a \leq 50$ nm), and excellent corrosion resistance.

The authors intend to study the effect of the fluoride concentration on the same parameters (thickness, roughness, corrosion resistance) analysed in this article. Also, we plan to investigate the actual composition of thin film, using techniques such as XPS and LIBS, to better evaluate the fluoride anions incorporation to the film, as a function of the applied potential.

Acknowledgements

The authors thank the Brazilian Agency Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) for the acquisition of the Ellipsometer SEMILAB® GES-5E and AFM Nanosurf® Flex. We

also thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, for the scholarship of the first and second authors. We thank as well the Fundação de Apoio à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) - Grant number 201.644/2018, for the scholarship of the third author and to Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET-RJ) for the acquisition of the Autolab® PGSTAT204. At last, the authors would like to thank Professor Dr. Letícia Vitorazi for fruitful suggestions.

References

- Aladjem, A. (1973). Anodic oxidation of titanium and its alloys. *Journal of Materials Science*, 8(5), 688–704. <https://doi.org/10.1007/BF00561225>
- Blackwood, D. J., Greef, R., & Peter, L. M. (1989). An ellipsometric study of the growth and open-circuit dissolution of the anodic oxide film on titanium. *Electrochimica Acta*, 34(6), 875–880. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87123-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87123-3)
- Csermely, Z., Horvath, Z., Hanyecz, I., & Lugosi, L. (2012). *Spectroscopic Ellipsometry Analyser: User's Reference Manual*. 158.
- Diamanti, M. V., del Curto, B., & Pedferri, M. (2011). Anodic oxidation of titanium: From technical aspects to biomedical applications. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 9(1), 55–69. <https://doi.org/10.5301/JABB.2011.7429>
- Diamanti, M. V., & Pedferri, M. P. (2007). Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, 49(2), 939–948. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.002>
- Fovet, Y., Gal, J., & Toumelin-chemla, F. (2001). Influence of pH and fluoride concentration on titanium oxide. *Talanta*, 53, 1053–1063.
- Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopy Ellipsometry. Principles and Applications*. Tokyo: Maruzen Co. Ltd.

Fukushima, A., Mayanagi, G., Sasaki, K., & Takahashi, N. (2018). Corrosive effects of fluoride on titanium under artificial biofilm. *Journal of Prosthodontic Research*, 62(1), 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.jprior.2017.08.004>

Gomez Sanchez, A., Schreiner, W., Duffó, G., & Ceré, S. (2013). Surface modification of titanium by anodic oxidation in phosphoric acid at low potentials. Part 1. Structure, electronic properties and thickness of the anodic films. *Surface and Interface Analysis*, 45(6), 1037–1046. <https://doi.org/10.1002/sia.5210>

Hernández-López, J. M., Conde, A., de Damborenea, J., & Arenas, M. A. (2015). Correlation of the nanostructure of the anodic layers fabricated on Ti13Nb13Zr with the electrochemical impedance response. *Corrosion Science*, 94, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.041>

Huang, X., & Liu, Z. (2013). Growth of titanium oxide or titanate nanostructured thin films on Ti substrates by anodic oxidation in alkali solutions. *Surface and Coatings Technology*, 232, 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.015>

Karambakhsh, A., Afshar, A., Ghahramani, S., & Malekinejad, P. (2011). Pure commercial titanium color anodizing and corrosion resistance. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20(9), 1690–1696. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9860-0>

Kim, M. J., Choi, M. U., & Kim, C. W. (2006). Activation of phospholipase D1 by surface roughness of titanium in MG63 osteoblast-like cell. *Biomaterials*, 27(32), 5502–5511. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.06.023>

Kong, D. S. (2008). The influence of fluoride on the physicochemical properties of anodic oxide films formed on titanium surfaces. *Langmuir*, 24(10), 5324–5331. <https://doi.org/10.1021/la703258e>

Liao, M., Ma, H., Yu, D., Han, H., Xu, X., & Zhu, X. (2017). Formation mechanism of anodic titanium oxide in mixed electrolytes. *Materials Research Bulletin*, 95. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.041>

Liu, Z. J., Zhong, X., Walton, J., & Thompson, G. E. (2016). Anodic Film Growth of Titanium Oxide Using the 3-Electrode Electrochemical Technique: Effects of Oxygen Evolution and Morphological Characterizations. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(3), E75–E82. <https://doi.org/10.1149/2.0181603jes>

Macdonald, J. R. (1988). *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and applications. phasizing solid materials and systems*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

Mardare, D., & Hones, P. (1999). Optical dispersion analysis of TiO₂ thin films based on variable-angle spectroscopic ellipsometry measurements. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 68(1), 42–47. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00335-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00335-9)

Marino, C. E. B., Nascente, P. A. P., Biaggio, S. R., Rocha-Filho, R. C., & Bocchi, N. (2004). XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions. *Thin Solid Films*, 468(1–2), 109–112. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.05.006>

Orazem, M. E. & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

Mazzarolo, A., Curioni, M., Vicenzo, A., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2012). Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution. *Electrochimica Acta*, 75, 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.114>

Ohtsu, N., Ishikawa, D., Komiya, S., & Sakamoto, K. (2014). Effect of phosphorous incorporation on crystallinity, morphology, and photocatalytic activity of anodic oxide layer on titanium. *Thin Solid Films*, 556, 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.01.083>

Pedefferri, M. (2015). Titanium Anodic Oxidation: A Powerful Technique for Tailoring Surfaces Properties for Biomedical Applications. *TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition*, 515–520. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48127-2_65

Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). Método Qualitativo, Quantitativo ou Quali-Quanti. In *Metodologia da Pesquisa Científica*.

https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic_Computacao_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1.

Robin, A., & Meirelis, J. P. (2007). Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(4), 511–517. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9283-z>

Saldanha, R. L., Gomes, B. C., da Rocha Torres, G., de Lima, B. R., de Castro, J. A., da Silva, L., & Ferreira, E. A. (2020). Inhibition of the oxygen evolution reaction during titanium passivation in aqueous phosphoric acid solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16–18. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04497-2>

Sapoletova, N. A., Kushnir, S. E., & Napolskii, K. S. (2019). Effect of anodizing voltage and pore widening time on the effective refractive index of anodic titanium oxide. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 10(2), 154–157. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-154-157>

Simka, W., Sadkowski, A., Warczak, M., Iwaniak, A., Dercz, G., Michalska, J., & MacIej, A. (2011). Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8962–8968. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.129>

Sul, Y.-T., Johansson, C. B., Jeong, Y., & Albrektsson, T. (2001). The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. In *Medical Engineering & Physics* (Vol. 23). www.elsevier.com/locate/medengphy

Tsuchiya, H., Macak, J., Sieber, I., Taveira, L., & Schmuki, P. (2006). Self-Organized Nanoporous Valve Metal Oxide Layers. In *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044452224-5/50031-7>

Vera, M., Colaccio, Á., Rosenberger, M., Schvezov, C., & Ares, A. (2017). Influence of the Electrolyte Concentration on the Smooth TiO₂ Anodic Coatings on Ti-6Al-4V. *Coatings*, 7(3), 39. <https://doi.org/10.3390/coatings7030039>

Wang, Z. B., Hu, H. X., Zheng, Y. G., Ke, W., & Qiao, Y. X. (2016). Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid. *Corrosion Science*, 103, 50–65. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.003>

Xing, J.-H., Xia, Z.-B., Hu, J.-F., Zhang, Y.-H., & Zhong, L. (2013). Growth and Crystallization of Titanium Oxide Films at Different Anodization Modes. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6), C239–C246. <https://doi.org/10.1149/2.070306jes>

Xing, J., Xia, Z., Hu, J., Zhang, Y., & Zhong, L. (2013). Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode. *Corrosion Science*, 75, 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.004>

Zhai, D., Du, D., & Dou, H. (2019). Effect of NaF additive on the micro/nano-structure and properties of the microarc oxidation coating on Ti6Al4V alloy. *Modern Physics Letters B*, 33(22), 1–14. <https://doi.org/10.1142/S0217984919502658>

Percentage of contribution of each author in the manuscript

Gláucia Domingues – 50%

Michele de Almeida Oliveira – 10%

Nayne Barros Gonzaga Ferreira – 10%

Bhetina Cunha Gomes – 10%

Elivelton Alves Ferreira – 10%

Ladário da Silva – 10%

APÊNDICE B – ARTIGO 2 FASE DE SUBMISSÃO

O segundo artigo encontra-se em fase de finalização para submissão e trata do estudo dos filmes de óxido de titânio anodizados em solução de ácido sulfúrico 0,05 M.

Characterization of optical properties of anodized TiO₂ film by ellipsometry and Raman spectroscopy

Gláucia Domingues^{1,2}, Tamiris de Almeida³, Camila Cristina da Silva Prado³, Pamella Silva Rodrigues³, Bhetina Cunha Gomes^{1,3}, Michele Almeida Oliveira^{1,3}, Eliel Eleuterio Farias⁴, Michele Lemos de Souza³, Elivelton Alves Ferreira^{1,3}, and Ladário da Silva^{1,3,*}

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Universidade Federal Fluminense (UFF), Av. dos Trabalhadores 420, Vila Santa Cecília, Volta Redonda – RJ, Brazil, CEP 27255–125.

² Coordenação de Engenharia Metalúrgica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Campus Angra dos Reis, Rua do Areal 522, Parque Mambucaba, Angra dos Reis – RJ, Brazil, CEP 23953–030.

³ Instituto de Ciências Exatas (ICEx), UFF, Rua Desembargador Ellis Hermydio Figueira 783, Aterrado, Volta Redonda – RJ, Brazil, CEP 27213–145.

⁴ Departamento de Física, Universidade Federal de Roraima (UFRR), Av. Cap. Ene Garcez 2413, Aeroporto, Boa Vista - Roraima, Brazil, CEP 69310–970.

Abstract

Titanium and its more stable oxide TiO₂ are very appreciated for many purposes due to their mechanical and optical properties. Density, elasticity modulus, corrosion resistance and hemocompatibility are very fit for biological applications. Besides, TiO₂ is an n-type semiconductor, and its optical properties such as high refractive index and large band gap energy play an important role in some of its technological applications, such as a photocatalytic material and as an energy conversion surface. Using potentiostatic anodization, it is possible to control the oxide layer thickness. The anodization induces crystalline transformation in the oxide, which ultimately affect oxide layer properties. In this work we grow anodically film oxides, and using ellipsometry, we access their optical properties such as refractive index, extinction coefficient, oxide layer thickness, and band gap energy. The obtained anodic growth coefficient is (2.2 ± 0.1) nm/V. Sample composition was sensed by energy dispersive spectroscopy/scanning electron microscopy and laser induced breakdown spectroscopy showing the presence of Ti and O. Crystalline transformation due to anodization was captured by Raman spectroscopy. Peaks are visible at 40 V (138 cm⁻¹) and 60 V (138 cm⁻¹, 463 cm⁻¹ and 585 cm⁻¹). The peaks at 60 V are consistent with the presence of a crystalline phase of rutile. Band gap values for 0 V, 20 V, and 40 V are close to 3.0 eV. For 60 V, the obtained value is lower than the expected, what

* Corresponding author. Email: ladariosilva@id.uff.br. Address: Rua Desembargador Ellis Hermydio Figueira 783, Aterrado, Volta Redonda - RJ, CEP 27213-145, Brasil.

can be consistent with the presence of rutile. Refractive index for oxides grown in higher anodic tensions present greater values.

Keywords: Ti, TiO₂, thickness; refractive index, extinction coefficient, band gap.

1. Introduction

Titanium and titanium oxides are used in wide variety of applications. Their properties, such as density, elasticity modulus, corrosion resistance, biocompatibility, high refractive index and large band gap energy to cite a few [1-4] are very proper for many industrial and biological applications. Titanium is also a valve metal [1,5,6] presenting a naturally grown nanoscopic oxide film layer, which is ultimately responsible for its good natural corrosion resistance. TiO₂ is a n-type semiconductor, and its known crystalline phases are anatase, rutile, brookite [7,8], and srilankite [9,10], in addition to several other polymorphs [10], and non-stoichiometric composition [11].

The most common crystallographic forms are anatase, rutile and brookite [2]. Rutile has the greatest refractive index among the three previous cited crystallographic forms and is the more stable thermodynamically [8]. These forms have different properties, as for instance the optical ones, yielding distinct refractive index and band gap [9]. One usual way to control the TiO₂ crystallinity is by thermal treatment. Commonly deposited thin films of TiO₂ by ALD [12-13], PVD [14], and Mist CVD [15], are amorphous ones. It is also known the possible transformation of amorphous TiO₂ to anatase and to rutile [16]. FAD deposited films by Bendavid et al. [8] presented various phases: amorphous, anatase, and rutile depending on the applied tension bias [8]. It has already been shown that amorphous TiO₂ it can be easily transformed to anatase, and subsequently to rutile by means of thermal treatment [1,12].

Anodization can also induce crystallization in TiO₂. Ohtsuka et al. [5] showed that already at 7.5V it is already possible to find a mixture of anatase and rutile. This can be a combined result of an early dielectric breakdown observed at 7.5V and the growth of compressive stress.

Xing et al. [17] argues that although crystallization can result from both local heating and compressive stress, compressive stress alone may induce crystalline transformation.

The crystalline structure of an oxide can be analyzed using Raman spectroscopy. This technique has already been used to monitor crystalline phases of TiO₂ [2,5,7,8, 9,10,11].

The composition of film, contamination, presence, or absence of crystalline phases can change many properties such as optical ones.

To analyze sample composition, we used the first the well-known technique of scanning electron microscopy coupled with energy dispersive x-ray spectrometer (EDS). Furthermore, we have also used the spectroanalytical technique laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). LIBS basically consists in an elemental analysis based on the light emission from a plasma generated by focusing a laser beam on target surface. Different authors used LIBS to determine the presence of simple target or complex alloys [18,19,20,21], the concentration of element Ti can be equal or higher ppm, this is the limitation of technique for this element. In this work, we identified the presence of Ti and O in the sample by LIBS using atomic transitions with high probability of transitions of these elements.

To access optical properties such as refractive index, extinction coefficient, band gap energy, and also layer thickness, one may use a variety of techniques.

Among them ellipsometry stands out, as a non-destructive yet indirect, and also cost-effective technique. This technique allows one to access refractive index, extinction coefficient, film thickness and energy band gap. Surface roughness also play an important role in anodization. Xing et al. [17] also noticed the increasing of surface roughness as anodization potential increases. Surface roughness was also accessed in this work and monitored as a function of the applied potential by confocal microscopy. In this paper we accessed both optical properties and thickness of oxide layer.

2. Materials and methods

2.1 Sample's preparation

Ti (grade II) from Tibrasil Titanium® was used in this study. Grade II Ti may typically contain impurities such as oxygen (up to 0.25 wt.%), carbon (up to 0.10 wt.%), nitrogen (up to 0.03 wt.%), iron (up to 0.03 wt.%) and hydrogen (up to 0.015 wt.%). The Ti samples were cut and grinded with sandpaper of SiC with grit numbers of 400 mesh, 600 mesh, 800 mesh, 1200 mesh, 1500 mesh and 2000 mesh. So, they were polished with diamond pastes of 1 μm and 0.25 μm , using proper clot with ethanol 99.5% (Dinâmica, Brazil). Finally, they were rinsed with isopropyl alcohol 99.5% (Dinâmica, Brazil) and dried with forced air.

2.2 Anodization

In the anodization process, Ti samples acted as the working electrode, and a Pt electrode was used as the counter electrode. The samples were anodized in an electrochemical cell with solution of 0.05 M H_2SO_4 at potentials of 20 V, 40 V, and 60 V for approximately 15 seconds, using Instrutherm® adjustable DC power supplies, model FA-3003. The power supplies were connected in series to produce the final needed potential. The positive terminal of the power supply is connected to the Ti sample inside the electrochemical cell and the negative terminal is immersed in the electrolyte solution via a Pt electrode. Afterwards, they were cleaned, dried and submitted to the measures.

2.3 Confocal microscopy

A Leica® DCM3D confocal microscope was used to access surface topography, and surface roughness parameters using the DIN4768 standard [18/22]. The confocal microscope was used using a 10X magnifying lens. All measurements were performed in a controlled environment with approximately 40% humidity and 23°C (room) temperature.

2.4 Spectroscopic ellipsometry

This technique relies on the change of polarization states of the incident light after reflection (and interaction) with the sample surface. Ellipsometric parameters Ψ and Δ are related by the equation:

$$\rho = \frac{r_s}{r_p} = \tan(\psi) \exp(i\Delta) \quad (1)$$

Where r_s and r_p are the Fresnel complex coefficients. r_s is the ratio of the reflected electric field in the s direction over the incident electric field in the same direction. r_p is the counterpart in the p direction. The ellipsometric measurements were performed using a SEMILAB® GES 5S spectroscopic ellipsometer with a Xenon lamp. This equipment allowed us to obtain the parameters $\tan(\Psi)$ and $\cos(\Delta)$ as a function of the wavelength in the range of 300 nm to 1000 nm at an angle of 75° with ambient conditions of 23°C and humidity of 40%.

2.5 Ellipsometry modeling

After using the ellipsometer, the samples were submitted to the modeling process in order to obtain the thickness of the oxide film and optical properties. Modelling is performed using a proprietary software (SEA), which compares the $\tan(\Psi)$ and $\cos(\Delta)$ measured curves with the modelled ones. The Levenberg–Marquardt algorithm was used to fit the parameters. Optical dispersion laws [23,24] of Tauc-Lorentz alone or with Cauchy with Urbach tail were used to describe the oxide properties. Figure 1 depicts the structural optical model used for anodized samples.

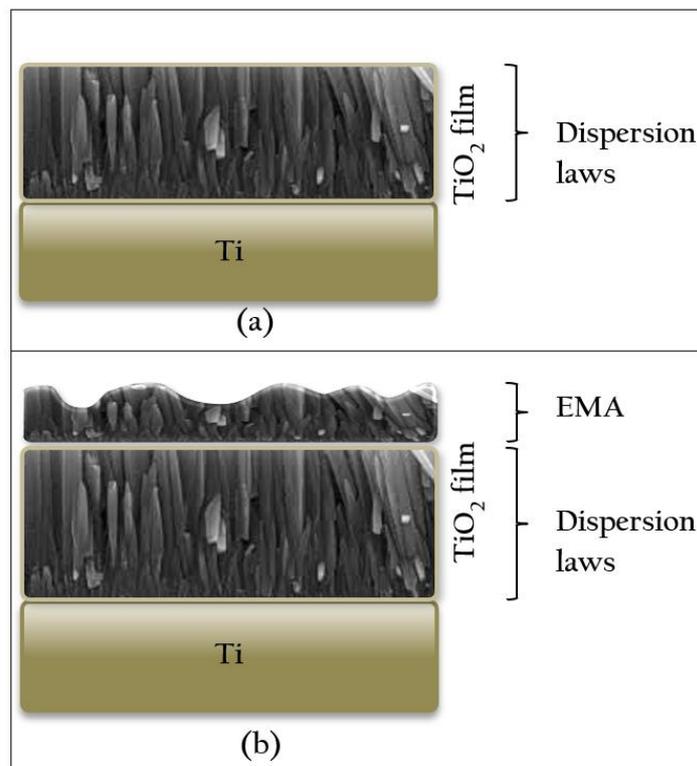


Figure 1. Pictorial representation of the ellipsometric optical model (a) two-phase model used for the prepared samples, and (b) three-phase model used for the anodized samples.

Initial optical model uses a two-layer structure. An oxide layer above the metal substrate. In the anodized samples, a three-phase model was employed. In this late optical model, the outermost layer is composed of oxide and air, mimicking surface roughness present in the surface. This property is better modeled with a Bruggeman EMA model [23-24].

2.6 Scanning electron microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy was performed using a ZEISS LEO MA of the School of Industrial Metallurgical Engineering of Volta Redonda. The equipment contains an energy dispersive x-ray spectrometer (EDS), which is able to detect the chemical elements present in the analyzed sample.

2.7 Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)

The purpose is to determine the elemental composition of the alloy. To achieve our objective, we irradiated with a pulsed Nd-YAG laser model Brilliant b Nd:YAG laser from Quantel (France), 5 ns pulse width, with maximum repetition rate of 10 Hz, and wavelength of 1064 nm. The pulse energy of the laser was $(95,4 \pm 0,8)$ mJ. The laser beam was concentrated on sample chamber for the qualitative analysis, LIBSpector, which is coupled to an Aryelle-Butterfly (LaserTechnick Berlin-LTB) spectrometer equipped with an ICCD (iStar Model DH334T-18F-03-27 by Andor), relative resolution $\lambda / \Delta\lambda = 9600$ in the range between 267 and 820 nm. In the optical chamber, the laser beam was directed to the sample by a telescope guide. The interaction of the laser with the sample creates a light emitting plasma. The spot size was a circle with a diameter of roughly 600 μm . The plasma light was guided to the spectrometer via mirrors and a fiber optics. The sample mapping was provided by an integrated motorized XYZ stage controlled by a joystick. It was also used a constant Argon flow over the sample during the experiment, in order to remove the atmosphere in contact with the sample.

The LIBS equipment was calibrated radiometrically and in wavelength. During the experiment, the temperature and humidity were monitored in order to guarantee the same environmental conditions throughout the whole experiment. In our experiment, we acquired the LIBS spectra at several delay times, from 1 to 5 μs with a step of 1 μs after the laser shot, with a temporal window of 50 ns. Each spectrum corresponded to the accumulation of 50 laser shots to reduce statistical errors. After each laser shot, the sample was moved on plane xy to avoid the formation of deep craters. The spectra recorded at different times allows to follow the temporal evolution of the spectra, helping the ionic classification.

2.8 Raman spectroscopy

The Raman analysis were performed in a LabRam Jobin Yvon microRaman equipped with edge filter, 1800 l/mm diffraction grating, CCD detector, spectral resolution of 4 cm^{-1} , and coupled to Olympus BX41 microscope and a 100x magnification lens. It was employed an excitation wavelength at 532 nm of Ar^+ laser without attenuation filter and accumulation of 3 scans. Equipment calibration was evaluated using a Si standard. The measurements were performed after the application of the potential of interest and in dry samples.

3 Results and Discussions

3.1 Surface topography and roughness

Surface topography was analyzed for all studied samples in order to evaluate surface homogeneity and defects like pores, scratches, etc. As an example, Figure 2 presents the samples surface after polishing, and before anodizing at 40 V. It is possible to observe a few scratches due to the grinding/polishing process. Colors indicate height.

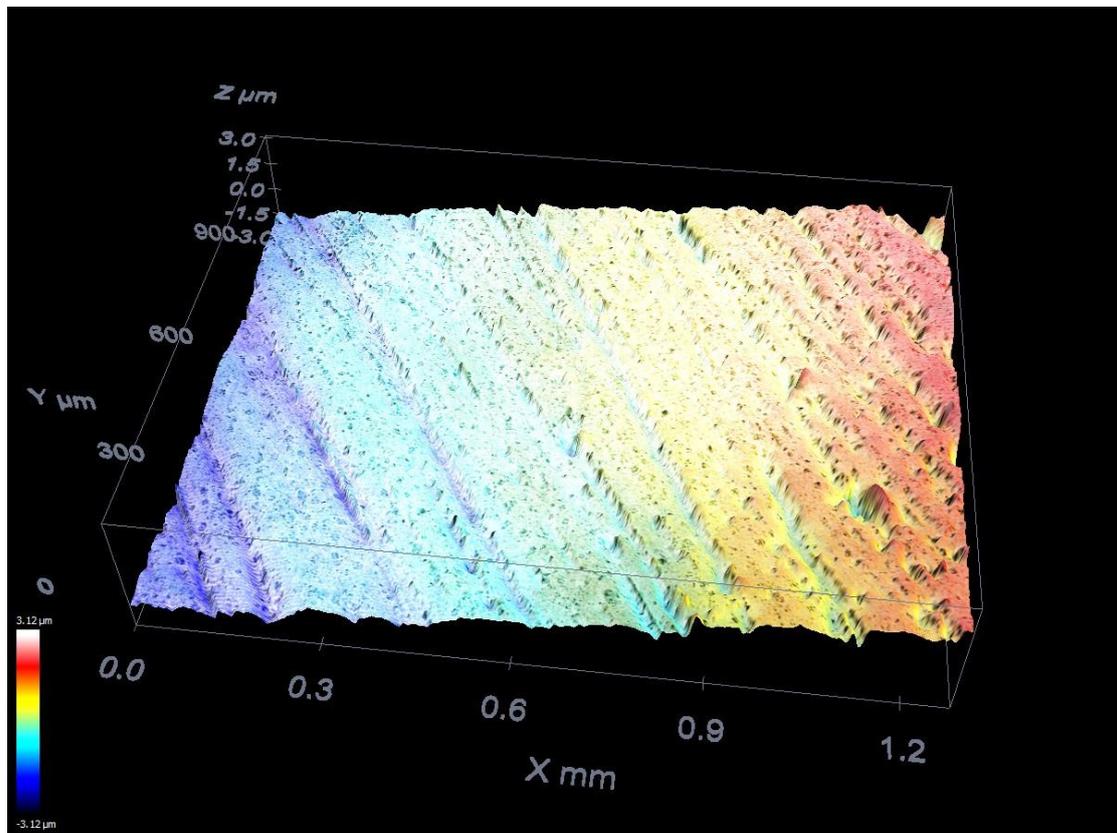


Figure 2. Typical surface topography after polishing. Color vertical scale indicates height.

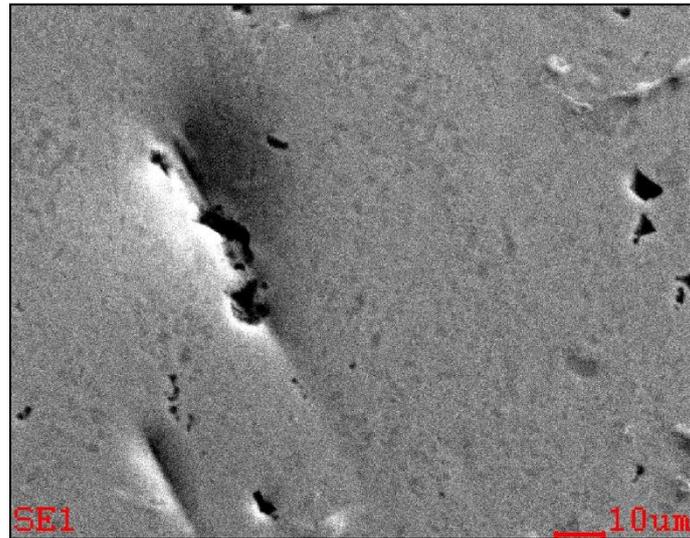
Surface roughness were obtained for all samples, before and after anodization process. Table 1 exhibits average roughness (Ra) values for all samples. The first column indicates the voltage used to anodize the samples. Second and third columns present the average roughness (Ra), before and after anodizing process. The errors are the standard deviation of the measures, which fulfil DIN 4768 standard [22].

Table 1 – Surface roughness for anodized samples.

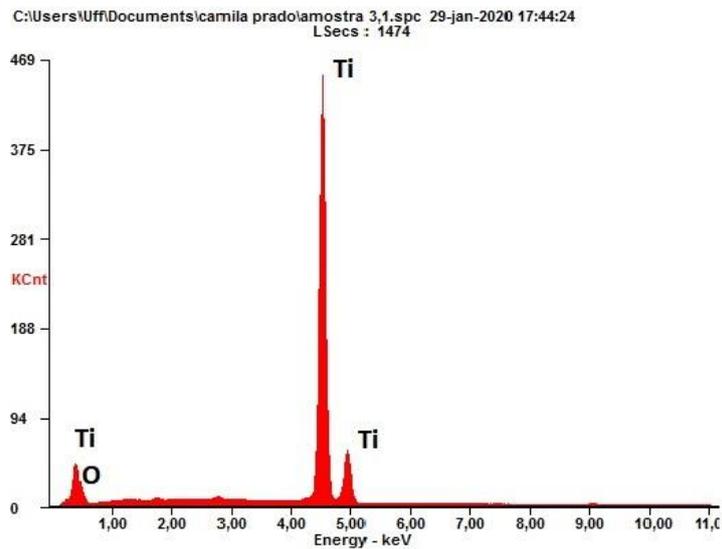
| Sample Anodizing Voltage | Ra (μm) initial value | Ra (μm) final value |
|--------------------------|-----------------------|---------------------|
| 20 V | 0.24 ± 0.01 | 0.29 ± 0.01 |
| 40 V | 0.32 ± 0.04 | 0.40 ± 0.04 |
| 60 V | 0.24 ± 0.02 | 0.59 ± 0.01 |

3.2 Scanning electron microscopy

All samples presented the same surface aspect. EDS analysis also showed identical results. As an example, EDS results of sample anodized with 40V are shown in Figures 2a and 2b. EDS spectrum is consistent with the presence of TiO_2 in the surface and Ti in the substrate.



(a)



(b)

Figure 2. (a) Secondary electron image of the sample's surface after anodization at 40 V and (b) element analysis of the surface exhibiting peaks consistent with Ti and O.

3.3 LIBS

Figure 3a illustrates the typical LIBS spectrum obtained from alloy, the emission spectrum of the plasma covering the spectral region of 260 – 820 nm. We identified wavelengths in the based on the data listed in the tables from National Institute of Standards (NIST). In this process, we identified lines with height intensity of Ti I and II, also resonants transitions of the Ti I: 334.19nm, 365.46nm, 371.74nm, 392.14, 398.17, 298.24 and 501.42, and resonants transitions of Ti II: 305.74 nm, 306.64 nm, 307.30 nm, 322.92 nm, 324.20 nm and 338.38 nm. We observed as well spectral lines of O I, in particularly the wavelengths 777.19, 777.41 and 777.53. When analyzing the LIBS spectrum, some wavelengths were unresolved according to Rayleigh's criterion. In Table we show wavelength data used for the composition of the alloy.

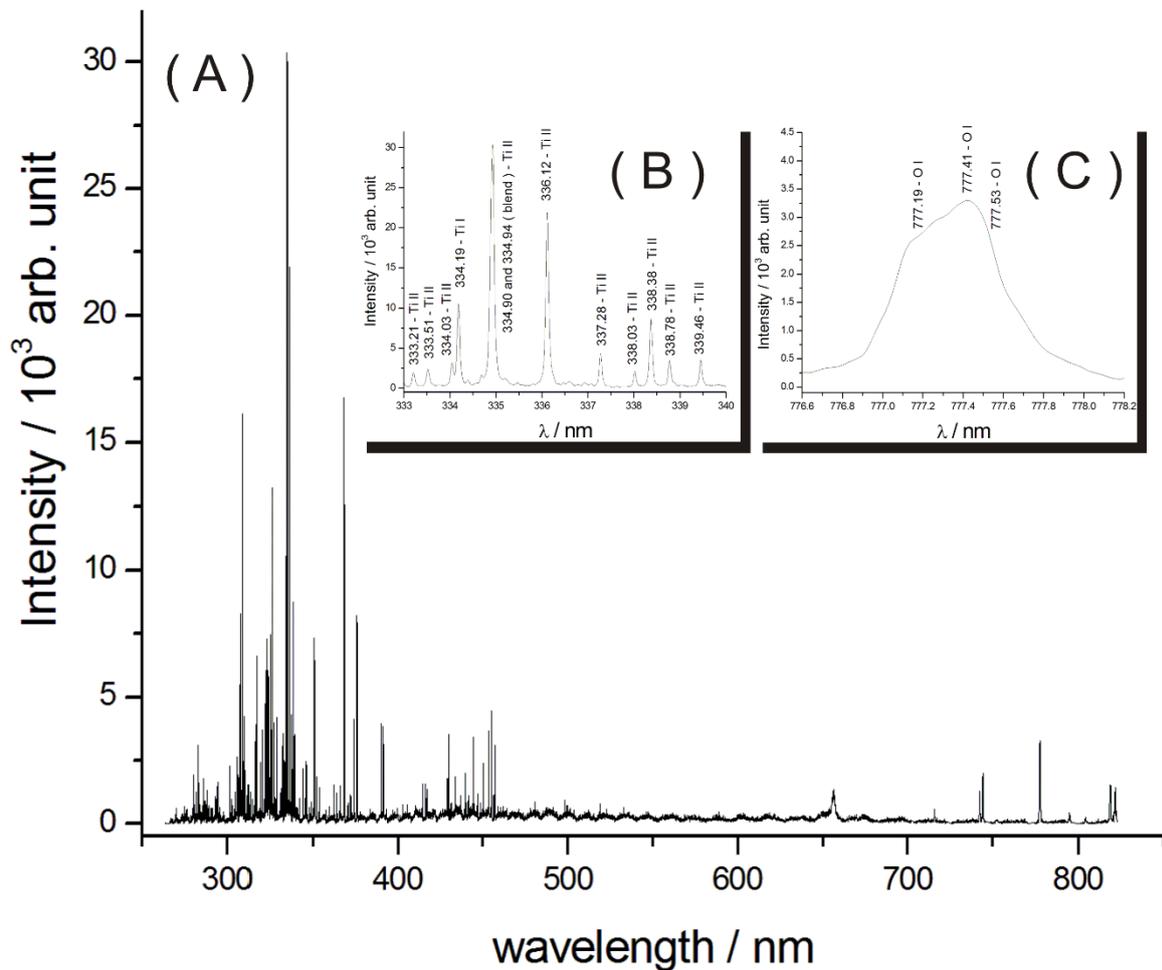


Figure 3: (A) The LIBS spectrum of the alloy (2 μ s delay); (B) Spectral lines of Ti I and Ti II in the 333 to 340 nm spectral range; (C) Spectral lines of O I unresolved according to Rayleigh's criterion.

3.4 Raman spectroscopy

Raman spectroscopy has been used to identify the polycrystalline forms of TiO_2 [15,17,25]. Ohtsuka et al. [5] noticed a breakdown in the anodic film at 7.5V. Ohtsuka et al [25], using Raman spectroscopy, associated the breakdown at 7.5V, to the beginning of the presence of peaks relative to anatase. So, it appears below 7.5V, either the film is amorphous, or the crystalline phase is so small to be detected by Raman spectroscopy. Xing et al. [17] showed that crystallization of TiO_2 is due to local heating and compressive stress, being compressive stress the main cause of crystallization. Xing et al. [17] also reported the non-uniform characteristic of crystallization of titanium oxide when potentiostatic anodization is used. They [17] argue that in the beginning of the potentiostatic crystallization, oxide layer is very small, yielding very high electric fields. The current density is particularly high at the defect sites. This will induce the growing of anodic oxide film, as titanium suboxides and hydroxide converts to titanium dioxides. So, flower-like crystalline grains start to appear on the titanium substrate due to high local current density. Liu et al. [15] also used Raman spectroscopy to monitor TiO_2 crystallinity at three different temperatures. At 400 °C, only anatase peaks are detected. At 600 °C both anatase and rutile are found. At 800 °C, only rutile is observed.

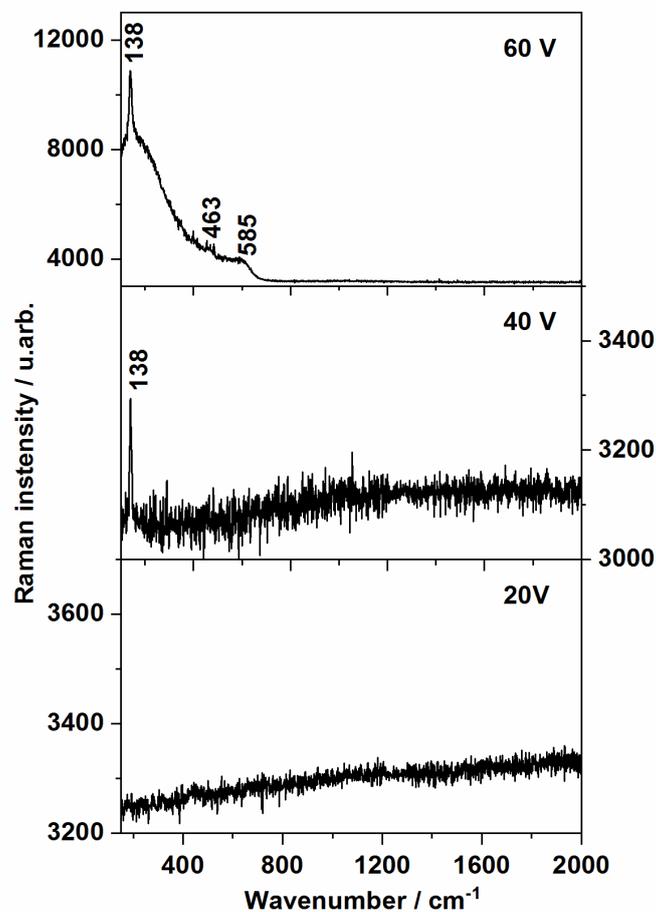


Figure 4. Raman spectra for the samples at 20 V, 40 V and 60V. Peaks are visible at 40 V (138 cm^{-1}) and 60 V (138 cm^{-1} , 463 cm^{-1} and 585 cm^{-1}).

Figure 4 presents Raman spectra for the samples at 20 V, 40 V and 60 V. Raman spectroscopy offers the advantage of rapidity of measurement and extremely high sensitivity to polycrystalline variation. At 20V there is no present peaks, which means crystalline forms are of small quantity to be detected, once at this voltage some amount of crystalline structure must be made.

However, at 40 V the first band to emerge at 138 cm^{-1} under applied potential of 40V is not certain of the anatase or rutile phase. This assumption is justified due to both polymorphs present an intense band at this wavenumber, and a spectrum with a single band would not be enough to assign the generated oxide. After application of 60 V, the band at 138 cm^{-1} becomes very intense and the region between 140 and 600 cm^{-1} shows broad and intense shoulder. Although this region can be assigned to either rutile or anatase, the rutile phase presents three main bands in approximately 143, 442 and 604 cm^{-1} , while anatase phase presents four main bands in approximately 143, 326, 393, 512 and 635 cm^{-1} [26,27,28]. According to the Figure 4a, the longer wavenumber band of the oxidized surface at 60 V is at 585 cm^{-1} , and it is in accordance to the rutile phase which longer wavenumber band is at 604 cm^{-1} . Although at the spectrum region the bands are not well defined, it is clear that there are no bands in frequencies further than 600 cm^{-1} , and the oxide formed is more likely to be assigned only to rutile phase. It is worth mentioning that the analysis was performed under a 100X magnification lens, and the analyzed area is small enough to evaluate the rutile crystal apart from anatase crystal. Therefore, the Raman spectra was a complementary technique and confirmed the growth of rutile phase among the reported oxide phase to be generated, the anatase.

The presence of anatase and rutile was observed by [6,29,30]. Liu et al. [29] and Diamanti et al [30] also noted the increasing of anatase as potential grows. As Figures 4 show, the greater the anodic tension, the more intense the peak, and the greater the amount of crystalline phase. So, it is very possible anatase was already present, but the analyzed region presented rutile crystallite peaks.

3.5 Optical properties and thickness

Before anodization, the ellipsometric parameters $\tan(\Psi)$ and $\cos(\Delta)$ of the samples were measured in order to estimate the initial oxide thickness. In this case, a two-phase model was also used. Substrate was modeled using Drude model [19-20]. Tauc-Lorentz and Cauchy models [19,20] are commonly used to access TiO_2 optical properties [31,32,33]. Oxide layer was modelled using Tauc-Lorentz and Cauchy with Urbach Tail, and finally the outermost layer was modelled using EMA [23]. This layer is a mix of the oxide and air. The determined thickness was 2.7 nm.

After anodization, the ellipsometric parameters were measured again to obtain the film thickness, and optical properties. In this case, the used model is a three-phase one, but the innermost layer now lies upon the last layer of the previous measure. The grown film is now modelled. Modelling process allows us to compare the estimated

ellipsometric parameters, $\tan(\Psi)$ and $\cos(\Delta)$, obtained by modelling with those measured. The closer they are, the more robust the used model. The coefficient of determination R^2 is used to indicate the fit quality. The closer to 1, the better. Figure 5 shows both parameters $\tan(\Psi)$ and $\cos(\Delta)$ for all anodizing samples, as function of the applied voltage.

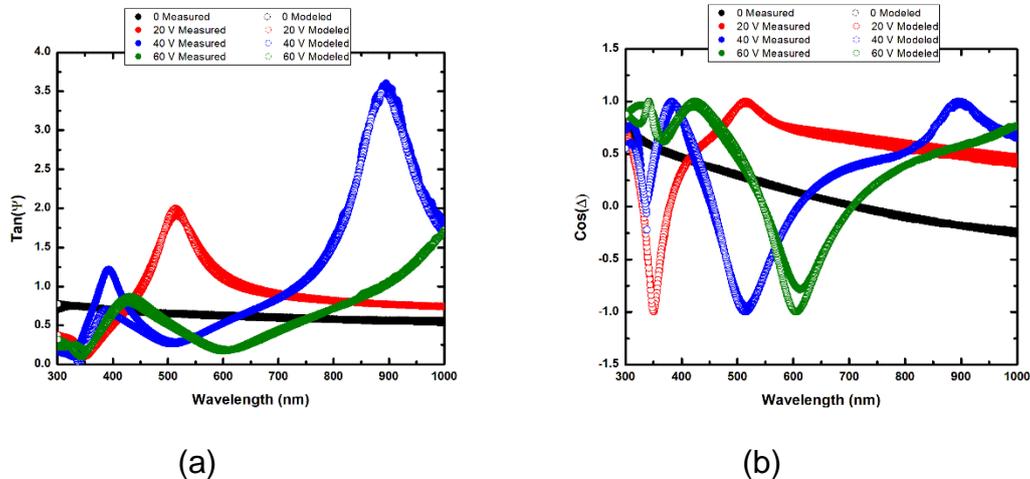


Figure 5. Measured ellipsometric parameters (a) $\tan(\Psi)$ and (b) $\cos(\Delta)$ versus wavelength for different dispersion applied voltage.

The ellipsometric modelling also yielded the layer thickness showed in Table 2. In this Table, thickness of the anodic grown oxide has information for the denser oxide layer and for the outermost one. All R^2 are 0.98, which is a very good value, as Figures 5a and 5b corroborate. The anodic growth coefficient is (2.2 ± 0.1) nm/V, which is in accordance with [1,34] among others. Figure 6 exhibits total thickness versus anodizing voltage. As thickness increases, so does the roughness (Table 1), in accordance with [14].

Table 2 – Surface Thickness

| Sample Anodizing Voltage | Thickness (nm) | | R^2 |
|--------------------------|----------------|--------|-------|
| 0 | 2.699 | 2.699 | 0.98 |
| 20 V | 42.947 | 31.947 | 0.98 |
| | | 11.000 | |
| 40 V | 98.993 | 85.530 | 0.98 |
| | | 13.597 | |
| 60 V | 117.127 | 92.137 | 0.98 |
| | | 24.990 | |

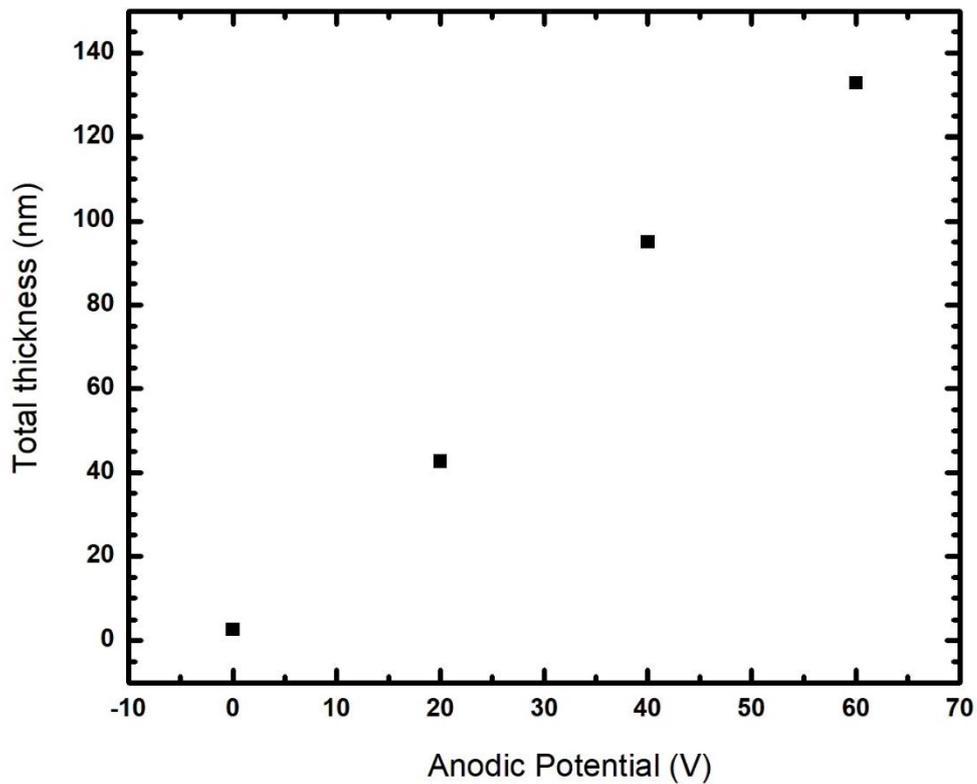


Figure 6. Total thickness versus applied potential.

Refractive index has been used to sense the change of crystallization of TiO_2 [35]. Table 3 presents the values obtained in this work for the dense oxide layer. It is clear that as crystallization takes place, refractive index increases. We observed that as anodic potential grows, the same happens with refractive index. This behavior appears to be effect of the increasing crystalzantion, once as anodic potential increases, the greater the proportion of crystallinity in the oxide. Moreveor the refractive index of rutile is greater than the one of anatase. Xia et al. [35] already proposed an equation to estimate the proportion of a type of oxide in respect to the other. Bendavid et al [8,36] also studied amorphous, anatase, and rutile forms of TiO_2 and showed that rutle refractive index is greater than anatase, which is greater than amorphous one.

Table 3 – Optical Properties of Dense Oxide Layer.

| Sample Anodizing Voltage | Optical Properties of Dense Oxide Layer | | |
|--------------------------|---|--------|--------|
| | λ (nm) | n | k |
| 0 | 532.0 | 2.2289 | 0.0000 |
| | 546.1 | 2.2214 | 0.0000 |
| | 550.0 | 2.2195 | 0.0000 |
| | 589.3 | 2.2023 | 0.0000 |
| | 632.8 | 2.1873 | 0.0000 |
| | 656.3 | 2.1806 | 0.0000 |
| 20 V | 532.0 | 2.4331 | 0.0636 |
| | 546.1 | 2.4068 | 0.0579 |
| | 550.0 | 2.3999 | 0.0564 |
| | 589.3 | 2.3386 | 0.0446 |
| | 632.8 | 2.2845 | 0.0356 |
| | 656.3 | 2.2600 | 0.0319 |
| 40 V | 532.0 | 2.5219 | 0.0680 |
| | 546.1 | 2.5056 | 0.0638 |
| | 550.0 | 2.5015 | 0.0627 |
| | 589.3 | 2.4659 | 0.0535 |
| | 632.8 | 2.4369 | 0.0460 |
| | 656.3 | 2.4245 | 0.0428 |
| 60 V | 532.0 | 2.8500 | 0.1540 |
| | 546.1 | 2.8359 | 0.1409 |
| | 550.0 | 2.8332 | 0.1387 |
| | 589.3 | 2.8093 | 0.1204 |
| | 632.8 | 2.7888 | 0.1054 |
| | 656.3 | 2.7796 | 0.0989 |

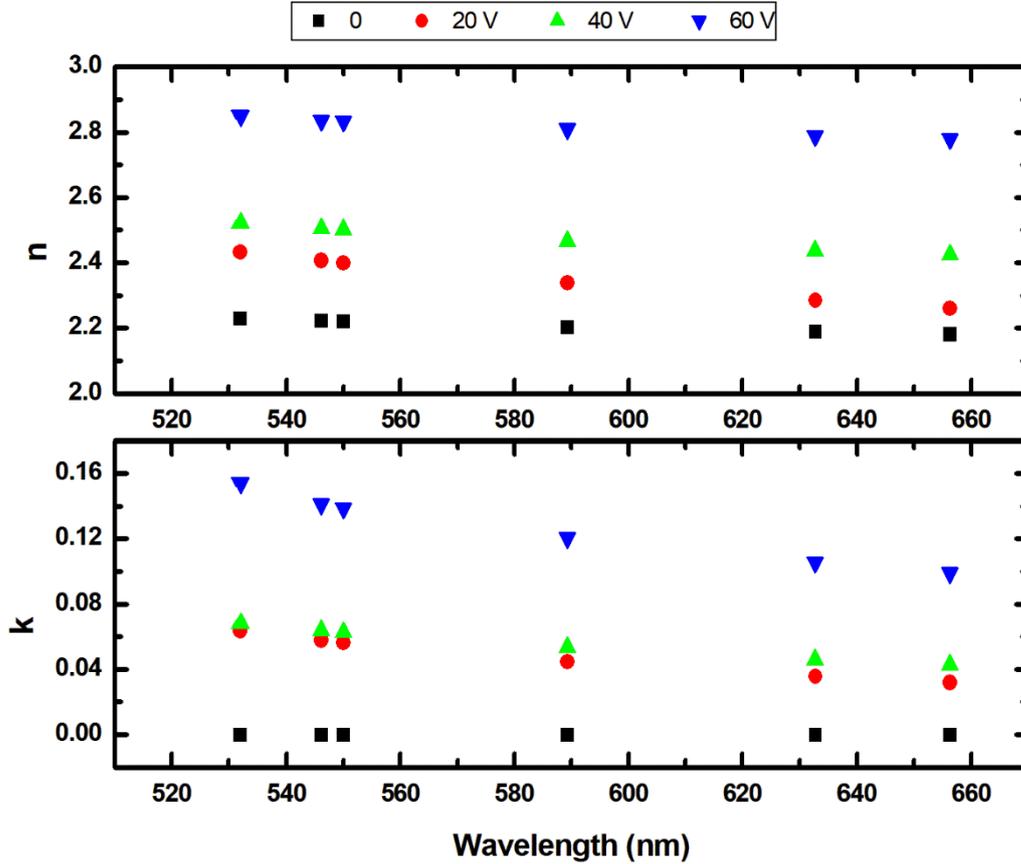


Figure 7. Refractive index and extinction coefficient versus wavelength for oxides grown at 0, 20 V, 40 V, and 60 V.

Another important optical characteristic is the band gap energy. Using [SEA][20], we were able to access the Band-gap for each anodic potential. We used the Tauc-plot [14,37], once we access via ellipsometry the extinction coefficient, which is related to the absorbance α by:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2)$$

Using Raman spectroscopy we have detected the presence of both amorphous and crystalline forms. Our results suggest the presence of a small amount of either Rutile or Anatase, possibly there is a mix of crystalites of both forms. Amorphous and anatase oxides are indirect transition semiconductores, while Rutile is a direct transition semiconductor. So we plotted $(\alpha E)^{1/2}$ versus E, where E is energy, for bothe indirect and direct transitions. Figures 8a to 8d show the Tauc-plots. The estimated values are show in Table 4.

The adopted error is the interval of confidence adopted by the SEA software (2σ), where σ is the standard deviation of the linear fit. The obtained values, are close to the obtained by Shi et al. [14] and Tekyong et al. [38], although they are slightly higher for 20 V and 40 V. The value for 60 V is lower than the reported values at references [14,38]. As the ellipsometer has a greater spot size of the micro Rama spectrometer (circle of roughly 0.5 mm^2), it encompasses a greater region and it

captures optical properties of all present crystalline forms in the region of interest. Figure 9 plots both direct and indirect expected range, but it does not show the expected decreasing of the band gap value from 20 V to 40 V. The value obtained for 60 V is lower than the expected, as presented by Shi et al. [14] and Tekyong et al. [38].

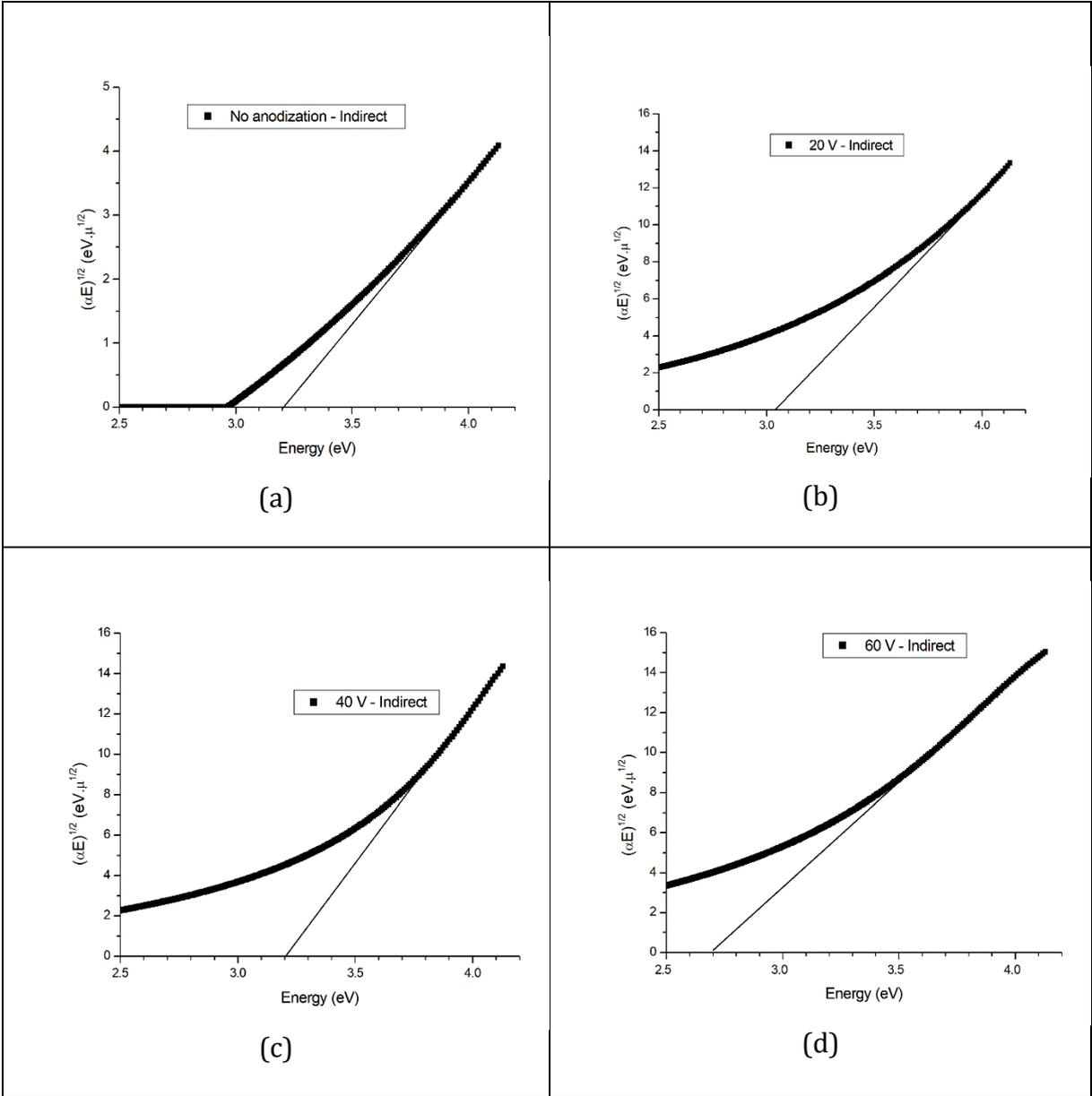


Figure 8. Band gaps of TiO₂, generated by SEA, for an indirect transition semiconductor, at 0, 20 V, 40 V, and 60 V. Line shown should be used as a guide line to obtained band gap energy.

Table 4 – Band Gap

| Sample Anodizing Voltage | Indirect | Direct |
|--------------------------|-------------------|-----------------|
| 0 | 3.208 ± 0.003 | 3.8 ± 0.3 |
| 20 V | 3.06 ± 0.01 | 3.8 ± 0.3 |
| 40 V | 3.2 ± 0.1 | 3.7 ± 0.4 |
| 60 V | 2.704 ± 0.003 | 3.66 ± 0.07 |

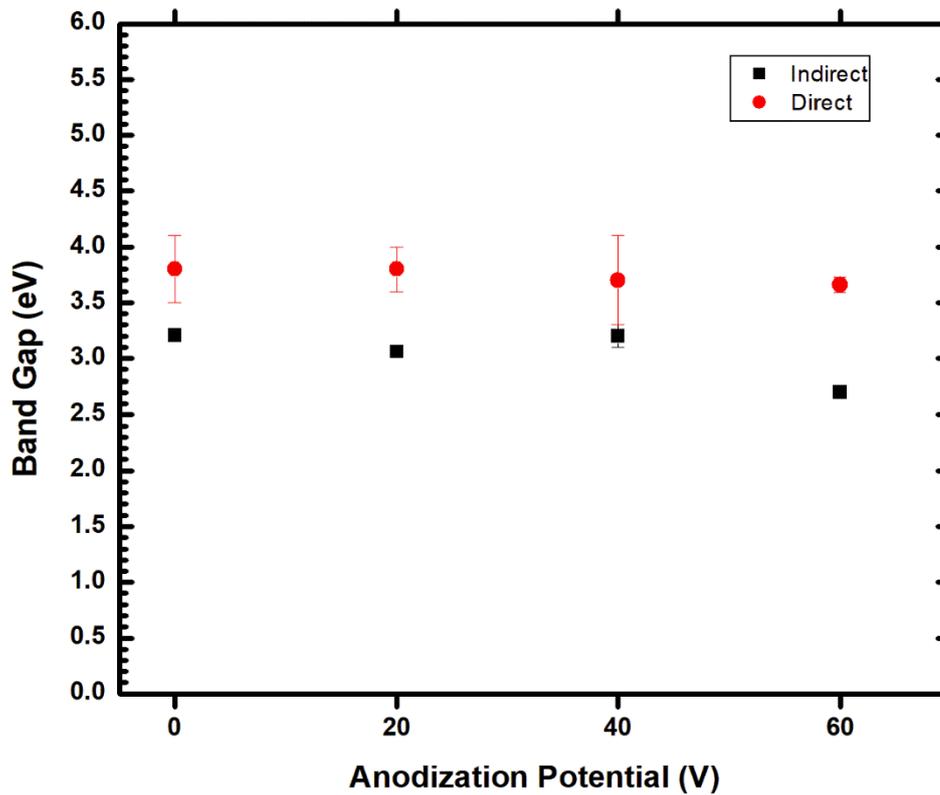


Figure 9. Band-gap as function of the anodizing potential. Both indirect and direct transition band gap values are showed.

Conclusions

Acknowledgments

The authors thank the Brazilian Agency Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) for the acquisition of the Scanning Electron Microscopy ZEISS® LEO 10, Ellipsometer SEMILAB® GES-5E. We also thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, for the scholarship of the first, fourth, fifth, sixth author. We thank as well the Fundação de Apoio à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) - Grant number 201.644/2018, for the scholarship of the second author.

Bibliography

- [1] Diamanti MV, del Curto B, Pedferri M. Anodic oxidation of titanium: From technical aspects to biomedical applications. *J Appl Biomater Biomech* 2011;9:55–69. <https://doi.org/10.5301/JABB.2011.7429>.
- [2] Mostaghni F, Abed Y. Structural, optical and photocatalytic properties of Co-TiO₂ Prepared by Sol-Gel technique. *Mater Res* 2016;19:741–5. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0191>.
- [3] Naik VM, Haddad D, Naik R, Benci J, Auner GW. Optical Properties of Anatase, Rutile and Amorphous Phases of TiO₂ Thin Films Grown at Room Temperature by RF Magnetron Sputtering. *Mater Res Soc Symp - Proc* 2003;755:413–8. <https://doi.org/10.1557/proc-755-dd11.12>.
- [4] Gao A, Hang R, Bai L, Tang B, Chu PK. Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application. *Electrochim Acta* 2018;271:699–718. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.180>.
- [5] Ohtsuka T, Masuda M, Sato N. Ellipsometric Study of Anodic Oxide Films on Titanium in Hydrochloric Acid, Sulfuric Acid, and Phosphate Solution. *J Electrochem Soc* 1985;132:787–92. <https://doi.org/10.1149/1.2113958>.
- [6] Mikula M, Blecha J, Čeppan M. Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO₂ Layers Prepared by Various Current Densities. *J Electrochem Soc* 1992;139:3470–4. <https://doi.org/10.1149/1.2069101>.
- [7] Cromer DT, Herrington K. The Structures of Anatase and Rutile. *J Am Chem Soc* 1955;77:4708–9. <https://doi.org/10.1021/ja01623a004>.
- [8] Bendavid A, Martin PJ, Takikawa H. Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition. *Thin Solid Films* 2000;360:241–9. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00937-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00937-2).
- [9] Stephen L. Titanium Dioxide Versatile Solid Crystalline: An Overview. *Assorted Dimens Reconfigurable Mater* 2020:1–16. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92056>.
- [10] Pennington AM, Halim H, Shi J, Kear BH, Celik FE, Tse SD. Low-pressure flame synthesis of carbon-stabilized TiO₂ -II (srilankite) nanoparticles 2021;156.
- [11] Breckenridge RG, Hosler WR. Electrical properties of titanium dioxide semiconductors. *Phys Rev* 1953;91:793–802. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.793>.

- [12] Saha D, Ajimsha RS, Rajiv K, Mukherjee C, Gupta M, Misra P, et al. Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous and crystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures. *Appl Surf Sci* 2014;315:116–23. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.098>.
- [13] Kriegel H, Kollmann J, Raudsepp R, Klassen T, Schieda M. Chemical and photoelectrochemical instability of amorphous TiO₂ layers quantified by spectroscopic ellipsometry. *J Mater Chem A* 2020;8:18173–9. <https://doi.org/10.1039/d0ta04878j>.
- [14] Shi YJ, Zhang RJ, Zheng H, Li DH, Wei W, Chen X, et al. Optical Constants and Band Gap Evolution with Phase Transition in Sub-20-nm-Thick TiO₂ Films Prepared by ALD. *Nanoscale Res Lett* 2017;12. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2011-2>.
- [15] Liu HY, Hsu YL, Su HY, Huang RC, Hou FY, Tu GC, et al. A comparative study of amorphous, anatase, rutile, and mixed phase TiO₂ films by mist chemical vapor deposition and ultraviolet photodetectors applications. *IEEE Sens J* 2018;18:4022–9. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2819700>.
- [16] Otsuka Y, Fujiki Y and SUZIKI Y. Crystallization and phase transformation of anatase under the hydrothermal conditions of controlled PO₂. 1981:253–61. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* 76, 253-261, 1981. <https://doi.org/10.2465/ganko1941.76.253>
- [17] Xing J-H, Xia Z-B, Hu J-F, Zhang Y-H, Zhong L. Growth and Crystallization of Titanium Oxide Films at Different Anodization Modes. *J Electrochem Soc* 2013;160:C239–46. <https://doi.org/10.1149/2.070306jes>.
- [18] Zhao T, Li X, Zhong Q, Xiao H, Nie S, Lian F, et al. Quantitative analysis of vacuum induction melting by laser-induced breakdown spectroscopy. *J Vis Exp* 2019;2019:2–9. <https://doi.org/10.3791/57903>.
- [19] Cabalín LM, Romero D, García CC, Baena JM, Laserna JJ. Time-resolved laser-induced plasma spectrometry for determination of minor elements in steelmaking process samples. *Anal Bioanal Chem* 2002;372:352–9. <https://doi.org/10.1007/s00216-001-1121-x>.
- [20] Sabsabi M, Cielo P. Quantitative analysis of aluminum alloys by Laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Appl Spectrosc* 1995;49:499–507. <https://doi.org/10.1366/0003702953964408>.
- [21] Legnaioli S, Campanella B, Poggialini F, Pagnotta S, Harith MA, Abdel-Salam ZA, et al. Industrial applications of laser-induced breakdown spectroscopy: A review. *Anal Methods* 2020;12:1014–29. <https://doi.org/10.1039/c9ay02728a>.
- [22] DIN 4768:1990-05. Deutsche Institut für Normung. Determination of values of surface roughness parameters R_a, R_z, R_{max} using electrical contact (stylus) instruments; concepts and measuring conditions
- [23] Hiroyuki F. [Book] Spectroscopy Ellipsometry. Principles and Applications. 2009.
- [24] Csermely Z, Horvath Z, Hanyecz I, Lugosi L. Spectroscopic Ellipsometry Analyser: User 's Reference Manual 2012:158.
- [25] Ohtsuka T, Guo J, Sato N. Raman Spectra of the Anodic Oxide Film on Titanium in Acidic Sulfate and Neutral Phosphate Solutions. *J Electrochem Soc* 1986;133:2473–6. <https://doi.org/10.1149/1.2108452>.
- [26] Zhang WF, He YL, Zhang MS, Yin Z, Chen Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. *J Phys D Appl Phys* 2000;33:912–6. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/8/305>.
- [27] Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *J Raman Spectrosc* 1978;7:321–4. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>.
- [28] Capwell RJ, Spagnolo F, DeSesa MA. RAPID DETERMINATION OF LOW

- CONCENTRATIONS OF ANATASE IN RUTILE TiO₂ PIGMENTS BY RAMAN SPECTROSCOPY. *Appl Spectrosc* 1972;26:537–9.
<https://doi.org/10.1366/000370272774351840>.
- [29] Liu ZJ, Zhong X, Walton J, Thompson GE. Anodic Film Growth of Titanium Oxide Using the 3-Electrode Electrochemical Technique: Effects of Oxygen Evolution and Morphological Characterizations. *J Electrochem Soc* 2016;163:E75–82.
<https://doi.org/10.1149/2.0181603jes>.
- [30] Diamanti M V., Pedeferrri MP. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corros Sci* 2007;49:939–48.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.002>.
- [31] Laidani N, Bartali R, Gottardi G, Anderle M, Cheyssac P. Optical absorption parameters of amorphous carbon films from Forouhi-Bloomer and Tauc-Lorentz models: A comparative study. *J Phys Condens Matter* 2008;20.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/01/015216>.
- [32] Kischkat J, Peters S, Gruska B, Semtsiv M, Chashnikova M, Klinkmüller M, et al. Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride. *Appl Opt* 2012;51:6789–98.
<https://doi.org/10.1364/AO.51.006789>.
- [33] Siefke T, Kroker S, Pfeiffer K, Puffky O, Dietrich K, Franta D, et al. Materials Pushing the Application Limits of Wire Grid Polarizers further into the Deep Ultraviolet Spectral Range. *Adv Opt Mater* 2016;4:1780–6.
<https://doi.org/10.1002/adom.201600250>.
- [34] Sul Y-T, Johansson CB, Jeong Y, Albrektsson T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. vol. 23. 2001.
- [35] Xia Z, Nanjo H, Tetsuka H, Ebina T, Izumisawa M, Fujimura M, et al. Crystallization of the anodic oxide on titanium in sulphuric acids solution at a very low potential. *Electrochem Commun* 2007;9:850–6. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.11.027>.
- [36] Bendavid A, Martin PJ. Review of thin film materials deposition by the filtered cathodic vacuum arc process at CSIRO. *J Aust Ceram Soc* 2014;50:86–101.
- [37] Tauc J. OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF AMORPHOUS Ge AND Si. *Mater Res Bull* 1968;3:37–46.
- [38] Tenkyong T, Mary JSS, Praveen B, Pugazhendhi K, Sharmila DJ, Shyla JM. Materials Science in Semiconductor Processing Structural modulation and band gap optimisation of electrochemically anodised TiO₂ nanotubes. *Mater Sci Semicond Process* 2018;83:150–8. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.032>.
- [39] Escada AL, Nakazato RZ, Claro APRA. Influence of anodization parameters in the TiO₂ nanotubes formation on Ti-7.5Mo alloy surface for biomedical application. *Mater Res* 2017;20:1282–90. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0520>.
- [40] Kurian S, Seo H, Jeon H. Significant enhancement in visible light absorption of TiO₂ nanotube arrays by surface band gap tuning. *J Phys Chem C* 2013;117:16811–9.
<https://doi.org/10.1021/jp405207e>.