

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ

Investigação do mecanismo de formação de filmes porosos de
 TiO_2 obtidos por anodização galvanostática

Mariana de Souza Sikora*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

* Bolsista FAPESP Processo 2008/00180-0

São Carlos - SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S579im

Sikora, Mariana de Souza.

Investigação do mecanismo de formação de filmes porosos de TiO_2 obtidos por anodização galvanostática / Mariana de Souza Sikora. -- São Carlos : UFSCar, 2011. 187 f.

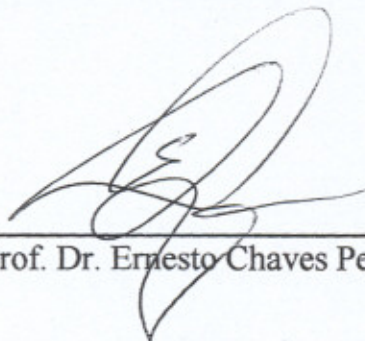
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Físico-química. 2. Anodização. 3. Dióxido de titânio. 4. Eletroquímica. 5. Filmes porosos. I. Título.

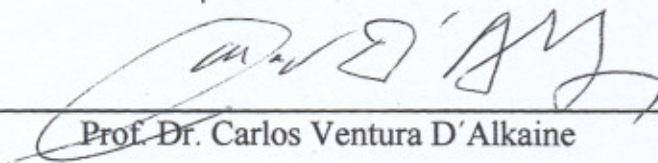
CDD: 541 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

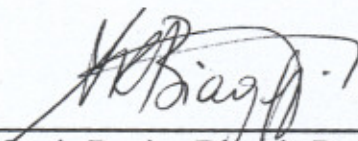
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata Mariana de Souza Sikora, realizada em 28 de outubro de 2011:



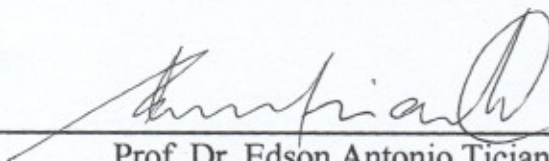
Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



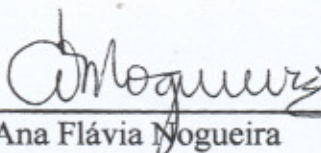
Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine



Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha



Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli



Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira

"Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimentos, instala-se a dúvida."

(Johan Wolfgang Von Goethe)

Aos meus pais, Ana Maria e Gil Marcos,

Por me ensinarem que o conhecimento é a única riqueza verdadeira...

Ao meu amor, Thiago,

Pelo apoio e amor incondicional em todos os momentos...

Agradecimentos

Muitas vezes me questioneei sobre qual era a principal herança de todo o meu trabalho de doutorado. Cheguei a conclusão que recebi dois presentes que são mais importantes que o próprio trabalho de tese em si.

O primeiro deles é a possibilidade da mudança. Como mudei nestes quatro anos!! Aprendi que aprender as vezes dói, mas que a sensação de entender algo que até então era incompreensível é fascinante. Aprendi a resolver problemas. Aprendi que não existe verdade absoluta, apenas interpretações! Mas o mais importante: aprendi a questionar pensamentos, palavras e até a mim mesma e assim mudei, porque acredito que o ser humano está em constante mudança e somente o auto-questionamento é capaz de prover o crescimento. Posso dizer que o doutorado foi uma metamorfose, na qual ganhei asas para continuar voando.

O outro presente foram as pessoas. Família, amigos e colegas que compartilharam comigo todos estes anos. Cada uma dessas pessoas teve um papel essencial que eu não poderia deixar de agradecer.

Primeiramente, gostaria de agradecer à você meu amor, Thiago, que me encorajou a cada dia. Mesmo com a tamanha distância de 870 km durante 4 anos, nunca deixou de acreditar em mim e em nós. Obrigada por estar sempre ao meu lado, obrigada por tentar entender o que é *spark*, FEG, raio-x e outros termos, só para que pudéssemos conversar. Obrigada por me apoiar em cada momento de fraqueza, no qual duvidei de mim e caí e você cuidadosamente me levantou e me fez entender que eu posso alcançar as estrelas se assim eu quiser. Obrigada por tudo, amo você.

À vocês, pai e mãe, que sempre me encorajaram a aprender, guiaram meus passos do início até aqui. Mesmo que vocês não entendam nada das coisas malucas que eu faço no laboratório, o simples fato de me escutarem e me estimularem a seguir em frente é algo sem preço. Muito obrigada por tudo!!! Eu amo vocês!

A toda minha família, meu irmão Stevan, meus primos e primas, tios e tias, sogro e sogra, cunhadas e cunhados, sobrinhos e sobrinhas, e principalmente a você vó. Me desculpe por todos os aniversários nos quais não pude comparecer devido ao doutorado. Obrigada por toda a atenção e por todos os mimos.

Ao Professor Dr. Ernesto Chaves Pereira, meus sinceros agradecimentos pela orientação. Muito obrigada por todos os ensinamentos, todas as discussões, pelas oportunidades de crescimento e por sempre acreditar no meu trabalho.

Ao Professor Dr. Mauro Chierici Lopes, meu orientador de iniciação científica, com o qual aprendi muitas coisas, dentre elas a simulação usando o método dos elementos finitos. Obrigada por todas as discussões sobre mundo, sociedade e ciência.

Ao Professor Helmüt Föll e ao Dr. Jürgen Carstensen, que me orientaram durante o período de pesquisa na Alemanha. Obrigada pela paciência, por todas as

imensamente ricas discussões e por me ensinar que ciência se faz com bom humor, chá e bolo.

Aos meus amigos de longe e de perto, Camila, Pollyana, Taíza, Léo, Paulo, Amanda, Chico, Jana, Adriane, Nathalie, Drielle, Fabiano, Cris, Lucélia, Ademir, Eve, Anselmo, Karin, Alisson, Andréia, Rodrigo, Franciele, Poliana, Rebecca, Daia, Evaldo, Paola, Emerson e Joana. Aos amigos internacionais Rania (Egito), Enrique e Alina (México) e Ala (Moldova), obrigada por estarem sempre perto no período mais solitário que passei durante o período sanduíche. Obrigada a todos vocês amigos pelo apoio, pelas festas, pelos desabafos, pelas risadas, pelas lágrimas e pelo que cada um de vocês representa na minha vida.

À todos os professores do departamento de química da UFSCar, Professora Dra. Lucia Helena Mascaro, Professor Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, Professor Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho e Professor Dr. Lee Mu-Tao, que de uma forma profunda contribuíram com a minha formação acadêmica.

À todo o pessoal do LIEC, aos antigos e aos novos. Muito obrigada pelo companheirismo, amizade, por estarem sempre dispostos a ajudar, pelo agradável e divertido ambiente de trabalho, vou sentir muita falta de todos vocês!

A todos os funcionários do Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química, muito obrigada por todos os serviços prestados. Aos funcionários do LIEC, principalmente ao Rori, sempre atencioso e disposto a me ajudar com as minhas muitas imagens. E finalmente às agências de fomento: Capes, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada,

Mariana

Prefácio

Neste trabalho o mecanismo de crescimento de filmes porosos de TiO_2 obtidos por anodização galvanostática foi investigado. Foram feitas observações experimentais dos filmes obtidos em diversas condições e posteriormente estes dados culminaram no desenvolvimento de um modelo semi-empírico para o crescimento destes filmes. Tais resultados foram divididos nos sete capítulos deste trabalho de tese.

Uma introdução teórica é apresentada no capítulo 1, na qual são discutidas as principais teorias para a formação dos filmes obtidos por anodização. O termo ruptura eletrolítica é introduzido e discutido à luz das informações encontradas na literatura. Também discute-se uma das principais características dos filmes obtidos por esta técnica, a emissão de microdescargas ou *sparks*, para a qual apresentam-se as teorias que visam explicar o mecanismo responsável por seu aparecimento.

No capítulo 2 é apresentado um estudo do sistema usando o ácido fosfórico como eletrólito. A técnica de planejamento fatorial foi empregada com o objetivo de observar como as variáveis de preparação dos filmes influenciam nas propriedades morfológicas e estruturais, bem como verificar mudanças nas respostas eletroquímicas. Nomeamos este estudo de "mapeamento do sistema" devido à sua característica principal que é conhecer as tendências de cada parâmetro de estudo em resposta à variação das condições experimentais. Neste capítulo são introduzidas algumas das técnicas utilizadas em todo o trabalho, como tratamento de imagens e refinamento dos difratogramas usando o Método de Rietveld.

Em seguida todas as variáveis do sistema são mantidas constante exceto a carga aplicada. Esta investigação, também realizada em meio de ácido fosfórico teve como objetivo correlacionar três parâmetros: a morfologia, a microestrutura e a atividade fotocatalítica dos filmes preparados. Para tanto, estudou-se a fotoatividade dos filmes através da degradação de um corante modelo. Todas as propriedades foram correlacionados e observou-se que estas estão profundamente interligadas.

No capítulo 4 realizou-se o mapeamento do sistema utilizando ácido oxálico como eletrólito. Neste estudo observou-se que todas as propriedades físicoquímicas, bem como as respostas eletroquímicas durante o crescimento dos filmes, apresenta grande diferença se comparadas com os resultados observados em meio de ácido fosfórico. Destaca-se a morfologia dos filmes obtidos, as quais devido à sua grande irregularidade tornaram impossível a análise de imagens usada nos capítulos anteriores. Neste sentido, através de uma trabalho de cooperação, desenvolveu-se uma nova metodologia de análise usando o conceito de Dimensão Fractal Multiescala, através da qual foi possível observar que cada condição empregada na preparação imprime uma "digital" na amostra, sendo que é possível identificar as condições de preparação para uma amostra proveniente de um conjunto de validação externa.

No capítulo 5 utilizou-se a técnica de dopagem anódica para a preparação de filmes dopados com nióbio. Neste estudo a técnica de planejamento fatorial foi empregada, onde investigou-se qual era o papel das condições experimentais na quantidade de dopante introduzido na rede cristalina de TiO_2 . Uma comparação com filmes puros obtidos no capítulo 4 mostrou que a adição de dopantes promove o aumento da quantidade da fase anatase do óxido formado.

Um estudo aplicado mostrando a utilização do fenômeno de ruptura eletrolítica e emissão de *sparks* como sistema de aquecimento foi apresentado no capítulo 6. Observou-se que a quantidade de *sparks* pode estar relacionada com uma alta taxa de aquecimento e uma alta potência instantânea, que torna tal sistema mais eficiente do que resistências comerciais (de chuveiro e mergulhão) usadas comumente para tais finalidades. Neste capítulo a explicação para tal fenômeno, que até então parecia ser termodinamicamente inexplicável foi apresentada e discutida.

Finalmente, no último capítulo faz-se um apanhado geral das observações experimentais realizadas, as quais resultam em uma série de suposições em um modelo que denominou-se modelo semi-empírico de crescimento de filmes de TiO_2 obtidos por anodização galvanostática. Todas as bases do modelo são apresentadas e discutidas sempre considerando os resultados experimentais já estabelecidos nos capítulos anteriores.

Lista de Tabelas

2.1	Matriz planejamento genérica para um planejamento fatorial 2^3	20
2.2	Coefficientes de contraste para o planejamento fatorial 2^3 . A última coluna se refere aos valores obtidos para a resposta média (R_M).	21
2.3	Matriz planejamento 2^3 mostrando as condições de execução do mapeamento do sistema com ácido fosfórico.	25
2.4	Respostas eletroquímicas obtidas através das análises das curvas de anodização para o planejamento 2^3 utilizado no mapeamento do sistema com ácido fosfórico.	37
2.5	Cálculo dos efeitos para o parâmetro coeficiente angular $\frac{dV}{dq}$, valores em $V C^{-1}$	37
2.6	Cálculo dos efeitos para o parâmetro A_M , valores em V	40
2.7	Tabela de efeitos para o parâmetro V_{ss} , valores em V	44
2.8	Resultados das análises de imagem para tamanho de poro dos filmes formados.	47
2.9	Cálculo dos efeitos calculados para tamanho de poro das imagens obtidas por FEG, valores em μm	48
2.10	Respostas microestruturais obtidas através das análises dos difratogramas para o planejamento 2^3 utilizado no mapeamento do sistema com ácido fosfórico.	51
4.1	Matriz de planejamento 2^3 do mapeamento do sistema com ácido oxálico.	81
4.2	Respostas eletroquímicas obtidas através das análises das curvas de anodização do planejamento 2^3 utilizado no mapeamento do sistema com ácido oxálico.	87

4.3	Cálculo dos efeitos para o parâmetro coeficiente angular $\frac{dV}{dq}$, valores em $V C^{-1}$	87
4.4	Cálculo dos efeitos para o parâmetro amplitude das oscilações (A_M), valores em V	89
4.5	Cálculo dos efeitos para o parâmetro V_f , valores em V	93
4.6	Cálculo dos efeitos para o parâmetro $\frac{dV_R}{dq}$, valores em $V C^{-1}$	95
4.7	Respostas microestruturais obtidas através das análises dos difratogramas para o planejamento 2^3 utilizado na dopagem anódica.	101
5.1	Matriz de planejamento 2^3 do estudo da dopagem anódica com Nb.	108
5.2	Respostas eletroquímicas obtidas através das análises das curvas de anodização para o planejamento 2^3 utilizado na dopagem anódica com Nb.	111
5.3	Cálculo dos efeitos para o parâmetro $\frac{dV}{dq}$, valores em $V C^{-1}$	112
5.4	Cálculo dos efeitos para o parâmetro A_M , valores em V	113
5.5	Cálculo dos efeitos para o parâmetro V_f , valores em V	114
5.6	Cálculo dos efeitos para o parâmetro $\frac{dV_R}{dq}$, valores em $V C^{-1}$	115
5.7	Quantidade atômica relativa de nióbio presente nas amostras obtidas.	118
5.8	Resultados obtidos pela análise quantitativa das micrografias apresentadas na Figura 5.9.	120
5.9	Cálculo dos efeitos para o parâmetro diâmetro de poro, valores em nm	121
5.10	Respostas microestruturais obtidas através das análises dos difratogramas para o planejamento 2^3 utilizado na dopagem anódica.	123
6.1	Matriz planejamento 2^2 mostrando as condições de execução do planejamento com ácido fosfórico.	132
6.2	Matriz planejamento 2^2 mostrando as condições de execução do planejamento com sulfato de sódio.	133
7.1	Matriz de planejamento 2^3 mostrando as condições implementadas nas simulações.	164
7.2	Cálculo dos efeitos para o raio de fusão.	168

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina do dióxido de titânio (a) anatase (b) brookita (c) rutilo. Figura extraída da referência [1].	2
1.2	Desenho esquemático mostrando a ionização por impacto.	9
1.3	Esquema de multiplicação de elétrons dentro do óxido dando origem à avalanche de elétrons. Extraído da referência [2]	10
1.4	Diferentes diagramas representando os dois tipos de perfil da curva corrente- potencial quando a descarga elétrica ocorre: (a) na superfície do eletrodo e (b) no filme de óxido. Extraído de [3].	14
1.5	Diferentes modelos para a explicação das microdescargas observadas du- rante a anodização de metais válvula. (a) Modelo de ruptura dielétrica ou ruptura eletrolítica, (b) modelo de descarga no poro e (c) modelo de eletrólise de descarga luminescente adaptado para a presença do filme de óxido. Extraído de [4]	16
2.1	Processo de quantificação de imagens. (a) Imagem original, (b) Imagem com contraste ajustado e binarizada, (c) Após a contagem de poros, imagem gerada mostrando os poros contabilizados na análise, (d) Distribuição da área dos poros.	29
2.2	EXPGUI interface para GSAS.	30
2.3	Curva de anodização obtida em H_3PO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10 mA cm^{-2}	32
2.4	(a) Curvas de anodização obtidas nas condições mostradas na Tabela 2.3. (b) Ampliação do cronopotenciograma referente à amostra 1 da Tabela 2.3.	35

2.5	Curva de anodização obtida em 10 mA cm^{-2} , $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. (a) Ampliação da zona linear. A zona escolhida para cálculo de coeficiente angular está marcado em vermelho. (b) Região de ruptura utilizada para o cálculo da amplitude das oscilações de potencial.	36
2.6	Gráfico de Pareto mostrando a significância estatística dos efeitos no parâmetro amplitude das oscilações.	42
2.7	Gráfico de Pareto para a análise do parâmetro V_{ss}	45
2.8	Micrografias das amostras descritas na Tabela 2.3 obtidas por FEG.	46
2.9	Gráfico de Pareto para a análise do parâmetro diâmetro de poro.	48
2.10	Difratogramas obtidos por meio da análise de filmes de TiO_2 preparados nas condições apresentadas na Tabela 2.3.	50
2.11	Diagrama em cubo mostrando a influência das variáveis de preparação na quantidade de fase anatase presente nas amostras.	52
2.12	Diagrama em cubo mostrando a influência das variáveis de preparação no tamanho de cristalito na direção paralela ao plano de incidência da radiação.	53
2.13	Diagrama em cubo mostrando a influência das variáveis de preparação no tamanho de cristalito na direção perpendicular ao plano de incidência da radiação.	54
3.1	Cronopotenciograma do sistema Ti/TiO_2 obtido em H_3PO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mA cm^{-2} e $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Ampliação da região linear mostrando como a carga aplicada foi escolhida na região linear de crescimento do óxido.	60
3.2	Cronopotenciograma do sistema Ti/TiO_2 obtido em H_3PO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mA cm^{-2} , $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e 216 C , as setas apontam os pontos escolhidos na região de ruptura.	60
3.3	Esquema do reator utilizado nos experimentos de fotocatalise.	62
3.4	Curva de anodização galvanostática típica em ácido fosfórico.	63

3.5	(a) Curva de absorvância em função do comprimento de onda para a degradação do alaranjado de metila por um filme de TiO_2 obtido com 180 C de anodização. (b) Curva de degradação do alaranjado de metila considerando a cinética de pseudo primeira-ordem.	64
3.6	Constante de velocidade de reação em função do tempo de anodização dos filmes	65
3.7	Micrografias de filmes de TiO_2 obtidos por meio de anodização galvanostática aplicando-se uma carga de (a) 1,8 C, (b) 4,6 C, (c) 25 C s, (d) 108 C, (e) 180 C e (f) 216 C.	66
3.8	Distribuição de área de poro para um difratograma obtido em 108 C de anodização, (a) considerando todos os poros contrastados pela binarização e (b) considerando somente a faixa de 0,070-3,5 μm^2	68
3.9	Variação do diâmetro médio de poro com a carga de anodização (d) e variação da densidade de poros em função da carga (D_p).	69
3.10	Curva paramétrica mostrando a resposta fotocatalítica em função do diâmetro médio de poro calculado para cada amostra preparada.	71
3.11	(a) Bandgap em função da carga aplicada e (b) Bandgap em função do potencial alcançado pelo sistema.	72
3.12	Variação da quantidade relativa de fase anatase em função da carga aplicada no sistema. No detalhe observam-se os difratogramas na região do pico principal (101) da fase anatase para as amostras preparadas com (A) 72 C, (B) 108 C, (C) 180 C e (D) 216 C.	73
3.13	Refinamento de um difratograma utilizando o Método de Rietveld implementado no software Topas Academic. Os símbolos \star e \circ , representam as fases cristalinas titânio hexagonal e anatase, respectivamente.	73
3.14	Constante de velocidade da reação de fotodegradação do alaranjado de metila em função do tamanho de cristalito dos filmes de TiO_2 preparados.	75

4.1	Duas texturas que apresentam o mesmo valor para dimensão fractal ($DF = 0.986$). À direita observam-se seus descritores fractais multiescala $D(r)$, onde r é o índice do descritor (consideram-se várias dimensões).	82
4.2	Textura mapeada e transformada em uma superfície. (a) Imagem original e (b) Superfície tridimensional em μm	83
4.3	Superfícies tridimensionais dilatadas com diferentes raios. (a) Pontos da superfície original. (b) $r = 2$. (c) $r = 5$. (d) $r = 10$	83
4.4	Cronopotenciogramas típicos do sistema $Ti/TiO_2/H_2C_2O_4$. (a) Curva referente à amostra 4 e (b) Curva referente à amostra 6 da Tabela 4.1. . . .	85
4.5	Cronopotenciogramas do sistema $Ti/TiO_2/H_2C_2O_4$, obtidos nas condições apresentadas na Tabela 4.1.	86
4.6	Gráfico de Pareto obtido pela análise do parâmetro $\frac{dV}{dq}$	88
4.7	Gráfico de Pareto obtido pela análise do parâmetro A_M	90
4.8	Curvas de anodização obtidas variando-se a temperatura e mantendo as demais condições constantes. (a) $10 mA cm^{-2}$, $[H_2C_2O_4] = 0,05 mol L^{-1}$ 10° e $30^\circ C$. (b) $20 mA cm^{-2}$, $[H_2C_2O_4] = 0,5 mol L^{-1}$ 10° e $30^\circ C$	92
4.9	Gráfico de Pareto obtido através da Tabela 4.5.	93
4.10	Comparativo dos potenciais alcançados no fim da região linear para amostra A3 do mapeamento com ácido fosfórico e para a amostra A2 do mapeamento com ácido oxálico.	95
4.11	Gráfico de Pareto obtido através dos dados apresentados na Tabela 4.6. . .	96
4.12	Micrografias das amostras apresentadas na Tabela 4.1 obtidas por FEG. . .	98
4.13	Imagens obtidas por FEG de diferentes regiões das amostras 1 e 6.	99
4.14	Curvas de descritores obtidas a partir de cada imagem de textura da Figura 4.13. As curvas sólidas correspondem à condição 1 e as curvas pontilhadas à condição 6.	99
4.15	Difratogramas referentes às amostras preparadas nas condições mostradas na Tabela 4.1.	101

4.16	Diagrama em cubo mostrando a influência das variáveis de preparação na quantidade de fase anatase presente nas amostras obtidas em meio de ácido oxálico.	102
5.1	Curvas de anodização obtidas referentes às amostras (a) A1 e (b) A7 do planejamento apresentado na Tabela 5.1.	110
5.2	Cronopotenciogramas obtidos por meio da anodização de titânio em meio de ácido oxálico e $(NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O)$, conforme condições apresentadas na Tabela 5.1.	111
5.3	Gráfico de Pareto obtido pela análise da resposta $\frac{dV}{dq}$	112
5.4	Gráfico de Pareto obtido pela análise da resposta A_M	113
5.5	Gráfico de Pareto obtido pela análise da resposta V_f	115
5.6	Gráfico de Pareto obtido pela análise da resposta $\frac{dV_R}{dq}$	116
5.7	Espectro obtido pela análise de EDS para a amostra 6 da Tabela 5.1.	117
5.8	Esquematização na forma de cubo para a quantidade relativa de nióbio presente na amostra.	118
5.9	Micrografias das amostras apresentadas na Tabela 5.1 obtidas por FEG.	120
5.10	Gráfico de Pareto obtido pela análise do diâmetro de poro.	122
5.11	Difratogramas referentes às amostras preparadas por dopagem anódica.	123
5.12	Diagrama em cubo para (a) tamanho de cristalito paralelo e (b) tamanho de cristalito perpendicular.	124
5.13	Diagramas cubo mostrando a variação da quantidade de fase anatase para os filmes puros (esquerda) e dopados (direita).	125
6.1	Imagem de uma face do eletrodo mostrando os resultados referentes aos diferentes eletrólitos empregados. (a) H_3PO_4 , (b) Na_2SO_4	134
6.2	Curvas de anodização referentes às anodizações realizadas em diferentes eletrólitos. (a) H_3PO_4 , (b) H_3BO_3 , (c) $C_6H_8O_7$, (d) Na_2SO_4 , (e) HNO_3 , (f) HAc	135
6.3	Curvas de aquecimento para ambos os planejamentos realizados em (a) H_3PO_4 e (b) Na_2SO_4	136

6.4	Diagramas mostrando as respostas consideradas no estudo: (a) velocidade de aquecimento em $10^{-3}^{\circ}C s^{-1}$ e (b) eficiência de aquecimento de água em %.	138
6.5	Diagramas mostrando as respostas para o sistema Ti/Na_2SO_4 (a) velocidade de aquecimento em $10^{-3}^{\circ}C s^{-1}$ e (b) eficiência de aquecimento de água em %.	139
6.6	Curvas de aquecimento para o sistema Ti/H_3PO_4 nas condições 3 e 4 da Tabela 6.1 e as duas resistências comerciais utilizadas.	140
6.7	Curva de aquecimento em meio de H_3PO_4 , mostrando os instantes que antecedem a emissão de <i>sparks</i> .	141
7.1	Vista lateral do substrato de titânio mostrando o filme de óxido nativo.	146
7.2	Curva de anodização típica em meio de ácido fosfórico. Condições experimentais: $j = 20 mA cm^{-2}$, $[H_3PO_4] = 0,5 mol L^{-1}$ e $T = 20^{\circ}$.	148
7.3	Domínios espaciais formados por <i>sparks</i> na superfície do eletrodo em (a) 0 s, (b) 20' 14 s e (c) 20' 15 s. Em (a) há iluminação externa e em (b) e (c) a iluminação externa foi desligada para dar maior contraste nos <i>sparks</i> .	149
7.4	Variação da morfologia com o aumento da carga aplicada. (a) 1,8 C (b) 4,6 (c) 25 C (d) 108 C (e) 180 C (f) 216 C.	149
7.5	Vista lateral do filmes de TiO_2 obtidos com a aplicação de 4,6 C. Imagem obtida por FIB. (b) Ampliação mostrando somente a região da interface.	150
7.6	Difratograma de uma amostra de TiO_2 preparada por anodização galvanostática aplicando-se 216 C.	151
7.7	Variação dos parâmetros microestruturais (a) quantidade relativa de fase anatase e (b) tamanho de cristalito, durante a anodização galvanostática.	152
7.8	Padrão espacial dos <i>sparks</i> sobre a superfície do eletrodo.	159
7.9	Modelo simplificado para a ruptura eletrolítica.	162
7.10	Domínio utilizado na simulação do efeito do <i>spark</i> no filme.	163
7.11	Malha refinada utilizada no cálculo da influência do <i>spark</i> nas propriedades dos filmes de TiO_2 .	165

7.12	Resultado da simulação da dissipação de energia na forma de calor por um evento de <i>spark</i> nas condições: (a) $T = 5000\text{ K}$, $s = 10\text{ nm}$ e $d = 20\text{ nm}$ e (b) $T = 10000\text{ K}$, $s = 50\text{ nm}$ e $d = 20\text{ nm}$	166
7.13	Gráficos T versus x mostrando a região chamada de raio de fusão, que foi utilizada como uma das respostas deste estudo.	167
7.14	Diagrama cubo mostrando os valores do raio de fusão em todas as condições simuladas. As setas mostram em que sentido o valor deste parâmetro aumenta em função das variáveis que apresentam mais influência nesta resposta.	168

Sumário

1 Filmes anódicos de TiO_2 - Aspectos Básicos	1
1.1 O óxido de titânio	1
1.2 Filmes Anódicos - Aspectos Gerais	4
1.3 O Fenômeno de Ruptura Eletrolítica	5
1.3.1 Modelos propostos para a ruptura dielétrica	8
1.4 Cristalização Anódica	11
1.5 Ruptura eletrolítica e microdescargas	13
2 Mapeamento do Sistema usando H_3PO_4	19
2.1 Introdução	19
2.2 Materiais e Métodos	24
2.2.1 Obtenção de filmes de TiO_2 anódicos	24
2.2.2 Caracterização Morfológica	26
2.2.3 Caracterização Microestrutural	30
2.3 Resultados e Discussão	31
2.3.1 Respostas Eletroquímicas	31
2.3.2 Análise da Morfologia	46
2.3.3 Análise da Microestrutura	49
2.4 Conclusões	54
3 Estudo da influência da carga de anodização nas propriedades morfológicas e microestruturais dos filmes de TiO_2	56
3.1 Introdução	56
3.1.1 Fotocatálise	58

3.2	Materiais e métodos	59
3.2.1	Formação dos filmes de óxido	59
3.2.2	Testes fotocatalíticos	61
3.3	Resultados e Discussão	62
3.4	Conclusão	76
4	Mapeamento do sistema usando $H_2C_2O_4$ como eletrólito	77
4.1	Introdução	77
4.1.1	Análise de imagens por textura	78
4.1.2	Teoria Fractal	79
4.2	Materiais e Métodos	81
4.2.1	Metodologia proposta para o tratamento de imagens	81
4.3	Resultados e Discussão	84
4.3.1	Respostas Eletroquímicas	84
4.4	Análise da Morfologia	97
4.4.1	Análise Microestrutural	100
4.5	Conclusões	103
5	Dopagem Anódica de TiO_2 com nióbio	105
5.1	Introdução	105
5.2	Procedimento Experimental	108
5.3	Resultados e Discussão	109
5.3.1	Respostas Eletroquímicas	109
5.3.2	Microanálise dos Filmes	117
5.3.3	Análise da Morfologia	119
5.4	Análise da Microestrutura	122
5.5	Conclusões	127
6	Estudo da Aplicação da Anodização de Titânio como Aquecedor de Água	129
6.1	Introdução	129
6.2	Materiais e Métodos	131

6.3	Resultados e Discussão	133
6.3.1	Triagem de Variáveis	133
6.3.2	Estudo do mecanismo responsável pelo aquecimento	135
6.4	Conclusão	142
7	Modelo semi-empírico para o crescimento de filmes anódicos de TiO_2	143
7.1	Introdução	143
7.2	Observações experimentais	146
7.2.1	Resumo das observações experimentais	152
7.3	Modelo Semi-Empírico	153
7.3.1	<i>Sparks</i> e suas consequências no mecanismo de formação do filme	160
7.4	Conclusão	171
	Referências	174

RESUMO

INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE FORMAÇÃO DE FILMES POROSOS DE TiO_2 OBTIDOS POR ANODIZAÇÃO GALVANOSTÁTICA.

Neste trabalho foram estudados os aspectos experimentais e teóricos do crescimento de dióxido de titânio obtido por anodização galvanostática. Os filmes foram preparados por anodização galvanostática de titânio, onde a curva da diferença de potencial *versus* carga foi investigada. Nos instantes iniciais há o aumento abrupto do potencial, seguido por uma mudança no coeficiente angular da curva. Nesta região o potencial atinge um estado estacionário caracterizado por oscilações em torno de um valor médio que são freqüentemente associadas ao fenômeno de ruptura do filme anódico, no qual observa-se também a emissão de microdescargas (*sparks*) na superfície do eletrodo. O estudo experimental iniciou-se com o “mapeamento do sistema”, no qual utilizou-se o planejamento fatorial com o objetivo de associar as variáveis experimentais às respostas consideradas (eletroquímicas, morfológicas e microestruturais). Após este primeiro estudo, investigou-se a influência da carga aplicada no sistema mantendo-se as demais condições constantes. Nesta investigação, analisou-se a influência da carga na microestrutura, morfologia e também na fotoatividade dos filmes. Os resultados revelaram que a fotoatividade sofre uma influência tanto da microestrutura como da morfologia. Entretanto, a microestrutura mostra-se mais importante para filmes obtidos após a região de ruptura, onde a morfologia permanece constante. Uma possível explicação para estes dados é que a região de contorno de grão atua como centro de recombinação de pares e^-/h^+ . Além destes estudos, realizou-se a dopagem do TiO_2 com nióbio. As propriedades fisicoquímicas dos filmes dopados foram comparadas com os filmes puros e observou-se que a dopagem promove um aumento da taxa de cristalização dos filmes mesmo quando pequenas quantidades do dopante são introduzidas na rede. Um estudo aplicado foi realizado com o sistema de anodização, onde buscou-se aplicá-lo como sistema aquecedor de água. Os resultados desta investigação mostraram que este apresenta maior eficiência e velocidade de aquecimento

frente às resistências comerciais com as quais fo comparado. Finalmente, baseando-se nos resultados experimentais, buscou-se desenvolver um modelo para o crescimento de filmes de dióxido de titânio obtidos eletroquimicamente. Este modelo semi-empírico foi desenvolvido a partir do modelo “*current burst model*”. A primeira fase do modelo consistiu na simulação numérica da dissipação de calor gerada por evento de spark nos 3 meios (eletrólito, óxido e metal) usando o método dos elementos finitos. O resultado da simulação mostrou que a dissipação térmica se estende por uma região de até 400 nm e que o spark é capaz de fundir localmente as fases sólidas. Sendo assim, a descrição deste sistema oscilatório foi feita por meio de seus três elementos principais: o mecanismo de oscilação local (ruptura), mecanismo de dessincronização (dissolução) e sincronização ou interação lateral (promovida pelo fluxo de material).

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE GROWTH MECHANISM OF POROUS TiO_2 FILMS PREPARED BY GALVANOSTATIC ANODIZATION

In this work the experimental and theoretical aspects of the growth of titanium dioxide obtained by galvanostatic anodization were studied. The films were prepared by galvanostatic anodization of titanium, where the curve of voltage versus charge was investigated. In the initial growth there is an abrupt increase of the voltage, followed by a change in slope of the curve. In this region the voltage reaches a steady state characterized by oscillations around a mean value that are often associated with the phenomenon of film's breakdown, microdischarges (*sparks*) are also observed on the electrode surface. The experimental study began with the "system scanning" in which we used the factorial design in order to associate the experimental variables with the responses (electrochemical, morphological and microstructural). After this first study, we investigated the influence of applied charge on the system, keeping constant the other experimental conditions. In this investigation, we analyzed the influence of charge on the microstructure, morphology and also in the photoactivity of the films. The results revealed that the photoactivity is influenced by both the microstructure and morphology. However, the microstructure seems more important for films obtained after the breakdown region, where the morphology remains constant. One possible explanation for these results is that the region of grain boundary acts as a recombination center of e^-/h^+ pairs. In addition to these studies, the TiO_2 doping was carried out with niobium. The physicochemical properties of the doped films were compared with pure films and it was observed that doping promotes an increase in the rate of crystallization of the films even when small amounts of dopants are introduced into the oxide. An applied study was conducted in order to apply the titanium anodization as a water heater system. The results of this investigation have shown that the titanium anodization provides greater efficiency and heating rate when it is compared with commercial resistances. Finally, based on experimental results, we developed a model

for the growth of titanium oxide films prepared electrochemically. This semi-empirical model was developed from the "current burst model". The first stage consisted in the numerical simulation of the dissipation of the heat generated by a spark event in three ways (electrolyte, metal and oxide) using the finite elements method. The simulation result have shown that the thermal dissipation extends over an area of up to 400 nm and the spark is able to fuse locally all the solid phases. Thus, the description of the oscillating system was made through its three main elements: the local oscillation mechanism (breakdown), desynchronization mechanism (dissolution) and lateral synchronization or interaction (promoted by the flow of material).

1 Filmes anódicos de TiO_2 - Aspectos Básicos

1.1 O óxido de titânio

O dióxido de titânio apresenta a fórmula química TiO_2 e é encontrado amplamente na natureza, sendo um composto não tóxico e largamente empregado como pigmento [5]. Este é o produto de reação de oxidação do titânio, um metal que representa 0,44 % da composição da crosta terrestre [6]. Dos óxidos obtidos a partir do titânio, o TiO_2 é o mais estável e o mais importante. É encontrado na natureza na forma dos minerais anatase, brookita, octaedrita, e rutilo [6]. As estruturas cristalinas mais comuns: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbico) [1] são apresentadas na Figura 1.1.

É amplamente utilizado na indústria como pigmento branco, sendo o mais importante da classe de pigmentos inorgânicos com o objetivo de dar opacidade e diminuir a intensidade das cores [7]. O dióxido de titânio na forma rutilo é o mais utilizado devido ao seu alto índice de refração (2,76) o que o torna o pigmento com maior eficiência óptica conhecido [8].

Outras aplicações para este óxido só foram vislumbradas após o fim da década de 60, quando Fujishima no fim de seu doutorado sob a orientação de Honda, descobriram sua potencial aplicação como fotocatalisador [9]. Em seus trabalhos, observaram que o TiO_2 exposto a irradiação ultravioleta provocava a quebra de moléculas de água em oxigênio e hidrogênio. Esta descoberta ganhou atenção mundial e ficou conhe-

cida como efeito Honda-Fujishima [10]. Após a publicação deste primeiro trabalho [9] as investigações neste tema se intensificaram.

No início do século 21, fotocatalisadores a base de dióxido de titânio foram comercialmente desenvolvidos e desde então vêm sendo usados em uma variedade de produtos, tais como revestimentos auto-limpantes para cerâmicas e janelas de automóveis. Além disso, o TiO_2 vem sendo considerado um material promissor para a aplicação no tratamento de efluentes devido às suas características: baixa solubilidade, atoxicidade, inércia química, baixo custo de preparação e abundância na natureza. Além de oxidar rejeitos industriais [11], reduzir íons de elevada toxidez como o Cr (VI) [12], este material atua na destruição de bactérias devido a sua capacidade de destruir a parede celular destes microorganismos [13, 14]. Estudos recentes evidenciam o poder fotocatalítico do material na destruição de *Lactobacillus acidophilus* [13, 15], *Sacharomyces cerevisiae* [13] e *Escherichia Coli* [13, 16–18]. Esta última, recentemente tornou-se notícia por causar um surto na Europa, sendo que sua variante mortal levou à morte de 39 pessoas [19].

O dióxido de titânio absorve luz quando a energia dos ftons é maior do que seu band gap, causando a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, criando buracos na banda de valência. Para a fotocatalise, são utilizados as fases rutilo e anatase, uma vez que ambas absorvem luz na região do ultravioleta [1, 20].

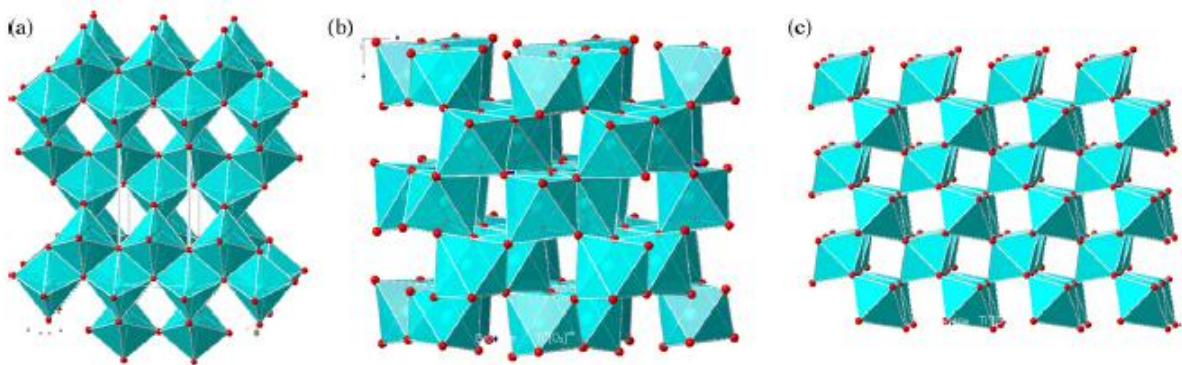


FIGURA 1.1: Estrutura cristalina do dióxido de titânio (a) anatase (b) brookita (c) rutilo. Figura extraída da referência [1].

Apesar de o dióxido de titânio apresentar uma excelente atividade fotocatalítica, este material absorve somente na região do ultravioleta. O desenvolvimento de um fotocalisador que absorva na região do visível seria o ideal, porém nenhuma substância

com desempenho superior ao dióxido de titânio e, além disso, com as mesmas vantagens de custo de produção, estabilidade e baixa toxicidade, foi descoberta até o momento. Uma das principais razões para isso é que semicondutores com um *bandgap* menor do que o apresentado pelo dióxido de titânio sofrem autólise ao serem irradiados na presença de água [1].

O TiO_2 pode ser obtido de diversas maneiras, dentre as quais, podem-se citar: métodos térmicos [21], métodos de microemulsão [22], método da oxidação por vapores químicos [23] e métodos eletroquímicos [24–30]. Este último apresenta vantagens em relação aos outros métodos devido ao custo, a facilidade de obtenção e principalmente à duas características que o tornam único quanto a obtenção deste na forma de filmes: o alto grau de ordenamento quando fluoreto é empregado como eletrólito e a auto-cristalização do material durante seu processo de formação quando este é preparado pela técnica conhecida como PEO (*plasma electrolytic oxidation*).

Os filmes de óxido obtidos eletroquimicamente podem ser crescidos de duas maneiras, através da aplicação de um potencial constante (potenciostaticamente) ou através da aplicação de corrente constante (galvanostaticamente) no substrato metálico de titânio. No regime potenciostático há o aumento da espessura do óxido, o que causa a diminuição da corrente em função do tempo até atingir um valor de estado estacionário. Geralmente, filmes com um maior grau de ordenamento são obtidos por este método, principalmente se eletrólitos capazes de dissolver o óxido forem empregados no processo.

No caso do dióxido de titânio, a utilização de eletrólitos contendo fluoreto promove estruturas altamente organizadas como poros e/ou nanotubos. No que se diz respeito à preparação de dióxido de titânio por métodos eletroquímicos, a maior parte dos estudos refere-se à preparação e caracterização [24, 25, 29], aplicação [31, 32] e otimização [28, 30, 33] destas estruturas.

Já no regime galvanostático, inicialmente observa-se um aumento do potencial relacionado com o aumento da espessura do óxido. Se o eletrólito é inerte ao óxido, isto é, se o óxido não se dissolve na solução, o potencial aumenta linearmente até o início do processo conhecido como ruptura do filme. Após o início deste processo, observa-se uma região de oscilação de potencial em torno de um valor médio, as quais são resultantes

dos processos simultâneos de ruptura, crescimento e dissolução do óxido [34–36].

Como os filmes obtidos pela técnica de anodização galvanostática (ou PEO) geralmente não apresentam uma estrutura auto-organizada, o que dificulta possíveis aplicações tecnológicas, atualmente um restrito número de pesquisadores dedica-se ao estudo dos processos envolvidos nestas condições. Os filmes preparados por esta técnica apresentam características interessantes, tais como, emissão de *sparks* durante a anodização, oscilações de potencial, morfologia porosa e alto grau de cristalinidade, tais características são fortemente estimulantes do ponto de vista fundamental. Neste trabalho, todos os filmes foram preparados galvanostaticamente, sendo assim, nas seções seguintes os principais processos envolvidos na preparação destes filmes serão discutidos.

1.2 Filmes Anódicos - Aspectos Gerais

O titânio, assim como o alumínio, o zircônio, o nióbio, o vanádio, o háfnio e outros, é classificado como um metal válvula, isto é, quando é polarizado catodicamente em solução eletrolítica apropriada a corrente flui facilmente, ao passo que se polarizado anodicamente a corrente cai até atingir um valor de estado estacionário [37]. Sua superfície está sempre recoberta por uma fina camada de óxido da ordem de poucos nanômetros de espessura e esta fina camada é denominada óxido nativo, visto que forma-se espontaneamente quando o metal é exposto a um meio que contém O_2 ou H_2O [35].

Os primeiros estudos sobre filmes anódicos espessos datam da década de 50 e 60 através dos estudos de Vermilya [38] e Young [39], cuja proposta inicial era a utilização destes materiais como capacitores. Entretanto, apesar desta linha de pesquisa ser conhecida há longa data, foi somente na década de 90, quando Masuda *et al* [40] passaram a publicar uma série de artigos sobre alumina nanoporosa preparada eletroquimicamente que o interesse neste assunto foi retomado.

Estes trabalhos, além de evidenciarem o baixo custo do material produzido, abriram um leque de possibilidades para a aplicação dos mesmos, dentre as quais, pode-se citar: fotocatalise [41], biocompatibilidade [42], aplicação como sensores [43], em células

solares [44] e como dispositivos electrocrômicos [45].

Como já mencionado, os filmes anódicos podem ser obtidos tanto por anodização galvanostática quanto por anodização potenciostática. Sendo que, as condições experimentais (regime de anodização, a temperatura do eletrólito e a composição do eletrólito) nas quais são realizados os experimentos, desempenham uma importante influência nas características dos filmes.

De acordo com Parkhutik [36], no caso do regime galvanostático, a densidade de corrente desempenha um papel complexo nos eventos de ruptura eletrolítica. O aumento da corrente provoca o aumento da força do campo elétrico aplicado aumentando a movimentação de espécies pouco móveis ou causando a movimentação de espécies que inicialmente eram imóveis, resultando num elevado stress dentro do filme.

Outra observação importante é que o aumento do campo elétrico altera as velocidades das reações electroquímicas na interface óxido/eletrólito, particularmente na adsorção de espécies iônicas. O aumento da adsorção de espécies aniônicas capazes de formar um sal solúvel com o cátion do metal pode, então, promover a dissolução do óxido.

Todos estes fatores experimentais além de influenciar no processo de formação do óxido, também influenciam na ruptura eletrolítica do filme. Na seção seguinte, os principais aspectos deste fenômeno, bem como, a interferência dos parâmetros experimentais no mesmo, serão apresentados e discutidos.

1.3 O Fenômeno de Ruptura Eletrolítica

O principal critério para a utilização de filmes dielétricos em aplicações eletrônicas é que estes sejam estáveis em altos campos elétricos aplicados, isto é, o filme deve ser estável à ruptura dielétrica. Dentre os filmes dielétricos, os que apresentam condições para aplicações eletrônicas devem ter baixa densidade de defeitos, sendo que este tipo de material é mais facilmente obtido por oxidação térmica.

Existem dois tipos de ruptura elétrica observadas em óxidos: a ruptura filamentar (RF) e a ruptura eletrolítica (RE). A primeira acontece quando o óxido está

operando como parte de um dispositivo de estado sólido. Já a ruptura eletrolítica ocorre durante o crescimento do óxido na presença de eletrólito. Na ruptura eletrolítica, a maior parte da corrente é transportada por íons causando uma minimização da corrente eletrônica. Segundo Parkhutik [36], para que ocorra o crescimento dos filmes de óxido eletroquimicamente, um campo elétrico de $10^6 - 10^7 V cm^{-1}$ é necessário para promover a migração das espécies iônicas. Estes valores de campo elétrico são superiores aqueles normalmente observados para a ruptura em dispositivos de estado sólido. Sendo assim, como o objetivo inicial para a aplicação destes óxidos era o uso em aplicações eletrônicas, o fenômeno de ruptura elétrica adquiriu extremo interesse da comunidade acadêmica, vindo a ser muito estudado desde a década de 50 [38, 46, 47].

Albela *et al* [48] sugerem que todo evento de ruptura é um fenômeno complexo compreendendo de uma variedade de processos elementares, onde a corrente iônica causa o aumento da espessura do óxido. Em outras palavras, a ruptura eletrolítica acompanhada do espessamento do filme só ocorre na ruptura eletrolítica do filme. Existem duas características importantes da ruptura eletrolítica que a fazem qualitativamente diferente da ruptura filamentar:

- (i) o cátodo é trocado pela solução eletrolítica e
- (ii) o movimento iônico pode causar o crescimento do óxido.

Neste sentido, a composição do eletrólito tem um papel fundamental na RE, podendo ser inerte ou causando a dissolução do filme, que pode ser lateralmente homogênea ou proceder com a formação de poros.

Além disso, segundo Parkhutik [36] o eletrólito apresenta grande influência no potencial de ruptura. Soluções mais diluídas exibem potencial de ruptura mais alto e constante quando o óxido é insolúvel no eletrólito utilizado. Isto pode estar ocorrendo porque as espécies contidas no eletrólito são incorporadas ao filme durante seu crescimento, podendo criar defeitos que facilitem a ruptura local do filme. Já a influência da temperatura no processo de anodização não é uma observação direta, pois a temperatura causa mudanças em muitos parâmetros da anodização que influenciam a ruptura elétrica. Desta forma, é muito difícil separar o papel da temperatura neste processo [35].

Segundo Parkhutik [36] o potencial de ruptura aumenta com o aumento do

pH do eletrólito, o que é interpretado em termos da diminuição da corrente de dissolução com o decréscimo da quantidade de prótons em solução. Leach e Pearson [49] propuseram que existem certos valores críticos de densidade de corrente e pH relacionados. Uma vez atingido estes valores, o mecanismo de incorporação de ânions muda drasticamente. Em eletrólitos com baixos valores de pH a incorporação de ânions dentro do óxido é alta para qualquer densidade de corrente. Se, entretanto, forem utilizados eletrólitos neutros ou alcalinos, o aumento da densidade de corrente anódica pode causar uma mudança nas propriedades do eletrólito causando o aumento da incorporação de ânions e, conseqüentemente, intensificando a ruptura do filme.

Estritamente falando, há uma transição de um mecanismo de dissolução assistida e formação de poros, para um mecanismo de ruptura eletrolítica acompanhado por rachaduras e cristalização do filme de óxido.

Além dos fatores descritos acima, a incorporação de ânions dentro do óxido também apresenta um papel importante no mecanismo de ruptura eletrolítica. Tal distribuição durante seu crescimento depende da (a) natureza do ânion e (b) morfologia do óxido [36]. Segundo a literatura, no caso de oxiânions (sulfatos, oxalatos, etc) a camada externa do óxido é enriquecida por ânions e a camada interna contém óxido puro [36]. Já no caso dos haletos, como uma regra, os ânions penetram na interface metal/óxido e segregam nesta região, localizando-se mais profundamente que outros tipos de ânions [50]. Alguns autores [36, 51] explicam ainda a alta mobilidade dos haletos por sua habilidade de deslocar os ânions oxigênio na estrutura cristalina e mover-se mais facilmente devido ao seu menor tamanho. Outra explicação possível e mais provável é que os haletos estimulam a dissolução local do óxido. Neste caso os haletos podem também se concentrar na interface metal/óxido. Desta forma, as variáveis experimentais podem modificar o mecanismo da ruptura dielétrica. Estes possíveis mecanismos serão discutidos na seção seguinte.

1.3.1 Modelos propostos para a ruptura dielétrica

1.3.1.1 Modelo de ruptura baseado na mudança de mecanismo do transporte eletrônico

O modelo proposto por Vijn [52] considera que a ruptura eletrolítica em filmes anódicos está associada com uma mudança no mecanismo de injeção de elétrons dentro do óxido. Os *sparks* começam e a ruptura é iniciada quando o mecanismo pelo qual a corrente eletrônica acompanhando a evolução de oxigênio muda de tunelamento para avalanche de elétrons. Segundo este autor, a evolução de oxigênio pelo mecanismo de tunelamento é o mais provável para óxidos que possuem uma espessura mínima para o filme barreira (SiO_2 e TiO_2). Em óxidos que apresentam maior espessura, o mecanismo de tunelamento é pouco provável, sendo que a evolução gasosa seria resultado da ruptura do filme.

Este modelo também abrange a influência da dopagem aniônica na ruptura eletrolítica. Segundo este, a dopagem influencia a posição dos níveis energéticos superficiais dos quais os elétrons são injetados para dentro do óxido. Facilitando ou dificultando a ruptura eletrolítica dependendo do íon incorporado. Entretanto, grandes discrepâncias são observadas entre o modelo e as observações experimentais, por exemplo, filmes de TiO_2 apresentam evolução de O_2 , tal fato que mais tarde foi atribuído a ruptura eletrolítica do filme e não à injeção de elétrons por tunelamento. O mesmo é válido para a formação do SiO_2 , apesar de os "*sparks*" não serem visíveis, a injeção de elétrons também se dá pela ruptura do filme [53–55].

1.3.1.2 Avalanche de elétrons

Ikonopisov [35] desenvolveu um mecanismo para ruptura eletrolítica baseado no modelo da avalanche de elétrons. Este modelo considera que a corrente anódica que passa através do filme durante seu crescimento consiste de uma componente iônica e uma componente eletrônica. Sendo que esta última é causada pela injeção de elétrons primários a partir dos níveis eletrônicos superficiais, os quais são multiplicados dentro do óxido pelo mecanismo de avalanche de elétrons.

Segundo o modelo, a multiplicação de elétrons é iniciada através da ionização por impacto, como pode ser observado no esquema abaixo (Figura 1.2). Um portador de carga negativa choca-se com um átomo do semiconductor. Se a energia do elétron é alta o suficiente, o portador irá arrancar um elétron da camada de valência do átomo [2]. Como resultado, surgem dois portadores com alta mobilidade, um elétron e um buraco.

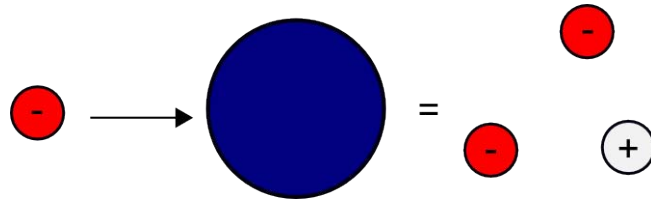


FIGURA 1.2: Desenho esquemático mostrando a ionização por impacto.

Os elétrons acelerados durante o fenômeno de ruptura (corrente eletrônica) chocam-se com a estrutura do óxido produzindo um efeito em cadeia, pois cada elétron produz dois novos carregadores. A Figura 1.3 apresenta um esquema do fenômeno conhecido como avalanche de elétrons. No esquema, os elétrons são injetados em uma amostra de comprimento L [2]. Os buracos (portadores positivos) podem se chocar com os elétrons causando a chamada recombinação de pares elétron/buraco, onde as duas cargas são anuladas. A corrente eletrônica apresenta dependências com a força do campo elétrico, a condutividade do eletrólito e a temperatura do eletrólito.

Apesar de o modelo de Ikonopisov ser o mais amplamente aceito, este não pode ser considerado auto-consistente devido as seguintes razões:

(a) Todas as suposições feitas são fenomenológicas e discrepâncias são facilmente encontradas quando as mesmas condições são testadas;

(b) Segundo os postulados da teoria, há a existência de duas componentes para a corrente anódica. Entretanto, a corrente iônica é desprezada nos cálculos o que causa uma distorção significativa nos resultados;

(c) Além disso, em seu modelo também não está incluído os efeitos de stress mecânico, dopagem aniônica e efeitos de dissolução do óxido.

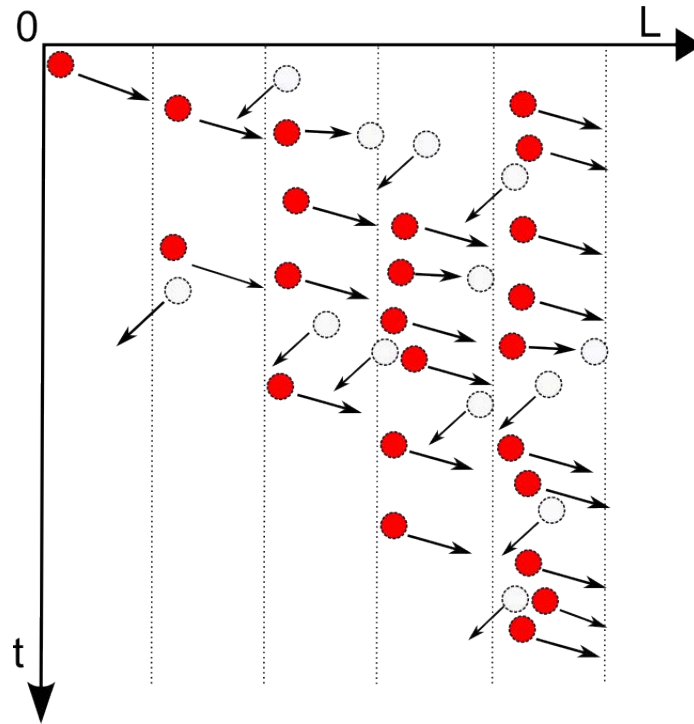


FIGURA 1.3: Esquema de multiplicação de elétrons dentro do óxido dando origem à avalanche de elétrons. Extraído da referência [2]

Com o objetivo de corrigir estas limitações, Albella [48] modificou o modelo original de ruptura eletrolítica por avalanche de elétrons proposto por Ikonopisov [35]. Nesta nova versão do modelo, Albella introduziu o efeito da incorporação aniônica durante a ruptura eletrolítica do óxido. Sendo que a ionização destes íons, que já encontram-se previamente dentro do óxido seriam os provedores dos elétrons primários que culminam na avalanche de elétrons. Sendo assim, a avalanche de elétrons e conseqüentemente a ruptura eletrolítica, são processos facilitados pela incorporação aniônica.

1.3.1.3 Modelo da ruptura eletrolítica precedida pela ruptura mecânica

DiQuarto *et al* [34] apresentaram um modelo fenomenológico de ruptura mecânica baseados nos resultados de seus trabalhos com zircônio. De acordo com este modelo, uma ruptura mecânica ocorre antes da verdadeira ruptura eletrolítica começar acompanhada por *sparks*. Esta ruptura mecânica corresponde ao aparecimento de um ombro na curva de anodização.

O valor crítico de voltagem para a ruptura corresponde a um valor crítico de espessura do óxido no qual o stress acumulado excede a resistência mecânica do óxido.

A resistividade do eletrólito apresenta uma pequena ou nenhuma influência no valor do potencial de ruptura. Segundo DiQuarto [34], o efeito da incorporação aniônica é diminuir a resistência mecânica do filme, propiciando a ruptura do óxido. Em altas densidades de corrente presumindo um alto grau de incorporação aniônica dentro do óxido, a espessura pode aumentar até um valor crítico, devido a saturação aniônica, fato este não observado em soluções pouco concentradas.

Apesar destas várias teorias para o mecanismo de ruptura eletrolítica, um modelo geral que explique todas as características observadas na curva eletroquímica, bem como as propriedades dos filmes preparados, ainda não foi estabelecido na literatura. Uma das principais características que não está contida em tais modelos é o mecanismo de cristalização dos filmes durante o processo de crescimento do óxido.

1.4 Cristalização Anódica

Nos filmes crescidos galvanostaticamente observou-se através da análise por difração de raios-x, que estes são parcialmente cristalinos. Sendo assim, uma breve introdução abordando as teorias existentes para a cristalização de filmes anódicos durante seu crescimento será abordada a seguir.

Tanto a ruptura eletrolítica como a ruptura filamentar acontecem concomitantemente com a cristalização das regiões do óxido adjacentes aos pontos de ruptura [36]. Segundo Parkhutik [36], geralmente, óxidos anódicos que crescem em metais puros podem apresentar uma estrutura amorfa como resultado da natureza estocástica do crescimento do óxido. A amorfização do óxido é aumentada na presença de impurezas aniônicas bem como moléculas do solvente dentro do óxido. Para que a cristalização do óxido aconteça é necessário um processo de aquecimento adequado no qual se eliminem estas impurezas do interior da estrutura do óxido [36].

Ao mesmo tempo, como uma regra, a ruptura de óxidos anódicos resulta na cristalização local do óxido. Yahalom e Zahavi [47] sugeriram 3 mecanismos distintos para a cristalização dos óxidos. Uma hipótese sugere que a cristalização é resultado do

aquecimento local do óxido devido sua falha mecânica local, desde que a corrente esteja concentrada nas regiões rompidas.

Outra possibilidade é que a cristalização não é resultado da ruptura, ao invés disso, produz sua iniciação. O stress compressivo acumulado durante o crescimento do filme certamente promove a transformação de fase e a nucleação de uma fase de óxido cristalina. Estas nucleações sobrecarregam a camada de óxido amorfo causando seu rompimento.

A última hipótese é que a cristalização e a ruptura são causados por um aumento da temperatura local do óxido devido as heterogeneidades e as impurezas presentes na superfície do óxido. De acordo com Vermilyea [38], o efeito de ruptura elétrica não é adequado para explicar a origem da cristalização, pois a taxa de nucleação dos cristais seria máxima no início da anodização quando o campo elétrico aplicado é máximo para anodizações realizadas no regime potencioestático.

É racional especular se a cristalização do óxido é um resultado natural do espessamento do filme durante a anodização devido ao acúmulo de stress mecânico. Um critério para prognóstico de cristalinidade, proposto por Leach e Pearson [49], é a análise dos coeficientes de transportes do óxido. Se este aproxima-se de zero, ou seja, se a corrente iônica é transportada somente pelo fluxo de íons oxigênio para dentro do óxido, um grande stress compressivo se forma na interface óxido/metal podendo causar a recristalização do óxido. Os núcleos para cristalização são fornecidos por imperfeições na superfície da amostra. A cristalização é especialmente facilitada em óxidos que crescem principalmente pela migração de íons oxigênio e é melhorada pela desidratação do óxido durante seu crescimento. Estes autores dão ênfase para o fato que a recristalização é principalmente o resultado do acúmulo de stress compressivo na interface metal/óxido causado pelo transporte iônico dominante do oxigênio.

As teorias relacionadas com a cristalização de filmes anódicos descritas acima foram as primeiras proposições sobre o tema. Como pode-se notar, os argumentos são válidos somente quando considera-se um mecanismo migracional para o crescimento do óxido. Atualmente, evidências experimentais [56–58] deixam claro que a cristalização do filme ocorre localmente devido às altas temperaturas observadas durante o

evento de ruptura. Quando o filme é rompido observam-se microdescargas, dentre elas os *sparks*, que vem sendo amplamente estudadas por diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo [59–62]. Na seção seguinte será feita um resumo sobre os principais avanços no entendimento do fenômeno de ruptura, bem como no mecanismo de emissão destas microdescargas conhecidas como *sparks*.

1.5 Ruptura eletrolítica e microdescargas

Uma diferente abordagem do processo de anodização, chamada de PEO (*plasma electrolytic oxidation*) trouxe inúmeros avanços no entendimento do fenômeno de ruptura bem como no mecanismo responsável pela emissão de microdescargas. Na realidade, o tema óxidos anódicos obtidos por anodização galvanostática adquiriu inúmeras nomenclaturas ao longo do tempo, como “*micro-plasma oxidation*”, “*anode spark electrolysis*”, “*plasma electrolytic anode treatment*”, “*Anodischen Oxidation unter Funkenentladung*” (em alemão), todos relacionados à mesma técnica, PEO, o que tornou difícil a unificação e o fortalecimento dos trabalhos [3].

A maioria dos trabalhos publicados sob o termo PEO refere-se à aplicação destes materiais como “*coating*”, ou seja, como tratamento superficial evitando assim a exposição do metal. Devido às suas características de resistência elétrica, térmica e ao desgaste [63–66], os materiais preparados por esta técnica apresentam diversas aplicações como materiais “*coatings*” para aplicações aeroespaciais [3,67], têxteis [3], eletrônicas [3], automotivas [3] e biomédicas [68–70].

O processo de ruptura eletrolítica, ou oxidação de plasma não envolve apenas o metal e o óxido sobre ele formado. Existem inúmeros processos acontecendo simultaneamente no eletrólito, como a oxidação da água, e consequente evolução de oxigênio no eletrodo de trabalho, bem como oxidação de espécies em solução. Segundo Yerokhin [3], os processos paralelos à oxidação de plasma afetam o perfil corrente-potencial do sistema. A curva pode ter o formato tipo-a, ou tipo-b, os quais podem ser observados na Figura 1.4, de acordo com os processos que dão origem às microdescargas. O tipo-a corresponde a

uma curva onde somente a reação de eletrólise da água com evolução gasosa de O_2 no anodo e H_2 no catodo. Já o tipo-b corresponde a um sistema onde a formação do filme de óxido ocorre paralelamente à eletrólise da água.

Em baixos valores de potencial aplicado ambos os casos tem o mesmo comportamento, o aumento proporcional da corrente conforme a lei de Ohm. Após um certo valor crítico, ambas as curvas diferem em seu comportamento. No tipo-a o aumento do potencial leva à oscilações de corrente acompanhadas de luminescência. O aumento de corrente é limitado pela evolução gasosa, porém em algumas regiões da superfície que não estão cobertas pelo óxido, há o aumento local da corrente e ebulição do eletrólito. Desta forma, quando a corrente aproxima-se da região U_2 a superfície do eletrodo está em contato com o que o autor [3] chama de "envelope de vapor de plasma gasoso" de baixa condutividade elétrica. A diferença de potencial aplicado nesta fina camada gasosa é extremamente alta, o que leva à um elevado campo elétrico ($10^6 - 10^8 V m^{-1}$) que inicia a ionização do vapor. A ionização é identificada pela observação de "faíscas" que acabam estabilizando-se na forma de arco, conforme esquema.

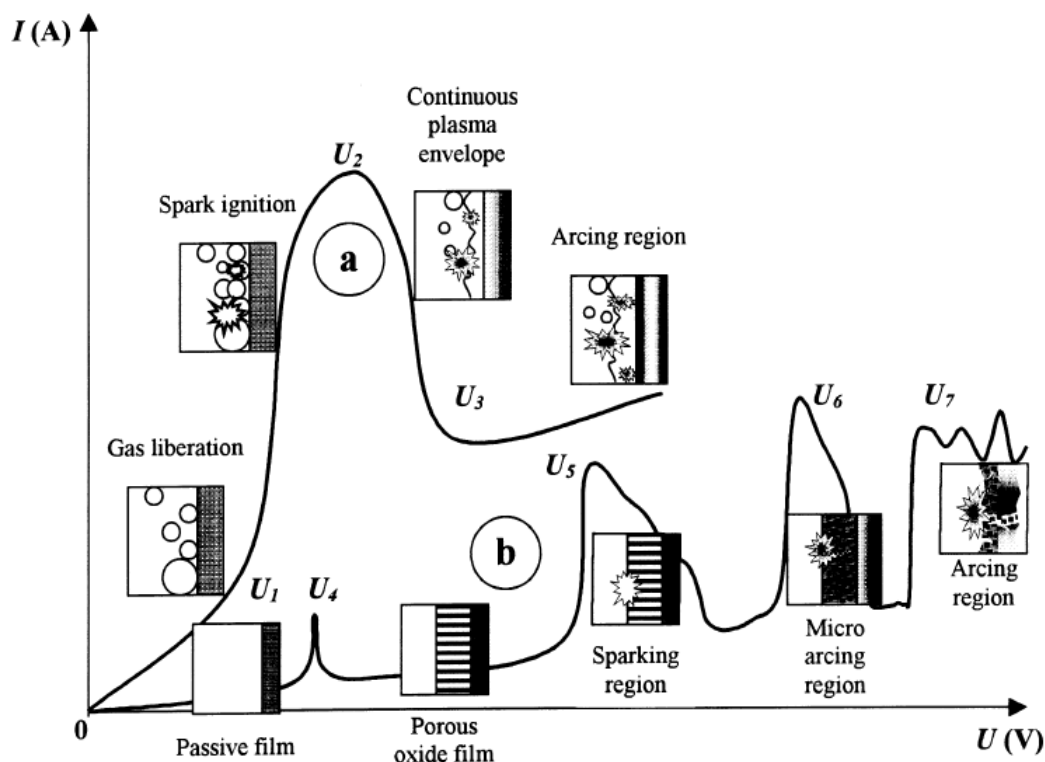


FIGURA 1.4: Diferentes diagramas representando os dois tipos de perfil da curva corrente-potencial quando a descarga elétrica ocorre: (a) na superfície do eletrodo e (b) no filme de óxido. Extraído de [3].

A curva do tipo-b apresenta maior complexidade devido à quantidade de processos envolvidos. No início da curva, em baixos valores de potencial há a passivação do metal, e a medida que o potencial aumenta ocorre a dissolução localizada do filme e conseqüentemente, há a formação de uma camada porosa. O aumento do potencial devido à repassivação do filme, promove o aumento do campo elétrico levando à ruptura do filme de óxido. A ruptura que pode ser iniciada por ionização de impacto ou mesmo tunelamento, conforme já discutido, promove a emissão de pequenas centelhas denominadas *sparks*. Segundo o autor [3], os *sparks* ajudam no crescimento do filme e promovem o aquecimento local da região. Com o aquecimento do eletrólito há a formação de uma camada de vapor que sofre ionização levando ao aparecimento de *micro-descargas* ou *micro-arcos*.

Este mesmo autor propôs ainda que, tanto os *sparks* como os micro-arcos são fenômenos superficiais, que rompem somente a região externa do filme e não chegam a atingir a região de *bulk*. Neste caso, a presença de cargas negativas no *bulk* impedem uma ruptura completa do filme, fazendo com que o filme sofra ruptura nos pontos mais fracos do dielétricos, provavelmente causado pela presença de defeitos [4]. A ruptura total ocorreria apenas após a fusão local do filme e sua incorporação com espécies presentes no eletrólito com a conseqüente eliminação das cargas negativas. Esta ruptura levaria a observação de *arcos* altamente destrutivos que causariam a destruição local do filme.

Yerokhin *et al* [4] mostraram evidências que as microdescargas não se devem à um único processo. Segundo eles, existem diferentes mecanismos responsáveis pelas descargas observadas. Estes mecanismos são apresentados na Figura 1.5. Segundo os autores, a aplicabilidade do modelo de ruptura dielétrica Figura 1.5(a) para explicar as microdescargas é questionável pois estudos recentes revelam que o tempo de duração de uma descarga é maior do que o tempo de duração de eventos de avalanche de elétrons convencionais.

O modelo de descarga dentro do poro refere-se à ruptura do filme de óxido que separa o poro do metal. Como pode ser observado na Figura 1.5(b) paralelamente a ruptura do filme acontece a formação de bolhas. Segundo os autores, a duração das descargas propostas por este modelo é mais condizente com o tempo de vida médio observado

experimentalmente. Entretanto, uma discrepância é observada quando consideram-se as dimensões de ambos: poros com $5-25 \mu m$ e microdescargas com $\sim 100 \mu m$ de diâmetro [4]. Os poros são muito menores do que as descargas observadas, fato este que segundo os autores, questiona a aplicabilidade deste modelo para as descargas observadas no processo.

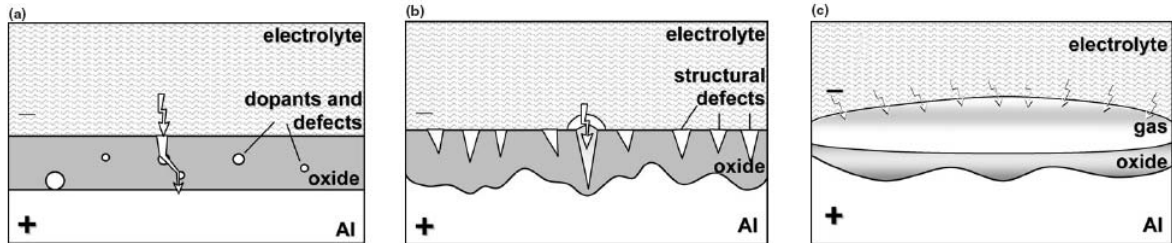


FIGURA 1.5: Diferentes modelos para a explicação das microdescargas observadas durante a anodização de metais válvula. (a) Modelo de ruptura dielétrica ou ruptura eletrolítica, (b) modelo de descarga no poro e (c) modelo de eletrólise de descarga luminescente adaptado para a presença do filme de óxido. Extraído de [4]

Segundo os autores, o modelo mais adequado para a explicação do fenômeno seria uma adaptação do modelo de eletrólise de descarga luminescente inicialmente proposto para explicar microdescargas em eletrodo de platina em altos potenciais aplicados $V \geq 420V$ [71]. No caso da anodização destes metais capazes de formar um óxido durante a anodização, a presença de elétrons livres na interface óxido/eletrólito provenientes da ionização de espécies em solução, poderia promover a eletrólise da água e a formação de uma camada gasosa que separa o eletrólito do filme de óxido. Este seria o requisito para a manutenção do ambiente de descargas de plasma estável observadas experimentalmente.

Wagner *et al* [72], estudaram a descarga no filme dielétrico aplicando uma voltagem AC. Neste estudo, o filme dielétrico está depositado sobre o eletrodo e não há crescimento do óxido durante o processo, caracterizando uma ruptura filamentar. Conforme já discutido, a ruptura eletrolítica foi, inicialmente, explicada em analogia com a ruptura filamentar, devido as semelhanças nos processos envolvidos. Entretanto, a duração das descargas são menores e as densidades de correntes locais são maiores do que as observadas nos processos envolvendo PEO. Segundo Yerokhin [4], este seria um outro indício experimental para suportar a hipótese de que as microdescargas não são consequência de eventos de ruptura do filme de óxido.

Já Wang *et al* [61] sugerem que o fenômeno de emissão de luz é composto

por diversas etapas. A primeira delas é iniciada pela injeção de elétrons na camada gasosa, provenientes principalmente da ionização de cátions em solução, causando o rompimento da bolha. Os processos de emissão seguintes à estes seriam resultados do rompimento parcial ou total do filme dielétrico.

Embora as teorias de ruptura parcial do dielétrico e/ou descargas provocadas pela manutenção do estado de plasma (nuvem gasosa) pareçam contra-intuitivas a princípio, os diferentes tipos de descarga podem ser facilmente identificados durante a anodização galvanostática e a anodização potencioestática aplicando-se altos valores de potencial, para a maioria dos metais válvula. Durante a anodização do titânio por exemplo, inicialmente observam-se pequenas centelhas, quase imperceptíveis a olho nú, que brilham por um intervalo de tempo extremamente curto em diferentes regiões da superfície do eletrodo. Estes pequenos *sparks* vão ganhando intensidade e observa-se a mudança no tempo de duração e na intensidade, caracterizando regiões de micro-arco ou arco, geralmente localizadas nas extremidades do eletrodo. Nestas regiões, observa-se que o processo de ruptura do filme é mais intenso e geralmente há desgaste do eletrodo provocando um "arredondamento" das extremidades devido à perda de material.

Com o avanço em tecnologia dos aparatos experimentais como *data loggers* e câmeras de alta velocidade de aquisição, bem como equipamentos de espectroscopia de emissão óptica observou-se um grande desenvolvimento na observação, classificação e entendimento destes fenômenos locais e de alta velocidade. No que se diz respeito aos fenômenos de emissão de luz, já existem uma classificação na literatura de acordo com a sua intensidade e duração. Podem ser denominados como *glow* [73], [74, 75] apud [3], *corona* [4, 76] e [77] apud [3], *spark* [61, 78, 79] e *arc-plasma* [80] apud [3].

Através do estudo espectroscópico destes diferentes tipos de microdescargas os autores observaram que estas apresentam diferentes temperaturas. Hussein *et al* [81] observaram uma ampla variação nos valores de temperatura do plasma entre $4500 \pm 450 K$ e $10000 \pm 1000 K$. Dunleavy *et al* [82] atribuíram esta larga escala de temperatura a existência de duas regiões distintas, um *core* central de alta temperatura ($\sim 16000 \pm 3500 K$), que apresenta uma alta densidade eletrônica ($N_e \sim 5 \times 10^{17} cm^{-3}$) e uma região periférica que se estende até as proximidades com o eletrólito, esta apresenta uma temperatura

muito menor ($\sim 3000 - 4000 K$) e também menor densidade eletrônica ($N_e \sim 10^{15} cm^{-3}$).

Com as informações discutidas até o momento, pode-se perceber que há uma série de teorias divergentes sobre o mecanismo de ruptura e sua relação com as microdescargas observadas. Ainda não existe um modelo bem estabelecido devido à grande dificuldade na visualização dos fenômenos envolvidos. Com base nisso, neste trabalho buscamos entender os mecanismos responsáveis não só pelas microdescargas mas também como estes se relacionam com as propriedades fisicoquímicas (microestrutura e morfologia) dos filmes preparados. No próximo capítulo serão descritos os métodos experimentais empregados na análise exploratória que chamamos de "mapeamento do sistema".

2 Mapeamento do Sistema usando



2.1 Introdução

Neste capítulo, será apresentado um estudo que nomeamos de “mapeamento do sistema”, onde são discutidos os resultados obtidos pela investigação das variáveis de preparação dos filmes de óxido. Como discutido no capítulo anterior, parâmetros como: densidade de corrente, temperatura, tipo de eletrólito e concentração apresentam grande influência tanto nas respostas eletroquímicas como nas propriedades fisicoquímicas dos materiais. Desta forma, este estudo teve por objetivo identificar as variáveis de maior influência e entender as mudanças fisicoquímicas causadas pelas variáveis de estudo.

Filmes anódicos de metais válvula podem ser obtidos eletroquimicamente através de duas metodologias distintas. Uma delas é a aplicação de uma densidade de corrente constante, processo este, conhecido como anodização galvanostática. O outro método é conhecido por anodização potencioestática e caracteriza-se pela aplicação de um potencial constante. A diferença entre os dois métodos é que no primeiro, a velocidade do processo é fixa e o sistema fica livre para atingir um estado estacionário, caracterizado, geralmente, por um patamar na curva potencial *versus* tempo. No segundo, a energia é fixa, de modo que, os processos tendem a limitar-se pelo potencial aplicado.

Neste trabalho, a técnica de anodização galvanostática foi empregada na preparação de todas as amostras estudadas. As variáveis envolvidas (densidade de corrente, temperatura e concentração do eletrólito) foram investigadas quanto ao seu efeito

nas respostas eletroquímicas, propriedades morfológicas e microestruturais dos filmes preparados. Para esta tarefa, utilizou-se uma ferramenta quimiométrica conhecida como planejamento fatorial [83]. Neste método, todas as variáveis têm seus valores alterados simultaneamente com o objetivo de verificar a influência de uma ou mais variáveis sobre a resposta de interesse. Para executar um planejamento experimental, primeiramente, precisa-se escolher quais são as variáveis e as respostas de interesse.

Conhecendo as variáveis do sistema, é preciso também escolher seus valores (níveis), isto é, os valores que serão utilizados, por exemplo, para densidade de corrente, os quais podem ser, 10 e 20 $mA\ cm^{-2}$. Após definir os níveis de todas as variáveis, calcula-se o número de experimentos a serem realizados pela equação [83]:

$$N = n^k \quad (2.1)$$

Onde N corresponde ao número de experimentos, n à quantidade de níveis e k equivale à quantidade de variáveis experimentais escolhidas. Por exemplo, num planejamento 2^3 , onde três condições serão variadas em dois níveis, temos um total de 8 experimentos.

Além de planejar e otimizar a quantidade de experimentos, o planejamento fatorial torna possível realizar uma análise completa da resposta evidenciando até mesmo efeitos cruzados entre estas, isto é, o efeito do valor de uma variável sobre uma segunda variável. De forma a exemplificar a execução e análise de um planejamento, tomemos como exemplo um planejamento genérico 2^3 , onde as condições de realização de cada experimento são dadas pela matriz de planejamento apresentada na Tabela 2.1.

TABELA 2.1: Matriz planejamento genérica para um planejamento fatorial 2^3 .

Variável 1	Variável 2	Variável 3
-1	-1	-1
1	-1	-1
-1	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1
1	-1	1
-1	1	1
1	1	1

Na Tabela 2.1 podem ser observadas 8 linhas que correspondem a cada experimento. Como cada experimento é realizado em duplicata, o número total de experimentos deste planejamento é 16. Os valores (1) e (-1) correspondem ao maior e ao menor nível respectivamente. Portanto, o primeiro experimento será realizado com os três menores valores de cada variável escolhido, os outros experimentos seguem o mesmo padrão.

A Tabela 2.1, lista os resultados na chamada ordem padrão [83]. Todas as colunas começam com o sinal (-) e depois vão se alternando. Um a um na primeira, dois a dois e quatro a quatro. Para encontrar as interações entre os efeitos, basta multiplicar os sinais da linha de cada variável correspondente e criar uma nova coluna com os resultados. Para um planejamento 2^3 é possível ter as interações do tipo 12, 13, 23 e 123. Por exemplo, a coluna de interações entre as variáveis 1 e 2, será denominada coluna 12, e o sinal de cada linha é dado pelo produto das colunas 1 e 2. A construção da tabela de interações é mostrada na Tabela 2.2, denominada tabela de coeficientes de contraste.

TABELA 2.2: Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2^3 . A última coluna se refere aos valores obtidos para a resposta média (R_M).

Media	1	2	3	12	13	23	123	R_M média
+	-	-	-	+	+	+	-	0,995
+	+	-	-	-	-	+	+	0,711
+	-	+	-	-	+	-	+	1,087
+	+	+	-	+	-	-	-	0,857
+	-	-	+	+	-	-	+	11,079
+	+	-	+	-	+	-	-	8,174
+	-	+	+	-	-	+	-	10,960
+	+	+	+	+	+	+	+	8,425

Para exemplificar o tratamento, tomamos uma resposta genérica e a seguir demonstra-se toda a análise estatística realizada. Na última coluna da Tabela 2.2 apresenta-se o valor médio da resposta genérica R_M . O cálculo dos efeitos, como mostrado a seguir, é feito para uma única resposta, com o objetivo de verificar quais são os

fatores significativos. O cálculo é repetido de acordo com o número de respostas a serem analisadas.

Para o cálculo do valor médio total, considera-se 8 como divisor. Já para o cálculo dos efeitos, como cada efeito pode ser considerado como a diferença entre duas médias, cada uma contendo metade das observações (4 sinais positivos e 4 negativos), os valores dos efeitos são divididos por quatro. Chamando de X a matriz 8 x 8 dada pela Tabela 2.2 de coeficientes de contrastes, os valores dos efeitos serão dados pela equação $X^t y$, onde y é o vetor coluna contendo os valores das respostas médias. Sendo assim, para a resposta R_M , a matriz resultante será:

$$X^t y = \begin{bmatrix} 42,288 \\ -5,954 \\ 0,368 \\ 34,988 \\ 0,424 \\ -4,929 \\ -0,104 \\ -0,096 \end{bmatrix}$$

A divisão do primeiro termo da matriz por 8 e os demais por 4, fornece os seguintes valores para os efeitos:

$$\begin{bmatrix} \bar{y} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 12 \\ 13 \\ 23 \\ 123 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5,286 \\ -1,488 \\ 0,092 \\ 8,747 \\ 0,106 \\ -1,231 \\ -0,026 \\ -0,024 \end{bmatrix}$$

Como os ensaios foram realizados em duplicata, o erro padrão associado pode ser encontrado através do cálculo da variância:

$$\hat{V}(y) = s^2 = \frac{\sum d_i^2}{2N} \quad (2.2)$$

Onde d_i é a diferença entre as duas observações correspondentes ao i -ésimo ensaio, N corresponde ao número de experimentos, nesse caso igual a 8. Num planejamento 2^3 , cada efeito é uma combinação linear de 8 valores, com coeficientes $a_i \pm \frac{1}{4}$. Sendo assim, como a variância do efeito é dada por:

$$s_y^2 = \sum_i a_i^2 \cdot \frac{s_i^2}{2} \quad (2.3)$$

Para as análises do erro relacionado à amplitude de oscilações tem-se $s_y^2 = 6,724 \cdot 10^{-3}$. O erro padrão deste efeito é a raiz quadrada desse valor, que equivale à $s = 0,082$. Como os coeficientes de combinação linear para a média global são todos iguais a $\frac{1}{8}$ ao invés de $\pm \frac{1}{4}$, o erro associado a média será metade do valor do erro associado aos efeitos, 0,041.

A análise apresentada acima pode ser realizada com qualquer variável de interesse. Neste estudo as respostas dividem-se em 3 grupos distintos: Respostas eletroquímicas, Respostas morfológicas e Respostas Microestruturais. As primeiras foram obtidas pela simples análise das curvas de anodização, já as respostas morfológicas e microestruturais necessitaram de um tratamento mais refinado.

Para a análise das respostas morfológicas, as amostras foram submetidas a caracterização morfológica e posteriormente empregou-se um tratamento das imagens de microscopia usando um software livre. Com este tratamento foi possível obter como resposta o diâmetro médio de poros. Com o objetivo de estudar a microestrutura as amostras também foram submetidas à caracterização por DRX e após esta análise os difratogramas foram quantificados quanto aos seus parâmetros estruturais (quantidade de fase cristalina e tamanho de cristalito) usando-se o Método de Rietveld. Todos os resultados obtidos além de serem analisados individualmente, também foram analisados em conjunto como será apresentado a seguir.

2.2 Materiais e Métodos

2.2.1 Obtenção de filmes de TiO_2 anódicos

No presente trabalho, todos os filmes estudados foram obtidos por meio de anodização galvanostática. A escolha inicial pelo método galvanostático deu-se, devido ao fato de que na condição de corrente constante, o sistema apresenta oscilações de potencial e, frequentemente, observa-se o aparecimento de microdescargas durante o crescimento dos filmes. Além disso, como o sistema atinge um estado estacionário seria possível estudar sua dinâmica de reações.

Uma célula eletroquímica convencional de dois eletrodos foi utilizada para a anodização galvanostática do titânio. Uma placa de titânio (Alfa Aesar, 99,95%, 0,25 mm de espessura) com uma área exposta de 1 cm^2 ($0,5\text{ cm}^2$ cada face) foi usada como eletrodo de trabalho. Antes de cada anodização os eletrodos foram submetidos ao polimento mecânico com lixas de SiC nas seguintes granulometrias: 1200 e 2000 (1 minuto cada face), posteriormente os filmes foram lavados com água deionizada abundante, e secos em fluxo de N_2 . Como contra-eletrodo usou-se um par de eletrodos de platina dispostos simetricamente e paralelamente ao eletrodo de trabalho, com o objetivo de manter o campo elétrico constante.

Os experimentos foram realizados galvanostaticamente utilizando como fonte de corrente, uma fonte de baixa corrente e alta tensão construída em nosso laboratório. A diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo foi medida com um multímetro HP[®] 34410A interfaceado ao computador através de uma rotina escrita no software HP-VEE[®] 5.0. A temperatura da célula foi mantida fixa através do termostato da marca “Nova Ética” modelo 512/3D. Como eletrólitos foram utilizados o ácido fosfórico H_3PO_4 em diferentes concentrações.

As curvas obtidas através da anodização tem como ordenada o potencial e o tempo como abcissa. Entretanto, para tornar possível a comparação de curvas obtidas em diferentes densidades de corrente, transformou-se a abcissa em carga aplicada, através do produto do tempo de anodização pela corrente empregada em cada experimento.

Na anodização de titânio, foram consideradas como variáveis de controle, a densidade de corrente, a temperatura e a concentração do eletrólito. Estudos tradicionais fazem uma investigação sistemática do efeito de cada variável sobre as propriedades do sistema à serem investigadas, procedimento este, chamado de univariado. Entretanto, em muitas condições experimentais o valor ideal de uma das variáveis sobre uma das respostas do sistema pode depender do valor de outra, ou seja, há uma interação entre elas. Na verdade, raros são os casos em que as variáveis atuam de forma independente [83]. Sendo assim, nesta etapa do trabalho, procurou-se verificar quais eram as variáveis importantes a serem estudadas, as quais foram sistematicamente estudadas nos capítulos seguintes.

A Tabela 2.3 apresenta as condições de realização dos experimentos através da matriz de planejamento. Todos os filmes foram formados utilizando-se uma carga de 36 C.

TABELA 2.3: Matriz planejamento 2^3 mostrando as condições de execução do mapeamento do sistema com ácido fosfórico.

Nº do experimento	$j / mA\ cm^{-2}$	Temperatura / °C	Concentração / $mol\ L^{-1}$
1	10	10	0,05
2	20	10	0,05
3	10	20	0,05
4	20	20	0,05
5	10	10	0,5
6	20	10	0,5
7	10	20	0,5
8	20	20	0,5

Foram consideradas três tipos de respostas, a eletroquímica, a morfológica e a microestrutural. Como respostas eletroquímicas foram considerados o coeficiente angular ($\frac{dV}{dq}$) da curva de potencial *versus* a carga, a amplitude média das oscilações (A_M) e o potencial de estado estacionário (V_{ss}). Quanto a morfologia analisou-se o diâmetro de poro obtido em cada experimento (d_p). A variação na microestrutura foi analisada através do refinamento dos difratogramas obtidos via método de Rietveld, o tamanho de cristalito e a quantidade de fase cristalina foram as respostas consideradas para o estudo da microestrutura dos filmes.

2.2.2 Caracterização Morfológica

Após os experimentos, os filmes foram secos em fluxo de N_2 e fixados em um porta-amostra por meio de fita de carbono. As amostras foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio ZEISS, modelo DSM 940 A. As micrografias obtidas foram quantificadas quanto a diâmetro de poro com o auxílio do software ImageJ.

2.2.2.1 Quantificação de imagens

Para a análise das imagens, inicialmente precisa-se saber o tamanho real da imagem. Geralmente o arquivo que contém a imagem é aberto em um software de design gráfico, como por exemplo, o Inkscape [84]. Após coletar o tamanho da imagem em “cm” é necessário convertê-lo ao seu tamanho real. A conversão é facilmente realizada, sabendo-se a ampliação utilizada na captura da imagem. O princípio é o mesmo usado na escala cartográfica, só que neste caso, 1 *cm* equivale a distâncias muito pequenas (μm ou *nm*). Para encontrar o tamanho da imagem basta converter sua largura através da Equação 2.4:

$$\frac{L_v}{\text{aumento}} = L_r \quad (2.4)$$

Onde L_v corresponde à largura virtual, que é o tamanho da imagem obtida através do software de imagem, dada em unidade metro. O aumento, é aquele usado na captura da imagem e L_r corresponde ao tamanho real da imagem, geralmente em uma escala muito pequena de tamanho.

Com esta informação é possível quantificá-la através do software ImageJ [85]. Após abrir o arquivo de imagem com este software, é necessário ajustar o tamanho real da imagem, dado pela Equação 2.4. No menu “Analyze”, o valor de L_r é inserido na opção “Set Scale”. Após a inserção do tamanho, o contraste da imagem é ajustado com o objetivo de separar os poros de suas paredes. Esta ação é executada através do menu “Image” escolhendo a opção Adjust \rightarrow Threshold. O ajuste do contraste é feito até as marcas escuras corresponderem ao tamanho dos poros observados na imagem original

(Figura 2.1 (a)), este ajuste é feito comparando-se sempre a imagem ajustada com a original, como mostrado na Figura 2.1 (b).

Após o ajuste, torna-se necessário a binarização da imagem, visto que o software calcula a área dos poros por meio do sistema binário, dessa forma, se o interesse é a área dos poros, estes devem apresentar a cor preta, enquanto as paredes devem apresentar a cor contraste em branco. A binarização é feita através do menu “Process” opções Binary → Make Binary.

Após a binarização o cálculo pode ser realizado através do menu “Analyse” selecionando a opção Analyse Particles. Neste processo é possível escolher a faixa de tamanho de poro a ser analisada, o que permite eliminar pequenos resíduos existentes na imagem e que podem ser contabilizados como poros no valor médio, induzindo ao erro. Também é possível eliminar do cálculo, os poros presentes nas bordas da imagem. A opção Show Outlines, cria uma imagem circulando os poros considerados no cálculo, como mostrado na Figura 2.1 (c).

Os cálculos realizados, contém o número de poros presentes na imagem, a área de cada um, a área total ocupada por poros e a porcentagem em relação ao tamanho total da imagem. Todos estes valores são exportados em forma de tabela, através da qual é possível fazer uma análise da distribuição de tamanho de poros. O ajuste da faixa e tamanho de poro é realizada até eliminar-se todos os “artefatos” da imagem considerados poros, através da seleção pelo tamanho. A distribuição dos resultados de área dos poros para este tipo de imagem é do tipo “exponencial”, esta pode ser obtida através do menu “Analyse” opção Distribution, construindo um histograma com 100 colunas (Figura 2.1 (d)).

Após a escolha da faixa ideal da área dos poros. O valor médio encontrado, dado em μm^2 , é transformado em diâmetro, supondo que cada poro apresenta geometria cilíndrica, a área da base e o diâmetro podem ser calculados por:

$$A = \pi \cdot r^2 \tag{2.5}$$

$$D = 2.r \tag{2.6}$$

Para cada amostra, no mínimo 3 imagens foram analisadas afim de se obter resultados reprodutíveis. Os resultados obtidos foram considerados como respostas do sistema no planejamento fatorial.

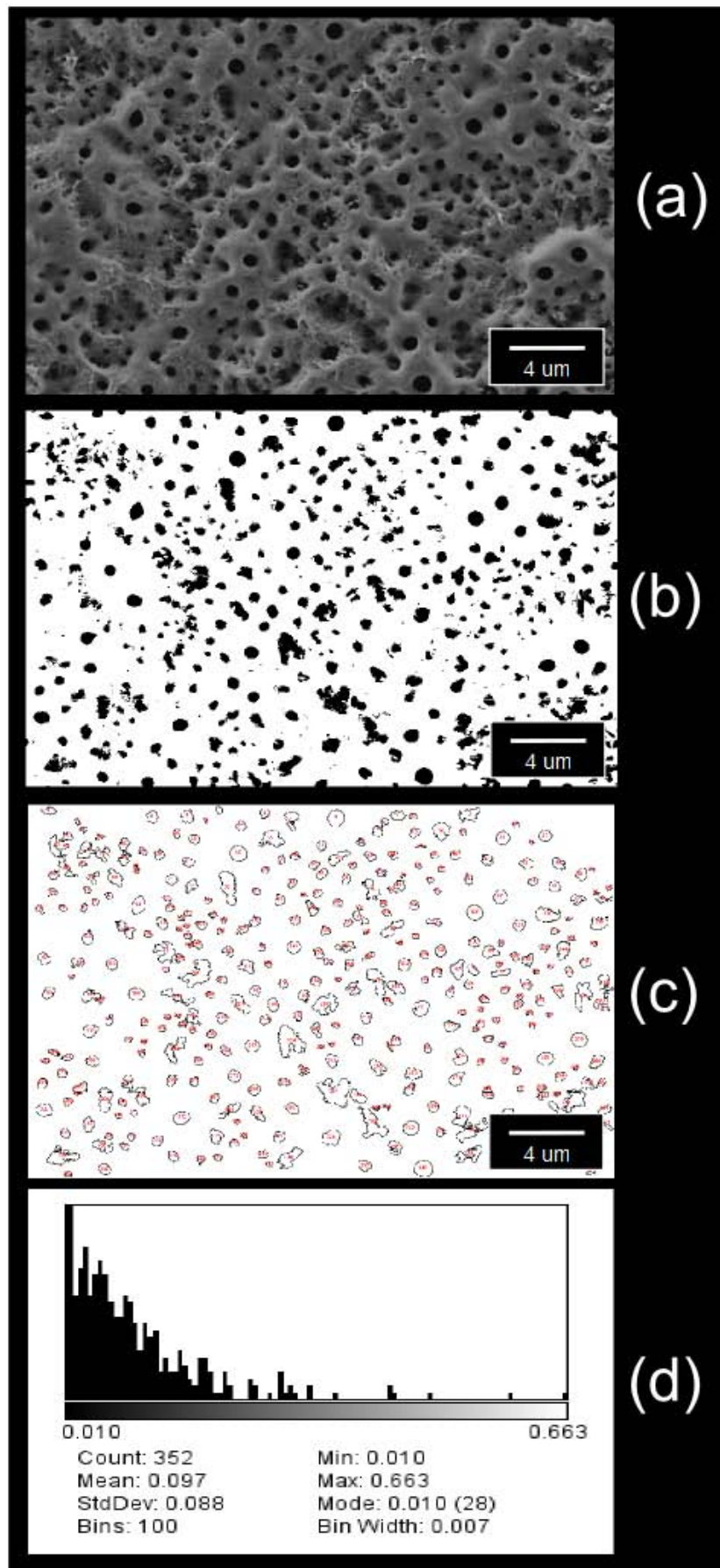


FIGURA 2.1: Processo de quantificação de imagens. (a) Imagem original, (b) Imagem com contraste ajustado e binarizada, (c) Após a contagem de poros, imagem gerada mostrando os poros contabilizados na análise, (d) Distribuição da área dos poros.

2.2.3 Caracterização Microestrutural

A análise da microestrutura dos óxidos formados foi investigada através da difratometria de raios-X e posterior refinamento dos difratogramas por meio do “Método de Rietveld”. Este método é o refinamento das estruturas cristalinas utilizando-se os dados obtidos na difração de raios-X. O objetivo deste método é que o difratograma obtido pelo refinamento das estruturas cristalinas se aproxime o máximo possível do difratograma observado [86]. O método de Rietveld se baseia em uma função Gaussiana para ajustar a forma do pico de difração. Entretanto, o perfil de um pico não pode ser modelado por apenas uma função, pois a sua forma é descrita por vários efeitos, cada um com uma função definida. A função utilizada para o refinamento das estruturas dos filmes de óxidos utilizados neste trabalho é do tipo pseudo-Voight (convolução de Gauss com Lorentz) de Thomson-Cox-Hastings modificada por Young [87] que permite a determinação de tamanho de cristalito e microdeformação isotrópicos.

Esta função está implementada no software GSAS, que é uma ferramenta para o refinamento das estruturas utilizando o Método de Rietveld. O GSAS apresenta a interface gráfica denominada EXPGUI [88], mostrada na Figura 2.2.

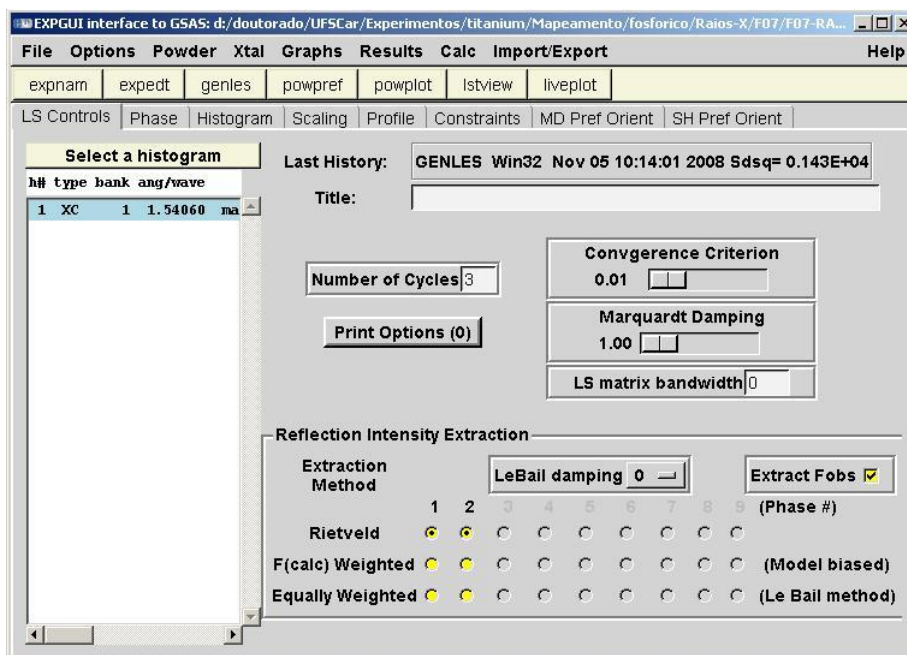


FIGURA 2.2: EXPGUI interface para GSAS.

Através do software é possível refinar os parâmetros estruturais relacionados

ao tamanho de cristalito e microdeformação de rede, quantidade presente de cada fase e determinação de orientação preferencial, relacionados com a estrutura cristalina dos filmes de óxido formados em diferentes condições experimentais. Estes parâmetros são utilizados como respostas do planejamento fatorial descrito nas seções anteriores. Através destes resultados procura-se entender qual a influência das variáveis de preparação nas propriedades microestruturais dos filmes obtidos.

2.3 Resultados e Discussão

Como descrito na seção anterior, para realização deste estudo que denominamos “Mapeamento do sistema” utilizou-se a ferramenta quimiométrica conhecida como planejamento fatorial.

As condições de realização dos experimentos estão descritas na Tabela 2.3, todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os resultados dividem-se em três classes: Respostas Eletroquímicas, Morfológicas e Microestruturais e serão apresentados nesta mesma ordem.

2.3.1 Respostas Eletroquímicas

Antes de apresentar os resultados, torna-se necessário a descrição dos processos envolvidos na anodização de titânio em meio de ácido fosfórico. A Figura 2.3 apresenta um cronopotenciograma correspondente à amostra 5 da Tabela 2.3. Um cronopotenciograma é uma curva de potencial versus tempo, mas neste caso, como já explicado anteriormente, o tempo foi convertido em carga.

Como pode-se observar na figura, no início do processo há um aumento linear de potencial com o tempo. Esta região é seguida de uma zona onde observa-se o aparecimento das oscilações de potencial. O potencial onde estas oscilações se iniciam é chamado de potencial de ruptura [36]. Após esta região, percebe-se o aumento da amplitude das oscilações de potencial e a diminuição do coeficiente angular $\frac{dV}{dq}$, a partir daí observa-se a estabilização do potencial em torno de um valor médio.

O aumento inicial de potencial é atribuído ao aumento da espessura do óxido. Quanto maior a quantidade de óxido, maior é o potencial alcançado devido às características resistivas do filme. O potencial na interface filme/solução é dado por:

$$V = V_0 - IR \quad (2.7)$$

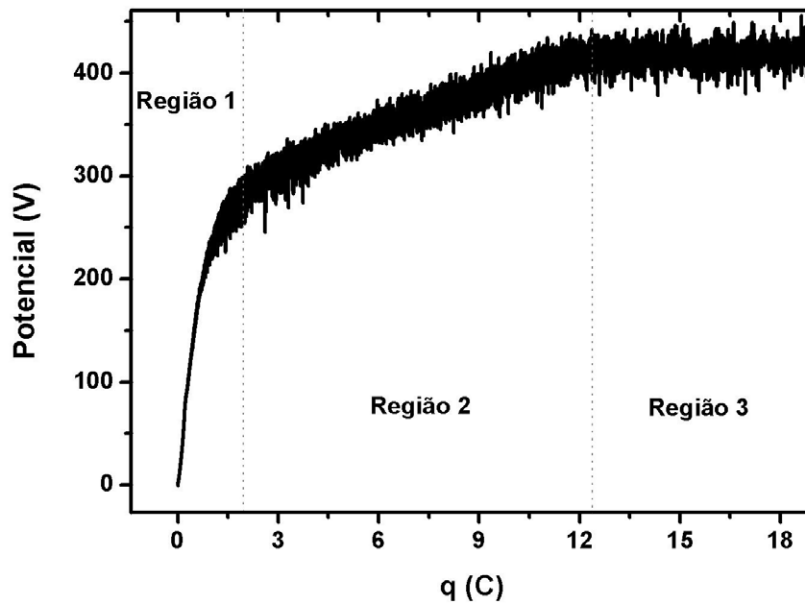


FIGURA 2.3: Curva de anodização obtida em H_3PO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10 mAcm^{-2} .

Onde V_0 é a voltagem aplicada externamente, R refere-se a todas as resistências em série do sistema (contatos, eletrólito, resistência do filme, etc) e I é a corrente aplicada no sistema. Como a corrente é constante em todo o processo, o potencial aumenta devido ao aumento da resistência do filme. Este crescimento refere-se ao aumento da espessura ou decréscimo da área exposta do material, conforme equação abaixo:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad (2.8)$$

Onde ρ representa a resistividade estática do filme, l a espessura e A a área exposta do material. Como será mostrado no Capítulo 3, a área superficial decresce com o tempo de anodização, enquanto que a espessura do filme aumenta.

Após esta região de crescimento linear de potencial, observa-se a região de

oscilações de potencial, iniciadas no potencial de ruptura. Logo após inicia-se o aparecimento de *sparks*, que são centelhas luminosas observadas na superfície do eletrodo. O potencial estabiliza-se em torno de um valor médio, no entanto, as oscilações de potencial são observadas até o final da anodização.

As oscilações de potencial, são descritas na literatura [36], como sendo resultado do processo de destruição e reconstrução do filme. Como foi considerado anteriormente, o potencial aumenta devido ao espessamento do filme, sendo que o coeficiente angular $\frac{dV}{dq}$, também pode ser descrito como taxa de crescimento do filme de óxido. Quando o sistema atinge um valor estacionário, isto indica que existe um segundo processo, provavelmente associado à dissolução do filme de óxido que compete com o processo de oxidação do metal à TiO_2 . Após uma determinada condição estes dois processos entram em um estado estacionário, caracterizado por um fluxo constante de matéria devido à equivalência das taxas de formação e dissolução do óxido e permanecem nesta condição até o fim do experimento.

Outra característica que pode ser observada na curva de anodização mostrada na Figura 2.3, é que existem 3 regiões com coeficientes angulares distintos. A primeira região é aquela chamada de região linear, a terceira é a região onde o sistema apresenta-se em estado estacionário e a segunda, representa uma região de transição entre a primeira e a terceira região. Observa-se que na segunda região, há a presença de oscilações de potencial, entretanto, estas não acontecem em torno de um valor médio (Região 2). Esta região é caracterizada por um processo de transição, no qual inicialmente prevalece a reação de oxidação e após esta região, as reações de oxidação e dissolução se compensam.

Para compreender melhor o comportamento do sistema, escolheu-se uma determinada condição de contorno para a realização do planejamento fatorial. O objetivo deste estudo é verificar tendências do sistema, bem como interações entre as variáveis estudadas, como já explicado na seção anterior. A Figura 2.4 (a) apresenta as curvas de anodização obtidas para todas as condições estudadas.

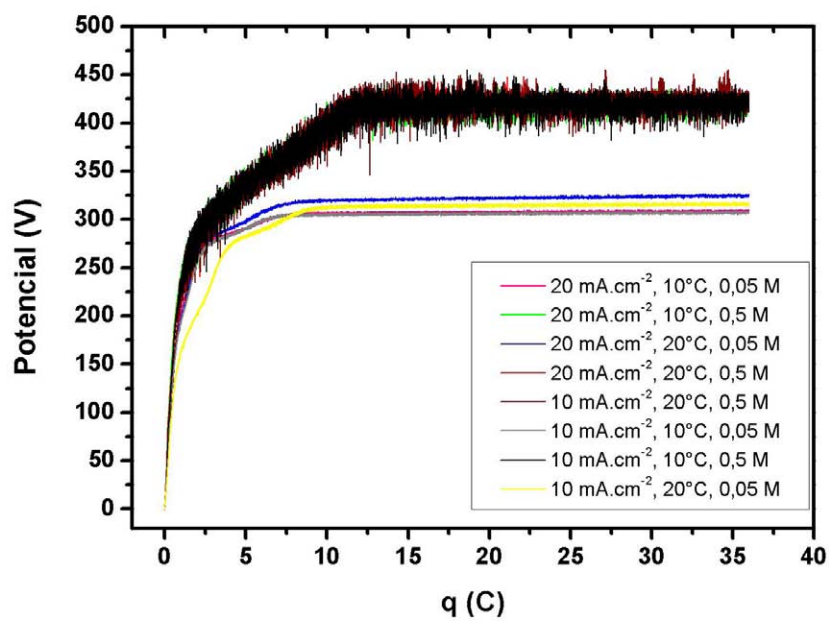
Como pode ser notado, mesmo com uma análise qualitativa é possível verificar uma diferença de comportamento entre as curvas. Há a formação de dois grupos

distintos, o primeiro apresenta um potencial de estado estacionário e amplitude de oscilações significativamente maior que o segundo grupo. Estas duas características devem-se à diferença de concentração do eletrólito.

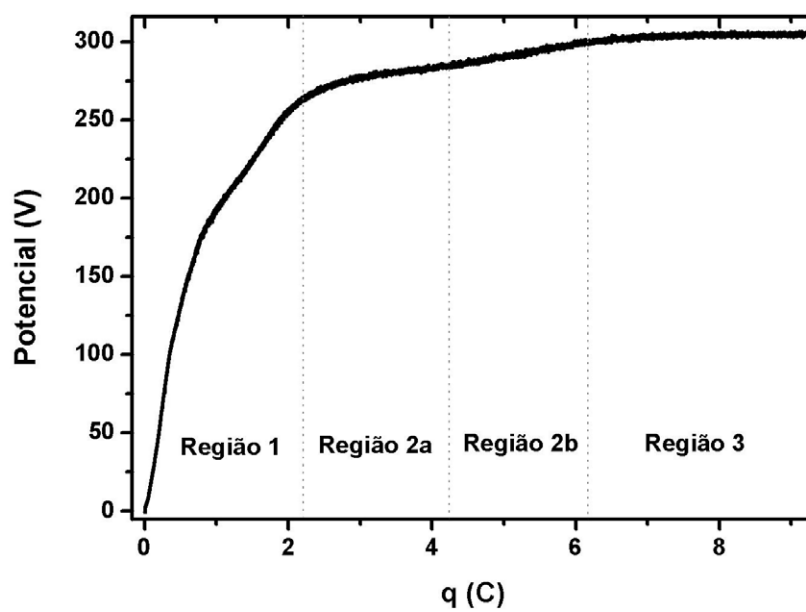
Na Figura 2.4 (b) é mostrada uma curva de anodização obtida em baixa concentração (amostra 1). Além do baixo potencial alcançado, também pode-se notar que as curvas referentes aos experimentos realizados em concentrações mais baixas, apresentam uma característica diferente da descrita anteriormente, pois não apresentam somente as 3 regiões com coeficientes angulares distintos. Neste caso, podem ser identificadas 2 regiões intermediárias, que são regiões de transição entre o estado de aumento de potencial e o estado estacionário (Região 2a e 2b). A diminuição da concentração do eletrólito promove a separação dos processos que ocorrem na região de transição, provavelmente devido a diminuição da constante de velocidade de reação.

Como já mencionado, as respostas eletroquímicas utilizadas foram os valores de $\frac{dV}{dq}$, amplitude das oscilações A_M e potencial de estado estacionário, V_{ss} . Quando amplia-se a região linear da curva, observam-se sub-regiões de coeficientes angulares distintos (Figura 2.5(a)), sendo assim, para todas as análises escolheu-se a região linear observada no início da curva, sendo que o valor de $\frac{dV}{dq}$ foi obtido por regressão linear desta região selecionada.

A amplitude média das oscilações, A_M , (Figura 2.5 (b)) é calculada utilizando-se a região de estado estacionário. Esta região é trazida para a origem, para eliminar o potencial de estado estacionário e em seguida, é realizado um cálculo estatístico dos valores de potencial. Como o potencial varia em torno de um valor médio, que neste caso, é trazido para um valor nulo, o erro padrão obtido pelo tratamento estatístico fornece o valor da amplitude média das oscilações. Já o valor do parâmetro V_{ss} é encontrado simplesmente calculando-se o potencial médio alcançado pelo sistema ao atingir o estado estacionário.

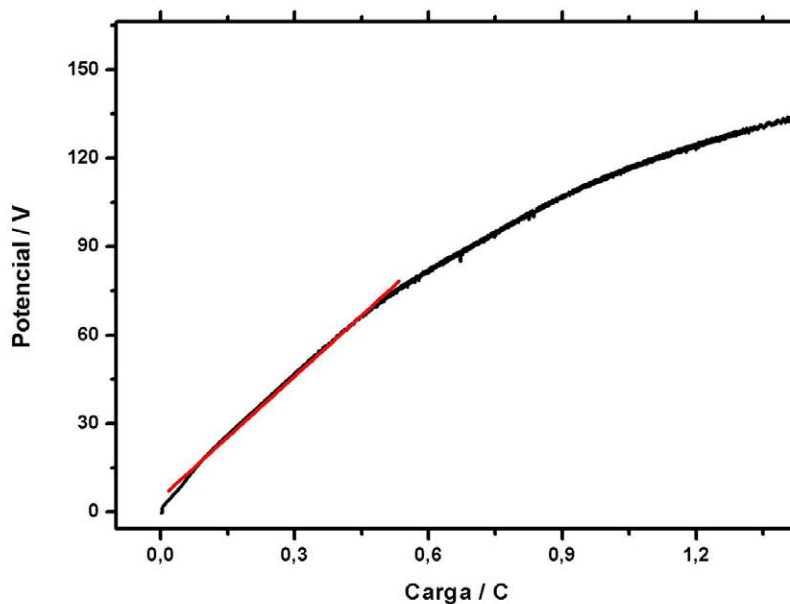


(a)

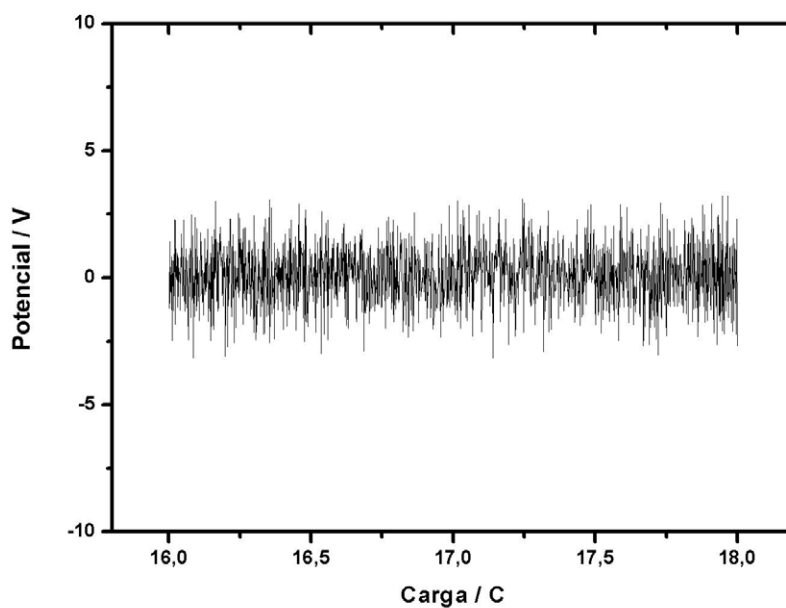


(b)

FIGURA 2.4: (a) Curvas de anodização obtidas nas condições mostradas na Tabela 2.3. (b) Ampliação do cronopotenciograma referente à amostra 1 da Tabela 2.3.



(a)



(b)

FIGURA 2.5: Curva de anodização obtida em 10 mA cm^{-2} , $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. (a) Ampliação da zona linear. A zona escolhida para cálculo de coeficiente angular está marcado em vermelho. (b) Região de ruptura utilizada para o cálculo da amplitude das oscilações de potencial.

Os resultados obtidos por meio das análises descritas acima estão apresentados na Tabela 2.4. A tabela está dividida em dois blocos, o primeiro representa os valores

dos primeiros ensaios e o segundo bloco são os valores das duplicatas. Após encontrar os valores das respostas é preciso usar o método estatístico, descrito na Seção 2.2, para encontrar os valores dos efeitos principais e os efeitos cruzados entre as variáveis.

TABELA 2.4: Respostas eletroquímicas obtidas através das análises das curvas de anodização para o planejamento 2^3 utilizado no mapeamento do sistema com ácido fosfórico.

Amostra	$\frac{dV}{dq} / V C^{-1}$		A_M / V		V_{ss} / V	
	1	2	1	2	1	2
1	241,179	215,449	0,676	0,747	306,061	306,944
2	265,783	336,005	0,508	0,506	307,955	307,780
3	271,671	269,331	0,886	0,828	314,563	314,496
4	203,259	245,127	0,713	0,871	322,348	329,921
5	293,964	273,807	8,167	8,182	421,062	420,751
6	272,461	279,724	5,646	5,953	416,234	417,223
7	261,486	239,980	8,326	8,524	422,768	422,255
8	268,710	228,006	5,349	5,531	419,639	419,030

2.3.1.1 Análise do parâmetro $\frac{dV}{dq}$

O coeficiente $\frac{dV}{dq}$ será o primeiro parâmetro a ser discutido. A análise do coeficiente angular das curvas de anodização pode ser observada na Tabela 2.5. Pela análise dos resultados obtidos, pode-se observar facilmente que nenhum efeito apresenta influências significativas na variação do coeficiente $\frac{dV}{dq}$. Este resultado sugere que das variáveis estudadas, nenhuma delas altera a taxa de formação do óxido.

TABELA 2.5: Cálculo dos efeitos para o parâmetro coeficiente angular $\frac{dV}{dq}$, valores em $V C^{-1}$.

Média	260,371±8,302
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	4,026±16,604*
Temperatura	-23,850±16,604
Concentração	8,792±16,604*
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	-28,367±16,604
Densidade de corrente - Concentração	-9,110±16,604*
Concentração - Temperatura	-6,593±16,604*
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	1,114±16,604*

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

Para tentar entender a razão pela qual o coeficiente $\frac{dV}{dq}$ da curva de anodiza-

ção não varia nas condições estudadas, convém estudar as reações envolvidas no processo de anodização. O início da polarização galvanostática tem como consequência a reação de oxidação do metal Ti ao íon Ti^{4+} , este por sua vez, reage com os íons oxigênio presente na água formando assim o dióxido de titânio, conforme reação:



A equação acima mostra que há a formação de íons H^+ que provavelmente diminui o pH local na interface óxido/solução. Como pode ser observado, e^- são perdidos na reação de oxidação do metal. Para que a reação ocorra de fato, é necessário que existam reações complementares, de oxidação e redução.

Durante o crescimento galvanostático do filme, é possível observar forte evolução gasosa em ambos os eletrodos. Os gases são produtos das reações de redução dos íons H^+ e oxidação dos íons O^{2-} , no cátodo e no ânodo respectivamente, assim, durante o crescimento do filme tem-se duas reações de oxidação paralelas no ânodo:



No cátodo, há somente a evolução de hidrogênio dada pela equação abaixo, balanceada para os 8 e^- perdidos na oxidação:



A formação de TiO_2 é dada pela equação química apresentada na Equação 2.13, como pode ser notado, é uma etapa química que compete com a reação de evolução de O_2 . Sobre a formação do óxido existem duas teorias antagônicas. A primeira delas, que é a mais aceita e discutida na literatura [35, 36, 89], é que a formação ocorre por migração das espécies dentro do filme de óxido. Na região linear devido a pouca espessura do filme

formado, há a formação de um elevado campo elétrico, que seria capaz de modificar a mobilidade das espécies. Assim, a formação do dióxido de titânio daria-se pela migração dos íons Ti^{4+} para a interface óxido/solução, havendo assim a formação do semicondutor. Paralelamente, haveria a migração de espécies aniônicas, presentes na solução, para o interior do filme.



A segunda teoria diz que o único modo de crescimento deste filmes é por meio da abertura dos canais oriundos dos eventos de ruptura. Segundo alguns autores [53, 54, 90], o mecanismo de migração seria desfavorecido uma vez que caminhos de baixa resistência (metal exposto pela ruptura do filme) estão presentes no eletrodo.

Sendo assim, independentemente no modelo escolhido para explicar o crescimento, ao aumentar a densidade de corrente, a reação dada pela Equação 2.9 é favorecida, (ou pelo aumento do campo elétrico ou pelo aumento de pontos de ruptura). Entretanto, paralelamente a formação do óxido, há uma diminuição no pH local, que pode ser responsável pela dissolução do óxido. Sendo assim, as duas reações se compensam e não há variação de $\frac{dV}{dq}$. Devido à baixa solubilidade do óxido, variações na concentração também não interferem na taxa de formação do óxido.

Quando varia-se a temperatura, observa-se uma pequena diminuição no coeficiente $\frac{dV}{dq}$, entretanto, tal variação também não é significativa, pois esta mudança de temperatura não é suficiente para facilitar a reação de dissolução. Portanto, pode-se dizer que a taxa de crescimento do óxido é uma propriedade intrínseca do sistema $Ti/TiO_2/H_3PO_4$.

2.3.1.2 Análise do parâmetro A_M

Após a região de crescimento linear, discutida anteriormente, inicia-se o aparecimento de oscilações de potencial. O potencial no qual estas oscilações se iniciam é conhecido como potencial de ruptura [36]. Este potencial se refere ao fenômeno que ocorre na interface filme/solução e é conhecido como “Ruptura Eletrolítica”. As etapas

de crescimento do óxido promovem a inserção de espécies carregadas no interior do filme provenientes do eletrólito. As espécies podem ser tanto positivamente carregadas, como cátions do metal, como também negativamente carregadas, como por exemplo, espécies aniônicas vindas do eletrólito empregado.

De acordo com Ikonopisov [35], uma série de fatores podem influenciar na ruptura destes filmes, como por exemplo o tipo de eletrólito empregado e a facilidade de seus íons serem incorporados dentro do óxido. A incorporação de íons poderia facilitar a ruptura dos filmes, pois estes teriam o mesmo efeito de defeitos no óxido formado. Segundo Parkhutik [36], as oscilações observadas no cronopotenciograma devem-se à destruição e reconstrução do filme de óxido. A destruição é causada pela ruptura do filme promovendo a diminuição do potencial, sendo este reestabelecido pela reação de formação do óxido. A influência dos parâmetros de formação na amplitude média das oscilações de potencial é apresentada na Tabela 2.6.

TABELA 2.6: Cálculo dos efeitos para o parâmetro A_M , valores em V .

Média	$3,838 \pm 0,039$
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	$-1,407 \pm 0,077$
Temperatura	$0,080 \pm 0,077^*$
Concentração	$6,243 \pm 0,077$
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	$-0,117 \pm 0,077$
Densidade de corrente - Concentração	$-1,272 \pm 0,077$
Concentração - Temperatura	$-0,135 \pm 0,077$
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	$0,109 \pm 0,077$

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

Os valores apresentados na Tabela 2.6 devem ser lidos como os valores obtidos para os efeitos quando o nível é variado do menor para o maior. Ou seja, utilizando uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} a amplitude das oscilações diminui $1,407 \pm 0,077$ em relação à amplitude das oscilações observadas numa curva de anodização obtida utilizando 20 mA cm^{-2} .

Um dos objetivos do planejamento fatorial é fazer uma investigação do sistema em busca de encontrar as variáveis que apresentam influências significativas nas respostas estudadas. Para obter estas informações um bom método de visualização é o "Gráfico de Pareto". Este diagrama é um tipo de gráfico de barras onde os valores são representados em ordem decrescente. Na ordenada são representados os efeitos e na abcissa os valores dos efeitos normalizados pelo erro padrão obtido pela raiz quadrada da Equação 2.3.

A linha vertical observada na Figura 2.6 equivale ao valor de *t-student* considerando uma distribuição com 7 graus de liberdade. Esta linha delimita os efeitos significativos dos não significativos e é chamada de linha de tolerância. Somente os efeitos que ultrapassam esta linha são considerados como significativos na resposta investigada. Os sinais + e - ao lado de cada barra, indicam se o efeito correspondente diminui (-), ou aumenta (+) os valores da resposta estudada.

O gráfico de Pareto dos efeitos obtidos para o parâmetro A_M , é mostrado na Figura 2.6. Antes de discutir o efeito da concentração do eletrólito que é o mais evidente, discutiremos o efeito da densidade de corrente. A densidade de corrente é proporcional à velocidade na qual o processo de formação do óxido ocorre. Como já foi mencionado, durante a anodização uma certa quantidade de ânions presentes na solução é incorporado no óxido em formação. Com o aumento da densidade de corrente aumenta-se também o campo elétrico e conseqüentemente, a quantidade de espécies adsorvidas sobre o eletrodo. Assim, pode-se dizer que a taxa de incorporação aumenta, provocando o aumento da quantidade de defeitos e por conseguinte, há a intensificação do processo de ruptura eletrolítica.

Como pode ser observado na Figura 2.6, ao aumentar os valores da concentração do eletrólito, a amplitude das oscilações aumenta. Considerando que as oscilações de potencial sejam produto da ruptura e reconstrução do filme, pode-se dizer que neste caso em maiores valores de concentração, a ruptura do filme é intensificada. Como será mostrado em seguida, o potencial de estado estacionário V_{ss} é função principalmente da concentração do eletrólito. Sendo assim, o que deve ser analisado no parâmetro A_M é o efeito responsável pela queda de potencial, já que o retorno do potencial ao V_{ss} é estabe-

lecido por uma condição de estado estacionário.

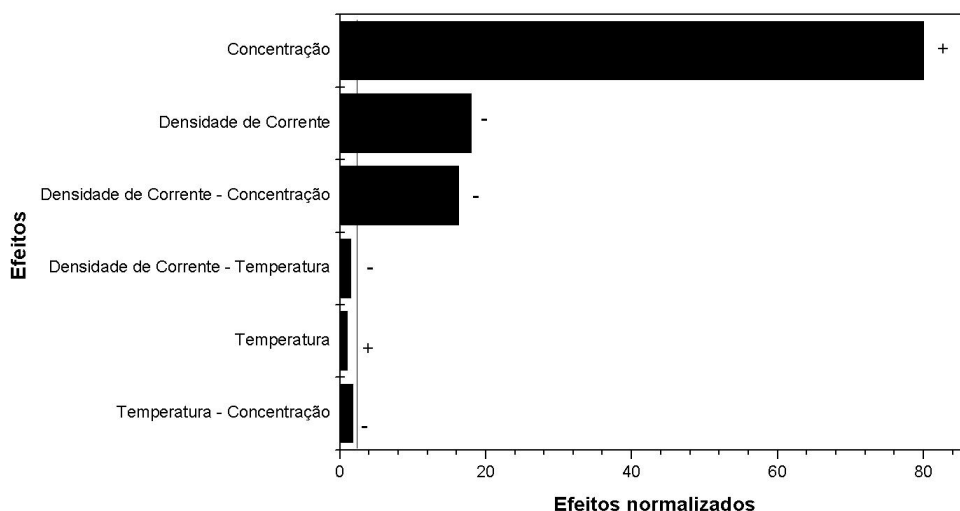


FIGURA 2.6: Gráfico de Pareto mostrando a significância estatística dos efeitos no parâmetro amplitude das oscilações.

O outro parâmetro significativo é o efeito cruzado entre a densidade de corrente e a concentração do eletrólito, como era de se esperar, pois ambos os parâmetros apresentam significância na análise da amplitude das oscilações.

A análise de A_M mostra que há uma periodicidade, pois estas oscilações ocorrem em apenas uma faixa de potencial. Entretanto, uma análise mais cuidadosa mostra que as oscilações são multiperiódicadas ou até mesmo caóticas, não sendo possível verificar períodos definidos ao longo da trajetória de anodização.

Oscilações de potencial vêm sendo observadas e estudadas desde as primeiras observações de Faraday [91] até os dias atuais [92,93]. Tais sistemas são conhecidos na literatura por osciladores eletroquímicos [94], onde as oscilações de potencial ou de corrente são iniciadas numa região de estado estacionário que apresenta uma região de resistência diferencial negativa (NDR) [94,95]. Estes processos são observados em abundância na Eletroquímica, uma vez que, todos os processos eletroquímicos não espontâneos, utilizam-se de uma fonte de tensão que os mantém afastados do equilíbrio termodinâmico, sendo esta a condição necessária para a observação de tais processos.

No que diz respeito à semicondutores, sem dúvida nenhuma o sistema mais estudado é o Si/SiO_2 [54,90,96–101]. Oscilações tanto de potencial quanto de corrente são facilmente observadas nestes sistemas. Alguns grupos atribuem as oscilações observadas experimentalmente à variações na espessura do filme [54, 55, 90, 100, 102]. Sendo que estas estariam diretamente relacionadas com o aumento ou decréscimo local da espessura, provocado pela reação de oxidação e dissolução do óxido, respectivamente.

Além das oscilações de potencial observadas no sistema estudado neste trabalho, outro fenômeno característico pode ser observado: a emissão de *sparks* que vai se tornando mais intensa à medida que há a estabilização de potencial. Até o momento não se sabe se existe uma correlação entre as oscilações de potencial e o aparecimento de *sparks*. No capítulo 7 estas características do sistema: oscilações de potencial e espessura, microdescargas e suas consequências nas propriedades físicoquímicas dos filmes serão discutidas profundamente.

2.3.1.3 Análise do Parâmetro V_{ss}

Segundo Parkhutik e colaboradores [36], durante o crescimento do filme, dado pela Equação 2.9, há a reação paralela de dissolução do óxido formado, sendo que, em eletrólitos ácidos o processo de dissolução envolve pelo menos duas etapas. Uma é a decomposição do óxido de acordo com o mecanismo de transferência de prótons e a segunda é a formação de um sal solúvel pela união de um cátion do metal e um ânion proveniente da solução, conforme as reações:



Com o avanço da reação anódica todas estas reações tendem a encontrar um estado estacionário. Ao atingir este estado, o valor de potencial tende a se estabilizar. Como descrito anteriormente, na região de estado estacionário observam-se oscilações de potencial em torno de um valor médio, o qual foi considerado neste trabalho, como sendo

o potencial de estado estacionário V_{ss} .

No estado estacionário, o sistema atinge um estado de minimização da produção de entropia devido à manutenção de fluxos constantes. Neste caso, o fluxo de formação de óxido e o fluxo de dissolução do óxido formado apresentam um valor constante. Se esta suposição é verdadeira, pode-se dizer que a taxa de formação é igual a taxa de dissolução e portanto, a quantidade de óxido sobre o metal é constante após a região de estado estacionário ser atingida. Para explorar esta suposição um estudo detalhado foi realizado e será apresentado no Capítulo 3.

A Tabela 2.7 apresenta os resultados da análise do planejamento fatorial para o potencial de estado estacionário V_{ss} . Como pode ser observado, o efeito com maior significância é a concentração do eletrólito. De acordo com Parkhutik [36], a concentração do eletrólito apresenta um papel fundamental no valor do potencial de estado estacionário atingido. As espécies contidas no eletrólito são incorporadas dentro do filme durante seu crescimento, influenciando nas suas propriedades e particularmente no fenômeno de ruptura. Segundo eles também, soluções mais diluídas exibem potencial de ruptura mais alto e com valores mais constantes. Entretanto, esta suposição só vale para eletrólitos que apresentem a capacidade de dissolver o óxido formado.

TABELA 2.7: Tabela de efeitos para o parâmetro V_{ss} , valores em V.

Média	366,814±0,609
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	1,404±1,218*
Temperatura	7,626±1,218
Concentração	106,112±1,218
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	2,810±1,218
Densidade de corrente - Concentração	-5,081±1,218
Concentração - Temperatura	-5,521±1,218
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	0,971±1,218*

*Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

Neste estudo observou-se exatamente o contrário. Em soluções mais diluídas o valor do potencial de estado estacionário mostrou-se inferior ao valor de potencial obtido para soluções concentradas. O valor do potencial de ruptura, que é aquele referente ao

início das oscilações de potencial também mostrou-se inferior em soluções mais diluídas. Isto porque, o ácido fosfórico não é capaz de dissolver grandes quantidades de TiO_2 . Desta maneira, o aumento da concentração do eletrólito desloca o estado estacionário do sistema para valores de potencial mais altos, o que indica que a reação de formação, Equação 2.9, é favorecida.

Através do gráfico de Pareto (Figura 2.7) é possível verificar que a concentração realmente desempenha efeito predominante na resposta. Os outros efeitos como temperatura e efeitos cruzados estão além da linha de tolerância, entretanto, em comparação com o efeito que a concentração desempenha, tornam-se praticamente insignificantes.

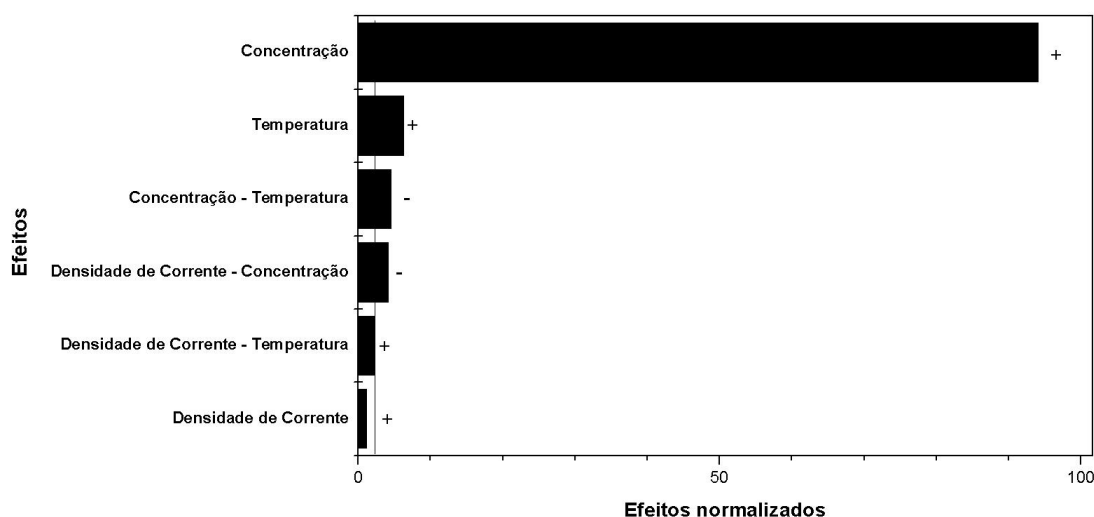


FIGURA 2.7: Gráfico de Pareto para a análise do parâmetro V_{ss} .

O efeito da concentração no valor do potencial estacionário pode também ser discutido como uma possível mudança no mecanismo de crescimento dos filmes. Em altas concentrações o filme apresenta alta resistividade, sendo que o potencial alcançado é significativamente maior do que o valor observado em baixas concentrações. Além disso, os *sparks* são observados apenas quando altas concentrações são empregadas na anodização. Os filmes crescidos na região de *spark* apresentam maior quantidade de fase cristalina, conforme será discutidos nas seções seguintes, sendo que a estrutura cristalina de maior densidade do que o óxido amorfo pode ser menos solúvel, de forma que, a espessura dos filmes crescidos no regime de *sparks* é maior e conseqüentemente, maior é a resistividade. Como pode se notar, esta hipótese só pode ser confirmada pela análise conjunta das

propriedades físico-químicas dos filmes.

2.3.2 Análise da Morfologia

Após a formação dos filmes, estes foram submetidos à análise da morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura utilizando como fonte emissora de elétrons um emissor de efeito de campo (FEG). A Figura 2.8 apresenta as micrografias obtidas para as amostras do planejamento fatorial apresentado na Tabela 2.3.

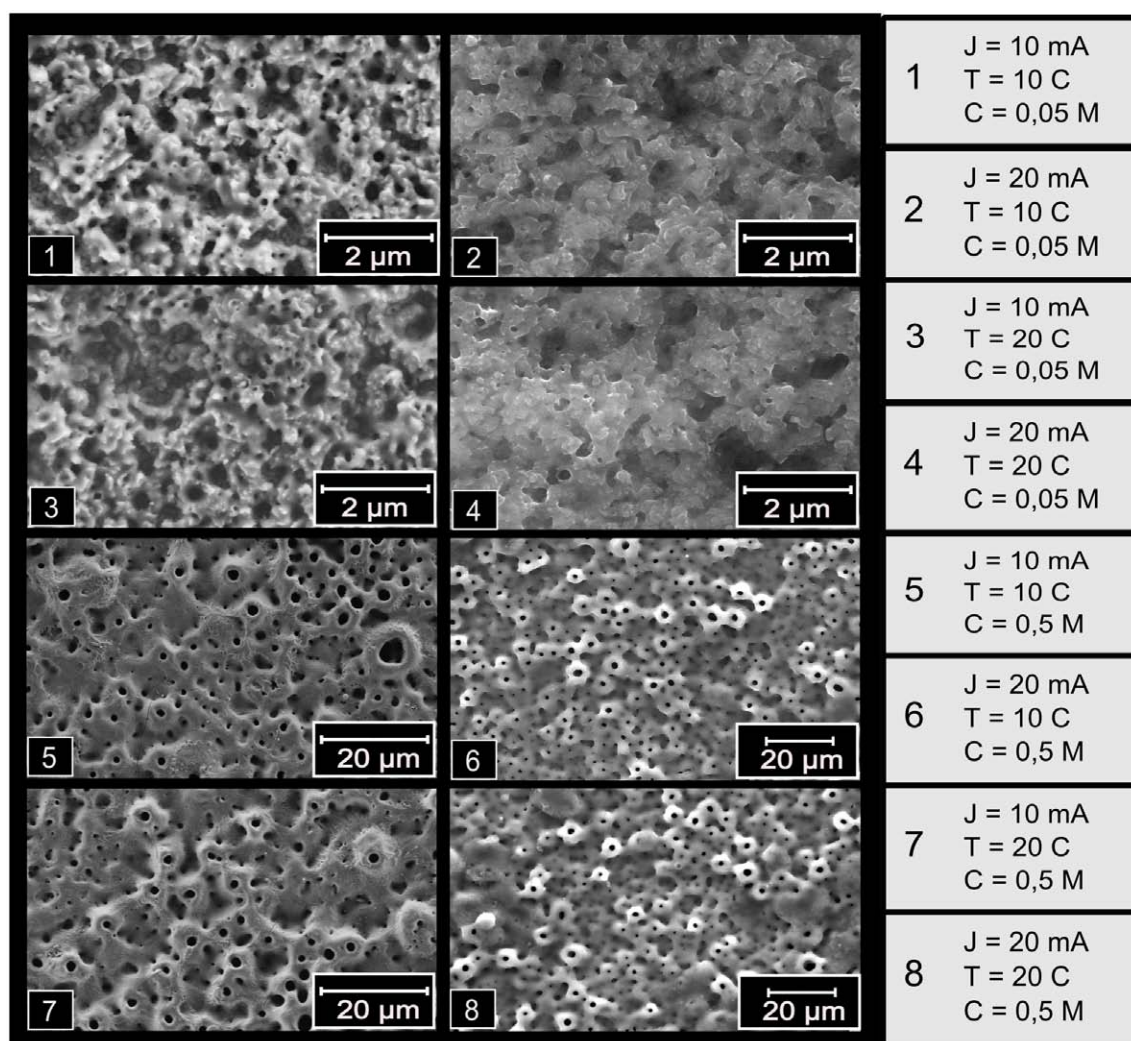


FIGURA 2.8: Micrografias das amostras descritas na Tabela 2.3 obtidas por FEG.

Como pode ser facilmente notado, há uma grande diferença entre as quatro primeiras micrografias e as quatro últimas. Observando a Tabela 2.3, pode-se facilmente afirmar que o efeito de maior influência na morfologia é a concentração do eletrólito.

A análise das imagens da forma como foi descrita na Subsubseção 2.2.2.1 fornece os resultados apresentados na Tabela 2.8. Confirmando a análise qualitativa, a concentração realmente exerce maior influência do que os outros parâmetros de controle. Em soluções de menor concentração o diâmetro de poro é significativamente menor do que os poros observados em filmes preparados em soluções mais concentradas.

Além disso, é possível observar que em concentrações menores, a estrutura formada apresenta maior irregularidade do que as morfologias obtidas com soluções mais concentradas. Com o aumento da concentração há a definição da estrutura porosa, provavelmente porque as anodizações realizadas nestas condições favorecem a reação de formação do óxido, bem como, há a intensificação do fenômeno de ruptura que interfere diretamente na morfologia dos filmes.

TABELA 2.8: Resultados das análises de imagem para tamanho de poro dos filmes formados.

Amostra	Tamanho de poro / μm	
1	0,226	0,214
2	0,272	0,256
3	0,198	0,201
4	0,305	0,231
5	0,757	0,856
6	0,952	0,985
7	1,677	1,659
8	1,020	1,035

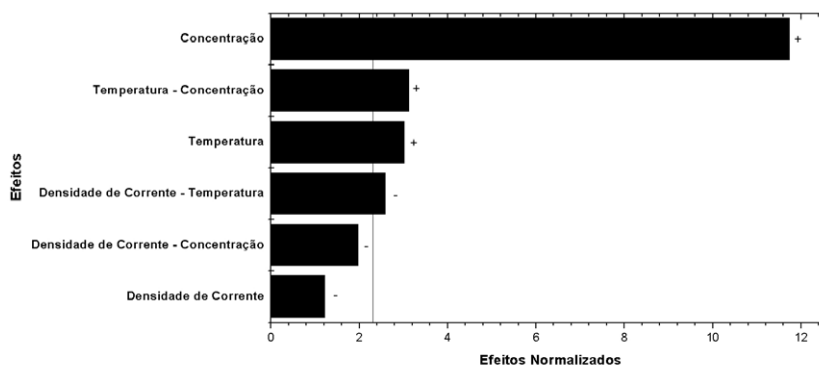
A Tabela 2.8 apresenta os resultados obtidos para diâmetro de poro das amostras obtidas por meio de anodização galvanostática. As duas colunas representam os resultados da análise de duas micrografias de regiões distintas de uma mesma amostra. Os dados apresentados foram tratados conforme o tratamento estatístico já apresentado e o valor dos efeitos de cada variável de controle foi calculado, como mostra a Tabela 2.9.

TABELA 2.9: Cálculo dos efeitos calculados para tamanho de poro das imagens obtidas por FEG, valores em μm .

Média	0,678±0,038
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	-0,091±0,075*
Temperatura	0,226±0,075
Concentração	0,880±0,075
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	-0,194±0,075
Densidade de corrente - Concentração	-0,148±0,075
Concentração - Temperatura	0,234±0,075
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	0,004±0,075*

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

Normalizando os efeitos obtidos pelo erro padrão obteve-se o gráfico de Pareto apresentado na Figura 2.9, no qual é possível observar quantitativamente a relevância da variável concentração.

**FIGURA 2.9:** Gráfico de Pareto para a análise do parâmetro diâmetro de poro.

Como pode ser notado, comparativamente, o efeito da concentração é aproximadamente quatro vezes maior que os efeitos significativos apresentados pelos outros parâmetros de controle estudados, sendo assim, pode-se dizer que estes parâmetros praticamente não apresentam efeitos significativos na morfologia em relação ao parâmetro concentração do eletrólito.

O mecanismo de formação de poros em filmes obtidos por PEO (regime de *spark*) ainda não é completamente compreendido. Entretanto, algumas teorias vem sendo propostas. Curran *et al* [64, 103], propuseram um modelo para a morfologia observada em

filmes de alumina obtidos por PEO. De acordo com este modelo, um filme poroso cresce no início da anodização e quando este filme atinge uma espessura crítica comparável à espessura onde ocorre a ruptura dielétrica. Quando esta condição é alcançada ocorre a formação de canais com altas temperaturas de forma que há a fusão local do óxido. A formação de canais ocorre em vários pontos da superfície do óxido, facilmente identificados pelo que o autor chama de estruturas *volcano-like* [64].

Analisando o filme como um todo, há o espessamento e aumento da densidade do filme devido à natureza do processo, porém uma análise local indica que no canal onde houve a fusão do material pode também acontecer o encolhimento do óxido (formando um poro) ou ainda rachaduras no filme já solidificado. A medida que a espessura aumenta o número de descargas diminui em quantidade, porém há uma intensificação energética de cada evento, de forma que a taxa de crescimento do óxido permanece constante. Eventos de alta energia poderiam gerar micro ou nano colunas de óxido fundido no sentido da espessura do óxido, este material sofreria erupção para a superfície do material [64].

A energia de cada evento seria o fator responsável pela morfologia observada. Para filmes pouco espessos a densidade de eventos de ruptura é maior, porém estes apresentam menor densidade energética, resultando em morfologias irregulares, como as observadas para os filmes obtidos em baixas concentrações do eletrólito utilizado. A medida que a espessura do filme aumenta, a reação de oxidação tende a ser mais localizada e mais energética formando canais (ou poros) definidos, como observa-se nos filmes obtidos para alta concentração de ácido fosfórico.

2.3.3 Análise da Microestrutura

Conforme descrito anteriormente, os resultados da microestrutura dos filmes foram obtidos através do refinamento dos difratogramas utilizando o EXPGUI [88], uma rotina desenvolvida para a aplicação do Método de Rietveld [86, 104]. Como respostas, foram consideradas: a quantidade de fase anatase e tamanho de cristalito. A microdeformação não foi analisada pois esta é obtida em alto ângulo e nos difratogramas analisados a curva teórica e a curva experimental não apresentam um bom ajuste nesta região podendo gerar resultados incoerentes.

A Figura 2.10 apresenta os difratogramas referentes as amostras obtidas nas condições descritas na Tabela 2.3. O pico marcado com a letra (A) corresponde ao pico principal da fase anatase, os demais são referentes à fase hexagonal do titânio. Como pode-se observar, todas as amostras obtidas apresentam características cristalinas, pela análise qualitativa dos difratogramas abaixo já pode-se ver que a intensidade do pico referente a fase anatase é variável e depende da condição de preparo da amostra. Sendo assim, além da quantidade de fase anatase outros parâmetros cristalinos foram obtidos por meio do Método de Rietveld.

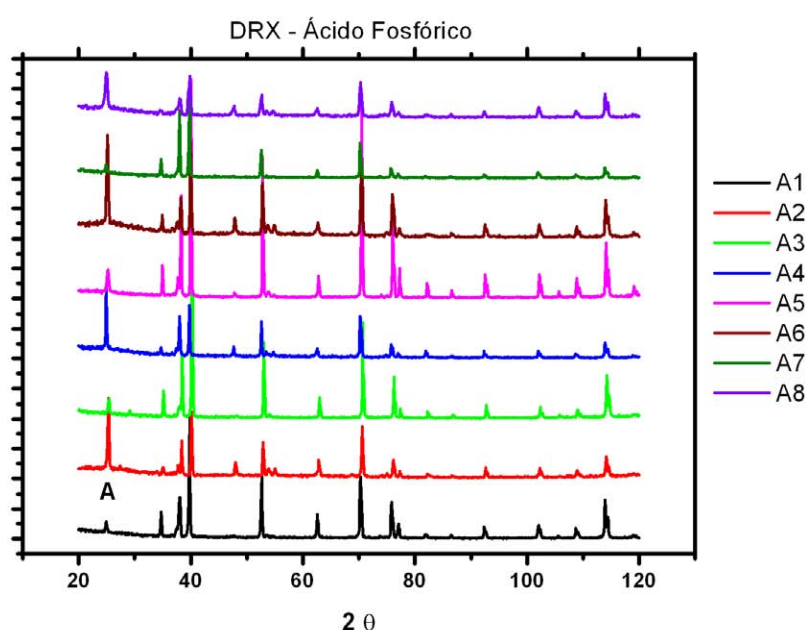


FIGURA 2.10: Difratogramas obtidos por meio da análise de filmes de TiO_2 preparados nas condições apresentadas na Tabela 2.3.

Após o refinamento dos difratogramas mostrados na Figura 2.10 obteve-se os resultados apresentados na Tabela 2.10. A quantidade de fase anatase obtida em cada amostra é apenas relativa pois depende do grau de penetração do feixe de raio-X na amostra analisada, entretanto, pode ser considerada como um indicativo de espessura do filme de óxido. Como pode ser visto, a Tabela 2.10 apresenta dois campos referentes ao tamanho de cristalito. Estes resultados são obtidos devido a anisotropia do sistema, ou seja, o tamanho de cristalito na direção paralela (ii) ao plano de incidência é diferente do tamanho de cristalito na direção perpendicular (†). O primeiro está associado

com o tamanho de cristalito na região superficial e o segundo com o tamanho de cristalito no volume do filme.

TABELA 2.10: Respostas microestruturais obtidas através das análises dos difratogramas para o planejamento 2^3 utilizado no mapeamento do sistema com ácido fosfórico.

Amostra	% Fase Anatase	$t_{c \parallel} / \text{Å}$	$t_{c \perp} / \text{Å}$
1	3,4	364,0	320,3
2	6,2	392,0	385,6
3	5,2	1050	814,3
4	3,2	535,0	346,3
5	21,9	841,5	639,7
6	16,1	691,2	487,7
7	15,9	594,8	1647
8	18,1	262,2	246,2

Como os resultados da análise de difração de raios-X não é obtida em duplicata devido ao custo operacional da análise, não é possível realizar uma análise estatísticas dos dados obtidos. Entretanto, uma forma de visualização dos resultados e da influência das variáveis de preparação pode ser feita através do diagrama cubo. Neste diagrama as coordenadas (x, y, z) são representadas pelas três variáveis de preparação, em cada vértice correspondente a uma condição de preparação localiza-se também o resultado obtido através da análise da amostra. A seguir, da Figura 2.11 à Figura 2.13 apresentam-se os diagramas em cubo para os resultados microestruturais.

Na Figura 2.11 a quantidade de fase anatase presente em cada amostra é apresentada na forma de um cubo. Como pode-se notar um efeito pronunciado na quantidade de fase é a concentração do eletrólito. Quando este é mantido em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, as porcentagens de fase são menores que 10% enquanto que na maior concentração todas as amostras obtidas apresentam mais de 15% de fase anatase. O restante da amostra compreende de uma porção amorfa de TiO_2 além do substrato de titânio. Isto indica também que as amostras preparadas com maior concentração de eletrólito são mais espessas que as preparadas em menores concentrações. As outras variáveis, bem como seus efeitos cruzados apresentam uma influência comparativamente menor na quantidade de fase das amostras obtidas.

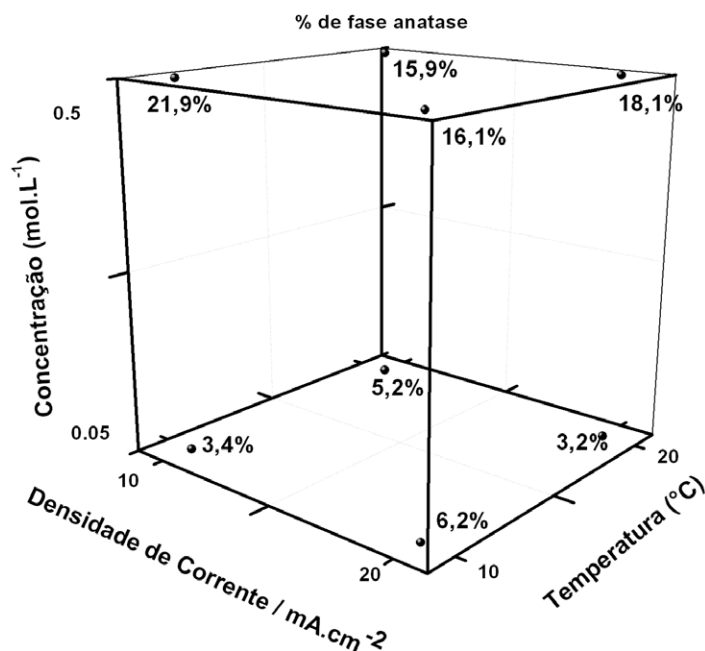


FIGURA 2.11: Diagrama em cubo mostrando a influência das variáveis de preparação na quantidade de fase anatase presente nas amostras.

Na Figura 2.12 o diagrama em cubo representa o tamanho de cristalito paralelo ao plano de incidência do raio-X. Neste caso, não observa-se a mesma influência da concentração nos parâmetros obtidos. O valor deste parâmetro parece ser fortemente influenciado por todas as variáveis de preparação, mas percebe-se um padrão óbvio se a amostra A2 (20 mA cm^{-2} , $10 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) for desconsiderada. Sabe-se que a densidade de corrente em processos eletroquímicos governa a velocidade de reações de oxidação-redução. Como observado em outros ramos da química, neste caso também obtiveram-se cristais maiores quando a reação foi lenta (baixa densidade de corrente) e cristais menores para as reações rápidas (densidade de corrente mais alta).

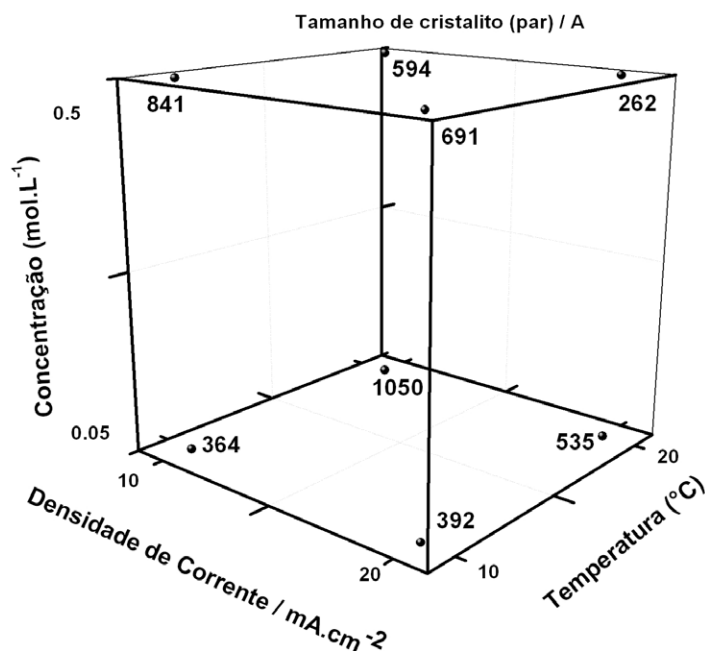


FIGURA 2.12: Diagrama em cubo mostrando a influência das variáveis de preparação no tamanho de cristalito na direção paralela ao plano de incidência da radiação.

Finalmente, o diagrama em cubo referente ao tamanho de cristalito perpendicular ao plano de incidência é apresentado na Figura 2.13. Similarmente ao parâmetro anterior, o tamanho de cristalito perpendicular sofre a mesma influência da densidade de corrente, conforme descrito acima. Entretanto, pode-se observar que o efeito cruzado entre a temperatura mais alta e a baixa densidade de corrente produz filmes com cristallitos maiores no sentido do volume da amostra.

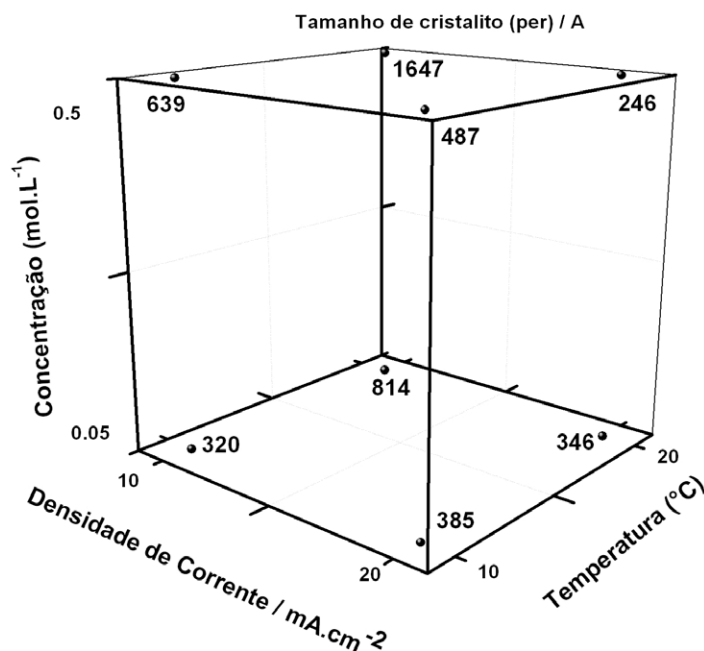


FIGURA 2.13: Diagrama em cubo mostrando a influência das variáveis de preparação no tamanho de cristalito na direção perpendicular ao plano de incidência da radiação.

2.4 Conclusões

Após a aquisição e análise de todas as respostas investigadas é possível inferir a existência de uma relação entre as variáveis de preparação e as respostas eletroquímicas, morfológicas e microestruturais obtidas para o sistema $Ti/TiO_2/H_3PO_4$.

Das respostas eletroquímicas investigadas, o parâmetro $\frac{dV}{dq}$ não é influenciado por nenhuma variável de preparação, o que sugere que, das variáveis estudadas, nenhuma delas altera a taxa de formação do óxido. Já o parâmetro A_M sofre uma grande influência da concentração do eletrólito, podendo-se atribuir o aumento da amplitude das oscilações de potencial ao aumento da concentração do eletrólito devido à intensificação do fenômeno de ruptura promovido pelo aumento da quantidade de íons adsorvidos sobre a superfície do eletrodo. Durante a anodização uma certa quantidade de ânions em solução é incorporada no óxido em formação. Assim, a elevação da concentração promove o aumento da introdução de ânions no filme o que conseqüentemente leva ao aumento do stress e da intensificação do fenômeno de ruptura. Observa-se claramente que existe uma relação entre o parâmetro A_M e a quantidade de fase anatase obtida. Em outras palavras,

a intensificação da ruptura aumenta a taxa de transição do óxido de titânio amorfo para sua forma cristalina anatase.

A última resposta eletroquímica considerada foi o potencial de estado estacionário, V_{ss} , nesta região o sistema atinge um estado de minimização da produção de entropia devido à manutenção de fluxos constantes. Observou-se que o aumento da concentração do eletrólito desloca o estado estacionário para valores de potencial mais altos, o que indica que a reação de formação do óxido é favorecida. A resposta microestrutural “quantidade de fase anatase” corrobora com esta justificativa, uma vez que observa-se o aumento relativo da quantidade de fase em amostras obtidas em concentrações elevadas.

Aparentemente, a concentração do eletrólito é a variável de preparação mais marcante neste sistema, apresenta influência inclusive na resposta morfológica. Os filmes obtidos em baixas concentrações tem morfologia completamente distintas dos filmes preparados em concentração mais elevada. A preparação em soluções diluídas resultou em filmes sem característica porosa definida. Inversamente, filmes obtidos em soluções concentradas apresentaram uma estrutura porosa bem definida.

Através deste estudo foi possível identificar as tendências do sistema em respostas as variáveis de preparação. Observou-se que a concentração do eletrólito de trabalho é a resposta de maior significância neste estudo. Entretanto, a melhor condição será aquela capaz de produzir o material desejado e isto depende da aplicação requerida para o mesmo. O objetivo deste estudo não foi encontrar uma condição ótima para a preparação deste material e sim verificar o comportamento do sistema com a variação das condições de preparação e investigar as mudanças em suas propriedades. Portanto, pode-se dizer que a conclusão desta etapa do trabalho traz informações indispensáveis para o entendimento do fenômeno de ruptura e suas influências nas propriedades morfológicas e microestruturais dos filmes estudados.

3 Estudo da influência da carga de anodização nas propriedades morfológicas e microestruturais dos filmes de TiO_2

3.1 Introdução

Os metais válvula (Al, Ti, Zr, Si, Ta, entre outros) são conhecidos pela formação de um filme de passivação assim que são expostos ao ar [105]. Filmes de óxidos obtidos a partir destes metais, são estudados há muitos anos devido ao grande interesse na aplicação de seus óxidos em catálise, eletrocatalise [9, 106, 107], fotocatalise [108], fotoeletrocatalise [109, 110], células solares [44, 111], sensores gasosos [112], dispositivos eletrocromáticos [113, 114], nanotemplates para diversas aplicações [115, 116], *coatings* biocompatíveis [117] e hemocompatíveis [118].

As propriedades fotocatalíticas do TiO_2 estão relacionadas com a capacidade do semicondutor em gerar espécies intermediárias, como radicais livre, devido a produção de espécies portadoras de carga quando estes materiais são expostos à irradiação. Estas espécies formadas são fortes agentes oxidantes, fazendo com que o TiO_2 seja muito utilizado para a degradação de compostos orgânicos. Para a formação destas espécies o material fotocatalítico deve ser irradiado com uma energia da mesma ordem do seu *bandgap* (3,0-3,2 eV), que corresponde a região do ultravioleta.

A maioria dos trabalhos envolvendo TiO_2 obtido eletroquimicamente está relacionada com a produção de filmes nanoestruturados [25, 119, 120], que geralmente são obtidos por anodização potencioestática em meio de fluoreto. Por meio da manipulação das variáveis de preparação é possível obter-se nanotubos com diversos diâmetros e comprimentos. Em virtude da elevada área superficial que os filmes obtidos potencioestaticamente apresentam, são muito utilizados em aplicações fotocatalíticas. Entretanto, para estas aplicações, uma vez que o óxido formado por este método é amorfo, torna-se necessário o tratamento térmico das amostras (*annealing*) após a formação dos filmes, a fim de converter o óxido amorfo em sua fase cristalina anatase, que é a responsável pela atividade fotocatalítica.

As características dos filmes obtidos a partir da anodização em meio de fluoreto e o método PEO são significativamente distintas. Enquanto que filmes amorfos com alto grau de ordenamento são obtidos pelo método potencioestático, pelo método PEO (na ausência de F^-) são obtidos filmes cristalinos e com morfologias porosas, na ordem de μm , com baixo grau de ordenamento.

Devido ao baixo grau de ordenamento e ao diâmetro de poro elevado, que conferem à estes filmes áreas superficiais inferiores daquelas apresentadas por filmes obtidos pelo método potencioestático na presença de fluoreto, os filmes obtidos por PEO não são aplicados convencionalmente em fotocatalise. A técnica de PEO é muito interessante devido ao grande número de processos envolvidos: formação de poros, emissão de microdescargas, cristalização do filme e oscilações de potencial. Uma importante vantagem desta técnica é a cristalização do filme durante o processo de anodização. Segundo Dyer e Leach [121] as mudanças cristalográficas no material são resultado da ruptura do filme que ocorre devido à mudanças na condutividade no filme, promovidas pela evolução de O_2 no eletrodo. Blondeau *et al* [?, 122] mostraram que filmes formados em ácido fosfórico consistem de uma porção quasi-amorfa da fase anatase que é convertida na fase cristalina quando altos valores de potencial são atingidos.

Existem poucos trabalhos publicados que correlacionem os efeitos das mudanças microestruturais com as propriedades fotocatalíticas do material. De acordo com Jung *et al* [123], a fotoatividade é uma função linear do tamanho de cristalito para pós

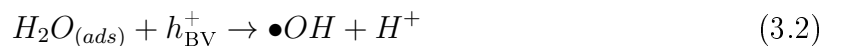
não-porosos de TiO_2 . Entretanto, nenhum estudo apresenta os efeitos simultâneos da morfologia (diâmetro de poro e densidade de poros) e microestrutura (tamanho de cristalito e quantidade de fase) nas propriedades fotocatalíticas do material. Neste capítulo, já publicado na literatura [124], é mostrado que ambas as propriedades, morfologia e microestrutura, influenciam a atividade fotocatalítica de diferentes maneiras e que em algumas condições não podem ser analisadas separadamente. Para entender melhor as reações fotocatalíticas que causam a degradação do corante modelo, será apresentado na subseção a seguir, uma breve introdução sobre o tema processos fotocatalíticos.

3.1.1 Fotocatálise

A fotocatálise é o aumento da velocidade de uma reação por ação da luz ou energia radiante. Ao irradiar o dióxido de titânio com luz na região do ultravioleta, os fótons absorvidos excitam os elétrons da banda de valência que acabam passando para a banda de condução. Neste processo, há a geração de buracos (h^+) na banda de valência, como pode ser representado pelas equações abaixo [20]:



As duas espécies geradas na reação podem migrar para a superfície do material. Os buracos reagem com grupos hidroxilas ou moléculas de água adsorvidos na interface produzindo radicais hidroxilas ($\bullet OH$) que são os responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos [20]. As reações são:



Os elétrons, por sua vez, ao migrarem para a superfície do óxido atuam como sítios redutores, podendo reduzir espécies em solução, como cátions metálicos ou mais comumente, a água.

No processo de absorção do fóton, alguns pares e^-/h^+ gerados, sofrem recombinação numa escala de tempo extremamente curta, da ordem de nanosegundos. Por isso, no instante da absorção do fóton é extremamente importante que as moléculas doadoras ou receptoras de elétrons estejam adsorvidas na superfície do fotocatalisador para que o processo de recombinação não possa inibir a atividade fotocatalítica do material [125,126]. Como será apresentado a seguir, o processo de recombinação é o principal responsável pela diminuição da eficiência fotocatalítica e é fortemente influenciado pela estrutura cristalina do material.

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Formação dos filmes de óxido

Os filmes foram preparados, utilizando eletrodos de titânio (Alfa Aesar 99,5%) de 0,25 mm de espessura e 1 cm^2 de área (0,5 cm^2 cada face), dois eletrodos de platina foram usados como contra-eletrodos. Os experimentos foram realizados usando uma solução de H_3PO_4 0,3 $mol L^{-1}$, uma densidade de corrente de 20 $mA cm^{-2}$, a temperatura da célula foi mantida constante em 20 ° C. Os filmes foram preparados aplicando-se diferentes cargas entre 1,8 até 216 C escolhidas em pontos de intersecção na curva de anodização, como mostrado na Figura 3.1 e na Figura 3.2.

Nestas figuras são apresentados cronopotenciogramas típicos de titânio em meio de ácido fosfórico. Como já discutido anteriormente, durante o crescimento dos filmes observa-se inicialmente uma região de crescimento linear do potencial, seguida por uma região de estado estacionário com oscilações de potencial e emissão de *sparks*. Os filmes foram anodizados aplicando-se diferentes cargas, de modo que tanto a região linear quanto a de ruptura fossem investigadas. Na região linear foram escolhidos cargas onde a curva apresenta mudanças de inclinação, como pode ser observado na Figura 3.1. A Figura 3.2 indica as cargas escolhidas na região de ruptura. A escolha de cargas de anodização nesta região teve como objetivo verificar se as mudanças nas propriedades morfológicas e microestruturais dos filmes continuavam a ocorrer na região de ruptura.

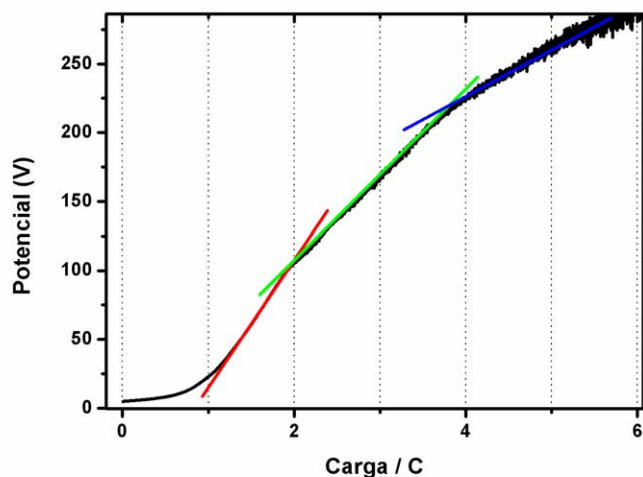


Figura 3.1: Cronopotenciograma do sistema Ti/TiO_2 obtido em H_3PO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mA cm^{-2} e $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Ampliação da região linear mostrando como a carga aplicada foi escolhida na região linear de crescimento do óxido.

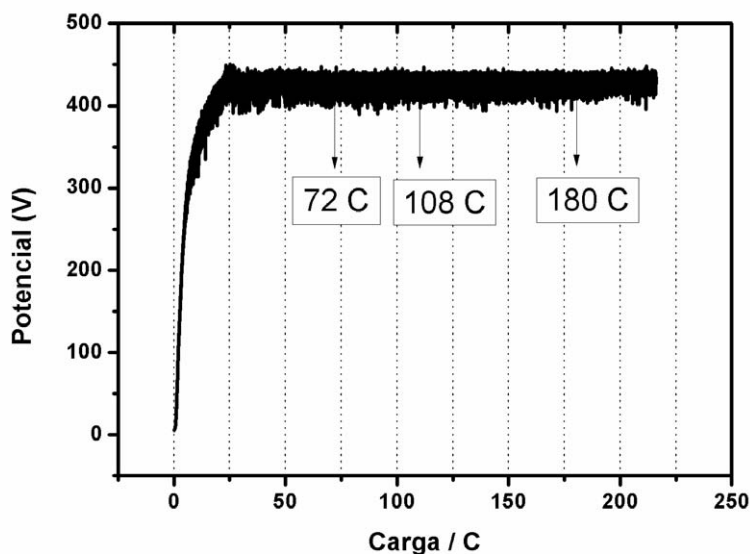


Figura 3.2: Cronopotenciograma do sistema Ti/TiO_2 obtido em H_3PO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mA cm^{-2} , $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $216 \text{ }^\circ\text{C}$, as setas apontam os pontos escolhidos na região de ruptura.

Após a formação, as amostras foram caracterizadas quanto à sua morfologia e microestrutura. A caracterização das propriedades morfológicas dos filmes de TiO_2 foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um feixe de emissão de alto campo (Supra 35-Zeiss) e as imagens obtidas foram quantitativamente analisadas

usando o software ImageJ, conforme já descrito na subseção Subsubseção 2.2.2.1. A microestrutura dos filmes foi investigada usando um difratômetro de raios-x (Rigaku D/max 2500 PC) com $Cu K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ e irradiação em 40 kV e 150 mA . Os padrões de difração foram analisados usando o refinamento de Rietveld com o software *Topas Academic* [127]. O método dos parâmetros fundamentais foi implementado neste software para refinar o tamanho de cristalito [128]. Após a cristalização os filmes preparados foram submetidos a ensaios fotocatalíticos.

3.2.2 Testes fotocatalíticos

Para os ensaios fotocatalíticos foi utilizada uma célula termostaticada, onde a temperatura foi mantida constante em 20°C . O filme obtido pela anodização foi fixado com fita galvânica 3M, deixando $0,5 \text{ cm}^2$ de área exposta. Como composto modelo foi utilizado o corante alaranjado de metila numa concentração de 20 mgL^{-1} ($61,1 \text{ }\mu\text{molL}^{-1}$). Uma caixa reatora, contendo 6 lâmpadas de 20W de radiação UV foi utilizada de acordo com a Figura 3.3. Dentro da célula contendo o filme de TiO_2 , foram adicionados 50 mL da solução de alaranjado de metila.

Como descrito por Salman e Al-Qaradawi [129], a taxa de degradação mais alta é obtida quando a solução de alaranjado de metila apresenta o $\text{pH} = 3$. Sendo assim, o pH da solução foi ajustado para estes valores com a adição de $10 \text{ }\mu\text{L}$ de H_2SO_4 concentrado. Previamente à incidência luminosa, o sistema foi mantido no escuro e sob agitação por 30 minutos para a homogeneização e adsorção do corante na estrutura porosa dos filmes. Após este tempo, iniciou-se a reação e retiraram-se alíquotas em diferentes tempos, as quais foram analisadas quanto à degradação do composto modelo por meio de espectrofotometria nas regiões do espectro ultravioleta e visível UV-Vis (Cary 5G spectrophotometer).

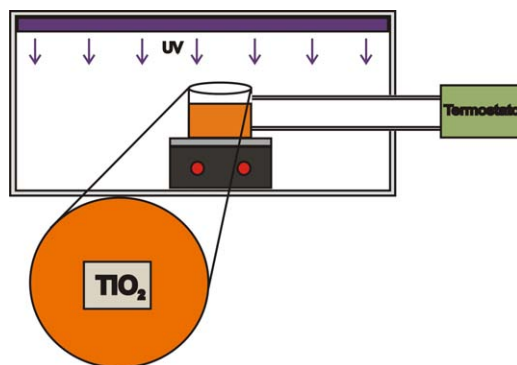


Figura 3.3: Esquema do reator utilizado nos experimentos de fotocatalise.

3.3 Resultados e Discussão

A Figura 3.4 mostra uma curva de anodização típica em H_3PO_4 . A curva pode ser dividida em duas regiões distintas: a primeira região caracteriza-se pelo crescimento linear do óxido e a segunda região por oscilações de potencial em torno de um valor médio. Inúmeros trabalhos [34–36, 48, 130, 131] apresentam uma investigação sobre os fenômenos observados em ambas as regiões. Na primeira região o processo predominante é a formação do óxido. A segunda região é caracterizada pelo processo de ruptura, que promove a destruição local do filme [35, 36]. Observou-se que filmes formados sobre estas condições apresentam a fase cristalina anatase [34, 47, 122, 132]. Entretanto o mecanismo responsável pela cristalização ainda não está completamente esclarecido na literatura.

Os filmes preparados neste trabalhos apresentam cronopotenciogramas idênticos ao mostrado na Figura 3.4. As amostras foram anodizadas usando diferentes cargas, com o objetivo de observar as propriedades do filme em diferentes pontos da curva de anodização. Os dois primeiros pontos em 1,8 C e 4,6 C, mostrados na Figura 3.1, correspondem a região linear de crescimento do óxido. As outras amostras correspondem a região de ruptura do filme de TiO_2 .

Em meio de ácido fosfórico, a medida que o tempo de anodização aumenta os *sparks* intensificam-se, chegando a permanecer por vários segundos em um único ponto, sendo que, a coloração da luz emitida muda de branco azulado para laranja. A emissão de *sparks*, por ser uma reação muito exotérmica provoca um grande aquecimento do sistema

durante a anodização [133], este fato pode apresentar grande contribuição na cristalização do óxido.

A característica fotocatalítica do TiO_2 é bem conhecida e explorada na literatura [41, 134, 135]. Atualmente, a maioria dos trabalhos de fotocatalise envolvendo filmes crescidos eletroquimicamente consiste na síntese de nanotubos de TiO_2 [134, 135]. Entretanto, apesar da grande área superficial que estes filmes apresentam, o óxido formado é amorfo, tornando-se necessário uma etapa de tratamento térmico para que haja conversão para a fase cristalina anatase. Como observado anteriormente, os filmes produzidos neste trabalho são de fácil preparação e, em algumas condições experimentais cristalizam-se durante o próprio crescimento formando a fase anatase, o que os tornam interessantes para a fotocatalise.

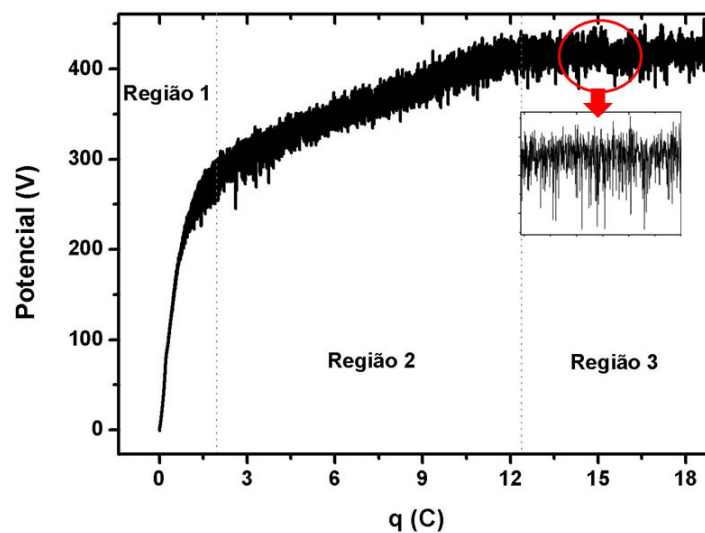
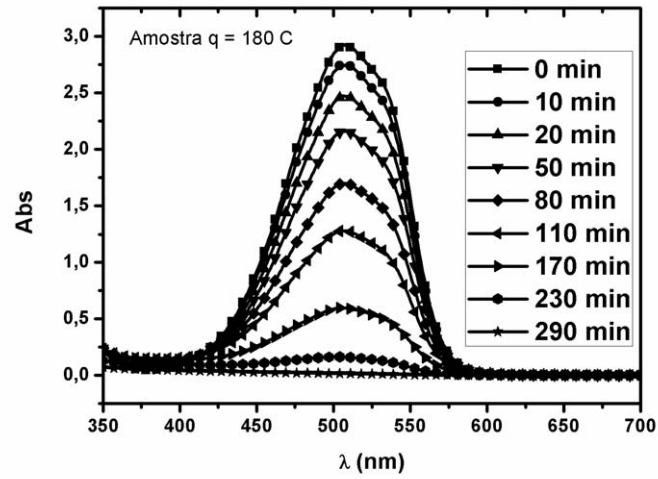


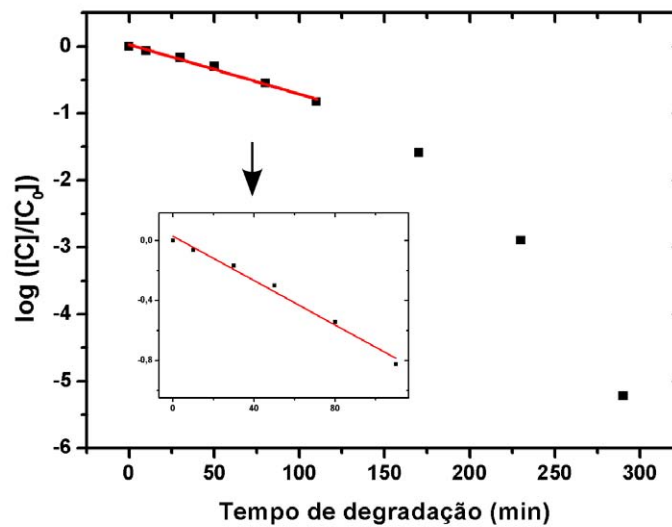
Figura 3.4: Curva de anodização galvanostática típica em ácido fosfórico.

A cinética de degradação do corante alaranjado de metila foi estudada por meio de espectrofotometria. A Figura 3.5(a) apresenta espectros de UV-Vis obtidos para a degradação de alaranjado de metila com um filme de TiO_2 obtido após 180 C de anodização. As concentrações do corante durante a degradação foram obtidas através da banda máxima de absorção (em 508 nm) de acordo com o método analítico. Como pode ser visto, até 290 min, todo o corante é degradado. A reação de degradação do alaranjado de metila foi avaliada segundo cinética de pseudo-primeira ordem e as constantes de velocidade, k , foram calculadas pela relação $\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right)$ versus tempo (Figura 3.5(b)), considerando os 5

primeiros pontos da curva que apresentavam um coeficiente de correlação de no mínimo $R^2 = 0,99$.



(a)



(b)

Figura 3.5: (a) Curva de absorvância em função do comprimento de onda para a degradação do alaranjado de metila por um filme de TiO_2 obtido com 180 C de anodização. (b) Curva de degradação do alaranjado de metila considerando a cinética de pseudo primeira-ordem.

A Figura 3.6 apresenta os resultados obtidos para a constante de velocidade de reação em função da carga aplicada na formação dos filmes. A análise da curva mostra que esta não é uma função linear da carga. Com o objetivo de explicar este comportamento, o primeiro parâmetro a ser considerado na análise da influência da carga sobre a

atividade fotocatalítica é a área superficial dos filmes. Pois, quanto maior a área superficial, maior é a quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação de degradação das espécies orgânicas.

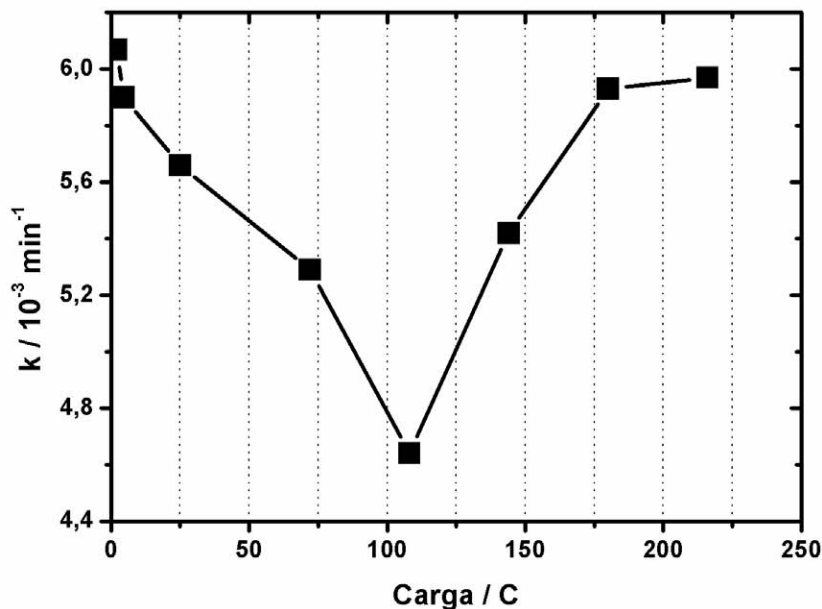


Figura 3.6: Constante de velocidade de reação em função do tempo de anodização dos filmes

A morfologia dos filmes formados é fortemente influenciada por processos que ocorrem na interface óxido/solução. Sendo assim, propõe-se que a morfologia destes filmes é afetada por: (i) oxidação do metal no início da anodização, (ii) dissolução do óxido pelo eletrólito e (iii) oxidação de espécies provenientes do eletrólito na superfície do eletrodo [36]. Com relação ao processo (ii), os resultados publicados por Blackwood e Peter [136, 137] apresentam uma evidência experimental de que há a dissolução dos filmes de TiO_2 em meio de H_3PO_4 mesmo em circuito aberto. Além disso, devido as condições extremas geradas pela emissão de microdescargas, como altas temperaturas locais, é razoável supor a dissolução do filme durante seu crescimento.

Os filmes obtidos em diferentes tempos foram analisados utilizando microscopia eletrônica de varredura. As imagens são apresentadas na Figura 3.7. Como pode ser observado, há uma significativa variação na morfologia dos filmes até 25 C de carga aplicada. Após este tempo os filmes apresentam uma morfologia semelhante que perma-

nece por grandes períodos de anodização.

A morfologia dos filmes obtidos com 1,8 C (Figura 3.7 A) e 4,6 C (Figura 3.7 B) divergem significativamente das demais. Em A, observa-se uma morfologia referente aos instantes iniciais de anodização, onde o óxido formado é pouco espesso e além disso, é possível identificar o início da formação porosa. O tamanho dos poros formados aumenta com o tempo de anodização, e percebe-se ainda que após 25 C a morfologia apresenta uma estrutura bimodal, isto é, pode-se perceber duas regiões de tamanho de poro. Esta característica se torna mais evidente a medida que o tempo de anodização aumenta.

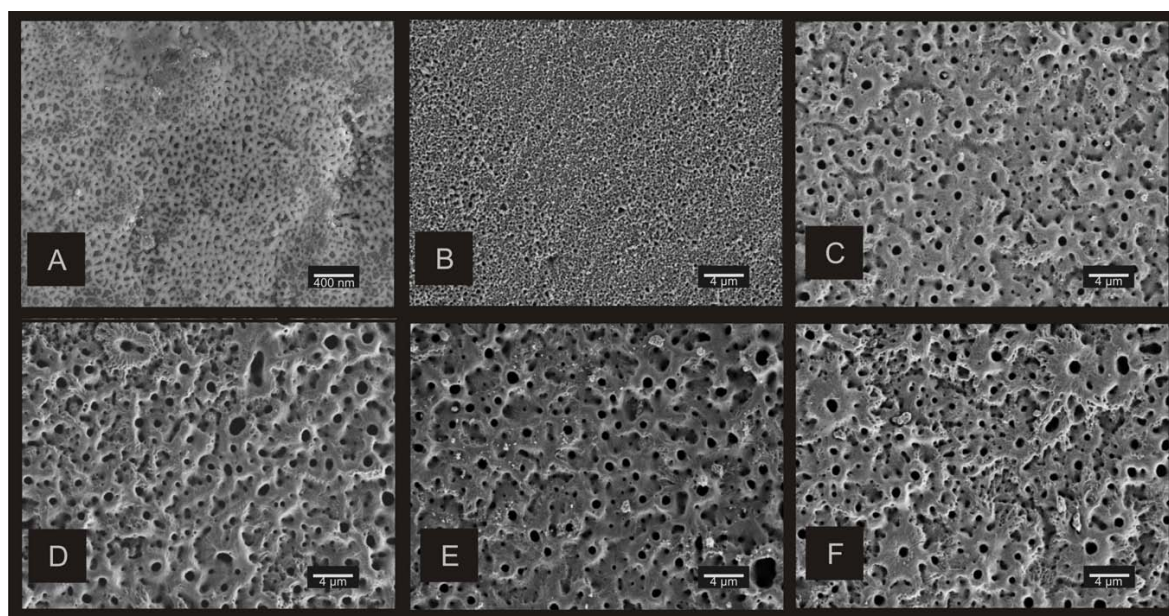


Figura 3.7: Micrografias de filmes de TiO_2 obtidos por meio de anodização galvanostática aplicando-se uma carga de (a) 1,8 C, (b) 4,6 C, (c) 25 C s, (d) 108 C, (e) 180 C e (f) 216 C.

As imagens apresentadas na Figura 3.7 foram tratadas quantitativamente utilizando o software ImageJ. A análise das imagens obtidas nas diferentes condições estudadas forneceu o tamanho médio de poro e a densidade de poros. Como os filmes obtidos a partir de 25 C apresentam uma característica bimodal, a distribuição de área de poro tem a forma apresentada na Figura 3.8(a). A análise mostra uma diferença significativa dos valores obtidos para área média de poro. Isto ocorre porque ao realizar a binarização da imagem, até mesmo as diferenças de altura que apresentam coloração mais escura, são consideradas como poros pelo software de tratamento. Devido à isto, tornou-se necessário selecionar uma faixa de área que é significativa para análise de área média. Sendo assim,

optou-se por eliminar os limites inferiores e superiores e finalmente obter a distribuição do tipo "exponencial" característica do sistema (Figura 3.8(b)).

Comparando-se as duas imagens pode-se notar que há uma significativa redução da quantidade de poros, devido à remoção da primeira coluna do gráfico de distribuição da Figura 3.8(a). Se a análise de área média de poro fosse realizada considerando todas as faixas de área de poros existentes no difratograma, o resultado médio seria relativamente menor do que o resultado obtido após a análise mostrada na Figura 3.8(b), devido a grande quantidade de poros (~ 160) de menor área observados em (a).

Após a análise para área média de poro, calculou-se o diâmetro médio considerando que cada poro pode ser descrito por uma circunferência. Assim o diâmetro é calculado por:

$$D = 2\sqrt{\frac{A_m}{\pi}} \quad (3.4)$$

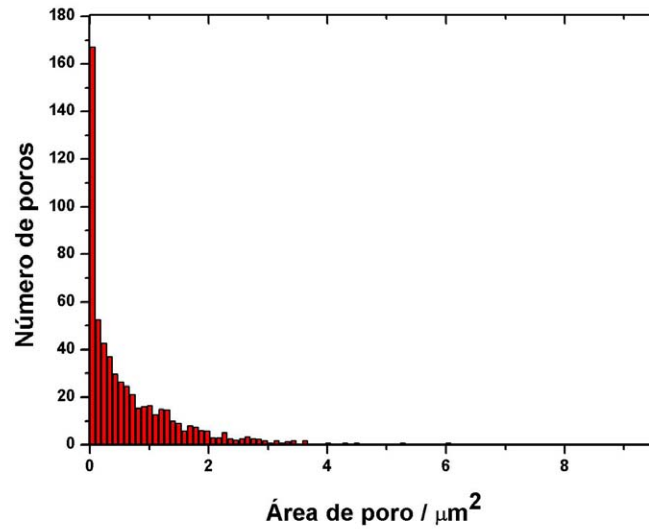
Onde: A_m corresponde a área média obtida pela a análise das micrografias.

A Figura 3.9 apresenta os resultados obtidos para o diâmetro de poro médio das amostras preparadas em diferentes tempos de anodização. Como pode ser observado, nos tempos menores, o diâmetro de poro é função da carga de anodização, pois há um aumento proporcional do diâmetro de poro com a carga até a amostra obtida em 72 C. Após esta carga, o diâmetro médio de poro deixa de ser uma função da carga aplicada, pois apresenta um valor praticamente constante até grandes períodos de anodização.

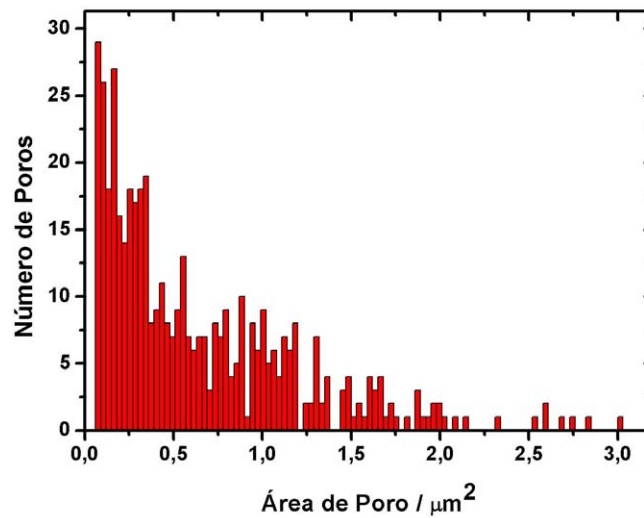
A densidade de poros é feita simplesmente pela divisão do número de poros contados na imagem pela área da imagem em μm^2 . Os resultados deste cálculo também são mostrados na Figura 3.9. Como pode ser notado há um rápido decréscimo na densidade de poros (D_p) com a carga de anodização. Sendo que, em torno de 25 C há uma estabilização deste parâmetro.

Observa-se que, devido ao aumento do tamanho de poro com a carga, há conseqüentemente, a diminuição da área superficial dos filmes. Através da Figura 3.7 e da Figura 3.9 é possível notar que a densidade de poros muda no decorrer da curva de anodização, sendo que os filmes obtidos em 1,8 C e 4,6 C apresentam uma área superficial

significativamente maior que os filmes preparados em cargas maiores.



(a)



(b)

Figura 3.8: Distribuição de área de poro para um difratograma obtido em 108 C de anodização, (a) considerando todos os poros contrastados pela binarização e (b) considerando somente a faixa de 0,070-3,5 μm^2 .

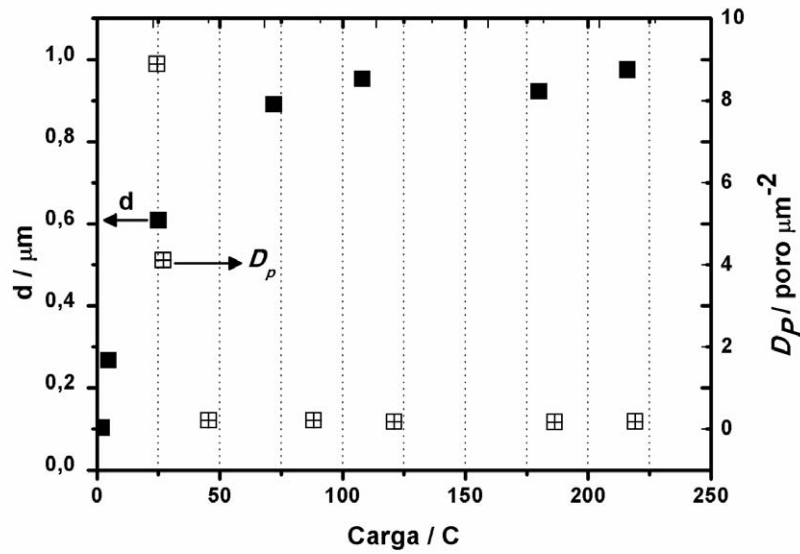


Figura 3.9: Variação do diâmetro médio de poro com a carga de anodização (d) e variação da densidade de poros em função da carga (D_p).

O mecanismo que promove as estruturas porosas observadas na Figura 3.7, ainda não está totalmente elucidado. De acordo com Macak *et al* [138] quando a anodização é realizada de modo potencioestático, há a formação de um filme compacto, com ausência de poros. A justificativa para isto é que em seus estudos comparativos entre a formação de TiO_2 em eletrólitos contendo íons fluoreto e na ausência deste íon, atribuíram a formação do filme espesso à não complexação dos íons Ti^{+4} pelos íons fluoreto, fato este que dificulta a dissolução do óxido.

Entretanto, como podemos notar, em modo galvanostático há a formação de poros mesmo na ausência de íons fluoreto, fato este, também reportado por outros autores [139]. Esta observação sugere que o mecanismo de formação de poros é diferente nos dois modos. Em trabalhos com nanotubos de TiO_2 , alguns autores [29,140] associaram a morfologia dos filmes à presença de íons fluoreto. Segundo eles, estes íons podem iniciar a corrosão localizada (pite), dando origem à estrutura nanotubular conhecida. Entretanto, trabalhos encontrados na literatura [141,142] mostram que o titânio é mais suscetível à corrosão por pites, quando o eletrólito apresenta íons brometo (potencial em torno de 1,4 V), sendo estável à corrosão em meio de fluoreto (potencial acima de 90 V). Assim, pites na presença de íons fluoreto não são reportados na literatura.

Ainda assim, como os pites são iniciados em sítios eletroquimicamente ativos que estão geralmente associados à presença de impurezas na superfície do metal, mudanças locais na espessura do filme, ou ainda na estequiometria do óxido formado [142, 143], a suposição de que a estrutura porosa possa ocorrer tanto na presença ou na ausência de íons fluoreto, parece bem razoável.

No caso dos filmes obtidos neste trabalho, observa-se que nos instantes iniciais de anodização há a formação de uma estrutura porosa na forma de rede, sendo que, esta ocorre pela dissolução local do filme barreira. Tal filme consiste inicialmente de uma camada de passivação formada sobre o metal assim que este é exposto ao ar [105].

Desta forma, a formação porosa observada no decorrer do período de anodização pode ser explicada como a formação de pites no filme de passivação. O processo de corrosão pode ser dividido em três fases: iniciação, crescimento metaestável e crescimento estável dos “pites”. Através da Figura 3.7 é possível identificar estas fases.

Na Figura 3.9 observa-se a iniciação dos pites sobre o filme de passivação devido à alta densidade de poros. O ponto de iniciação dos pites podem ser regiões de fronteira dos cristalitos, que apresentam estequiometria variável, maior energia livre, e conseqüentemente, são mais suscetíveis ao ataque. A medida que o tempo de anodização aumenta, percebe-se o aumento do tamanho dos poros, acompanhado pela diminuição da densidade, Figura 3.9. O aumento do tamanho dos poros e a diminuição da quantidade de poros mostra que o sistema atingiu a fase de crescimento metaestável, pois houve o coalescimento de poros formados em tempos inferiores. A fase de crescimento metaestável ocorre em cargas menores que 25 C. Na Figura 3.9 percebe-se que após este tempo de anodização a densidade de poros no filme formado permanece praticamente constante, pois o processo de corrosão atinge seu último estágio, o crescimento dos pites.

A Figura 3.10 apresenta uma curva paramétrica da constante de velocidade da reação de degradação do corante em função do diâmetro de poro. Como pode-se notar, a constante de velocidade é uma função linear do diâmetro de poro até 72 C de carga de anodização. O comportamento linear é esperado, uma vez que, com o aumento do diâmetro de poro, há a diminuição da área superficial. Entretanto, após 72 C, o comportamento linear não se sustenta. Se a morfologia fosse a única propriedade influenciando a

fotoatividade dos filmes, seria razoável esperar que após 72 C a constante de velocidade permanecesse praticamente constante. Porém, este resultado não é observado, evidenciando que a morfologia não pode mais ser associada com a constante de fotoatividade após 72 C de anodização.

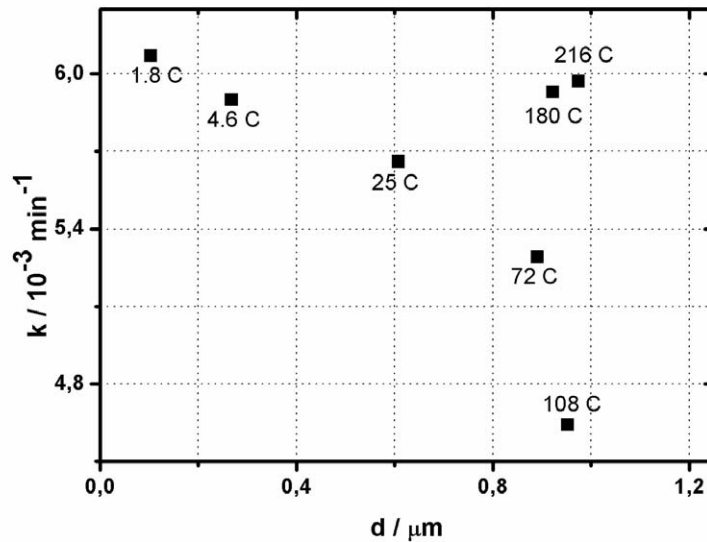


Figura 3.10: Curva paramétrica mostrando a resposta fotocatalítica em função do diâmetro médio de poro calculado para cada amostra preparada.

Outra propriedade que poderia ter sido influenciada pela carga é o *bandgap* do material. Sendo assim, a Figura 3.11 apresenta o comportamento do *bandgap* dos filmes em função da carga e do potencial atingido na formação de cada filme. Apesar de observarem-se mudanças na região de crescimento linear, estes resultados não são suficientes para explicar o comportamento da resposta fotocatalítica. Sendo assim, outras propriedades do filme devem ser analisadas a fim de se investigar o fenômeno com maior profundidade.

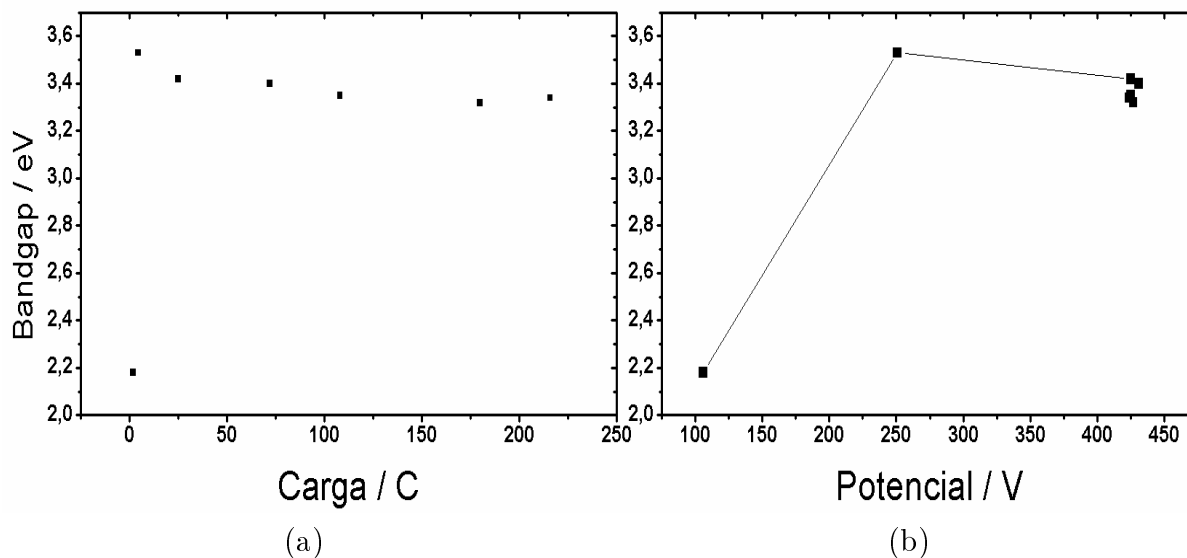


Figura 3.11: (a) Bandgap em função da carga aplicada e (b) Bandgap em função do potencial alcançado pelo sistema.

O outro parâmetro analisado foi a microestrutura dos filmes. No detalhe da Figura 3.12 pode-se observar os picos relativos a fase anatase, o que está de acordo com a literatura [144]. Para os filmes preparados com cargas entre 1,8 - 4,6 C o difratograma obtido não revelou a presença de fase cristalina, possivelmente devido à pequena quantidade de óxido presente na amostra que provavelmente está abaixo dos limites de detecção do difratômetro de raios-X. Os difratogramas obtidos foram refinados de acordo com o Método de Rietveld, os parâmetros calculados foram: tamanho de cristalito e quantidade de fase anatase.

A Figura 3.13 apresenta o refinamento de um difratograma utilizando o software Topas Academic [127]. As amostras apresentam vários picos de difração característicos que referem-se à distribuição randômica dos cristalitos com diferentes orientações. Sendo assim, o método de Rietveld pode ser aplicado, mesmo para os filmes preparados com cargas de anodização menores, uma vez que a largura dos picos é usada no cálculo do tamanho de cristalito. Os resultados desta análise mostram que há o aumento da quantidade relativa da fase anatase até 72 C de anodização. Após este valor, o valor da quantidade de fase permanece praticamente constante, conforme visto na Figura 3.12. No detalhe observa-se que os difratogramas dos filmes obtidos após 72 C de anodização apresentam praticamente a mesma intensidade para o pico principal da fase anatase.

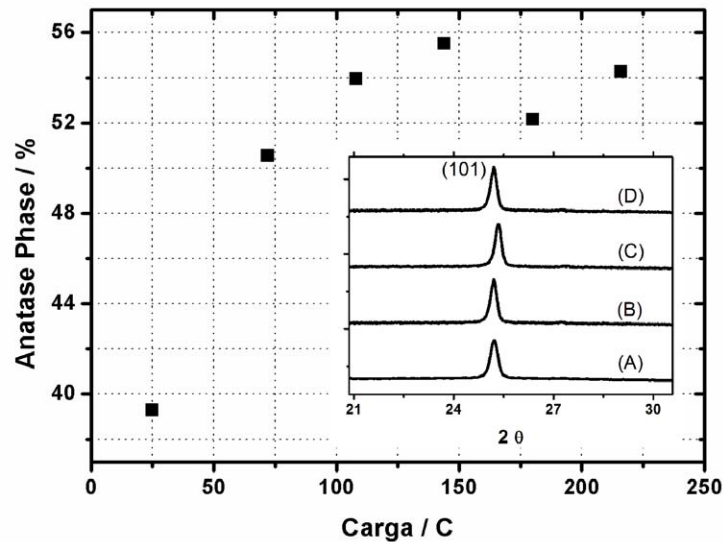


Figura 3.12: Variação da quantidade relativa de fase anatase em função da carga aplicada no sistema. No detalhe observam-se os difratogramas na região do pico principal (101) da fase anatase para as amostras preparadas com (A) 72 C, (B) 108 C, (C) 180 C e (D) 216 C.

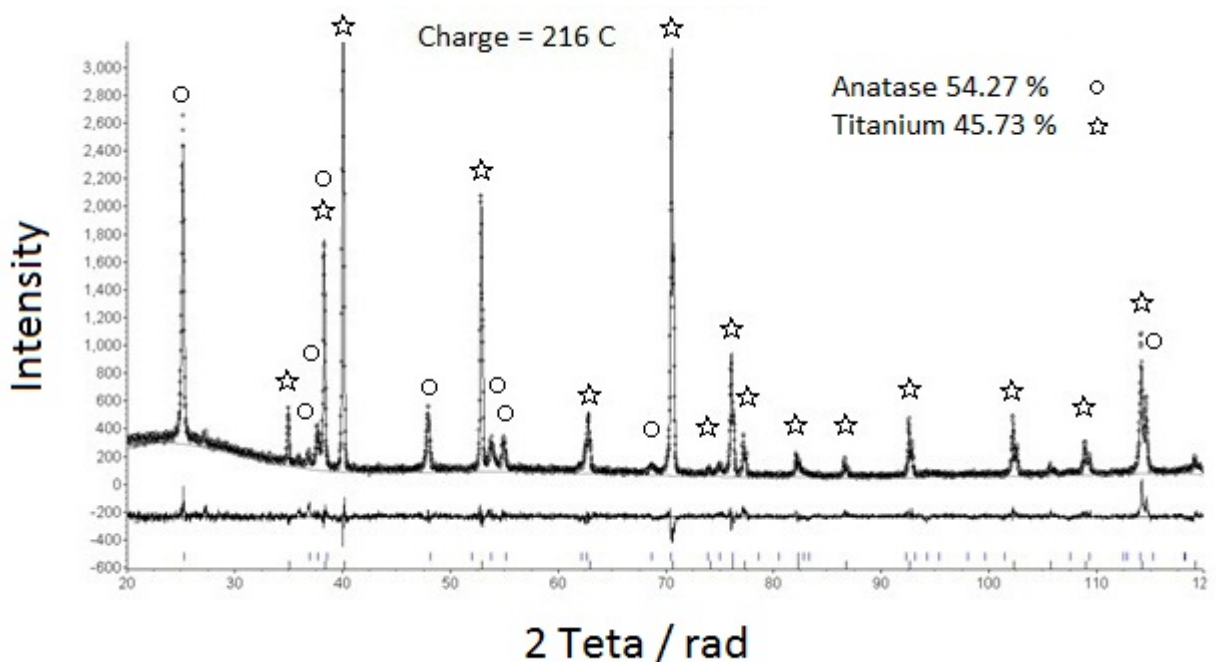


Figura 3.13: Refinamento de um difratograma utilizando o Método de Rietveld implementado no software Topas Academic. Os símbolos \star e \circ , representam as fases cristalinas titânio hexagonal e anatase, respectivamente.

De acordo com Di Quarto [130], durante a ruptura dielétrica, os filmes apresentam rachaduras e grande taxa de evolução de O_2 . A evolução de gases seria

responsável pela expulsão do eletrólito dos canais formados pelas rachaduras de forma que o transporte iônico seria interrompido. Portanto, na região de ruptura dos filmes a taxa de formação do óxido seria muito baixa para explicar o aumento na espessura dos filmes. Além disso, a corrente iônica foi somente observada pelo autor em baixas densidades de corrente, sendo estas não suficientes para gerar a evolução gasosa observada.

McAller e Peter [131] publicaram trabalhos concordando com a suposição de Di Quarto [130]. De acordo com os primeiros autores, durante o crescimento do filme, o stress dentro do óxido é o fator responsável pelas rachaduras, tornando o óxido menos isolante devido à exposição parcial do metal. Como resultado, nenhum crescimento adicional do filme poderia acontecer após iniciado o fenômeno de ruptura. Os resultados apresentados neste capítulo não confirmam esta hipótese de interrupção do crescimento relacionada com as rachaduras no filme, mas mostra que o sistema passa a apresentar uma quantidade constante de óxido cristalino independente da carga aplicada. Este resultado confirma que o sistema atinge um estado estacionário, conforme proposto no capítulo anterior.

Usando o refinamento de Rietveld, o tamanho de cristalito também foi quantificado. Traçando uma curva paramétrica da constante de velocidade da reação de degradação em função do tamanho de cristalito, obtem-se o gráfico apresentado na Figura 3.14. Na Figura, observa-se que a constante de velocidade de degradação é uma função linear do tamanho de cristalito, de acordo com o trabalho de Jung *et al* [123]. Sendo assim, pode-se dizer que a fotoatividade dos filmes preparados sofre um efeito misto de ambos os fatores: morfologia e microestrutura.

Como mencionado previamente, o efeito da morfologia está fortemente relacionado com a área superficial dos filmes, que sofre grandes mudanças apenas no início da curva de anodização. Já o tamanho de cristalito apresenta um efeito direto e linear na atividade fotocatalítica do material. Uma possível interpretação este comportamento é que a região de contorno de grão entre os cristalito possa agir como centro de recombinação de pares e^-/h^+ . Assim, quanto menor o tamanho de cristalito, maior a quantidade de centros de recombinação. Consequentemente, quando os cristalitos crescem, ocorre a diminuição da quantidade de centros de recombinação, o que promove o aumento da ativi-

dade fotocatalítica do material. Comparando-se a Figura 3.14 com a Figura 3.10, pode-se observar que o tamanho de cristalito tem maior influência nas propriedades fotocatalíticas dos filmes preparados.

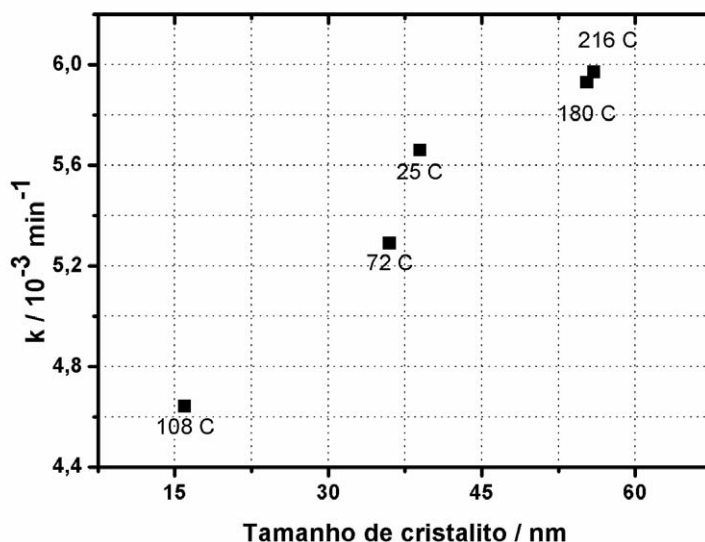


Figura 3.14: Constante de velocidade da reação de fotodegradação do alaranjado de metila em função do tamanho de cristalito dos filmes de TiO_2 preparados.

Para as amostras preparadas ente 25 C - 72 C de carga de anodização, uma dependência com ambas as propriedades foi observada. Para as amostras preparadas com cargas acima deste intervalo, a morfologia mostrou-se constante, logo qualquer mudança na fotoatividade do material pode ser atribuída à variações no tamanho de cristalito da amostra. Outra observação interessante foi a amostra obtida aplicando-se 108 C, que apresentou a resposta fotocatalítica mais baixa, de acordo com a baixa área superficial e com o menor tamanho de cristalito. Portanto, além da morfologia, as características microestruturais do filme são fundamentais para o entendimento do comportamento fotocatalítico destes materiais.

3.4 Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que a variação da carga de anodização em filmes formados no modo galvanostático leva à grandes mudanças nas características morfológicas e microestruturais dos filmes. A morfologia, o bandgap e a microestrutura dos filmes foram quantificados e correlacionados com as propriedades fotocatalíticas dos filmes.

A morfologia dos filmes formados é fortemente afetada até 72 C de carga de anodização, onde é possível ver uma grande variação do diâmetro e a diminuição da densidade de poros dos filmes formados. Após este tempo de anodização ambas as características morfológicas tendem a apresentar um valor praticamente constante.

O *bandgap* dos filmes foi calculado apresentando uma variação apenas na região linear de crescimento dos filmes e permanecendo constante na região de ruptura. O tamanho de cristalito de cada amostra foi calculado através do Refinamento de Rietveld e observou-se que este parâmetro é fortemente afetado pela carga aplicada. O bandgap não apresentou influência na fotoatividade dos filmes, porém uma investigação paramétrica mostrou que a atividade fotocatalítica é influenciada pela morfologia nos primeiros estágios de anodização e é uma função linear do tamanho de cristalito para cargas de anodização iguais ou maiores que 25 C.

Uma possível explicação para este efeito é o decréscimo na quantidade de regiões de contorno de grão, que podem ser associadas a centros de recombinação de portadores de carga gerados pela irradiação luminosa. A amostra preparada a 108 C indica que a atividade fotocatalítica destes filmes é influenciada por ambos morfologia e microestrutura. Portanto, no desenvolvimento de materiais fotoativos, ambos os parâmetros devem ser considerados.

4 Mapeamento do sistema usando

$H_2C_2O_4$ como eletrólito

4.1 Introdução

Neste capítulo será apresentado o estudo do mapeamento do sistema utilizando ácido oxálico como eletrólito. A idéia inicial era que os dois eletrólitos empregados (H_3PO_4 e $H_2C_2O_4$) fossem estudados em conjunto fazendo um planejamento fatorial 2^4 . Entretanto, uma análise inicial das respostas mostrou que os sistemas apresentam grandes diferenças em todas as respostas estudadas. Sendo assim, optou-se por separar este estudo do apresentado no Capítulo 2, a fim de evitar erros cometidos pela generalização das repostas.

Existem várias diferenças entre os filmes preparados em H_3PO_4 e em $H_2C_2O_4$. Na anodização em meio de $H_2C_2O_4$ não observam-se 3 elementos importantes observados em meio de H_3PO_4 , são eles: as oscilações de potencial de grande amplitude, a emissão de microdescargas ou *sparks* e também não se observa a manutenção de um estado estacionário, tanto que um novo parâmetro de resposta teve que ser adicionado ao estudo, o coeficiente angular residual $\left(\frac{dV_R}{dq}\right)$.

Obviamente estas mudanças marcantes na curva de anodização refletem diretamente nas propriedades fisicoquímicas dos filmes obtidos. A diferença mais pronunciada foi na morfologia dos filmes, sendo que não foi possível utilizar a mesma metodologia para tratar as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, pois os filmes obtidos neste estudo apresentam texturização no lugar de poros definidos. Desta forma, uma

nova metodologia de tratamento das imagens foi desenvolvida em colaboração com João B. Florindo (IFSC-USP) e o Professor Dr. Odemir Bruno (IFSC-USP). Antes de discutir a metodologia, alguns conceitos que são fundamentais para seu entendimento serão introduzidos nas subseções seguintes.

4.1.1 Análise de imagens por textura

A caracterização de materiais por microscopia eletrônica de varredura é essencial para se entender o mecanismo de formação dos óxidos crescidos eletroquimicamente. Os resultados são extraídos a partir da análise computacional de atributos visuais como intensidade de cor (em tons de cinza), forma (poros, tubos ou partículas) e quando a forma da amostra não é definida, um outro atributo ganha extrema importância: a textura.

Apesar de não haver uma definição precisa para textura, esta pode ser compreendida como a organização espacial dos pixels na imagem digital. Entende-se por pixel o menor elemento num dispositivo de exibição (como por exemplo um monitor ou uma imagem), ao qual é possível atribuir-se uma cor.

Uma consequência física do tratamento da textura, é que este atributo é capaz de expressar características como luminosidade e rugosidade do objeto digital. Tais aspectos fazem da textura uma das mais importantes fontes de informação visual, tornando possível uma descrição mais profunda não só das imagens em si mas também do mecanismo responsável pela formação da morfologia analisada.

A textura dos materiais obtidos por anodização em $H_2C_2O_4$ não apresentam nenhuma evidência de uma estrutura quasi-periódica, ao contrário, o que se observa são padrões randômicos ao longo da imagem. Entre as metodologias empregadas na análise de texturas, os métodos de análise utilizando-se métodos fractais, como dimensão fractal [145] ou espectro multifractal [146], são eficientes para quantificar-se a complexidade de um objeto. A complexidade das irregularidades na forma, também está relacionada com a ocupação espacial de um objeto. Em uma imagem digital, a complexidade mede a distribuição de pixels, que está diretamente associada a textura de uma região. Assim, medidas de fractal são capazes de quantificar a homogeneidade de texturas, tornando

possível a comparação entre texturas e a diferenciação entre os materiais investigados.

Apesar de a dimensão fractal ser um bom descritor para uma imagem contendo textura, esta é ineficiente em aplicações que envolvem uma grande quantidade de objetos. Pode-se encontrar facilmente diferentes objetos com aspectos totalmente diferentes que apresentem o mesmo valor de dimensão fractal. Com o objetivo de solucionar este problema, a literatura apresenta metodologias que extraem diversos descritores baseados em geometrias fractais, como multifractais [146] e Dimensão Fractal Multiescala (MDF) [147–149].

4.1.2 Teoria Fractal

Fractais são formas geométricas incapazes de serem classificadas nos moldes da Geometria Euclidiana devido principalmente a três características fundamentais que os definem: auto-semelhança em diferentes níveis de escala, dimensão fractal e sua complexidade infinita [150].

Das características que definem um fractal, a mais importante delas é a Dimensão Fractal. A Dimensão Fractal aplica-se à objetos que não tem geometria Euclidiana, ou seja, apresentam um valor de dimensão fracionário. Isto se deve ao fato desta representar o nível de ocupação do espaço pela forma e não o espaço em si onde a forma está inserida. Quanto maior a irregularidade da forma, ou seja, quanto maior à complexidade, maior é o valor da Dimensão Fractal.

4.1.2.1 A definição de Dimensão Fractal

A dimensão Fractal é a medida mais utilizada para caracterizar um objeto fractal. Apesar de sua importância, não existe uma definição unificada sobre o seu conceito. A definição mais antiga desta medida corresponde a dimensão fractal de Hausdorff-Besicovitch [151]. Entretanto, esta definição é impraticável em muitas situações reais. Este é o caso de objetos discretos representados em uma imagem de microscopia por exemplo. Para estas aplicações, tem-se uma definição alternativa de dimensão fractal generalizada a partir da dimensão topológica. Assim, a dimensão fractal D é dada por:

$$D(X) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\log(N(\epsilon))}{\log\left(\frac{1}{\epsilon}\right)} \quad (4.1)$$

Onde $N(\epsilon)$ é o número de objetos com tamanho linear ϵ necessário para recobrir todo o objeto X [152]. Em outras palavras, $N(\epsilon)$ pode ser considerado como uma medida que varia de acordo com a escala ϵ . Existem diversas formas de calcular a dimensão fractal. As mais utilizadas são o cálculo da dimensão fractal por box counting [152, 153] e pelo método Bouligand-Mikowski [152, 154].

No método box-counting, que é um dos mais conhecidos para a quantificação de dimensão fractal, uma malha de quadrados é sobreposta à imagem e o número de quadrados necessários para cobrir toda a imagem é quantificado. A dimensão fractal é obtida pelo coeficiente angular da reta aproximada através do gráfico $\log(N_r(A))$ (log do número de caixas ocupadas) por $\log(r)$ (log do tamanho da aresta da caixa).

O método Bouligand-Minkowski é um dos métodos que fornece os resultados mais acurados [154]. O método se baseia no estudo da área de influência criada pela dilatação da forma em questão por um disco de raio r . Este disco é varrido ao longo dos pixels da extremidade da forma e os pontos limitados pelo círculo são então somados, fornecendo a área dilatada $A(r)$ da imagem. O cálculo da dimensão fractal é então feito pelo cálculo do coeficiente angular da reta aproximada gerada através do gráfico $\log(A(r))$ por $\log(r)$.

Neste trabalho, a simples aplicação de ambos os métodos box-counting e Bouligand-Minkowski, é inefetiva devido as características da morfologia obtida. Sendo assim, utilizou-se uma metodologia utilizando o método de Dimensão Fractal Multiescala, no qual a dimensão fractal é calculada para o objeto observado sob diferentes escalas espaciais e cada valor é utilizado como um descritor para o objeto. A descrição do método proposto será feita na seção seguinte.

4.2 Materiais e Métodos

As condições de estudo do sistema com ácido oxálico são apresentadas na Tabela 4.1. Neste estudo houveram algumas mudanças nas respostas consideradas devido às características do sistema. Observou-se que os filmes crescidos em meio de ácido oxálico apresentam um cronopotenciograma que não atinge o estado estacionário nas condições estudadas, sendo assim, o parâmetro V_{ss} não pôde ser quantificado. No lugar deste parâmetro considerou-se como resposta o potencial final alcançado (V_f), além disso adicionamos como resposta o parâmetro $\frac{dV_R}{dq}$, que denominamos como coeficiente angular residual, sendo que este parâmetro representa a "distância" desta condição para o estado estacionário do sistema.

TABELA 4.1: Matriz de planejamento 2^3 do mapeamento do sistema com ácido oxálico.

Nº do experimento	$j / mA\ cm^{-2}$	Temperatura / °C	Concentração / $mol\ L^{-1}$
1	10	10	0,05
2	20	10	0,05
3	10	30	0,05
4	20	30	0,05
5	10	10	0,5
6	20	10	0,5
7	10	30	0,5
8	20	30	0,5

Na seção seguinte serão discutidos os resultados referentes ao estudo da anodização de titânio em meio de ácido oxálico conforme apresentados na Matriz de Planejamento, Tabela 4.1.

4.2.1 Metodologia proposta para o tratamento de imagens

Uma desvantagem marcante da utilização da dimensão fractal é que todas as informações presentes na morfologia são restritas a um número: o valor da dimensão fractal. Pode-se encontrar muitos objetos que apesar da mesma dimensão fractal são completamente diferentes em aparência. Como pode ser observado no exemplo apresentado

na Figura 4.1. Para resolver este problema uma boa solução é a utilização da técnica de Dimensão Fractal Multiescala (MFD) [147].

No MFD, a dimensão fractal é calculada para o objeto observado em diferentes escalas espaciais e cada valor é utilizado como um descritor para o objeto. Neste trabalho, as imagens de microscopia obtidas foram analisadas aplicando-se a técnica de Multiescala à dimensão fractal obtida pelo método de Bouligand-Mikowski.

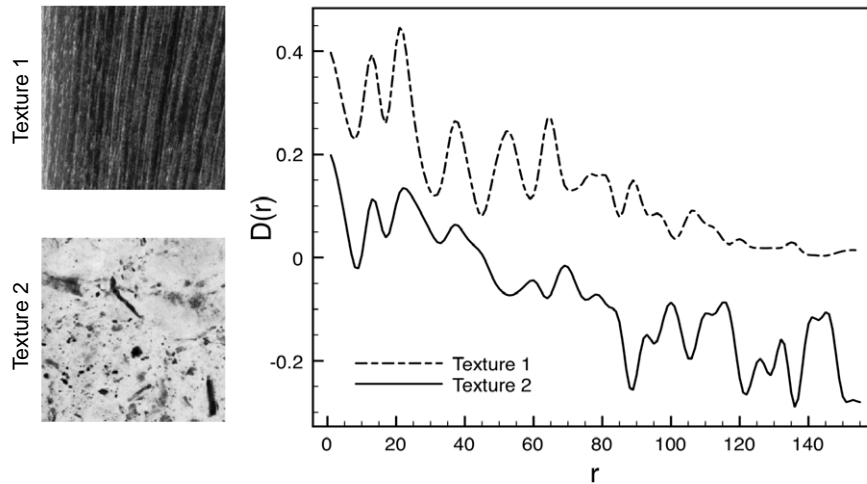


FIGURA 4.1: Duas texturas que apresentam o mesmo valor para dimensão fractal ($DF = 0.986$). À direita observam-se seus descritores fractais multiescala $D(r)$, onde r é o índice do descritor (consideram-se várias dimensões).

Inicialmente a imagem é mapeada, considerando os níveis de cinza como a intensidade dos pixels, o que produz uma imagem semelhante à apresentada na Figura 4.2. Em seguida, a superfície obtida em (b) é dilatada pela variável raio r , como apresentado na Figura 4.3. Após esta etapa, a técnica de dimensão fractal de Bouligand-Minkowski é aplicada, pela análise da curva $\log(V(r)) \times r$. Onde $V(r)$ corresponde ao volume de dilatação e r ao raio de dilatação.

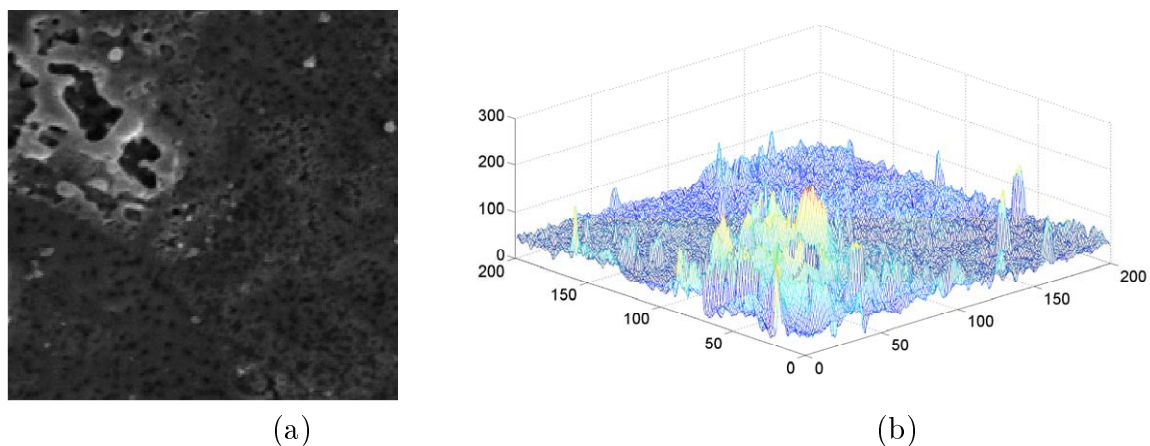


FIGURA 4.2: Textura mapeada e transformada em uma superfície. (a) Imagem original e (b) Superfície tridimensional em μm .

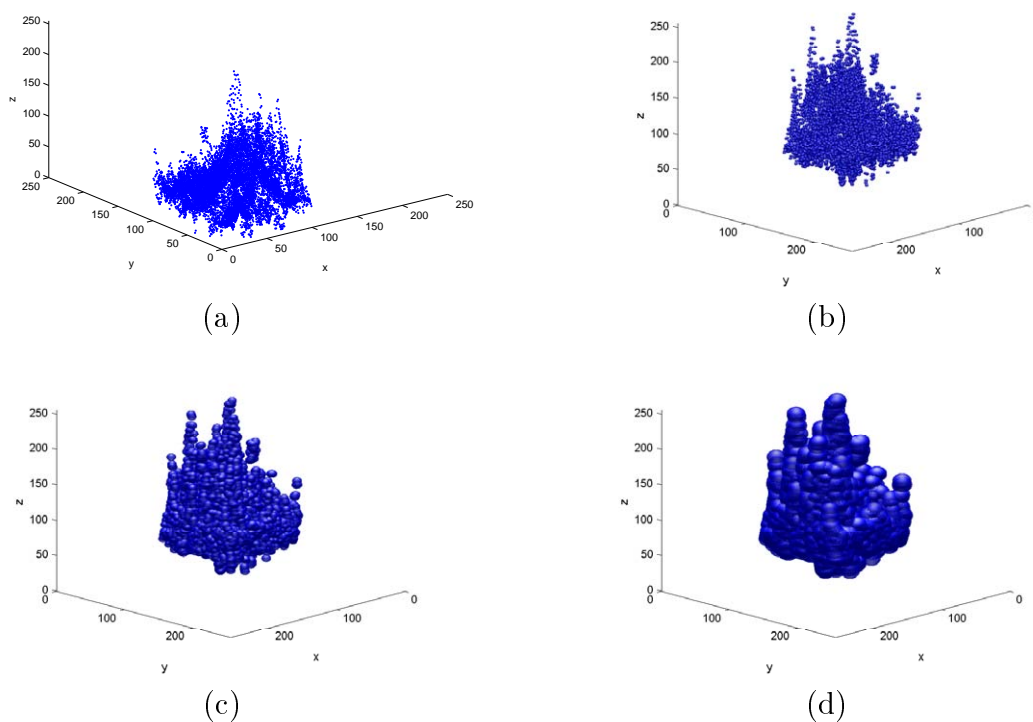


FIGURA 4.3: Superfícies tridimensionais dilatadas com diferentes raios. (a) Pontos da superfície original. (b) $r = 2$. (c) $r = 5$. (d) $r = 10$.

Backes *et al* [155] propuseram utilizar os valores obtidos para o parâmetro $V(r)$ como descritores para as imagens contendo texturas. Naquele trabalho, os autores aplicaram esta técnica para o reconhecimento de padrões em plantas conseguindo interessantes resultados nos quais estas puderam ser classificadas conforme um padrão emergente das análises. Sendo assim, este trabalho de colaboração teve como objetivo usar tais des-

critérios na análise das imagens de TiO_2 obtidas por anodização galvanostática em meio de $H_2C_2O_4$ e identificar a presença de algum padrão referente a cada condição de preparação. Todas as amostras obtidas foram analisadas (8 amostras + 8 replicatas), onde as 8 amostras do planejamento foram utilizadas para a obtenção dos descritores padrões e as 8 replicatas foram utilizadas como conjunto de validação do método.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Respostas Eletroquímicas

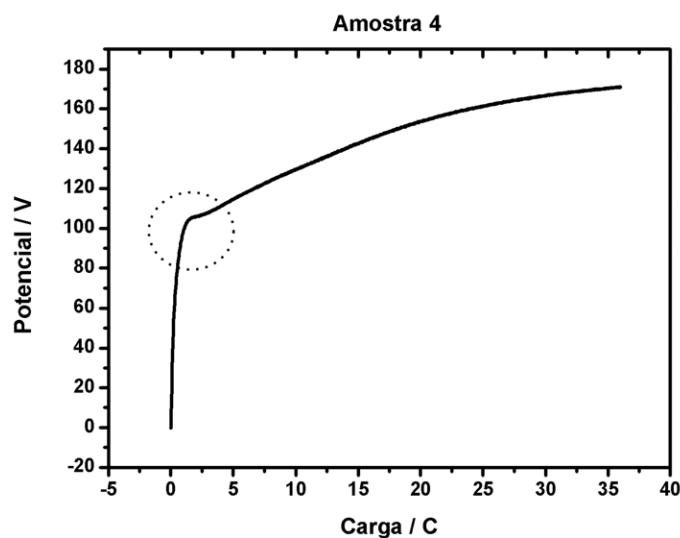
Como nos resultados obtidos no planejamento com ácido fosfórico, neste estudo também é possível identificar visualmente uma característica marcante dada pela variação de um dos parâmetros de controle. As curvas de anodização podem ser classificadas em dois comportamentos distintos como pode-se observar na Figura 4.4.

Na primeira curva Figura 4.4 (a), que representa a amostra 4 da Tabela 4.1, observa-se a presença de um pico, destacado na figura, até então não observado nos experimentos realizados com ácido fosfórico. Observa-se ainda, que a amplitude das oscilações é significativamente menor do que as observadas em meio de ácido fosfórico e que o potencial de estado estacionário não é atingido ao final da mesma carga aplicada.

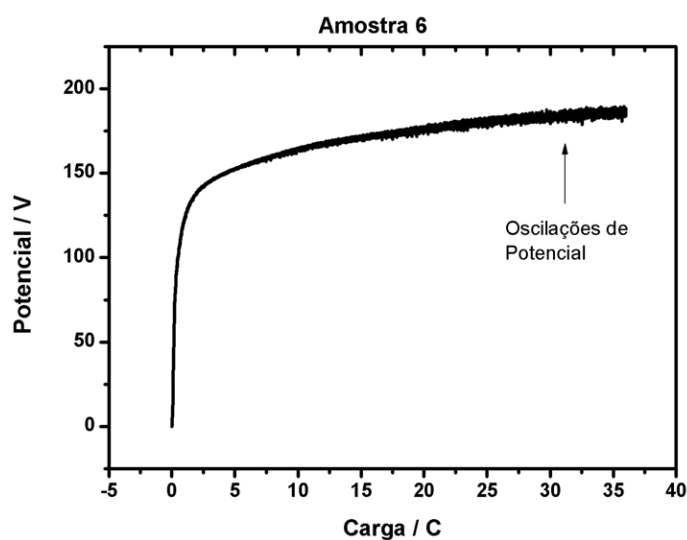
Na Figura 4.4 (b) observa-se um comportamento distinto da curva (a). Como pode ser observado, nesta condição não há o aparecimento do pico observado na curva referente à amostra 4. Além disso, observa-se o aumento da amplitude das oscilações de potencial com o aumento do tempo de anodização. Nesta condição também não observou-se a estabilização do potencial em um valor estacionário.

O pico observado divide as curvas em dois grupos. No primeiro grupo, que corresponde às amostras A1-A4 do planejamento, as curvas de anodização assemelham-se à Figura 4.4 (a). Em contraste, as amostras A5-A8 apresentam um comportamento similar ao da curva apresentada na Figura 4.4 (b). A característica que diferencia os dois grupos é o parâmetro concentração do eletrólito. Como pode ser observado na Tabela 4.1, o primeiro grupo refere-se às anodizações realizadas em concentrações menores, enquanto

que o segundo grupo corresponde à anodizações realizadas em solução eletrolítica de maior concentração.



(a)



(b)

FIGURA 4.4: Cronopotenciogramas típicos do sistema $Ti/TiO_2/H_2C_2O_4$. (a) Curva referente à amostra 4 e (b) Curva referente à amostra 6 da Tabela 4.1.

A Figura 4.5 apresenta os cronopotenciogramas obtidos para todas as condições estudadas. As reações envolvidas no processo de formação do óxido são as mesmas já apresentadas na seção anterior, Equação 2.9 à Equação 2.15. O que diferencia os comportamentos observados nos dois estudos são as características dos eletrólitos empregados, como por exemplo, sua capacidade de dissolver o óxido formado, bem como sua interação

com os outros parâmetros de controle. Esta característica influencia as respostas obtidas, que serão discutidas a seguir.

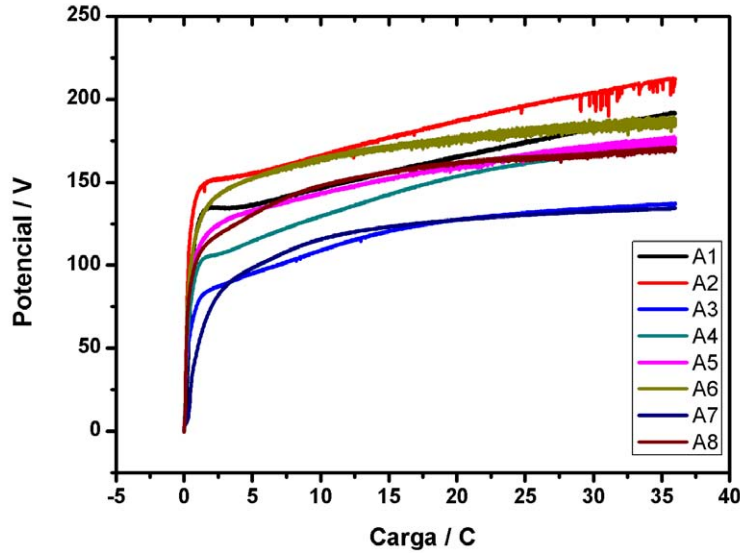


FIGURA 4.5: Cronopotenciogramas do sistema $Ti/TiO_2/H_2C_2O_4$, obtidos nas condições apresentadas na Tabela 4.1.

Como mencionado anteriormente, em meio de $H_2C_2O_4$ o potencial de estado estacionário não é atingido, ou seja, as reações de formação e dissolução do óxido formado não se compensam ao longo da curva de anodização considerando a mesma carga aplicada em meio de H_3PO_4 . Em consequência disto, a resposta V_{ss} não foi obtida neste estudo.

Entretanto, como pode ser observado na Figura 4.5, o potencial final atingido é diferente para cada condição estudada. Assim, foi considerado como resposta, o potencial final atingido pelo sistema em 36 C de carga aplicada, nomeado V_f , bem como, o coeficiente angular da curva na parte final da curva de anodização, que será chamado de coeficiente angular residual $\frac{dV_R}{dq}$. A análise deste parâmetro pode trazer um indicativo de quais condições fazem com que o sistema aproxime-se do estado estacionário, ou seja, quanto menor o valor do coeficiente angular residual, mais próximo está o sistema de seu estado estacionário. Os resultados obtidos para as respostas consideradas são apresentados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2: Respostas eletroquímicas obtidas através das análises das curvas de anodização do planejamento 2^3 utilizado no mapeamento do sistema com ácido oxálico.

Amostra	$\frac{dV}{dq} / V C^{-1}$		A_M / V		V_f / V		$\frac{dV_R}{dq} / V C^{-1}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1	192,550	153,371	0,346	0,392	191,41	194,09	1,801	1,740
2	369,913	352,403	0,287	0,345	211,83	211,72	1,897	1,957
3	160,123	138,514	0,135	0,149	137,15	138,79	0,575	0,607
4	206,399	211,509	0,195	0,193	170,82	166,61	0,831	0,786
5	320,508	325,185	1,477	1,322	177,07	179,42	1,659	1,607
6	336,170	324,437	1,126	1,324	183,2	184,35	0,717	0,662
7	41,712	47,639	0,129	0,158	134,36	137,81	0,403	0,375
8	298,111	283,080	0,607	0,494	170,28	163,1	0,624	0,541

Análise do parâmetro $\frac{dV}{dq}$

A análise estatística do parâmetro $\frac{dV}{dq}$, como já foi explicado anteriormente, fornece os resultados apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3: Cálculo dos efeitos para o parâmetro coeficiente angular $\frac{dV}{dq}$, valores em $V C^{-1}$.

Média	235,102±16,431
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	125,302±32,861
Temperatura	-123,432±32,861
Concentração	24,007±32,861*
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	27,475±32,861*
Densidade de corrente - Concentração	1,386±32,861*
Concentração - Temperatura	-35,508±32,861
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	-11,168±32,861*

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

Como pode ser observado, existem dois parâmetros que apresentam efeitos significantes na resposta de interesse: a densidade de corrente e a temperatura. Os outros efeitos estão dentro da margem de erro e portanto não apresentam efeitos significativos.

Enquanto a densidade de corrente apresenta um efeito positivo na resposta, o contrário ocorre com o efeito da temperatura, ao aumentar a temperatura de 10°C para 30°C há a diminuição da resposta. Dividindo os valores das respostas pelo erro padrão

e construindo o Gráfico de Pareto, Figura 4.6, é possível verificar facilmente os efeitos significativos.

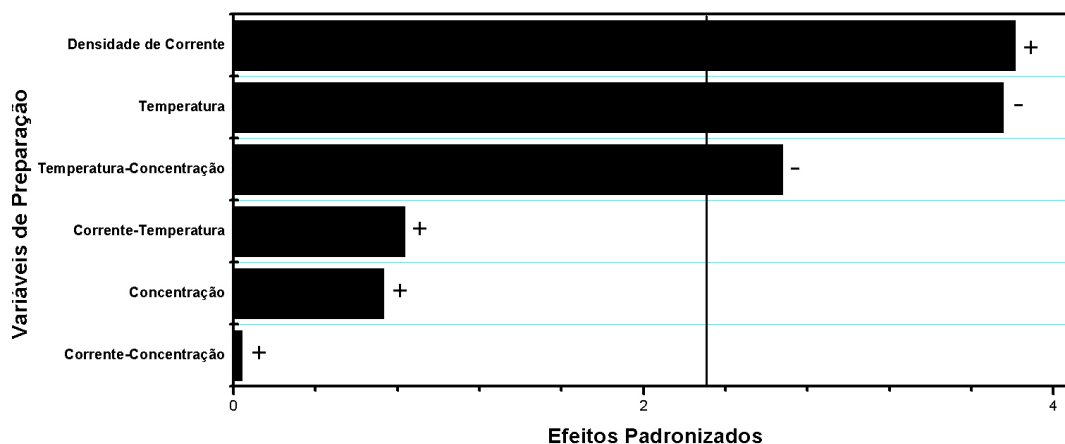


FIGURA 4.6: Gráfico de Pareto obtido pela análise do parâmetro $\frac{dV}{dq}$.

Comparando-se os resultados obtidos neste estudo com os resultados obtidos no mapeamento com ácido fosfórico, percebe-se que o coeficiente angular da curva não é uma propriedade intrínseca do sistema. Pois, apesar de não haver variação deste parâmetro quando utiliza-se ácido fosfórico como eletrólito, uma mudança significativa é observada utilizando-se ácido oxálico. Assim, observa-se que esta resposta sofre influência do tipo de eletrólito empregado.

Como já mencionado, o efeito de maior relevância é a densidade de corrente. Ao aumentar a densidade de corrente utilizada durante a anodização, há o aumento da velocidade de reação de oxidação do metal à óxido. Assim, a reação de formação é favorecida em relação à dissolução do óxido. Sabendo que, quanto maior a quantidade de óxido formado, maior é a resistividade do filme, conseqüentemente, maior será o potencial alcançado.

A variação de temperatura promove o efeito contrário. Como a solubilidade das espécies químicas aumenta com a elevação da temperatura pode-se dizer que a reação de dissolução é favorecida. Ainda assim, a quantidade de óxido formado é maior do que a quantidade de óxido dissolvido, mas o aumento da temperatura faz com que o filme crescido sobre o metal seja menos espesso e conseqüentemente apresente menor resistividade.

O outro efeito significativo é o efeito cruzado entre a temperatura e a concentração. Como pode ser notado, isoladamente a concentração não é significativa, entretanto, através do estudo na forma do planejamento fatorial é possível verificar que há uma interação da concentração com a temperatura. Isto indica que, ao aumentar-se os valores dos dois parâmetros (temperatura e concentração) simultaneamente, há a diminuição do coeficiente angular. Isto se deve, possivelmente ao fato de aumentar-se a quantidade de espécies que formam um sal solúvel com cátions do metal, sendo que, esta reação sofre um aumento em sua velocidade devido ao aumento da temperatura do sistema.

Análise do parâmetro A_M

Na Tabela 4.4 são mostrados os resultados da análise para o parâmetro amplitude das oscilações, extraídos da Tabela 4.2.

TABELA 4.4: Cálculo dos efeitos para o parâmetro amplitude das oscilações (A_M), valores em V .

Média	$0,542 \pm 0,026$
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	$0,057 \pm 0,052^*$
Temperatura	$-0,570 \pm 0,052$
Concentração	$0,574 \pm 0,052$
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	$0,172 \pm 0,052$
Densidade de corrente - Concentração	$0,058 \pm 0,052^*$
Concentração - Temperatura	$-0,395 \pm 0,052$
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	$0,048 \pm 0,052^*$

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

No gráfico de Pareto, apresentado na Figura 4.7, é possível verificar os efeitos significativos na resposta estudada. Como pode-se notar, os efeitos de maior significância são a concentração, a temperatura e a interação entre estes. O efeito cruzado entre a densidade de corrente e a temperatura também apresenta significância estatística.

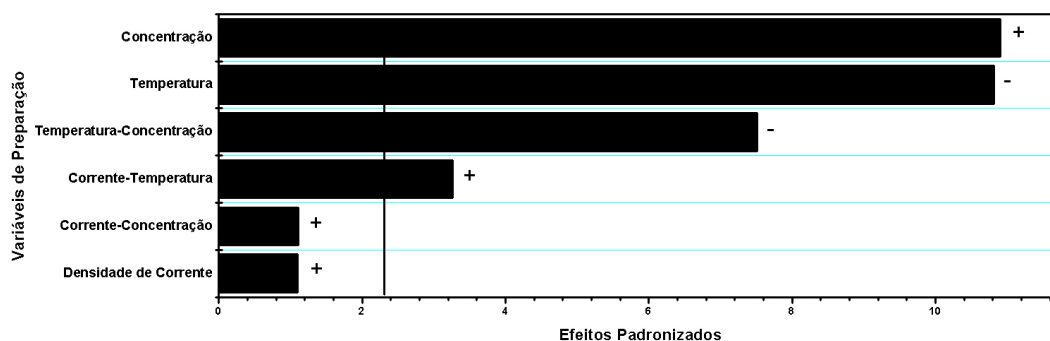


FIGURA 4.7: Gráfico de Pareto obtido pela análise do parâmetro A_M .

Observa-se que o parâmetro de maior significância para este estudo, também é o que apresenta maior efeito quando utiliza-se ácido fosfórico como eletrólito. Como já discutido no caso anterior, o aumento da concentração do eletrólito promove o aumento da concentração de espécies capazes de formar um sal solúvel com o metal. Uma possível explicação para tal resultado é que quando aumenta-se a concentração do eletrólito há alguma mudança no mecanismo de dissolução que deixa de ser homogêneo e passa a ser localizado, o que pode intensificar o fenômeno de ruptura.

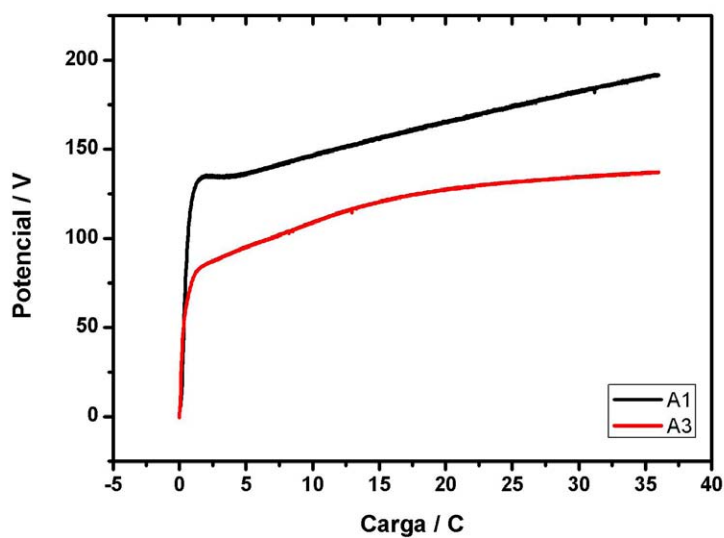
Comparando-se a Figura 4.5 com a Figura 2.4 (a), pode-se perceber claramente que o fenômeno de ruptura é bem mais evidente em meio de ácido fosfórico. Durante a realização dos experimentos, as anodizações realizadas em meio de ácido fosfórico apresentaram a emissão de *sparks*, que é uma manifestação característica do fenômeno de ruptura. Já nas anodizações realizadas em meio de ácido oxálico não foi possível observar a emissão de *sparks* a olho nú.

O fenômeno de ruptura pode estar limitado pela baixa espessura do óxido formado. A solubilidade do TiO_2 em ácido oxálico é bem maior do que em ácido fosfórico, tal fato desempenha um papel importante na anodização. Os filmes pouco espessos, devido à sua baixa resistividade, liberam menor quantidade de energia em um evento de ruptura. Tal fenômeno reflete-se nas oscilações de baixa amplitude, e também espera-se que a fração cristalina de tais filmes seja menor, visto que a energia dissipada na forma de calor foi significativamente menor se comparada com a energia dissipada nos eventos em meio de H_3PO_4 .

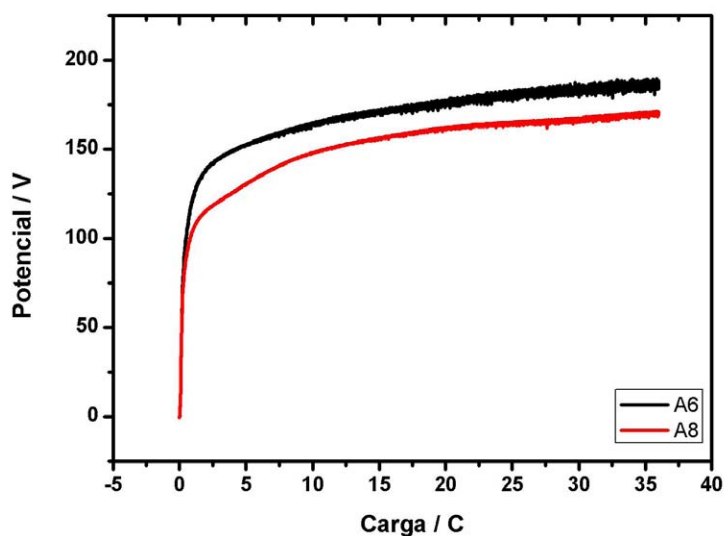
Quanto à influência da temperatura pode-se dizer que ao aumentar a tem-

peratura há a diminuição da amplitude das oscilações devido ao aumento da solubilidade do óxido em solução. Como pode ser observado na Figura 4.8, onde são comparadas curvas de anodizações variando-se somente a temperatura e mantendo as demais condições constantes. Quando aumenta-se a temperatura, o potencial alcançado pelo sistema é significativamente menor, indicando que o filme formado apresenta menor resistividade. Supondo que o mecanismo de crescimento do óxido seja somente pela ruptura e oxidação local do metal exposto no evento de ruptura, em temperaturas mais elevadas a ruptura do filme seria menos pronunciada. Em temperaturas menores, como o óxido é menos solúvel, o filme provavelmente apresenta maior espessura, conseqüentemente, quando há o rompimento do filme, a variação do potencial é mais visível do que quando os filmes são pouco espessos e menos resistivos.

O gráfico de Pareto, Figura 4.7, mostra que há ainda o efeito cruzado entre a concentração e a temperatura. Ao aumentar-se o nível dos dois parâmetros simultaneamente, a amplitude das oscilações diminui, indicando que o efeito da temperatura apresenta maior relevância na resposta de interesse. Isto ocorre devido à diminuição da espessura do óxido, já que a taxa de dissolução é proporcional ao aumento destes dois parâmetros. Conseqüentemente, o fenômeno de ruptura é menos intenso nestas condições.



(a)



(b)

FIGURA 4.8: Curvas de anodização obtidas variando-se a temperatura e mantendo as demais condições constantes. (a) 10 mA cm^{-2} , $[H_2C_2O_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ 10° e 30°C . (b) 20 mA cm^{-2} , $[H_2C_2O_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 10° e 30°C .

Análise do parâmetro V_f

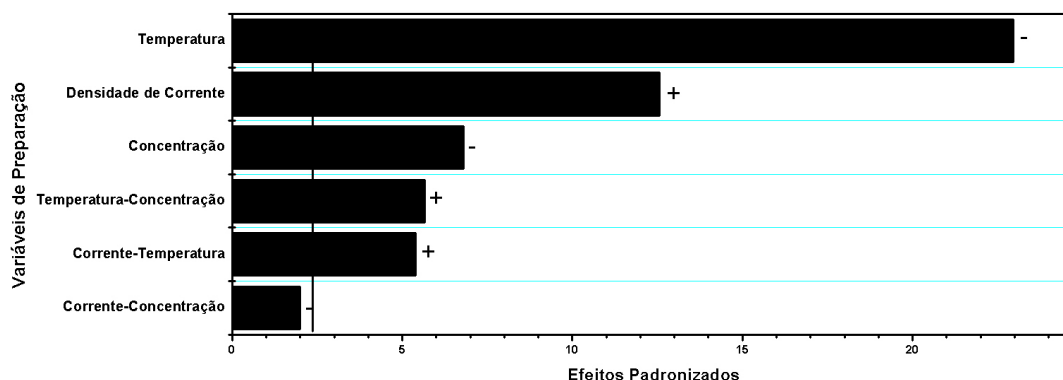
A análise dos resultados obtidos para V_f são apresentadas na Tabela 4.5.

TABELA 4.5: Cálculo dos efeitos para o parâmetro V_f , valores em V .

Média	172,001±0,855
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	21,476±1,710
Temperatura	-39,271±1,710
Concentração	-11,604±1,710
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	9,199±1,710
Densidade de corrente - Concentração	-3,409±1,710
Concentração - Temperatura	9,649±1,710
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	-0,029±1,710*

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

O gráfico de Pareto para esta análise é mostrado na Figura 4.9. Observa-se que para a resposta considerada, todos os efeitos são significativos. Isto ocorre porque o sistema está fora de seu estado estacionário, ou seja, as reações de formação e dissolução do óxido não se compensam em nenhum ponto da curva. Sendo assim, o processo a ser analisado nesta etapa é a quantidade de óxido formado, já que o potencial alcançado é proporcional a resistividade do filme.

**FIGURA 4.9:** Gráfico de Pareto obtido através da Tabela 4.5.

Como pode ser observado na Figura 4.9, com o aumento da temperatura há a diminuição do potencial. Este fato pode ser explicado pela diminuição da quantidade de óxido devido ao aumento da solubilidade em temperaturas mais altas. Quando aumenta-se a densidade de corrente, aumenta-se a velocidade de formação do óxido, consequentemente, a quantidade formada também é maior. Já o aumento da concentração do

eletrólito, faz com que haja a diminuição do potencial alcançado, diferentemente do observado em meio de ácido fosfórico. Segundo Parkhutik *et al* [36], há a diminuição do potencial ao aumentar-se a concentração do eletrólito quando este, é capaz de dissolver o filme formado.

Analisando-se novamente as curvas apresentadas na Figura 4.8, percebe-se claramente o efeito da temperatura no potencial alcançado pelo sistema. Com o aumento da temperatura há o aumento da solubilidade do óxido, pois o ácido oxálico é um eletrólito capaz de dissolver o óxido. Assim, a taxa de dissolução aumenta e o potencial atingido pelo sistema diminui devido a menor resistividade do filme menos espesso.

Na Figura 4.10 são comparadas duas curvas obtidas em diferentes condições. A curva A3 corresponde a amostra 3 ($10 \text{ mA cm}^{-2}, 20^\circ\text{C}, 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) do planejamento com ácido fosfórico e a curva A2 corresponde à amostra 2 ($20 \text{ mA cm}^{-2}, 10^\circ\text{C}, 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) do planejamento com ácido oxálico, as condições experimentais estão descritas nas Tabela 2.3 e Tabela 4.1, respectivamente. A curva A3, é a curva de anodização com menor potencial no fim da região linear do conjunto de resultados obtidos no mapeamento com ácido fosfórico. A curva A2 é aquela que apresenta maior valor de potencial no fim da região linear do conjunto de dados do mapeamento com ácido oxálico. Esta comparação tem como objetivo mostrar que o maior valor de potencial atingido no estudo com ácido oxálico é a metade do menor valor obtido com ácido fosfórico.

Isto indica que a resistividade dos filmes formados em ácido fosfórico é significativamente maior do que a dos filmes formados em ácido oxálico. Como a resistência é proporcional a espessura do filme, os filmes formados em ácido fosfórico devem ser mais espessos do que os filmes formados em ácido oxálico. Este fato, é uma consequência da maior solubilidade do óxido em meio de ácido oxálico.

Porém, se a taxa de dissolução do óxido em ácido oxálico é maior do que em ácido fosfórico, o estado estacionário para o primeiro sistema deveria ser atingido mais rapidamente do que para o segundo. Todavia, observa-se exatamente o contrário. Para avaliar a distância do sistema de seu estado estacionário, utilizou-se o parâmetro coeficiente angular residual que será tratado a seguir.

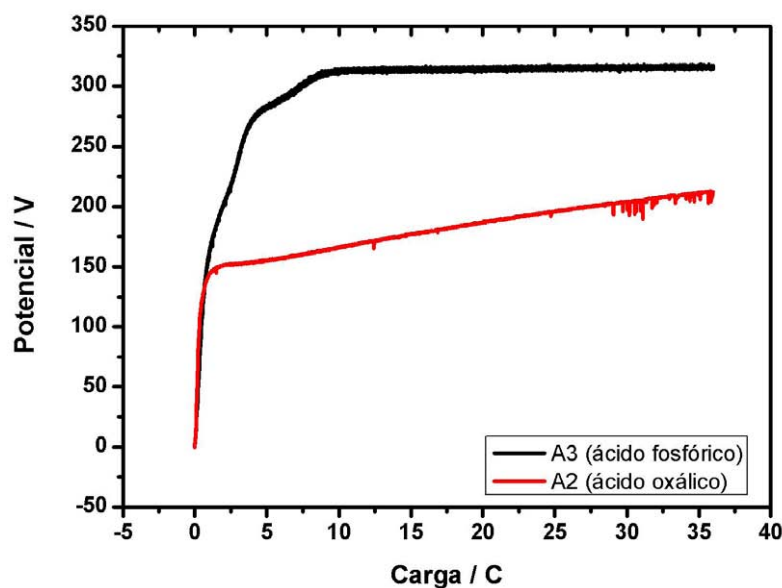


FIGURA 4.10: Comparativo dos potenciais alcançados no fim da região linear para amostra A3 do mapeamento com ácido fosfórico e para a amostra A2 do mapeamento com ácido oxálico.

Análise do parâmetro $\frac{dV_R}{dq}$

A análise estatística dos resultados obtidos para o coeficiente angular residual é apresentada na Tabela 4.6.

TABELA 4.6: Cálculo dos efeitos para o parâmetro $\frac{dV_R}{dq}$, valores em $V C^{-1}$.

Média	$1,049 \pm 0,048$
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	$-0,094 \pm 0,096^*$
Temperatura	$-0,912 \pm 0,096$
Concentração	$-0,451 \pm 0,096$
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	$0,299 \pm 0,096$
Densidade de corrente - Concentração	$-0,281 \pm 0,096$
Concentração - Temperatura	$0,237 \pm 0,096$
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	$-0,029 \pm 0,096^*$

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 4.11, mostra que dos parâmetros de controle estudados, apenas a densidade de corrente não apresenta nenhum efeito no coeficiente angular residual.

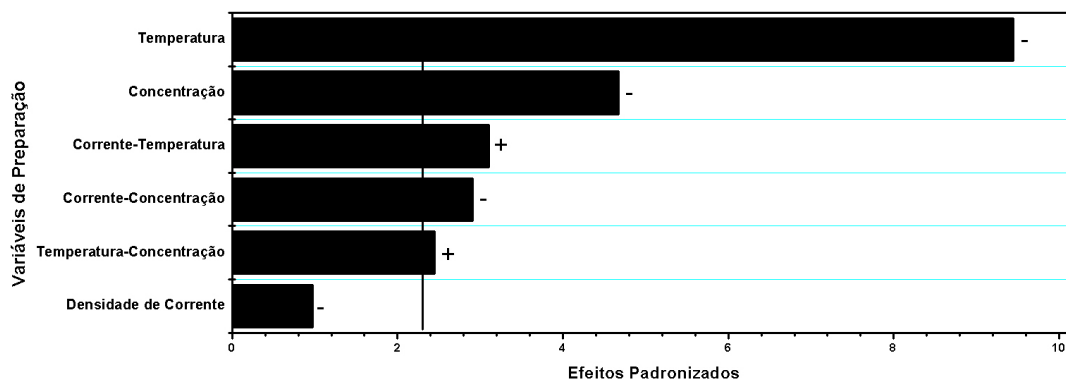


FIGURA 4.11: Gráfico de Pareto obtido através dos dados apresentados na Tabela 4.6.

A resposta considerada nesta análise refere-se à "distância" que o sistema encontra-se de seu valor de estado estacionário. Esta análise é apenas uma análise relativa, pois de todo o conjunto de medidas realizadas, o sistema não atingiu o estado estacionário em nenhuma condição. Para realizar esta análise partimos do pressuposto que no estado estacionário as reações de formação e dissolução do óxido se compensam, fazendo com que o potencial apresente um valor médio constante, e portanto um coeficiente angular $\frac{dV}{dq}$ nulo. Assim, quanto menor o valor do $\frac{dV_R}{dq}$, mais próximo está o sistema de seu estado estacionário.

Quando aumenta-se a temperatura do sistema, observa-se a diminuição do coeficiente angular residual. Este resultado está em concordância com as hipóteses levantadas até o momento, onde considerou-se este parâmetro como a taxa de formação do óxido. Assim, ao aumentar a temperatura do sistema, aumenta-se também a taxa de dissolução do óxido formado, havendo a diminuição do coeficiente angular residual. Pode-se dizer então, que quanto maior a taxa de dissolução mais próximo o sistema está de seu estado estacionário.

O mesmo pode-se dizer do aumento da concentração. A diminuição do coeficiente angular residual é promovida pelo aumento da taxa de dissolução do óxido, uma vez que aumentou-se a concentração de espécies capazes de formar um sal solúvel com cátions do metal. Devido à característica relativa do efeito $\frac{dV_R}{dq}$, os efeitos cruzados mostrados na Tabela 4.6 não serão discutidos.

Como discutido previamente, o dióxido de titânio apresenta maior solubi-

lidade em ácido oxálico do que em ácido fosfórico. Apesar disso, uma região de estado estacionário, onde as reações de formação e dissolução do filme formado se compensam, só foi observada para o estudo realizado em meio de ácido fosfórico. O processo de formação ocorre na interface metal/filme e não é influenciado pelo tipo de eletrólito. Já o processo de dissolução ocorre na interface filme/solução e sofre influência de todos os parâmetros de controle.

Em ácido fosfórico forma-se um filme muito mais espesso do que em ácido oxálico, porém a taxa de dissolução do óxido torna-se igual a taxa de formação somente para o primeiro eletrólito empregado. Tal fenômeno pode ser explicado pela formação de canais em ambas as condições, porém, em ácido fosfórico o eletrólito tende a ficar armazenado nos poros promovendo uma dissolução localizada, enquanto que em ácido oxálico a taxa de dissolução é maior, dissolvendo boa parte do óxido formado assim que é formado (dissolução homogênea). Sendo assim, há a formação de uma estrutura porosa em meio de ácido fosfórico que facilita a entrada de eletrólito (possivelmente a dissolução de caminhos preferenciais formados por óxido amorfo). A taxa de dissolução em meio de ácido fosfórico não é uma constante, e sim um parâmetro variável que é influenciado pela porosidade do material. Já em ácido oxálico, a taxa de dissolução deixa de ser homogênea a medida que aumenta-se a concentração. Mesmo assim, uma estrutura *worm-like* não é formada como se espera no caso dos filmes obtidos em ácido fosfórico, pois a taxa de formação do óxido é sempre superior à taxa de dissolução. Isto mostra que a morfologia influencia fortemente na manutenção do estado estacionário do sistema.

4.4 Análise da Morfologia

Como pode-se perceber, as taxas de formação e dissolução governam os parâmetros eletroquímicos observados na curva de anodização. Como estes processos envolvem a interface filme/solução algumas informações relevantes podem ser retiradas do estudo morfológico que será discutido nesta subseção.

A Figura 4.12 apresenta as micrografias obtidas para as amostras prepara-

das nas condições apresentadas na Tabela 4.1. Como pode ser observado, as morfologias das amostras variam significativamente com as condições utilizadas em sua preparação.

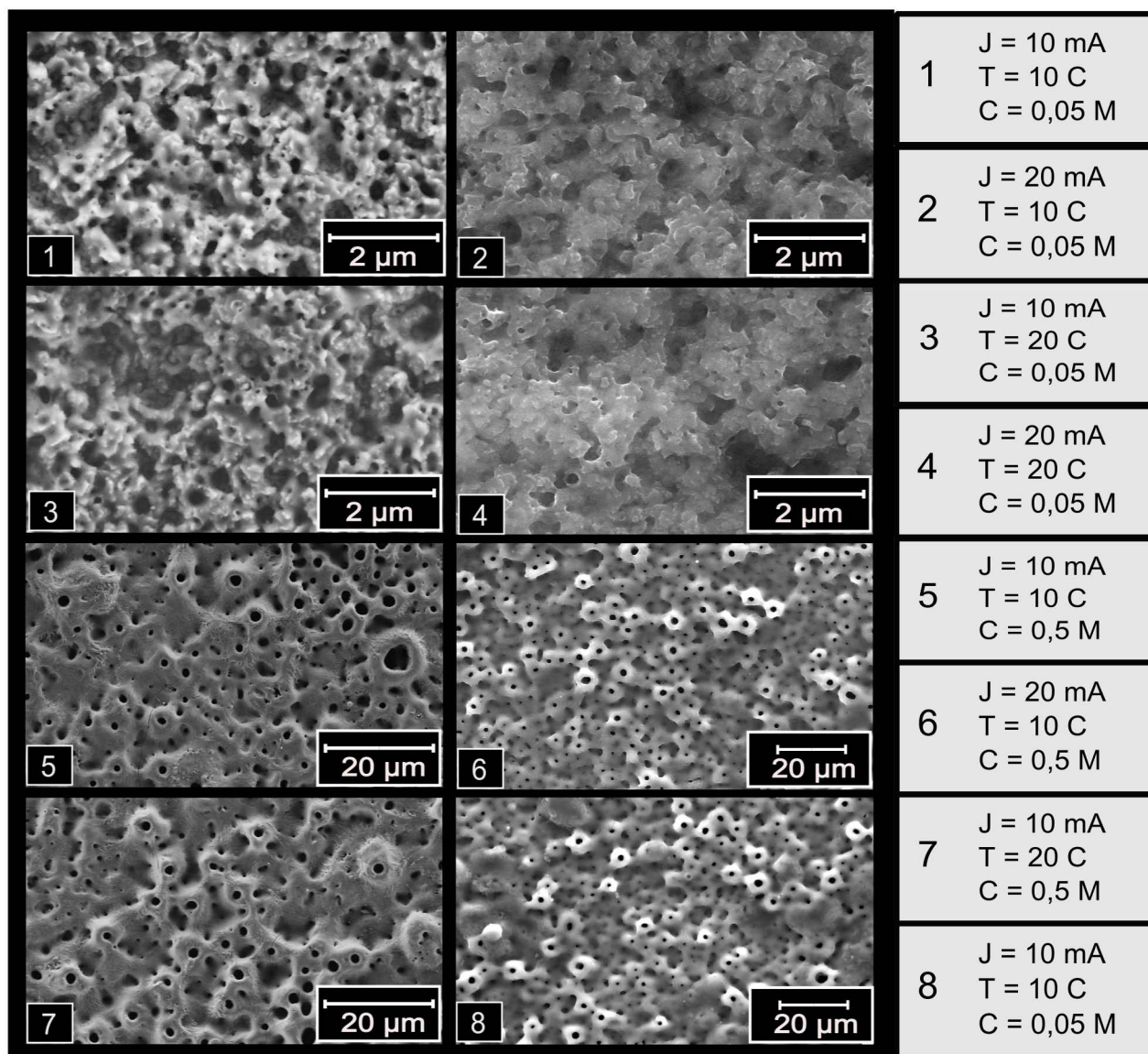


FIGURA 4.12: Micrografias das amostras apresentadas na Tabela 4.1 obtidas por FEG.

A análise das amostras abaixo foi feita conforme metodologia descrita acima. Para facilitar a visualização da análise realizada, a seguir serão apresentados os resultados para amostras 1 e 6 da Tabela 4.1. Para a identificação de um padrão é necessário a análise do maior número de imagens possíveis. Por isso, foram micrografadas 10 regiões distintas de cada amostra.

Na Figura 4.13 são mostradas as imagens consideradas no cálculo da Dimensão Fractal Multiescala. A análise destas imagens geram as curvas de descritores apresentadas na Figura 4.14. Nesta as duas condições experimentais são comparadas.

Como pode ser observado, os aspectos das curvas de descritores identifica claramente a morfologia do material e portanto, identifica também as condições de preparação de cada amostra. Nenhum entrelaçamento entre as duas condições experimentais distintas é observado. Além disso, pode-se notar a complexidade das curvas obtidas, que são um reflexo da riqueza de informações expressas pelos descritores.

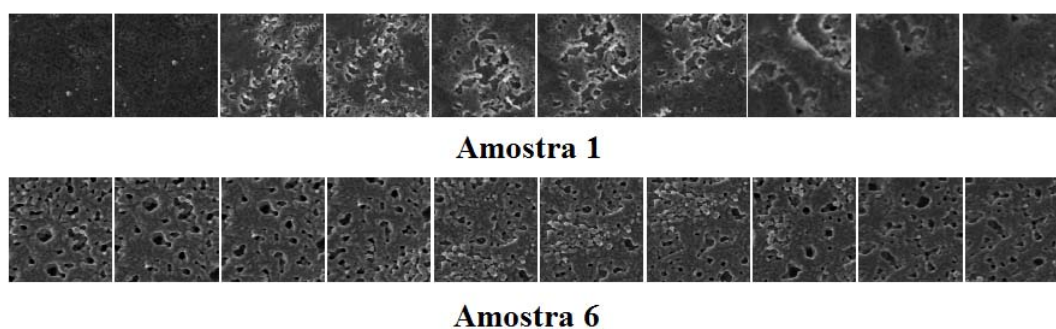


FIGURA 4.13: Imagens obtidas por FEG de diferentes regiões das amostras 1 e 6.

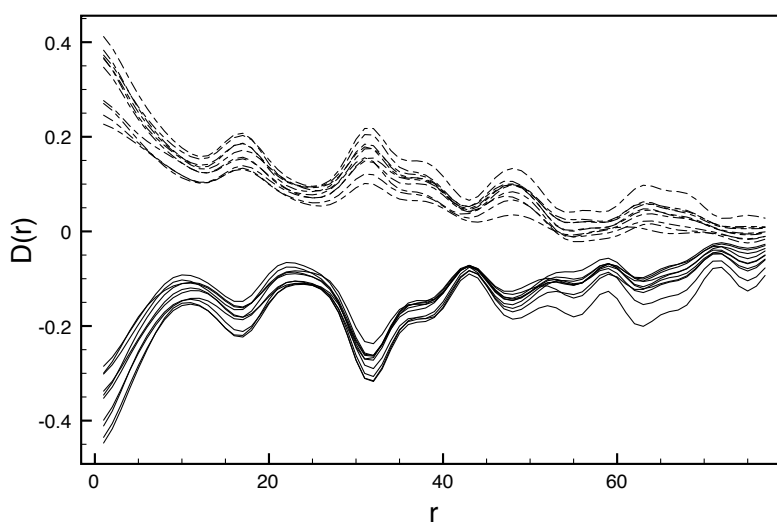


FIGURA 4.14: Curvas de descritores obtidas a partir de cada imagem de textura da Figura 4.13. As curvas sólidas correspondem à condição 1 e as curvas pontilhadas à condição 6.

Não foi possível identificar um comportamento predominante que pudesse ser atribuído a uma das variáveis de preparação, pois a análise feita considera somente a textura dos filmes obtidos sem correlação com outros parâmetros externos. A fim de obter uma correlação com os variáveis experimentais, outras análises estão sendo realizadas pelo grupo.

O grande resultado desta análise foi a possibilidade de classificar as imagens obtidas conforme a condição experimental utilizada para o preparo da amostra. Cada amostra apresenta uma curva de descritores que difere das outras condições experimentais investigadas, como se cada condição imprimisse uma “digital” na morfologia dos filmes. Quando retira-se randomicamente uma amostra do conjunto de validação (sem saber sua condição experimental) e esta é analisada usando a metodologia de Dimensão Fractal Multiescala, é possível identificar quais foram as condições de preparo da amostra, com um acerto de aproximadamente 90%, pois sua “digital” corresponde à amostra analisada do conjunto principal.

4.4.1 Análise Microestrutural

Nesta subseção serão discutidos os resultados referentes ao estudo microestrutural das amostras preparadas em meio de ácido oxálico conforme condições apresentadas na Tabela 4.1, bem como sua relação com as outras respostas obtidas.

Após a preparação dos filmes, estes foram submetidos à caracterização microestrutural. Os difratogramas obtidos para as amostras preparadas são apresentados na Figura 4.15. Como pode ser observado, a intensidade do pico principal da fase anatase é muito menor do que para os filmes obtidos em meio de ácido fosfórico. Isto deve-se provavelmente à maior taxa de dissolução do óxido em meio de ácido oxálico, que de acordo com Blackwood and Peter [136] é de $0,83 \frac{nm}{h}$ para $H_2C_2O_4$ numa concentração de $0,05 molL^{-1}$ e em torno de $0,05 \frac{nm}{h}$ para H_3PO_4 na mesma concentração. Isto significa que a reação de dissolução é favorecida, desta forma, os filmes podem ser pouco espessos, o que seria a razão da baixa quantidade relativa da fase cristalina.

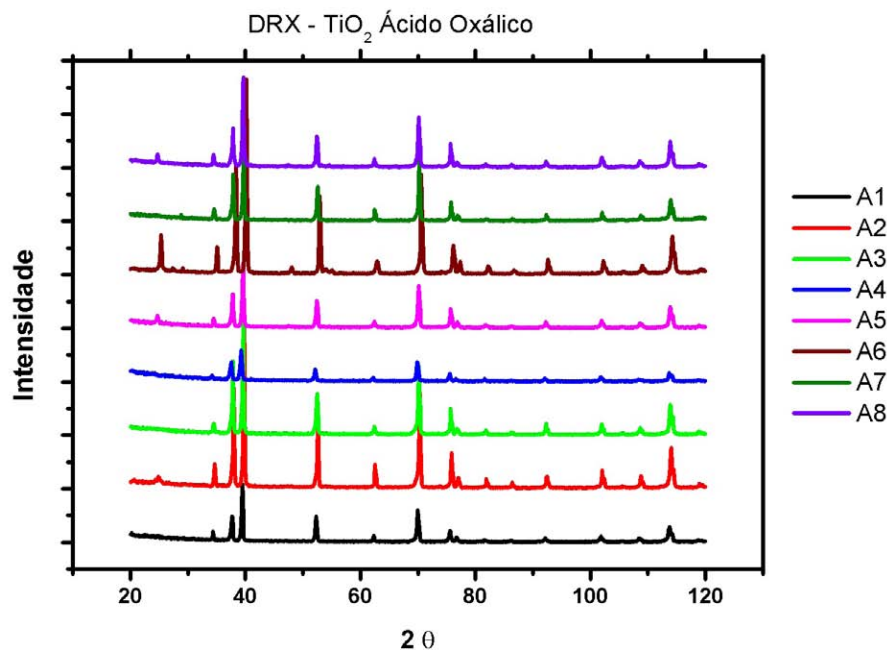


FIGURA 4.15: Difractogramas referentes às amostras preparadas nas condições mostradas na Tabela 4.1.

Os parâmetros cristalinos foram extraídos dos difratogramas através do Refinamento de Rietveld e os resultados desta análise são apresentados na Tabela 4.7. Como pode ser notado, em algumas amostras, mesmo com uma pequena quantidade de anatase não foi possível quantificar o tamanho de cristalino, isto se deve à uma limitação da técnica, pois o tamanho de cristalito é extraído da largura de meia altura dos picos referentes à fase anatase e como neste caso a intensidade é muito baixa, não foi possível extrair estes parâmetros, sendo assim, será apresentado o diagrama cubo apenas para a quantidade de óxido em sua forma cristalina (Figura 4.16).

TABELA 4.7: Respostas microestruturais obtidas através das análises dos difratogramas para o planejamento 2^3 utilizado na dopagem anódica.

Amostra	% Fase Anatase	$t_c \parallel / \text{Å}$	$t_c \perp / \text{Å}$
1	1,3	não quantificado	não quantificado
2	10,0	1685,0	252,8
3	0,2	não quantificado	não quantificado
4	0,1	não quantificado	não quantificado
5	5,4	234,9	305,2
6	8,2	337,7	524,5
7	2,0	857,0	57,2
8	3,3	346,4	343,6

Na Figura 4.16 apresenta-se o diagrama cubo para a quantidade de fase anatase obtida após o refinamento de Rietveld. Como pode ser observado, os resultados obtidos parecem contra-intuitivos, pois com o aumento da concentração de ácido oxálico, que apresenta alta taxa de dissolução do óxido, a quantidade de fase cristalina aumenta. Entretanto, isto pode ser explicado por uma mudança no mecanismo de dissolução que seria responsável pela intensificação da ruptura do filme e logo pelo aumento da fase cristalina.

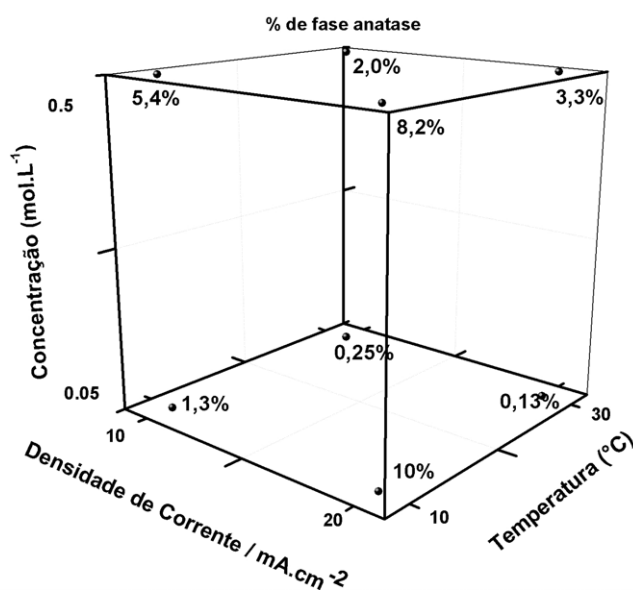


FIGURA 4.16: Diagrama em cubo mostrando a influência das variáveis de preparação na quantidade de fase anatase presente nas amostras obtidas em meio de ácido oxálico.

As duas amostras com maior quantidade da fase cristalina foram preparadas em alta densidade de corrente e em baixa temperatura, estes dois fatores associados também podem apresentar grande influência na quantidade de fase, uma vez que, a reação de formação do óxido é favorecida, podendo promover a intensificação da ruptura e consequentemente o aumento da cristalinidade do filme. Na amostra A6 além da fase anatase, observou-se a formação de 0,91% de rutilo. Por alguma razão ainda não compreendida houve uma transição de fase que não foi observada em nenhuma amostra anteriormente estudada.

4.5 Conclusões

No mapeamento do sistema com ácido oxálico, três classes de respostas foram consideradas: as respostas eletroquímicas, as morfológicas e as microestruturais. Os resultados mostram que para as respostas eletroquímicas, o efeito predominante é a temperatura. Todas as respostas são afetadas negativamente pela temperatura.

Os filmes obtidos em ácido oxálico apresentaram uma característica distinta. Apesar do óxido apresentar maior solubilidade, o estado estacionário não foi atingido em nenhuma condição estudada. A análise comparativa dos filmes preparados em ácido fosfórico e ácido oxálico evidencia que a morfologia apresenta uma grande influência na existência e manutenção de um estado estacionário durante a anodização. Quanto maior a complexidade da estrutura porosa no sentido do volume, maior é a taxa de dissolução, fato este que aproxima o sistema de seu estado estacionário.

O eletrólito interfere de um modo complexo e apresenta duas formas distintas. A primeira é a dissolução do óxido provocando a diminuição da espessura do filme. A ruptura dielétrica de filmes pouco espessos é de menor intensidade, ou seja, a energia liberada é menor, a amplitude das oscilações de potencial é baixa e não observam-se *sparks* na superfície do eletrodo.

Observou-se que o aumento da concentração de ácido oxálico promove um aumento da amplitude das oscilações. Isto indica uma intensificação do fenômeno de ruptura, provavelmente por levar a uma mudança de mecanismo de dissolução. Em outras palavras, a dissolução deixa de ser homogênea e passa a ser mais localizada, levando a condições semelhantes às observadas em meio de ácido fosfórico.

Observou-se nas curvas eletroquímicas que estas apresentavam comportamentos distintos dependendo da concentração de $H_2C_2O_4$ empregada, sendo que foram divididas claramente em dois grupos. Além disso, as amostras preparadas em baixa concentração apresentam um “ombro” no cronopotenciograma. A natureza deste fenômeno ainda não está estabelecida na literatura. Dos parâmetros eletroquímicos analisados, tem-se que o valor de $\frac{dV}{dq}$ e V_f são influenciados positivamente pela densidade de corrente, uma vez

que esta favorece a reação de formação do óxido e negativamente pela temperatura, que favorece a reação de dissolução do filme. Já a amplitude das oscilações é afetada pela concentração do eletrólito e pela temperatura. A resposta $\frac{dV_R}{dq}$ que consideramos como a “distância” do sistema até seu estado estacionário, é influenciada pela temperatura e pela concentração.

A morfologia foi analisada através da dimensão fractal multiescala. Através desta análise foi possível observar que as condições experimentais imprimem uma “digital” nos filmes obtidos, onde o conjunto de amostras pode ser dividida em 8 classes distintas, correspondentes às condições experimentais empregadas. Esta análise mostrou-se uma poderosa ferramenta na identificação e classificação de amostras preparadas. Através desta análise foi possível identificar os parâmetros experimentais utilizados na preparação de um conjunto de amostras de validação externa com aproximadamente 90% de acerto.

Nas respostas microestruturais obtidas, os dois efeitos marcantes foram a concentração e a temperatura. A elevação da concentração de espécies promoveu um aumento da quantidade de fase anatase, que também é um resultado do fenômeno de ruptura. Já a temperatura tem um efeito óbvio, a diminuição deste parâmetro favorece a reação de formação do óxido e conseqüentemente há o aumento da quantidade de anatase.

5 Dopagem Anódica de TiO_2 com nióbio

5.1 Introdução

O TiO_2 vem sendo amplamente estudado com o objetivo de preparar um material com melhores propriedades fotocatalíticas. Uma proposta para alcançar esta finalidade é a inserção de íons (dopantes) que possam promover diferentes efeitos como: preparação de um material misto com um menor valor de bandgap, aumento da cristalização do material, aumento da área superficial e também o aumento da taxa de conversão rutilo/anatase.

Um dopante pode ser definido como um átomo que originariamente não faz parte da estrutura cristalina do material, podendo ser introduzido como uma impureza intencionalmente a fim de modificar as propriedades do material em questão. O átomo dopante pode ter elétrons de valência em número diferente do átomo que substitui, sendo assim, níveis extras de energia com bandgap podem ser formados devido à presença destes [156].

Na grande maioria dos trabalhos que discutem TiO_2 dopado, este material é preparado na forma de pó devido à elevada área superficial que este apresenta. Muitos dopantes podem ser inseridos no material a fim de se obter as propriedades desejadas. Os átomos dopantes podem ser de duas formas: receptores ou doadores.

Os dopantes receptores são íons que apresentam uma valência menor do que os íons do material a ser dopado. Como por exemplo a dopagem de TiO_2 com Al_2O_3 ,

onde os íons Al^{3+} substituem o íon Ti^{4+} . A espécie aceptora apresenta uma carga efetiva negativa representado pela notação Al'_{Ti} . A introdução de espécies aceptoras tende a adicionar buracos contrabalanceados na estrutura. A inclusão de impurezas de valência mais baixa terá influência na estequiometria e no balanço de carga do material *host*, de modo que estes devem ser balanceados por uma série de defeitos. A dopagem por aceptores pode ser feita pela adição de cátions intersticiais, vacâncias aniônicas e buracos (h^+) [157].

Já os dopantes doadores são íons com valência mais alta do que a do material hospedeiro. Um bom exemplo é a dopagem com Nb_2O_5 , neste caso os íons Nb^{5+} substituem os íons Ti^{4+} na matriz do óxido. As espécies doadoras tem uma carga efetiva positiva (Nb_{Ti}) e sua introdução na matriz do óxido produz elétrons contrabalanceados na estrutura. Estes elétrons, também afetam a estequiometria do material, que é balanceada por defeitos. A dopagem por doadores pode ser feita por vacâncias catiônicas, ânions intersticiais e elétrons (e^-) [157]. Um dos dopantes muito estudados é o doador Nb^{5+} devido à fácil inserção deste íon na rede cristalina do TiO_2 . Os trabalhos publicados mostram que a dopagem com nióbio produz materiais que absorvem em uma faixa mais ampla do espectro da luz visível [158–160].

Segundo Depero *et al* [158] a adição de nióbio ao TiO_2 apresenta uma série de vantagens sobre o material puro. Os cristalitos formados tornam-se menores, o que aumenta a área fotoativa do material. Além disso, a presença do dopante promove o aumento do stress da fase anatase, aumentando a conversão de rutilo em anatase, que apresenta melhores resultados para aplicações fotocatalíticas. Guidi *et al* [159] observaram que a inserção de Nb promove a prevenção da coalescência dos grãos do material misto. Segundo os autores, a presença do Nb favorece a nucleação da fase rutilo na superfície da fase anatase, em um processo lento que previne o crescimento exagerado dos grãos.

Por outro lado, outros autores [160–162] observaram que apesar de o material misto absorver maior quantidade de luz visível do que o óxido puro, a atividade fotocatalítica deste é igual ou inferior ao óxido puro. De acordo com Mattsson *et al* [160], o decréscimo na fotoatividade seria causado pela formação de clusters $Nb = O$, que promoveriam aumento da taxa de recombinação e^-/h^+ . Para Kubacka *et al* [161, 162], o

decréscimo na fotoatividade seria causado pela formação de estados eletrônicos localizados que facilitariam a taxa de recombinação e logo a diminuição da resposta fotocatalítica.

A introdução dos íons dopantes na matriz de um óxido pode ser feita utilizando-se o método sol-gel [159,160], microemulsão [161,162], pirólise [158,159,163,164] ou ainda eletroquimicamente [165–168]. Quanto aos métodos de dopagem eletroquímica alguns deles consideram a incorporação iônica durante o processo de anodização, pela alteração do banho eletroquímico [167,168]. Ou pela utilização de uma liga do tipo: TiNb [169] ou TiNbZr [169], de forma que as estruturas formadas já sejam uma estrutura mista de óxidos. Ou ainda variando-se ambos os fatores: banho e composição do substrato, esta técnica é geralmente usada no preparo de materiais biocompatíveis.

Tem-se ainda outra técnica de dopagem eletroquímica onde os dopantes são depositados sobre o óxido e posteriormente re-anodizados. A técnica de re-anodização foi introduzida por Gracien *et al* [170] em 2007. Neste método, o substrato sofre uma pré-anodização para a formação de uma camada porosa, na qual é reduzida eletroquimicamente uma camada dos metais dopantes de interesse. Após este processo o eletrodo é re-anodizado, a fim de se introduzir os íons metálicos na rede cristalina do óxido. Estes autores utilizaram em seus estudos o cobre, o manganês e o cromo como dopantes. Seus resultados mostram que a fotocorrente é maior nos eletrodos dopados, além disso, a eficiência eletrocatalítica aumenta com a concentração do dopante, tendo um valor ótimo, em cerca de 1%, devido ao decréscimo da taxa de recombinação dos pares elétron/buraco. Após esta concentração ótima, o metal comporta-se como centro de recombinação dos pares elétron/buraco diminuindo a eficiência eletrocatalítica do material dopado.

Neste trabalho, a inserção de Nb foi feita através da técnica de "dopagem anódica" desenvolvida por nosso grupo de pesquisa [165]. Esta técnica consiste na adição de íons dopantes ao eletrólito, que são introduzidos na matriz do óxido à medida que o metal é transformado em óxido. A vantagem deste método é seu baixo custo e a possibilidade de dopar o material com diferentes íons em vários níveis [166]. Para que o dopante seja introduzido na rede cristalina do dióxido de titânio, é necessário que o dopante seja proveniente de um complexo aniônico. Esta exigência pode ser explicada devido a polarização positiva do eletrodo de trabalho e, sendo assim, o ânion é atraído

para a superfície do eletrodo e com a oxidação do metal, este oxida-se e incorpora-se na estrutura cristalina do óxido.

Desta forma, um eletrólito contendo um complexo aniônico de Nb foi empregado no processo de dopagem anódica, como será descrito na seção a seguir. Após a preparação do material, suas propriedades morfológicas e microestruturais foram investigadas em comparação com os filmes puros preparados previamente.

5.2 Procedimento Experimental

A dopagem com Nb foi realizada através da adição do composto oxalonio-bato de amônio ($NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$) em solução de ácido oxálico. Novamente utilizou-se o planejamento fatorial para investigar o comportamento do sistema nas condições estudadas. A concentração do ácido oxálico foi mantida constante em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Como variáveis de controle foram consideradas a concentração do complexo, a densidade de corrente de formação do filme e a temperatura de banho. A matriz de planejamento é dada pela Tabela 5.1.

Como respostas do sistema, utilizaram-se as mesmas descritas no Capítulo 4, visto que, as curvas de anodização apresentaram um comportamento similar. As amostras também foram submetidas à microanálise por EDS a fim de se obter a quantidade relativa de dopante inserido na matriz do óxido.

TABELA 5.1: Matriz de planejamento 2^3 do estudo da dopagem anódica com Nb .

Nº do experimento	$j / mA \text{ cm}^{-2}$	Temperatura / °C	Concentração de $Nb^{5+} / mol \text{ L}^{-1}$
1	10	20	0,02
2	20	20	0,02
3	10	30	0,02
4	20	30	0,02
5	10	20	0,04
6	20	20	0,04
7	10	30	0,04
8	20	30	0,04

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Respostas Eletroquímicas

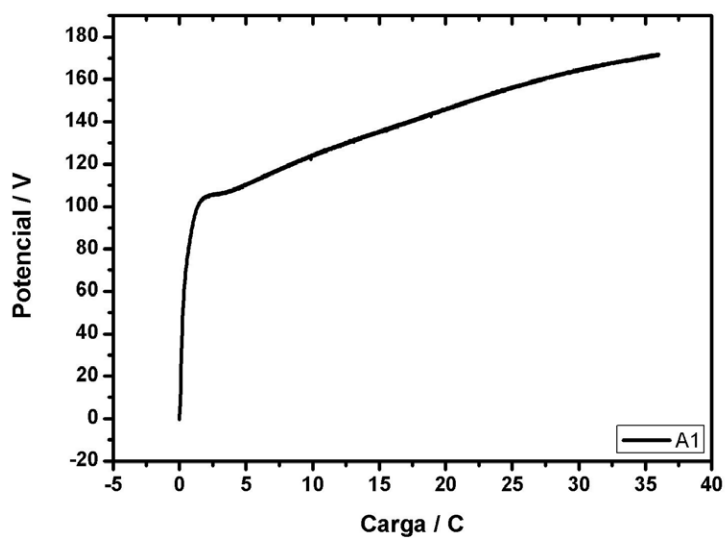
Nestes experimentos a concentração do ácido oxálico foi mantida fixa em $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Sendo assim, como observado no estudo anterior, todas as curvas de anodização deveriam apresentar o pico demarcando o fim da região de crescimento linear. Entretanto, como pode ser observado na Figura 5.1 em algumas condições este pico é ausente.

As curvas que não apresentaram o pico foram aquelas referentes às amostras A3, A6 e A7. Aparentemente, estas curvas não apresentam nenhuma característica comum que seja possível atribuir ao desaparecimento do pico. Sendo assim, esta característica não pode ser relacionada simplesmente à variação na concentração de ácido oxálico.

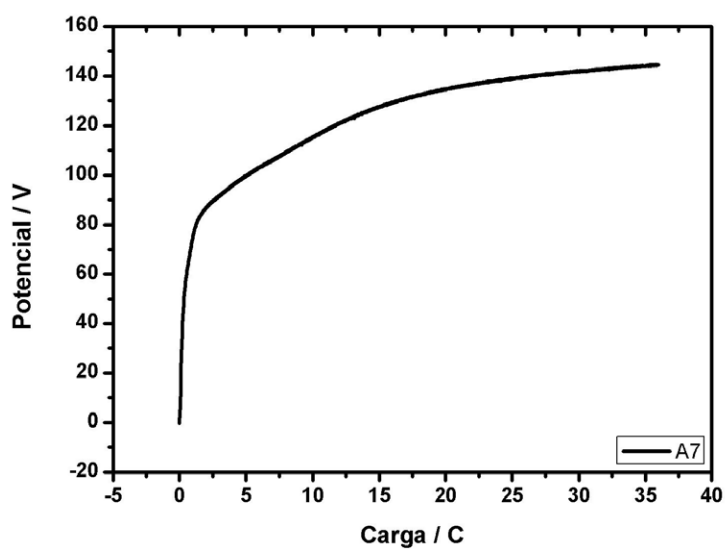
Segundo Di Quarto [34], este pico pode ser relacionado à uma ruptura mecânica que antecede a ruptura eletrolítica. Entretanto, uma ruptura mecânica seria mais provável em filmes formados em eletrólitos inertes como no ácido fosfórico e não em eletrólitos como o ácido oxálico que apresenta a característica de dissolver o óxido. Além disso, em uma ruptura mecânica se esperaria uma mudança abrupta de potencial e não um pico suave como observado neste caso.

As curvas de anodização obtidas nas condições apresentadas na Tabela 5.1 são apresentadas na Figura 5.2. Como pode-se perceber, estas apresentaram comportamento similar ao das curvas obtidas no mapeamento do sistema com ácido oxálico. Das condições estudadas nenhuma chega ao seu estado estacionário e as oscilações de potencial apresentam baixa amplitude. Além disso, não é possível identificar uma diferença marcante entre as curvas baseada na variação dos parâmetros de controle, como foi possível observar no estudo com ácido fosfórico.

Devido a esta similaridade, foram consideradas como respostas eletroquímicas, os mesmos parâmetros estudados no Mapeamento com $H_2C_2O_4$ (Capítulo 4), que são mostradas na Tabela 5.2. Os dados obtidos pela análise das curvas eletroquímicas foram analisados estatisticamente e estes resultados serão discutidos a seguir.



(a)



(b)

FIGURA 5.1: Curvas de anodização obtidas referentes às amostras (a) A1 e (b) A7 do planejamento apresentado na Tabela 5.1.

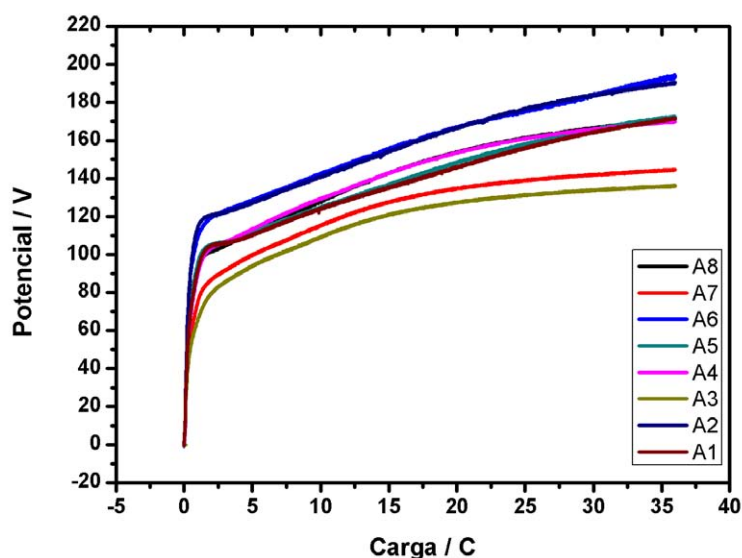


FIGURA 5.2: Cronopotenciogramas obtidos por meio da anodização de titânio em meio de ácido oxálico e $(NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O)$, conforme condições apresentadas na Tabela 5.1.

TABELA 5.2: Respostas eletroquímicas obtidas através das análises das curvas de anodização para o planejamento 2^3 utilizado na dopagem anódica com Nb .

Amostra	$\frac{dV}{dq} / V C^{-1}$		A_M / V		V_f / V		$\frac{dV_R}{dq} / V C^{-1}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1	191,568	200,491	0,241	0,214	171,465	168,156	1,227	1,111
2	305,961	319,260	0,238	0,274	190,118	189,707	1,135	1,206
3	110,446	110,438	0,125	0,123	136,072	142,353	0,428	0,480
4	226,435	217,238	0,134	0,101	169,917	166,051	0,699	0,766
5	206,538	242,918	0,254	0,261	172,344	176,200	1,153	0,981
6	311,474	258,593	0,407	0,355	193,822	193,887	1,692	1,702
7	177,946	181,894	0,129	0,126	144,525	143,507	0,525	0,527
8	256,373	222,150	0,101	0,134	171,291	171,336	0,854	0,881

Análise do parâmetro $\frac{dV}{dq}$

Os resultados obtidos pela análise estatística da resposta $\frac{dV}{dq}$ são apresentados na Tabela 5.3.

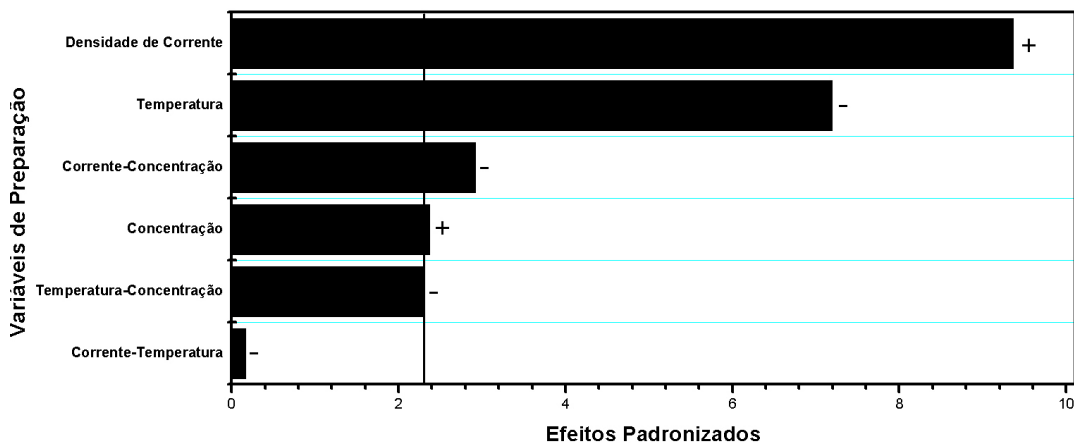
TABELA 5.3: Cálculo dos efeitos para o parâmetro $\frac{dV}{dq}$, valores em $V C^{-1}$.

Média	221,233±4,641
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	86,906±9,282
Temperatura	-66,735±9,282
Concentração	22,006±9,282
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	-1,538±9,282*
Densidade de corrente - Concentração	-27,082±9,282
Concentração - Temperatura	21,445±9,282
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	-4,220±9,282*

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

A Figura 5.3 apresenta o gráfico de Pareto obtido através dos dados apresentados na Tabela 5.3. Comparativamente com o estudo desta resposta no mapeamento com ácido oxálico, Figura 4.6, percebe-se que os efeitos obtidos são semelhantes. Os parâmetros de maior significância nos dois estudos são a densidade de corrente, com efeito positivo e a temperatura, com efeito negativo na resposta.

Esta análise mostra que a presença do complexo dopante não exerce uma influência significativa na resposta $\frac{dV}{dq}$. Assim, a mudança do coeficiente angular deve-se somente à mudanças na resistividade do filme devido ao espessamento deste quando aumenta-se a densidade de corrente, e à diminuição da espessura quando aumenta-se a temperatura.

**FIGURA 5.3:** Gráfico de Pareto obtido pela análise da resposta $\frac{dV}{dq}$.

Análise do parâmetro A_M

Os efeitos das variáveis de preparação na amplitude das oscilações de potencial também foram analisados, os resultados desta análise estatística são mostrados na Tabela 5.4.

TABELA 5.4: Cálculo dos efeitos para o parâmetro A_M , valores em V .

Média	$0,201 \pm 0,007$
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	$0,034 \pm 0,013$
Temperatura	$-0,159 \pm 0,013$
Concentração	$0,040 \pm 0,013$
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	$-0,042 \pm 0,013$
Densidade de corrente - Concentração	$0,023 \pm 0,013^*$
Concentração - Temperatura	$-0,038 \pm 0,013$
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	$-0,005 \pm 0,013^*$

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

Construindo o gráfico de Pareto, Figura 5.4, observa-se que a temperatura exerce maior influência do que os demais parâmetros. Quando compara-se a Figura 5.4 com a Figura 4.7, observa-se que o sistema apresenta as mesmas respostas, já que neste caso a concentração do eletrólito foi mantida constante. Eliminando o parâmetro concentração do ácido oxálico e suas interações cruzadas, observamos que os efeitos são praticamente os mesmos observados no estudo discutido no Capítulo 4.

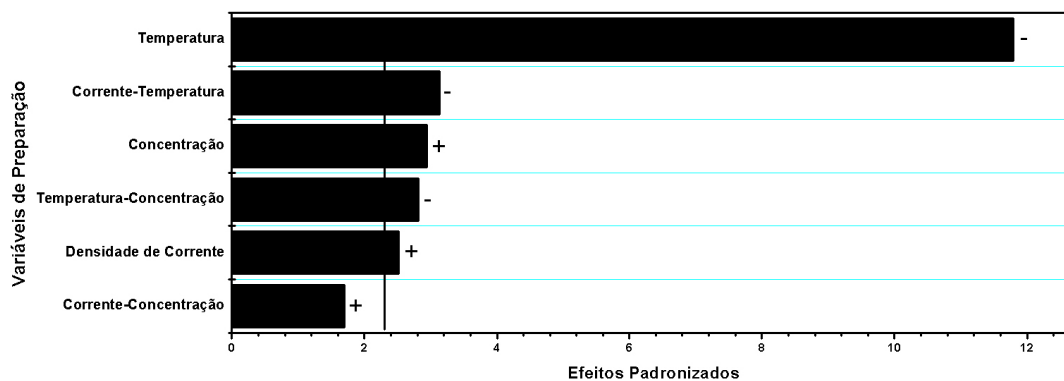


FIGURA 5.4: Gráfico de Pareto obtido pela análise da resposta A_M .

Observa-se na Figura 5.4 uma pequena influência da concentração do do-

pante na amplitude das oscilações de potencial. Ao aumentar a concentração de dopante há o aumento da amplitude das oscilações. Considerando as oscilações como resultado do fenômeno de ruptura, pode-se dizer que o aumento da concentração do dopante promove a intensificação do fenômeno de ruptura.

O aumento da amplitude das oscilações se dá pela incorporação iônica e consequente formação de defeitos no filme. Os filmes dopados como era de se esperar, devem apresentar um stress maior em sua estrutura, pois, apesar de os dois óxidos formarem estruturas tetragonais, com o mesmo raio iônico ($0,74 \text{ \AA}$) [171], o tamanho dos átomos apresenta uma pequena diferença, sendo que o titânio tem um raio atômico de 140 pm e o nióbio 145 pm . Esta pequena diferença pode ser capaz de produzir o aumento no stress do filme, que também pode ter um efeito no aumento observado na amplitude das oscilações de potencial.

Análise do parâmetro V_f

A análise estatística da resposta V_f é mostrada na Tabela 5.5.

TABELA 5.5: Cálculo dos efeitos para o parâmetro V_f , valores em V .

Média	$168,797 \pm 0,564$
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	$23,938 \pm 1,129$
Temperatura	$-26,331 \pm 1,129$
Concentração	$4,134 \pm 1,129$
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	$4,096 \pm 1,129$
Densidade de corrente - Concentração	$-0,498 \pm 1,129^*$
Concentração - Temperatura	$0,068 \pm 1,129^*$
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	$0,205 \pm 1,129^*$

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

Através dos dados mostrados na Tabela 5.5 é possível construir o gráfico de Pareto, mostrado na Figura 5.5. Como pode-se notar, na análise desta resposta, todos os parâmetros de controle mostram-se significantes. Como no caso anterior, os parâmetros de maior relevância são os mesmos obtidos para o mapeamento com ácido oxálico, de forma que esta resposta não sofre influência do processo de dopagem.

Observa-se que a concentração do dopante apresenta um efeito positivo no potencial final atingido pelo sistema. Uma variação no potencial final era esperada, pois o potencial interno da solução é alterado com mudanças no eletrólito. Fora isto, o aumento da concentração do complexo pode promover o aumento da quantidade de dopante introduzido na matriz do óxido. Como a oxidação do complexo causa a inserção do Nb na estrutura cristalina de TiO_2 , o aumento de V_f pode indicar o aumento da quantidade de fase cristalina, ou em outras palavras, indica o aumento da espessura do óxido uma vez que, $V = \frac{\rho s}{A} \times I$.

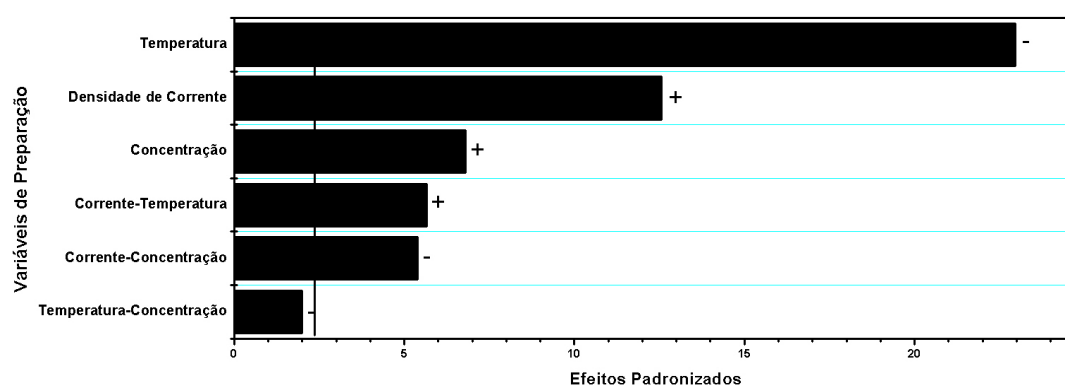


FIGURA 5.5: Gráfico de Pareto obtido pela análise da resposta V_f .

Análise do parâmetro $\frac{dV_R}{dq}$

A Tabela 5.6 mostra o cálculo dos efeitos referentes ao coeficiente angular residual. Na sequência observa-se o gráfico de Pareto obtido para esta análise, Figura 5.6.

TABELA 5.6: Cálculo dos efeitos para o parâmetro $\frac{dV_R}{dq}$, valores em $V C^{-1}$.

Média	0,960±0,029
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	0,313±0,058
Temperatura	-0,631±0,058
Concentração	0,158±0,058
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	-0,003±0,058*
Densidade de corrente - Concentração	0,173±0,058
Concentração - Temperatura	-0,054±0,058*
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	-0,007±0,058*

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

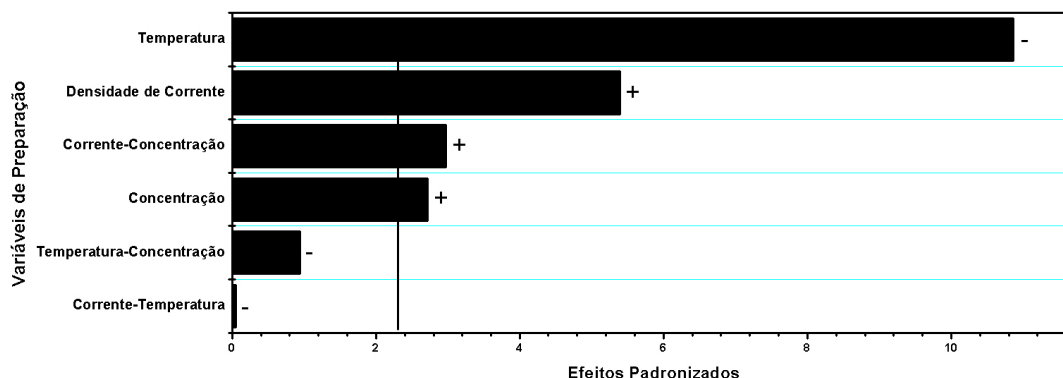


FIGURA 5.6: Gráfico de Pareto obtido pela análise da resposta $\frac{dV_R}{dq}$.

Comparando este resultado com a Figura 4.11, observa-se que ambos os resultados mostram que a temperatura é o parâmetro de controle de maior influência. A densidade de corrente passa a apresentar um efeito significante quando o complexo de nióbio é adicionado na solução de anodização (comparando-se com os filmes puros Capítulo 4).

Ao aumentar a densidade de corrente, observa-se o aumento do coeficiente angular residual, indicando que o sistema afasta-se de seu estado estacionário. Com o aumento da densidade de corrente, proporcionalmente há a elevação do campo elétrico aplicado fazendo com que espécies de cargas opostas, neste caso, tanto os ânions do eletrólito como os ânions do complexo, sejam atraídos para a interface filme/solução. Ao serem adsorvidos na interface, devido à corrente anódica, os ânions oxaloniobatos são oxidados na superfície do filme e o nióbio é incorporado na estrutura cristalina. Em outras palavras, a reação de oxidação é facilitada.

O aumento do coeficiente angular residual quando aumenta-se a quantidade de Nb no filme, sugere que a reação de formação é favorecida em relação à reação de dissolução em virtude da presecção do dopante, fazendo com que haja a elevação da resposta $\frac{dV_R}{dq}$. Tal, fato pode indicar que o processo de dopagem favorece a formação do óxido.

Com o aumento da temperatura há o aumento da taxa de dissolução e logo a diminuição do coeficiente angular residual, resultado semelhante ao discutido no capítulo anterior.

5.3.2 Microanálise dos Filmes

Após a formação dos filmes, estes foram submetidos à análise por EDS com o objetivo de verificar a quantidade relativa de dopante que foi introduzida na matriz do óxido. A microanálise não mostra quais são os estados de oxidação e nem a quantidade real da espécie analisada. A técnica analisa os níveis de energia dos elementos e relaciona com a intensidade, como pode ser observado na Figura 5.7. Os picos referentes a cada elemento são integrados e relacionados com a área total do espectro, fornecendo a quantidade relativa de cada elemento.

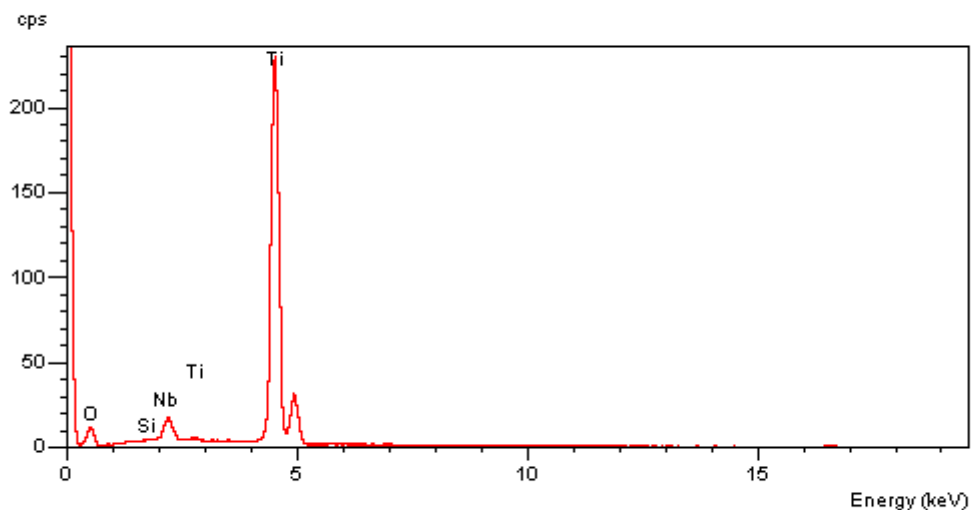


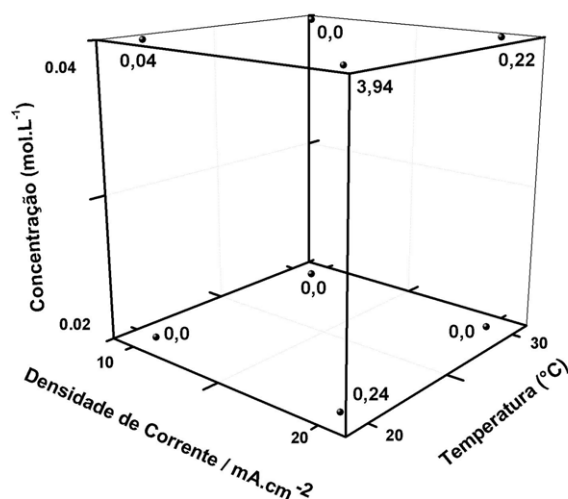
FIGURA 5.7: Espectro obtido pela análise de EDS para a amostra 6 da Tabela 5.1.

Na Tabela 5.7 são apresentados os valores obtidos para a proporção de nióbio presente nas amostras obtidas conforme condições apresentadas na Tabela 5.1. Como pode-se notar, em algumas condições as amostras não apresentam quantidades significativas de dopante, em apenas 4 condições pôde-se confirmar a inserção de *Nb* no TiO_2 .

TABELA 5.7: Quantidade atômica relativa de nióbio presente nas amostras obtidas.

Amostra	Quantidade relativa
1	0,00
2	0,24
3	0,00
4	0,00
5	0,04
6	3,94
7	0,00
8	0,22

Como a análise não foi realizada em duplicata, não é possível realizar o mesmo tratamento estatístico apresentado nas etapas anteriores. Assim, de maneira a identificar as tendências do sistema, isto é, quais condições favorecem a dopagem dos filmes, o planejamento fatorial pode ser demonstrado na forma de um cubo, apresentado na Figura 5.8. Neste cubo, os 3 eixos correspondem aos parâmetros de controle e os vértices referem-se às condições experimentais empregadas no estudo.

**FIGURA 5.8:** Esquematização na forma de cubo para a quantidade relativa de nióbio presente na amostra.

A análise do cubo mostra que a quantidade de dopante no filme é proporcional à concentração do dopante em solução, da densidade de corrente aplicada e é inversamente proporcional à temperatura do sistema. Como pode-se observar, em baixas concentrações de dopante, apenas a condição que apresenta densidade de corrente elevada e baixa temperatura foi dopada. E em altas concentrações, não foi dopado somente o

filme obtido em baixa densidade de corrente e em temperatura elevada.

Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos para as respostas eletroquímicas V_f e $\frac{dV_R}{dq}$, que são os únicos parâmetros eletroquímicos que apresentam interferência da presença de dopante na solução. Como foi discutido, o aumento da densidade de corrente facilita a reação de formação do óxido em relação à dissolução, sendo assim, maiores quantidades de dopante são introduzidas no filme quando utilizam-se densidades de corrente elevadas.

A alteração no parâmetro temperatura diminui a quantidade de óxido formado devido à mudanças na solubilidade do óxido. Assim, para facilitar a dopagem, devem ser empregadas baixas temperaturas para que a reação de oxidação do complexo e sua introdução no óxido sejam favorecidas.

5.3.3 Análise da Morfologia

As amostras obtidas nas condições apresentadas na Tabela 5.1 foram submetidas à análise morfológica por FEG e as microscopias obtidas são mostradas na Figura 5.9.

Como pode-se observar, há uma mudança significativa na morfologia dependendo da condição empregada na preparação da amostra. Todas as amostras que apresentam Nb em sua composição têm uma estrutura morfológica distinta. Com a formação de poros (A5 e A6) e com uma camada de óxido aparentemente sobreposta (A2 e A8).

As imagens foram submetidas ao tratamento quantitativo e os resultados da análise são mostrados na Tabela 5.8. Como os poros na maioria das amostras não são bem definidos, a análise apresentada abaixo é apenas relativa e apresenta apenas uma tendência do sistema em relação à resposta diâmetro de poros.

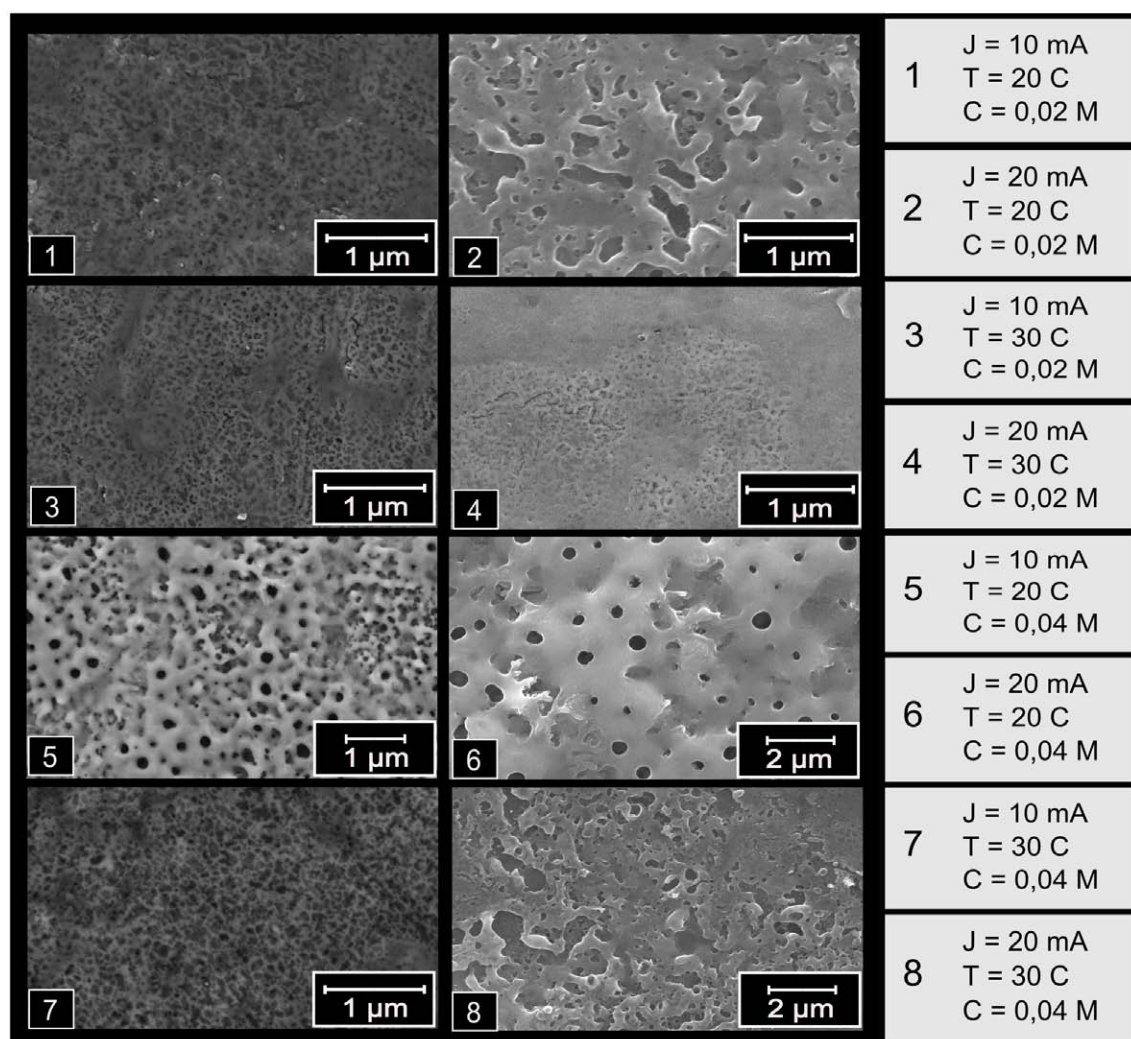


FIGURA 5.9: Micrografias das amostras apresentadas na Tabela 5.1 obtidas por FEG.

TABELA 5.8: Resultados obtidos pela análise quantitativa das micrografias apresentadas na Figura 5.9.

Amostra	Diâmetro de poro / nm	
1	33,5	32,6
2	90	116
3	10,8	9,2
4	17	17,6
5	26,3	29
6	122	101
7	11,8	17
8	93	81

Através da análise estatísticas dos dados obtem-se os efeitos de cada parâmetro de controle, bem como seus efeitos cruzados. Estes valores são mostrados na Tabela 5.9.

TABELA 5.9: Cálculo dos efeitos para o parâmetro diâmetro de poro, valores em nm .

Média	$51,588 \pm 1,983$
Efeitos Principais	
Densidade de corrente	$8,550 \pm 3,966$
Temperatura	$-26,575 \pm 3,966$
Concentração	$39,075 \pm 3,966$
Efeitos Cruzados	
Densidade de corrente - Temperatura	$-4,200 \pm 3,966^*$
Densidade de corrente - Concentração	$10,700 \pm 3,966$
Concentração - Temperatura	$-5,675 \pm 3,966$
Densidade de corrente - Temperatura- Concentração	$-4,025 \pm 3,966^*$

* Valores sem significância estatística, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta considerada.

Na Figura 5.10 observa-se o gráfico de Pareto obtido através da análise da Tabela 5.9. Como pode-se notar, para esta resposta, a concentração do dopante desempenha maior influência do que os outros parâmetros de controle.

Como esta análise é relativa serão discutidos apenas os dois efeitos marcantes: concentração de dopante e temperatura. O aumento da concentração de dopante influencia diretamente na taxa de incorporação de Nb no filme. Como observou-se uma alteração na morfologia que corresponde às amostras dopadas, isto nos leva a pensar que o Nb não está homogeneamente distribuído no filme de óxido, mas se apresenta em uma maior quantidade em uma camada superficial da amostra. A temperatura aumenta a solubilidade do óxido que dissolve inclusive a camada rica em Nb . A dissolução do óxido acontece de forma homogênea em toda a superfície do eletrodo, dissolvendo camadas de óxido e diminuindo o diâmetro dos poros.

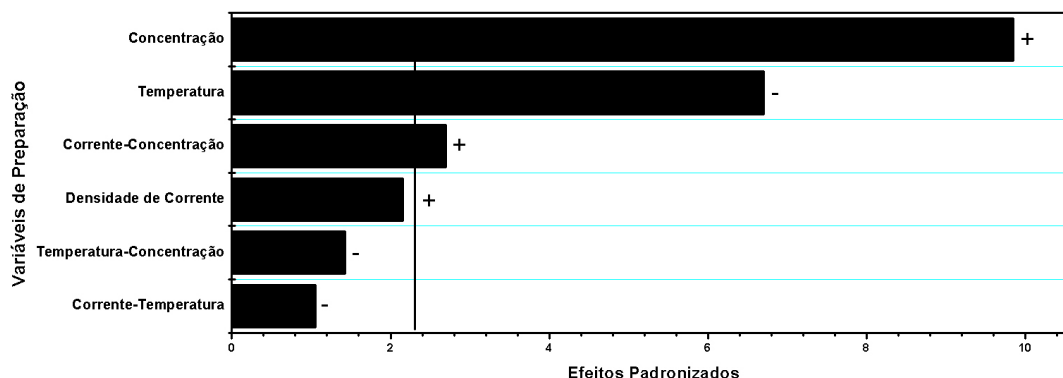


FIGURA 5.10: Gráfico de Pareto obtido pela análise do diâmetro de poro.

5.4 Análise da Microestrutura

Na Figura 5.11 são apresentados os difratogramas referentes aos filmes obtidos por dopagem anódica. O pico marcado com (A) corresponde a fase anatase e o pico (S) corresponde à uma pequena quantidade de silício presente, que aparece mais evidentemente na amostra A8. A análise de EDS também identificou uma pequena quantidade de silício no substrato de titânio (haste isolada da solução), indicando que esta impureza não é proveniente do eletrólito empregado. Entretanto, ainda não está claro o motivo desta fase de silício ser observada somente em algumas condições de preparação da amostra. Como pode ser observado na Figura 5.11, a intensidade do pico referente à fase anatase é quase imperceptível em algumas amostras, o que indica que a quantidade de óxido cristalino é muito baixa e provavelmente o filme é pouco espesso.

Como pode-se observar não há nenhum pico característico de Nb_2O_5 em nenhuma das amostras preparadas, mesmo para aquelas em que a análise de EDS identificou a presença de Nb. O que este resultado indica é que as amostras foram efetivamente dopadas, ou seja, o íon Nb^{5+} foi introduzido na rede cristalina do dióxido de titânio ocupando o lugar do íon Ti^{4+} . Se as amostras preparadas fossem óxidos mistos ($TiO_2 + Nb_2O_5$), provavelmente seria possível observar a segregação da fase Nb_2O_5 , caracterizada por seus picos característicos nos difratogramas. Portanto, pode-se dizer que a dopagem foi efeti-

vamente realizada em 4 das condições investigadas.

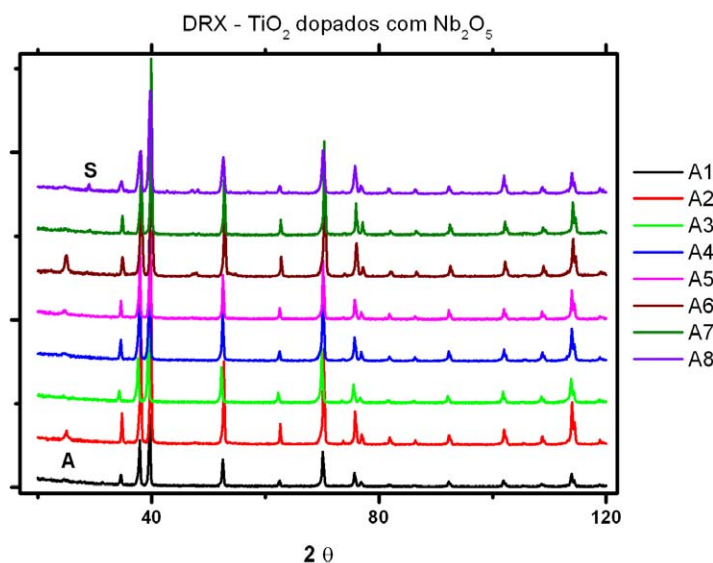


FIGURA 5.11: Difratogramas referentes às amostras preparadas por dopagem anódica.

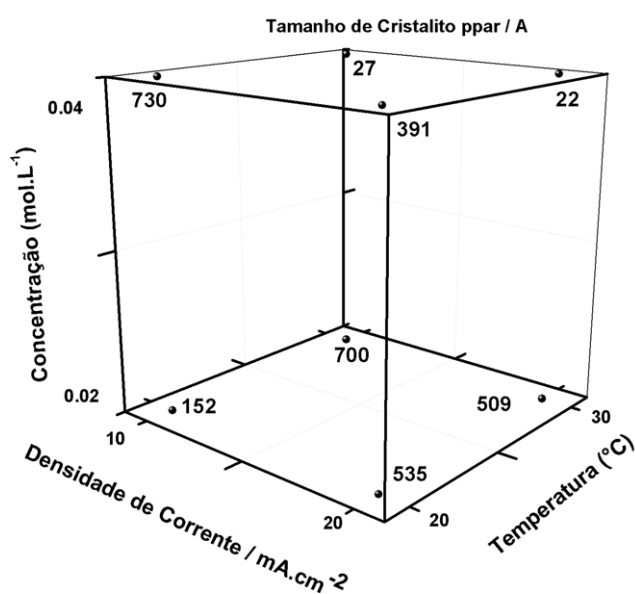
Os resultados obtidos através do Refinamento de Rietveld são apresentados na Tabela 5.10, como pode ser visto a quantidade de fase é muito pequena em praticamente todas as amostras. Isto se deve possivelmente ao baixo grau de incorporação de íons na concentração utilizada, como já descrito anteriormente. Entretanto, fazendo um comparativo com as amostras preparadas com ácido oxálico puro, observamos que todas apresentam uma certa quantidade da fase cristalina, indicando que a incorporação de Nb na estrutura cristalina promove o aumento da taxa de cristalização do óxido.

TABELA 5.10: Respostas microestruturais obtidas através das análises dos difratogramas para o planejamento 2^3 utilizado na dopagem anódica.

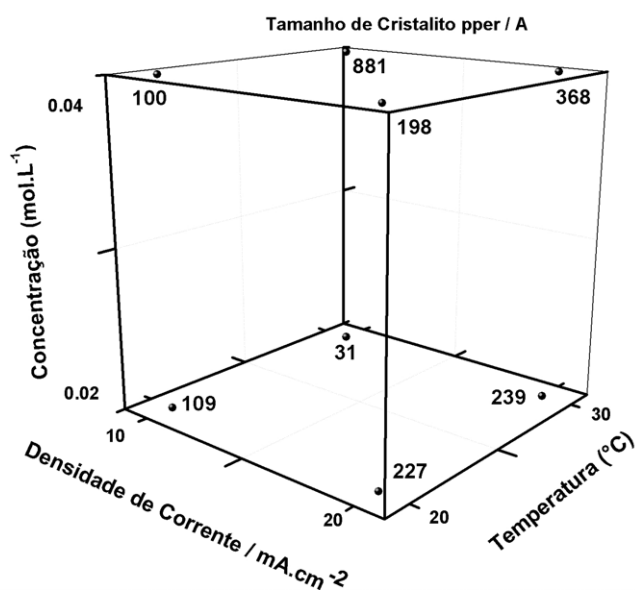
Amostra	% Fase Anatase	$t_{c \parallel} / \text{Å}$	$t_{c \perp} / \text{Å}$
1	3,6	152,3	109,6
2	6,0	535,0	227,6
3	3,0	700,0	31,1
4	8,0	501,0	239,6
5	2,8	730,7	100,3
6	8,0	392,0	198,1
7	2,8	26,8	881,0
8	3,5	21,8	368,6

A Figura 5.12 apresenta os diagramas em cubo para o tamanho de cristalito paralelo e perpendicular ao plano de incidência do feixe, respectivamente. Como pode ser

observado, para estas respostas também não há um efeito dominante. Além disso, observa-se que com o aumento da densidade de corrente há o aumento do tamanho de cristalito, o que é o contrário do esperado. Entretanto, este efeito pode ser provocado pela introdução de dopantes na rede cristalina do óxido que pode causar uma distorção da rede ou talvez o aumento do tamanho de cristalito.



(a)



(b)

FIGURA 5.12: Diagrama em cubo para (a) tamanho de cristalito paralelo e (b) tamanho de cristalito perpendicular.

A Figura 5.13 apresenta um comparativo entre as amostras puras (cubo da esquerda) e as amostras dopadas (cubo da direita) considerando a quantidade de fase

anatase em cada amostra. Como pode ser notado, nenhum parâmetro isolado apresenta uma grande influência na quantidade de fase se ambos os estudos forem considerados isoladamente. Observa-se para ambos os estudos que há uma tendência do sistema em formar maior quantidade de óxido de titânio em sua fase anatase quando uma maior densidade de corrente é aplicada durante a preparação dos filmes. Isto provavelmente se deve ao aumento da taxa de incorporação e a intensificação da ruptura eletrolítica.

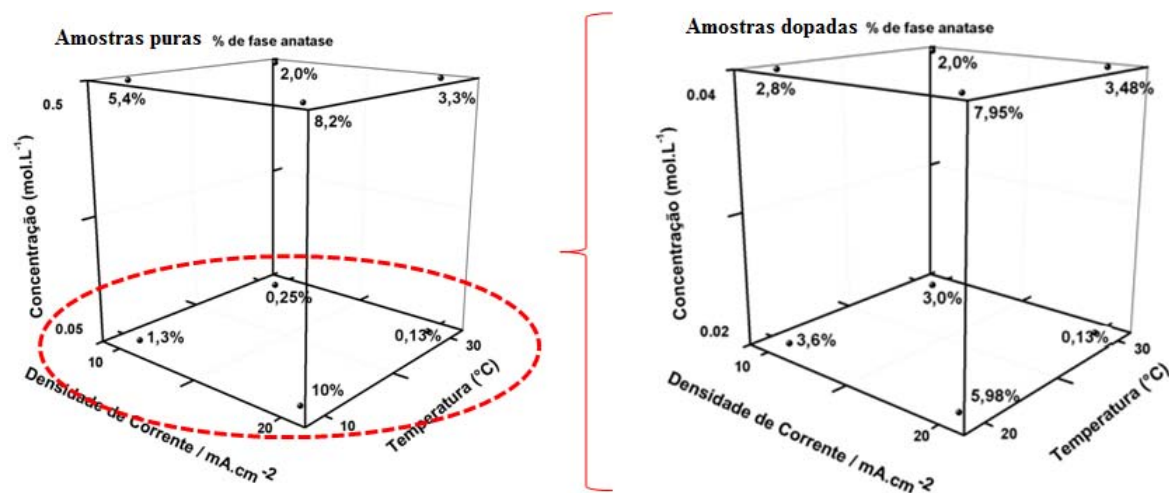


FIGURA 5.13: Diagramas cubo mostrando a variação da quantidade de fase anatase para os filmes puros (esquerda) e dopados (direita).

A região demarcada em vermelho corresponde aos filmes puros preparados na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, que foi a concentração do eletrólito utilizado em todas as condições de dopagem. Sendo assim, através do cubo da direita podemos observar como a dopagem afeta a quantidade da fase cristalina, comparando os filmes puros e os dopados com duas concentrações distintas de dopante. Devido à cristalização do complexo na temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C}$, os filmes dopados foram preparados somente acima de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Sendo assim, somente os resultados referentes às amostras preparadas em $30 \text{ }^\circ\text{C}$ podem ser comparados.

A análise comparativa mostra que o filme puro preparado aplicando-se 10 mA cm^{-2} tem apenas $0,25 \%$ de anatase, enquanto que a dopagem usando uma solução do complexo com $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ eleva esta quantidade para $3,0 \%$. O aumento da concentração da solução não mostrou-se favorável ao aumento da fase cristalina. Já o filme puro preparado em 20 mA cm^{-2} apresenta $0,13 \%$ de fase anatase, a dopagem com a solução

do complexo de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ não alterou o resultado obtido. Somente com o aumento da concentração do dopante obteve-se um valor significativamente maior de 3,48 % de anatase, que segundo os dados de microanálise apresentam 0,22 % de Nb introduzido na rede cristalina.

Isto indica que uma pequena quantidade de Nb introduzido na estrutura cristalina do óxido é capaz de aumentar a quantidade de fase anatase observada. Este efeito foi observado mesmo para os filmes que não apresentaram uma quantidade relativa de Nb de acordo com a microanálise. Isto não indica que o filme não foi dopado, pelo contrário, indica que uma pequena quantidade de Nb, abaixo do limite de detecção do equipamento, pode ser capaz de aumentar a taxa de conversão de óxido amorfo para óxido cristalino. Quando a inserção de Nb foi de 0,22% a fase cristalina de anatase aumentou de 0,13 % (filme puro) para 3,48 % (filme dopado), um aumento de cristalinidade de mais de 25 X.

5.5 Conclusões

Os resultados apresentados neste capítulo fazem parte dos estudos sobre o dióxido de titânio dopado anodicamente. Observou-se que para a maioria das respostas eletroquímicas os efeitos de maior significância foram os mesmos observados na investigação do óxido puro. Através das análises de EDS, observou-se que a quantidade de dopante introduzida no filme é proporcional à densidade de corrente e concentração do complexo dopante e inversamente proporcional à temperatura. Isto ocorre, devido ao fato de os dois primeiros parâmetros facilitarem a reação de formação do filme, enquanto que o aumento da temperatura promove o efeito contrário, dissolvendo o óxido dopante existente na superfície do eletrodo.

A morfologia é fortemente afetada pela quantidade de dopante introduzida na estrutura cristalina do óxido e não pela concentração de dopante utilizada no processo de dopagem anódica. A análise microestrutural dos filmes mostrou que a densidade de corrente tem uma influência maior na quantidade de fase anatase do que os outros parâmetros, provavelmente devido ao aumento da taxa de formação do óxido e a intensificação do processo de ruptura eletrolítica.

Alguns filmes dopados foram comparados com filmes puros obtidos nas mesmas condições de concentração do ácido, densidade de corrente e temperatura. Os resultados mostram que a introdução de *Nb* nos filmes de TiO_2 promove o aumento da quantidade de fase cristalina das amostras, mesmo quando a introdução de dopante está abaixo dos limites de detecção. Um resultado surpreendente foi obtido com a inserção de 0,22 % de *Nb*, onde a quantidade de anatase aumentou 25 X do filme puro (0,13 %) para o filme dopado (3,48 %).

6 Estudo da Aplicação da Anodização de Titânio como Aquecedor de Água

6.1 Introdução

Os metais válvula (Nb, Zr, Ti, W) formam uma camada de óxido nativo espontaneamente em sua superfície em contato com o ar ou solução contendo oxigênio [36]. Os óxidos preparados a partir destes metais apresentam inúmeras aplicações tais como: materiais biocompatíveis [25], biosensores [43], fotocatalise [41,129,172], fotoeletrocatalise [28], células solares [32,44], templates [40], entre outras.

No processo de anodização galvanostática destes metais ocorre um processo conhecido como ruptura eletrolítica [35,36,48]. Este fenômeno que vem sendo estudado há décadas [2,47,105], consiste na ruptura do filme de óxido durante o crescimento anódico do filme. Pode ser explicado fazendo-se uma analogia com a ruptura elétrica de capacitores, porém, na ruptura eletrolítica, o eletrólito funciona como cátodo líquido a partir do qual os elétrons são injetados para dentro do óxido [36]. A principal diferença entre os dois processos é que, na ruptura eletrolítica, o filme de óxido mantém-se em constante crescimento durante todo o processo de anodização. Acompanhando a ruptura eletrolítica observa-se a emissão de centelhas (*sparks*) na superfície do eletrodo.

Alguns autores [65,139,173] sugerem que os *sparks* podem alcançar temperaturas de até 10000 K. Acredita-se que os *sparks* são conseqüência da ruptura eletrolítica

do filme de óxido, no qual a energia armazenada é liberada na forma de luz e calor. Os *sparks* vem sendo especificamente estudados por alguns autores [62, 65, 174], os quais propõem uma classificação para os vários tipos de descargas observadas e também modelos para a emissão destas centelhas.

Recentemente, publicamos um trabalho sobre o uso da energia liberada durante a anodização galvanostática para o aquecimento de água [133]. Neste trabalho, observou-se que a anodização galvanostática com emissão de *sparks* pode ser utilizada como um sistema de aquecimento devido à alta quantidade de calor liberada nestes eventos. Em um estudo comparativo com resistências comerciais (5,6 Ω e 70 Ω), uma resistência de chuveiro e de um “mergulhão”, respectivamente, observou-se que o sistema de anodização apresenta maior eficiência de aquecimento do que os aquecedores utilizados convencionalmente.

Baseados neste resultado, investigamos a potencial aplicação da anodização do titânio como sistema aquecedor, visto que ambos, titânio e zircônio, apresentam uma característica semelhante: a emissão de *sparks* no processo de anodização. Com o intuito de verificar as condições que poderiam apresentar maior eficiência na liberação de calor partimos do seguinte pressuposto: a quantidade de calor dissipada está associada com a quantidade e intensidade dos eventos de *spark*. Sendo assim, foi realizada a triagem das condições de anodização, onde o tipo de eletrólito empregado foi investigado quanto a emissão de *sparks*. A partir dos resultados referentes à este estudo, as condições com maior densidade de *sparks* foram investigadas detalhadamente.

Finalmente, as condições estudadas com o sistema de anodização foram comparadas com as resistências comerciais tradicionalmente usadas como aquecedores. Os resultados do sistema de anodização usando o titânio mostram-se ainda mais promissores do que o resultado obtido com zircônio [133]. Além disso, neste estudo conseguiu-se um grande avanço na explicação para este resultado, que naquele momento [133], não estava completamente esclarecida, uma vez que, o princípio de conservação de energia deve ser preservado e teoricamente, nenhum outro dispositivo pode liberar mais energia na forma de calor do que uma resistência. Sendo assim, discutimos estes aspectos do ponto de vista termodinâmico, mostrando que o princípio da conservação de energia é mantido e que

a maior eficiência no aquecimento se deve a maior potência de dissipação do sistema de anodização.

6.2 Materiais e Métodos

Uma célula eletroquímica convencional de dois eletrodos foi utilizada para a anodização galvanostática do titânio. Uma placa de titânio (Alfa Aesar, 99,95%, 0,25 mm de espessura) com uma área exposta de 2 cm² foi usada como eletrodo de trabalho. Antes de cada anodização os eletrodos foram submetidos a polimento mecânico com lixas de SiC nas seguintes granulometrias: 1200 e 2000 (1 minuto cada face), posteriormente os filmes foram lavados com água deionizada abundante, e secos em fluxo de N₂. Como contra-eletrodo usou-se um par de eletrodos de platina dispostos simetricamente e paralelamente ao eletrodo de trabalho, com o objetivo de manter o campo elétrico constante.

Os experimentos foram realizados galvanostaticamente utilizando-se como fonte de corrente, uma fonte de baixa corrente e alta tensão construída em nosso laboratório. A diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo foi medida com um multímetro HP[®] 34410A interfaceado ao computador através de uma rotina escrita no software HP-VEE[®] 5.0.

Com o objetivo de investigar o tipo de eletrólito que mais facilita a condição de emissão de *sparks*, os seguintes eletrólitos foram utilizados: ácido bórico (H_3BO_3), ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), sulfato de sódio (Na_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido acético ($C_2H_4O_2$) e o ácido fosfórico (H_3PO_4) já estudado previamente, apresentando alta quantidade de *sparks* durante a anodização.

Este estudo foi dividido em duas etapas. A primeira delas foi a anodização em uma cela eletroquímica convencional de dois eletrodos, onde a temperatura foi mantida constante em 20 °C e a densidade de corrente utilizada para todas as condições foi 20 mA cm⁻². Para controle da temperatura, utilizou-se um termostato marca Nova Ética. Para verificar as condições de maior emissão de *sparks*, todos os experimentos de anodização foram filmados a 600 fps (frames por segundo) usando uma câmera Casio Exilim

F1 de alta velocidade de aquisição de imagens (300–1200 fps). A análise visual dos filmes mostrou as condições de maior emissão de *sparks* e a partir destes resultados os valores de eficiência foram estudados utilizando a técnica de planejamento fatorial (Subseção 6.3.2).

Na segunda etapa deste estudo, os dois eletrólitos no qual o eletrodo apresentou maior emissão de *sparks* foram investigados utilizando um calorímetro como cela eletroquímica. O calorímetro foi calibrado e sua capacidade térmica foi previamente determinada. No calorímetro foram adicionados 100 mL de solução de trabalho. Para acompanhar a variação de temperatura com o tempo promovida pela reação de anodização, um termopar MINIPA® MT-600 foi acoplado próximo ao eletrodo de titânio, dentro do eletrólito de trabalho. Nesta segunda etapa estudou-se a eficiência dos sistemas quanto à potência gerada pela a anodização.

Com o intuito de investigar o efeito das variáveis de preparação na taxa e na eficiência de aquecimento, usou-se a técnica de planejamento fatorial [83]. Neste trabalho foram realizados dois planejamentos 2^2 , o primeiro usando-se H_3PO_4 como eletrólito, no qual investigou-se 2 variáveis em dois níveis diferentes: concentração (0,05 e 0,1 $mol L^{-1}$) e densidade de corrente (15 e 20 $mA cm^{-2}$), conforme Tabela 6.1.

TABELA 6.1: Matriz planejamento 2^2 mostrando as condições de execução do planejamento com ácido fosfórico.

Nº do experimento	$j / mA cm^{-2}$	Concentração / $mol L^{-1}$
1	15	0,05
2	20	0,05
3	15	0,1
4	20	0,1

No segundo planejamento, com Na_2SO_4 (Tabela 6.2), as variáveis estudadas foram as mesmas, porém os níveis foram: concentração (0,5 e 1 $mol L^{-1}$) e densidade de corrente (25 e 35 $mA cm^{-2}$). Os níveis foram escolhidos através da triagem prévia das condições experimentais onde se observou maior quantidade de *sparks*. Todos os experimentos foram realizados em duplicata de forma a calcular o erro associado a cada experimento.

TABELA 6.2: Matriz planejamento 2^2 mostrando as condições de execução do planejamento com sulfato de sódio.

Nº do experimento	$j / mA\ cm^{-2}$	Concentração / $mol\ L^{-1}$
1	25	0,5
2	35	0,5
3	25	1,0
4	35	1,0

Finalmente, um estudo comparativo entre resistências comerciais ($5,6\ \Omega$ e $70\ \Omega$) e o sistema de anodização foi realizado como objetivo de comparar a eficiência do sistema investigado. O cálculo da eficiência do sistema de anodização foi calculado considerando-se o potencial médio da região de ruptura eletrolítica. A potência dissipada (P_D) estava próxima ao valor nominal de potência aplicada nas resistências comerciais. Todos os experimentos foram limitados a $50\ ^\circ C$ para evitar danos aos equipamentos utilizados.

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Triagem de Variáveis

A Figura 6.1 apresenta os resultados referentes a emissão de *sparks* para as únicas condições onde foram observadas a presença de *sparks*, que foram aquelas realizadas em H_3PO_4 e Na_2SO_4 . Em H_3PO_4 , observa-se uma alta densidade de *sparks*, conforme mostrado na imagem binarizada, já em Na_2SO_4 apenas um *spark* é observado “caminhando” sobre a superfície do eletrodo. Em ácido bórico uma observação interessante foi realizada, o padrão no eletrodo de trabalho é oscilante (não mostrado), o que pode ser observado também na curva de anodização nesta condição (Figura 6.2 (b)). As oscilações de potencial apresentam período bem definido, ao contrário das oscilações de potencial observadas nas outras condições estudadas. Embora este resultado seja extre-

mamente interessante, neste estudo relacionado à eficiência de aquecimento do sistema de anodização, os resultados referentes ao ácido bórico não apresentam relevância.

Como pode ser notado na Figura 6.2 quando as oscilações de potencial são observadas, isto não é um sinônimo de *sparks* visíveis na superfície do eletrodo. A emissão de *sparks* está associada com a energia dissipada no evento de ruptura, conforme discutido previamente, sendo assim, espera-se que em condições nas quais somente oscilações sem *sparks* visíveis são observadas, a espessura do filme barreira seja pequena. Uma observação interessante foi a anodização em sulfato de sódio, pois apenas um *spark* foi observado "andando" na superfície do eletrodo, provavelmente isto ocorra devido ao meio neutro da solução de sulfato de sódio.

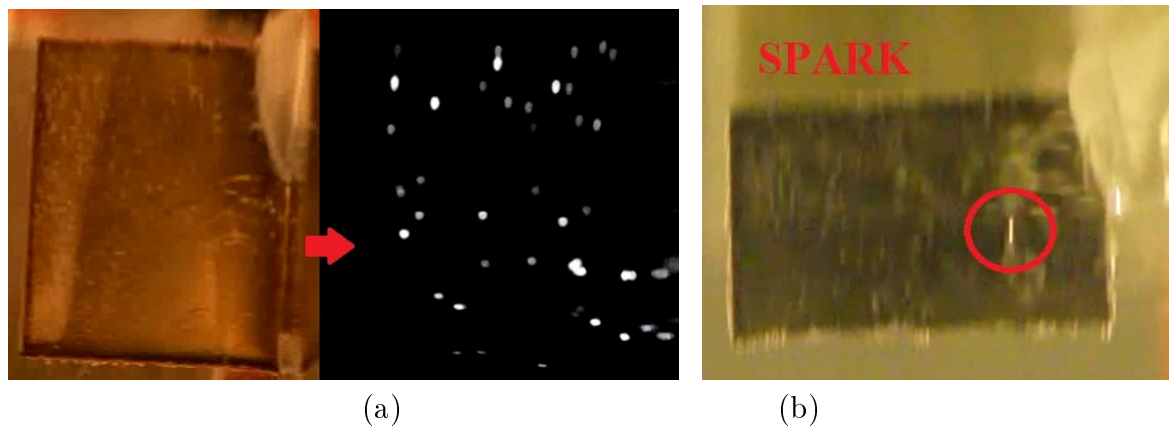


FIGURA 6.1: Imagem de uma face do eletrodo mostrando os resultados referentes aos diferentes eletrólitos empregados. (a) H_3PO_4 , (b) Na_2SO_4 .

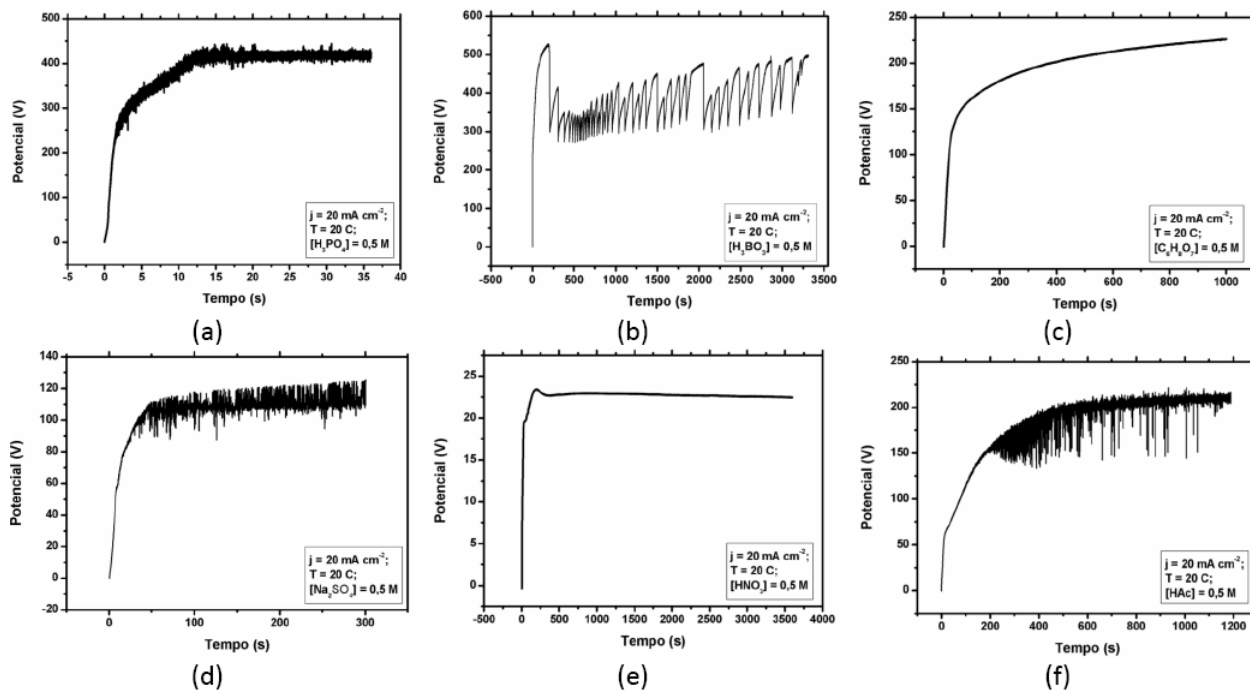
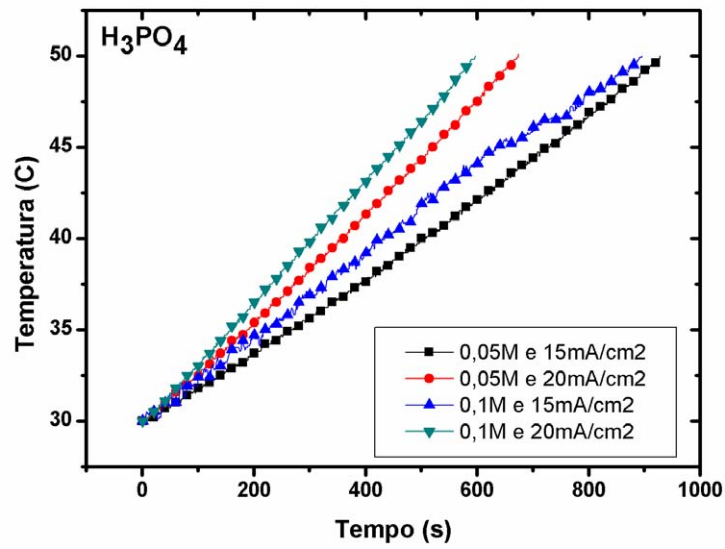


FIGURA 6.2: Curvas de anodização referentes às anodizações realizadas em diferentes eletrólitos. (a) H_3PO_4 , (b) H_3BO_3 , (c) $C_6H_8O_7$, (d) Na_2SO_4 , (e) HNO_3 , (f) HAc .

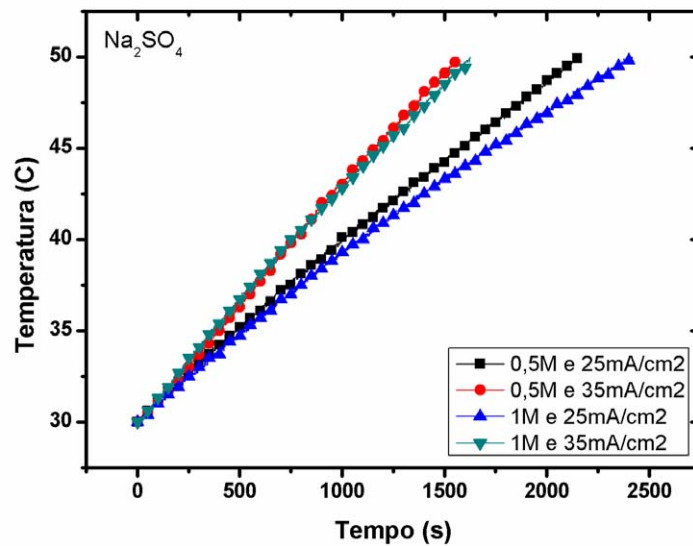
Baseando-se nos resultados da triagem de variáveis, conclui-se que as “melhores condições” para o estudo foram obtidas em meio de H_3PO_4 e Na_2SO_4 . Sendo assim, um estudo detalhado destas duas condições foi realizado e será descrito na próxima seção.

6.3.2 Estudo do mecanismo responsável pelo aquecimento

Na Figura 6.3 (a) e (b) são apresentadas as curvas de aquecimento de ambos os planejamentos, H_3PO_4 e Na_2SO_4 , respectivamente. Pode-se notar que o tempo de anodização necessário para que o sistema Ti/H_3PO_4 alcance $50^{\circ}C$ é menor que o tempo gasto pelo sistema Ti/Na_2SO_4 . Além da velocidade de aquecimento, outro parâmetro foi investigado: a eficiência de todas as condições experimentais.



(a)



(b)

FIGURA 6.3: Curvas de aquecimento para ambos os planeamentos realizados em (a) H_3PO_4 e (b) Na_2SO_4 .

Como resposta do planeamento fatorial considerou-se além da velocidade de aquecimento, a eficiência de aquecimento de cada condição investigada, calculada da seguinte forma:

$$Q_T = Q_1 + Q_2 \quad (6.1)$$

Onde:

$$Q_1 = m.c.\Delta T \quad (6.2)$$

$$Q_2 = C_{cal}.\Delta T \quad (6.3)$$

Sendo m é a massa de solução contida no calorímetro; c é o calor específico da água ($4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$); ΔT representa a variação de temperatura e C_{cal} é a capacidade calorífica do calorímetro.

A eficiência de aquecimento de água do sistema é calculada da seguinte maneira:

$$Eficiência = \frac{P_G}{P_D} \cdot 100 \quad (6.4)$$

Onde:

$$P_G = \frac{Q_T}{\Delta t} \quad (6.5)$$

$$P_D = V_{RM} \cdot I \quad (6.6)$$

Sendo V_{RM} o potencial médio na região de ruptura, Δt o intervalo de tempo necessário para o aquecimento, I o valor de corrente aplicado no sistema. O termo Q_T representa o calor total produzido pelo processo de anodização, o qual apresenta duas componentes, Q_1 e Q_2 , que representam o calor empregado no aquecimento da solução e o calor dissipado pelo calorímetro, respectivamente. A eficiência é calculada conforme Equação 6.4.

A Figura 6.4 apresenta os diagrama quadrados referentes às respostas do sistema (velocidade e potência). As setas na Figura 6.4 mostram o sentido de maior variação nos valores de resposta. Para o estudo em meio de ácido fosfórico a condição que apresenta os valores mais elevados para ambos os parâmetros corresponde à amostra 4 da Tabela 6.1. O valor de eficiencia do sistema Ti/H_3PO_4 ($95,80 \pm 0,85\%$) mostrou-se ainda

maior do que os valores observados para o sistema Zr/H_3PO_4 [133]. Nos gráficos abaixo, observa-se que o comportamento da velocidade de aquecimento é diferente da eficiência. Ambos são proporcionais à concentração, porém a velocidade ainda sofre uma influência adicional da densidade de corrente aplicada.

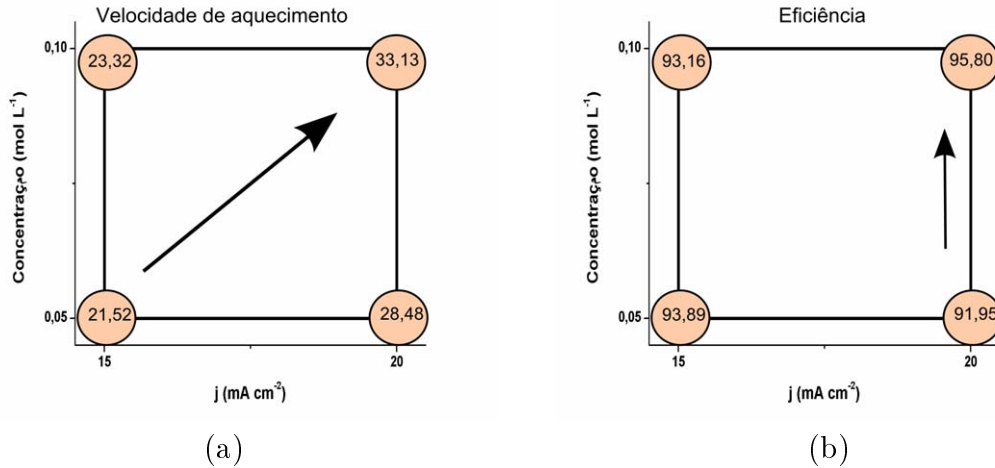


FIGURA 6.4: Diagramas mostrando as respostas consideradas no estudo: (a) velocidade de aquecimento em $10^{-3} C s^{-1}$ e (b) eficiência de aquecimento de água em %.

Na Figura 6.5 observa-se similarmente os diagramas para o sistema Ti/Na_2SO_4 . Observa-se que ambas as respostas apresentam valores significativamente menores do que os valores observados para o sistema Ti/H_3PO_4 . Provavelmente, este fato se deve à menor quantidade de *sparks* quando o Na_2SO_4 é empregado como eletrólito de trabalho. Os valores dos dois parâmetros são proporcionais aos valores de corrente aplicados e inversamente proporcionais a concentração do eletrólito.

Considerando os resultados apresentados, onde tanto a velocidade de aquecimento, quanto a eficiência do sistema é maior para o sistema Ti/H_3PO_4 , o estudo comparativo entre as resistências comerciais e o sistema de anodização foi realizado somente nestas condições. Na Figura 6.6 são apresentadas as curvas de aquecimento para as resistências comerciais e as condições 3 e 4 da Tabela 6.1. Estas duas condições foram escolhidas devido ao valor de potência média de cada condição. Na amostra 4 a potência média do sistema é aproximadamente 16 W, pouco maior do que a potência máxima que pode ser utilizada nas resistências comerciais (14 W) devido à limitações da fonte de corrente. Já para a condição 3 o valor da potência está abaixo dos valores das resistências

comerciais.

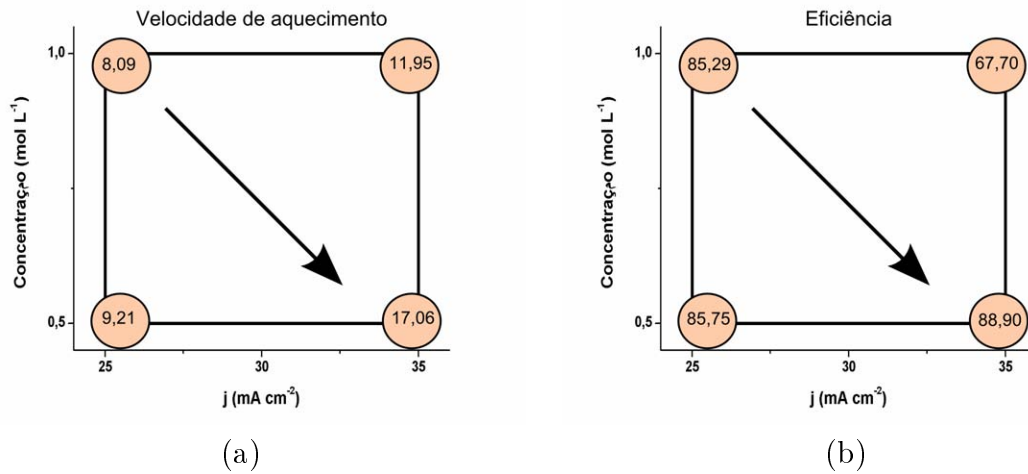


FIGURA 6.5: Diagramas mostrando as respostas para o sistema Ti/Na_2SO_4 (a) velocidade de aquecimento em $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$ e (b) eficiência de aquecimento de água em %.

Apesar da velocidade ser afetada pela potência do sistema, o mesmo não ocorre com a eficiência de aquecimento. Como pode ser notada em ambas as condições o sistema de anodização apresentou eficiência de aquecimento de água acima de 90 %, valor ainda mais elevado do que o já publicado para o sistema Zr/H_3PO_4 [133]. Quando publicamos o referido trabalho, ainda não tínhamos uma explicação para o porque da eficiência do sistema de anodização ser maior do que a eficiência de dissipação de calor de um resistor. A principal questão era: - Como a P_G pelo o sistema de anodização é maior que a P_G pelas resistências comerciais? E o principal desafio era respondê-la sem violar o princípio da conservação de energia.

A explicação para tal fenômeno não viola os princípios termodinâmicos, pois não é feita em termos de energia, mas sim de potência gerada pelo sistema, ou potência instantânea. Em outras palavras, ambos os sistemas, resistências e sistema de anodização, podem ser explicados analogamente a dois dispositivos elétricos: baterias e capacitores, respectivamente.

As resistências comerciais podem ser associadas à uma bateria, onde toda a energia é transferida à uma taxa constante, ou seja com baixa potência. Já o sistema de anodização pode ser comparado a um capacitor, neste dispositivo a energia é armazenada (carga do capacitor) e como é dissipada num curto intervalo de tempo (descarga instan-

tânea), a potência é elevada. O mesmo ocorre com o sistema de anodização, a energia elétrica aplicada no sistema é armazenada e quando um evento de ruptura acontece, esta é liberada instantaneamente levando a uma potência instantânea local significativamente maior do que a potência de uma resistência comercial.

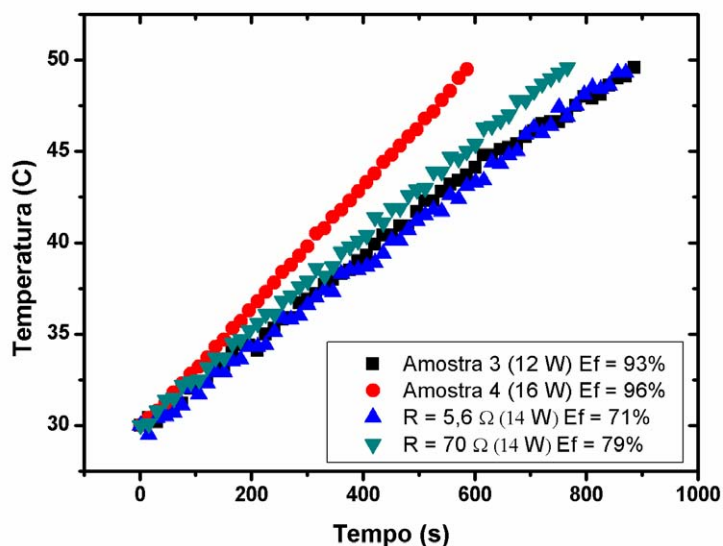


FIGURA 6.6: Curvas de aquecimento para o sistema Ti/H_3PO_4 nas condições 3 e 4 da Tabela 6.1 e as duas resistências comerciais utilizadas.

Sendo assim, podemos dizer que o sistema de anodização comporta-se como um “capacitor térmico”, onde a energia elétrica armazenada é liberada na forma de calor instantaneamente quando a ruptura do filme de óxido acontece. Na Figura 6.7 é mostrado o instante inicial de uma curva de aquecimento em ácido fosfórico assim que o experimento de anodização se inicia (pré-*spark*). Como pode ser notado, existe um tempo de “indução” onde a curva tem um desvio da linearidade.

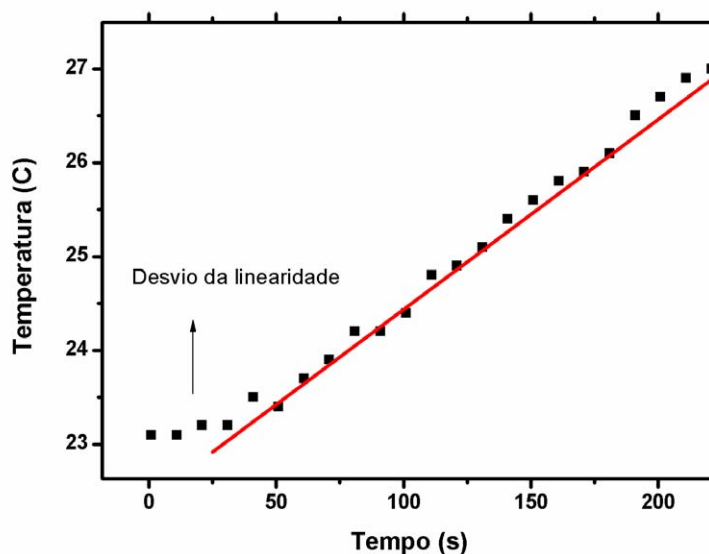


FIGURA 6.7: Curva de aquecimento em meio de H_3PO_4 , mostrando os instantes que antecedem a emissão de *sparks*.

No início da curva de anodização os processos presentes são a formação e o espessamento do filme de óxido, ou seja, a energia elétrica aplicada no sistema é utilizada na conversão química de titânio para dióxido de titânio. Como esta reação não é reversível, a energia fica armazenada inicialmente até o início da ruptura, onde a energia é liberada instantaneamente gerando uma alta potência. Quanto maior o valor do potencial alcançado pelo sistema, maior a energia dissipada em um curto intervalo de tempo, o que leva a elevados valores de potência instantânea e conseqüentemente, maior é a eficiência do sistema no aquecimento de água.

6.4 Conclusão

Neste capítulo descreveu-se o estudo do uso da anodização de titânio em H_3PO_4 e Na_2SO_4 em diferentes condições experimentais visando sua aplicação como sistema aquecedor. Em meio de H_3PO_4 obtiveram-se os melhores resultados relacionados com a velocidade de aquecimento e com a eficiência de aquecimento ($33,13 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$ e $95,80 \pm 0,85\%$, respectivamente). Baseando-se neste resultado, duas condições do planejamento usando H_3PO_4 foram comparadas com resistências comerciais convencionalmente utilizadas como aquecedores de água. Os resultados mostram que similarmente ao zircônio, estudado anteriormente, o titânio também pode ser empregado para tal finalidade.

A explicação para este fenômeno foi dada fazendo uma analogia com um capacitor e nomeamos o sistema de anodização para fins de aquecimento como “capacitor térmico”. A energia elétrica aplicada externamente é acumulada e liberada instantaneamente na forma de calor assim que um evento de ruptura acontece. Devido à liberação instantânea de energia, o capacitor térmico apresenta potência elevada, o que leva a maior eficiência deste sistema no aquecimento de água frente às resistências comerciais com as quais foi comparado.

7 Modelo semi-empírico para o crescimento de filmes anódicos de TiO_2

7.1 Introdução

Neste capítulo, serão discutidos os principais aspectos do mecanismo de formação de filmes porosos de dióxido de titânio obtidos por anodização galvanostática, assim como as suposições necessárias para a construção de um modelo para o mecanismo de formação de poros. Este modelo foi construído considerando as observações feitas até o momento para diferentes filmes de óxido, tais como alumina porosa [89, 175–178], óxido de silício [99–101, 179–182] e óxido de titânio (filmes de nanotubos e também filmes macroporosos) [120, 183–185]. Neste texto todas as discussões estão focadas em filmes macroporosos de dióxido de titânio. Apesar disso, este modelo é capaz de explicar o mecanismo de formação para vários tipos de filmes porosos.

Uma das características mais interessantes dos filmes de dióxido de titânio preparados por anodização galvanostática são as oscilações observadas na curva de anodização. Nos últimos anos, as oscilações em sistemas eletroquímicos vêm sendo foco de grande atenção e intensa pesquisa [91, 94, 95]. Tais pesquisas tem revelado a Eletroquímica como uma fonte para as observações e estudos de osciladores eletroquímicos.

No que se diz respeito ao estudo de filmes semicondutores, tanto oscilações de potencial como de corrente são bem conhecidas e vêm sendo estudadas por diferentes

grupos de pesquisa. Sem dúvida nenhuma, neste tópico, o sistema mais estudado é o Si/SiO₂, para o qual diferentes modelos foram propostos para explicar as oscilações de potencial e de corrente [53, 54, 96, 186–189].

Recentemente, o modelo conhecido como “current burst model” (CBM) foi proposto por Föll *et al* [53, 54]. Este modelo sugere que as oscilações de potencial e de corrente são resultado da sincronização de micro-osciladores locais ou “current-burst” (CB). De acordo com os autores, a corrente não é homogênea nem no espaço nem no tempo. Sendo assim, existem algumas regiões ativas, chamadas de CB “on”, onde a corrente pode fluir devido à abertura de um canal no filme de óxido. E algumas regiões CB “off”, onde um baixo campo elétrico é aplicado devido à elevada espessura do filme. Este modelo explica as oscilações de potencial/corrente e também as correlaciona com domínios espaciais (formação de poros).

A anodização galvanostática de titânio em ácido fosfórico apresenta algumas características interessantes. Primeiramente, o filme apresenta alta resistividade, o que pode ser facilmente notado pelo alto potencial atingido durante a anodização, que é aproximadamente 400 V. Além disso, também pode-se observar oscilações de potencial com grande amplitude (~ 50 V) e também *sparks* na superfície do eletrodo. Filmes preparados nestas condições são parcialmente cristalinos embora apresentem baixo grau de ordenamento.

Salvo algumas diferenças, o mecanismo de formação de poros e as oscilações de potencial podem ser correlacionadas usando as suposições básicas do CBM, com algumas informações adicionais, tais como: queda de potencial devido à resistência do filme, cristalização do óxido durante o processo e fluxo de material.

Neste sentido, no modelo apresentado neste texto algumas suposições foram feitas com o objetivo de responder algumas questões relacionadas com os processos observados durante a anodização galvanostática de titânio. Estas suposições relacionam-se às respostas para as seguintes questões:

1. Quais são as causas dos *sparks*?
2. Quais são as causas das oscilações de potencial?

3. Quais são as causas da cristalização dos filmes durante sua formação?

4. Quais são as causas da morfologia observada?

Com o objetivo de construir um modelo que respondesse à todas estas questões, algumas suposições foram feitas. Basicamente consideramos que o *spark* é uma resposta a um fenômeno de tunelamento que pode abrir um canal no filme fino (com espessura de poucos nanômetros) de óxido. Este canal oferece um caminho menos resistivo para a passagem da corrente, por isso é um caminho preferencial, responsável pela presença das regiões ativas e inativas. Tais regiões são consideradas ativas quando permitem a passagem de corrente e inativas quando a corrente é interrompida no canal devido à oxidação do metal.

Existe ainda um mecanismo de sincronização envolvendo a formação e a dissolução do óxido que fornece como resposta as oscilações observadas no potencial. Primeiramente, a abertura de um canal promove um alto aquecimento local do filme, sendo que este óxido pode comportar-se como fluido. O óxido formado nestes canais gera um stress no filme durante sua formação, e este é aliviado pelo fluxo do óxido através dos espaços vazios do filme poroso.

Apesar do fluxo do fluido promover a diminuição da pressão local, algumas regiões do óxido podem apresentar um stress local e resultar na cristalização do óxido por "stress compressivo" ou ainda, a cristalização pode-se dar pelo resfriamento do fluido. Além disso, mesmo para as regiões não cristalinas, o fluxo do óxido associado ao stress compressivo poderia formar regiões com diferentes densidades.

É importante lembrar que o processo de dissolução é ativo durante toda a anodização, sendo assim, os canais abertos durante a ruptura do filme podem ser responsáveis pela criação de caminhos preferenciais para a dissolução do filme. As regiões com alta densidade não são dissolvidas com tanta facilidade, sendo assim, a estrutura porosa conhecida como "sponge-like" pode ser formada. Todas estas suposições foram feitas baseando-se nos resultados experimentais que serão discutidos a seguir.

7.2 Observações experimentais

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais que serviram como base do modelo teórico proposto neste trabalho. Como já foi comentado nos capítulos anteriores, o substrato de titânio sempre apresenta um filme nativo formado assim que é exposto ao ar. A Figura 7.1 apresenta a vista lateral do substrato de titânio polido obtido por microscopia eletrônica de transmitância (TEM). Sendo assim, mesmo antes do processo de anodização, já observa-se uma camada fina e não-homogênea de dióxido de titânio nativo.

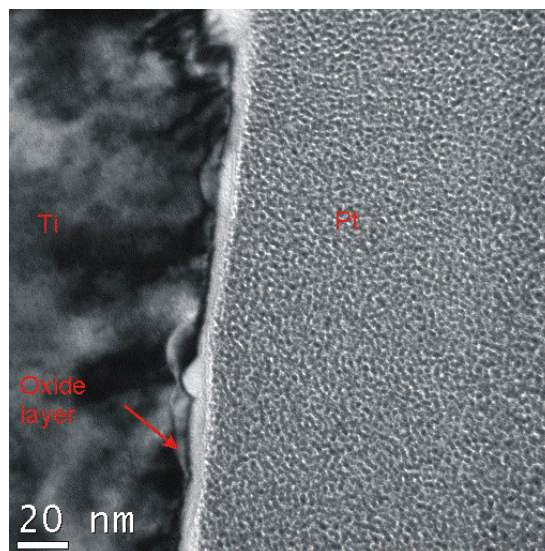
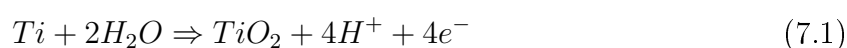


FIGURA 7.1: Vista lateral do substrato de titânio mostrando o filme de óxido nativo.

A anodização galvanostática apresenta como resposta uma curva potencial em função do tempo, ou da carga aplicada (multiplicando o tempo pela corrente aplicada), representação esta, mais adequada pra comparar dados medidos em diferentes valores de corrente. A Figura 7.2 apresenta uma curva de anodização típica em meio de ácido fosfórico. O que se observa é a resposta de duas reações que ocorrem simultaneamente, a reação de formação do óxido e a reação de dissolução. Para entender o comportamento da curva de anodização é importante conhecer os principais processos envolvidos, tais processos são descritos pelas equações abaixo:





A Equação 7.1 descreve o processo de oxidação do titânio levando a formação do óxido e consequentemente promovendo o aumento da espessura do filme. A reação dada pela Equação 7.2¹ que compete com a reação dada pela Equação 7.1, é a etapa química correspondente à dissolução do filme. Já a Equação 7.3, ocorre paralelamente a reação de oxidação do metal e refere-se à oxidação da água. Como estas reações são paralelas, a eficiência da corrente aplicada no sistema nunca será 100%.

Sendo assim, a curva mostrada na Figura 7.2 pode ser discutida em termos dos processos presentes. Como pode-se notar, a curva pode ser dividida em 3 regiões com coeficientes angulares distintos. A região 1 é caracterizada por um aumento quase linear de potencial que corresponde ao aumento da espessura do filme. Nesta região a velocidade da reação de formação do óxido é muito maior do que a velocidade de dissolução $v_{ox} \gg v_{diss}$.

Na região 2 observa-se a diminuição do coeficiente angular da curva, o que indica que o processo de dissolução torna-se mais efetivo devido ao aumento da área do filme em contato com o eletrólito (provavelmente devido à formação da estrutura do "tipo esponja"), ainda assim a velocidade da reação de oxidação é maior do que a de dissolução $v_{ox} > v_{diss}$.

Com o aumento da eficiência do processo de dissolução chega-se na região 3, onde a velocidade da reação de dissolução iguala-se à velocidade da reação de formação do óxido, ou seja $v_{ox} = v_{diss}$. Quando as velocidades das duas reações equivalem-se o sistema atinge um estado estacionário.

¹O termo $Ti(\text{fosfato})^*$ pode ser qualquer espécie solúvel na forma $(Ti : PO_4) : (1 : 1), (1 : 2)$ ou $(3 : 4)$.

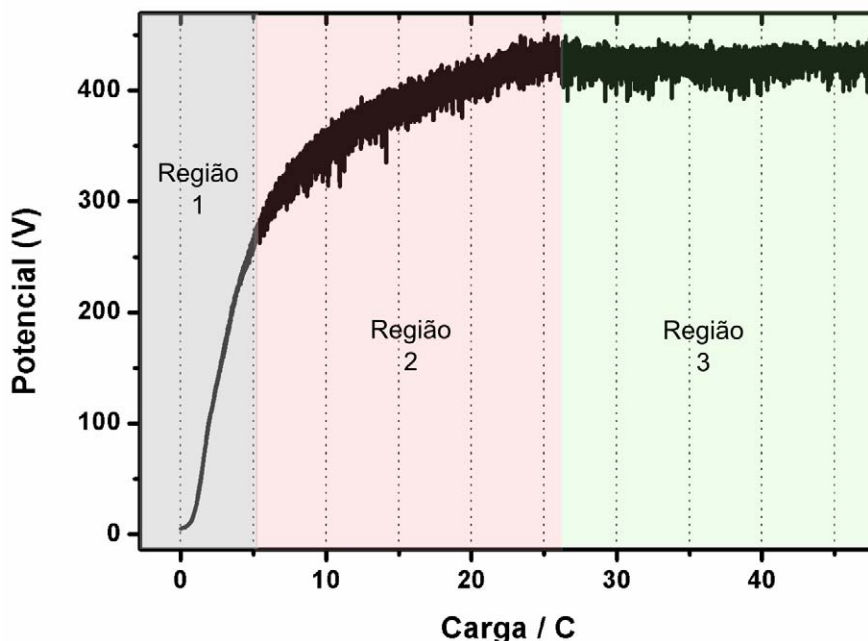


FIGURA 7.2: Curva de anodização típica em meio de ácido fosfórico. Condições experimentais: $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, $[H_3PO_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $T = 20^\circ$.

Como pode ser observado, no início da região 2 pode-se observar oscilações no potencial atingido pelo sistema. Estas oscilações estão associadas com um mecanismo de sincronização entre as reações de formação do óxido e a reação de dissolução.

Quando o potencial atinge valores elevados (a partir de $\sim 250 \text{ V}$) é possível observar *sparks* sobre a superfície do eletrodo. No início são vistos com dificuldade, mas a medida que o potencial aumenta tornam-se mais evidentes. A Figura 7.3 mostra algumas imagens da superfície do eletrodo obtidas durante a anodização. Como pode-se ver, estas regiões iluminadas pelos *sparks* são da ordem de milímetros e formam padrões espaciais sobre o eletrodo. Na Figura 7.3 (b) e (c) observa-se a superfície do eletrodo com um intervalo de tempo de 1 segundo. Como pode ser notado, existem algumas regiões “on” na primeira imagem e no segundo seguinte estas regiões ficam “off”. Também observa-se que regiões que estavam “off” no segundo anterior tornam-se “on”.

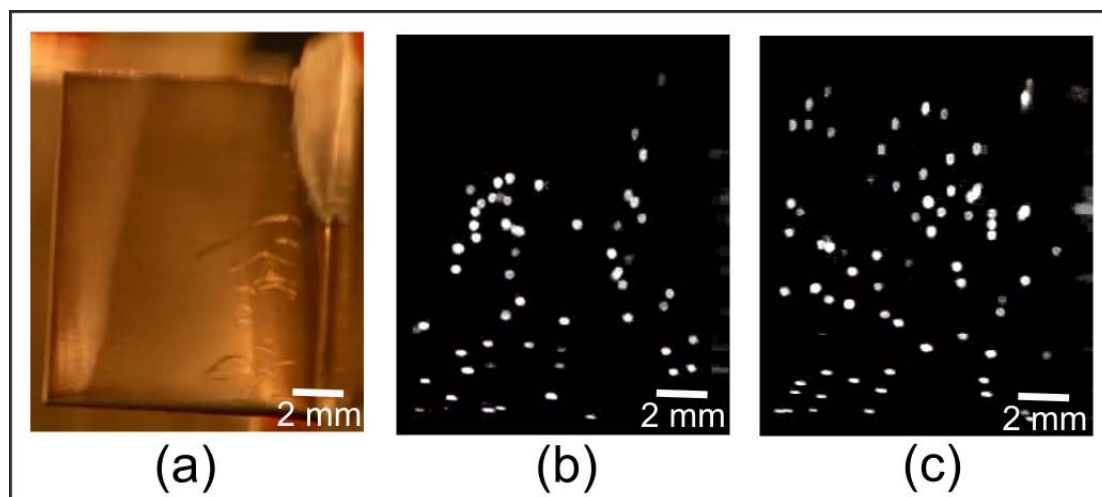


FIGURA 7.3: Domínios espaciais formados por *sparks* na superfície do eletrodo em (a) 0 s, (b) 20' 14 s e (c) 20' 15 s. Em (a) há iluminação externa e em (b) e (c) a iluminação externa foi desligada para dar maior contraste nos *sparks*.

A análise morfológica dos filmes obtidos apresenta diversas características importantes. A Figura 7.4 apresenta diferentes morfologias obtidas mantendo-se as condições de preparação constante e variando-se apenas a carga aplicada. Observa-se que a morfologia é fortemente afetada no início da anodização porém atinge um valor estacionário a partir de 25 C.

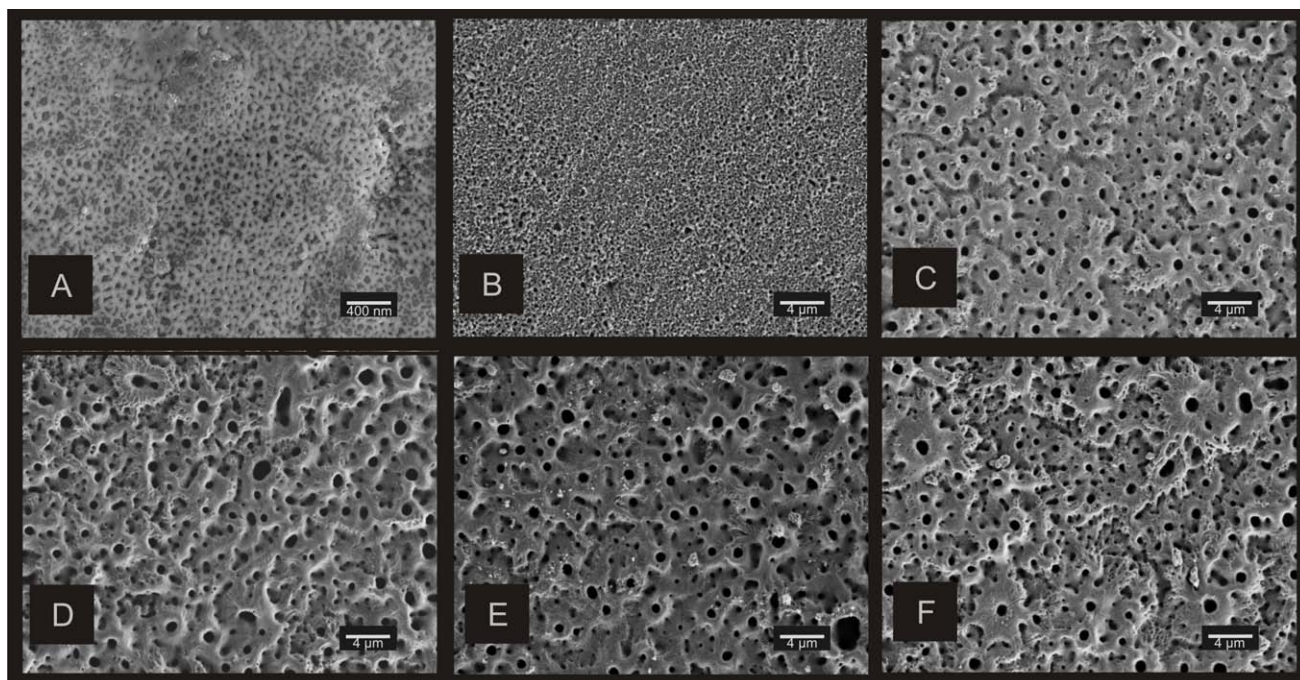


FIGURA 7.4: Variação da morfologia com o aumento da carga aplicada. (a) 1,8 C (b) 4,6 (c) 25 C (d) 108 C (e) 180 C (f) 216 C.

Como o processo de dissolução é contínuo, intuitivamente espera-se que o diâmetro dos poros aumente com o crescimento do tempo de anodização. No entanto, o que se observa é um estado estacionário para o diâmetro e a densidade de poros. Esta observação indica que provavelmente os filmes apresentam uma estrutura de poro complexa no sentido longitudinal, como por exemplo, poros com várias ramificações formando o que é conhecido na literatura como estruturas “sponge-like” [26]. Pode-se notar também a olho nú que ao redor de cada poro forma-se uma região espessa, provavelmente com maior densidade e menor solubilidade, o que dificulta o processo de dissolução do óxido. Estas regiões podem ser formadas pela fase anatase ou somente apresentarem uma densidade diferente devido ao stress compressivo presente durante o crescimento dos filmes.

Na Figura 7.5 a vista lateral realizada por FIB (Focused Ion Beam) de uma amostra obtida com 4,6 C pode ser observada. Nesta Figura é possível observar que o filme é ainda muito fino mas que este apresenta “buracos” na interface metal/óxido. Este resultado é um pouco intrigante, pois indica que o material presente anteriormente nesta região foi transportado para outra região através do fluxo de matéria. A característica destes “buracos” também pode indicar que esta transferência de matéria é altamente energética como se fosse uma explosão local do filme.

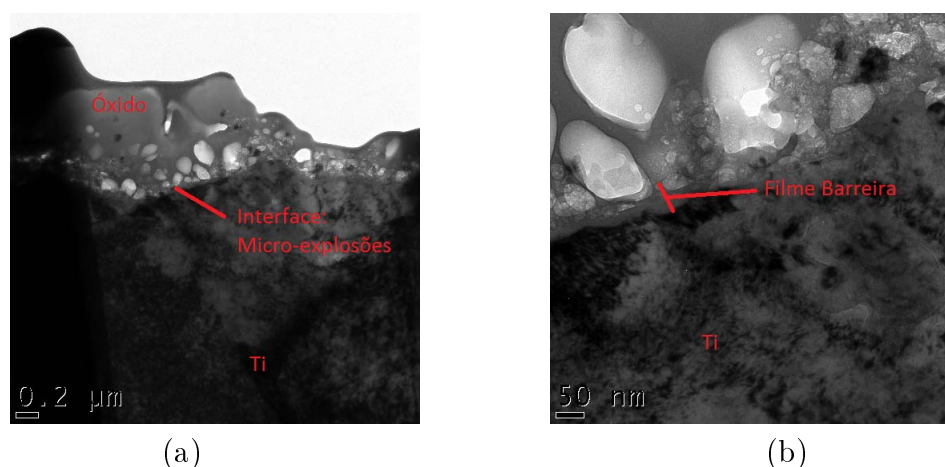


FIGURA 7.5: Vista lateral do filmes de TiO_2 obtidos com a aplicação de 4,6 C. Imagem obtida por FIB. (b) Ampliação mostrando somente a região da interface.

Além das variações na morfologia, os filmes produzidos por anodização galvanostática são parcialmente cristalinos, como pode ser notado no difratograma apresen-

tado na Figura 7.6. Neste difratograma percebe-se um halo amorfo, referente à quantidade de óxido não-cristalina, os picos característicos da fase hexagonal do titânio e da fase anatase de TiO_2 , sendo que, o seu pico principal está indicado na figura. Em adição à cristalização dos filmes, observou-se após o tratamento dos difratogramas por Refinamento de Rietveld, que algumas propriedades tais como, quantidade de fase anatase e tamanho de cristalito, são fortemente influenciadas pelo processo de formação dos filmes.

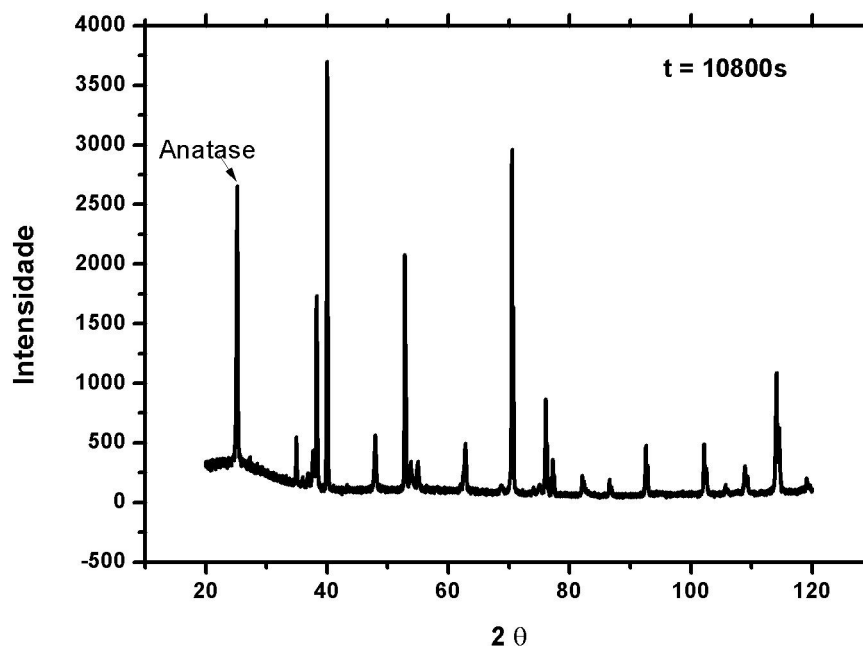


FIGURA 7.6: Difratograma de uma amostra de TiO_2 preparada por anodização galvanostática aplicando-se 216 C.

Na Figura 7.7 (a) pode ser observada a variação da quantidade relativa de anatase nos filmes com o aumento da carga aplicada. Assim, como a curva de anodização apresentada na Figura 7.2, a fração de fase anatase apresenta um valor estacionário após a aplicação de 72 C, conforme observado na Figura 7.7 (a). Já o tamanho de cristalito dos filmes estudados (Figura 7.7 (b)) não apresenta um estado estacionário, pelo contrário, observa-se um decréscimo em seu valor em função da carga aplicada, chegando a um valor mínimo. Após este valor mínimo, o tamanho de cristalito apresenta um crescimento seguido por uma estabilização.

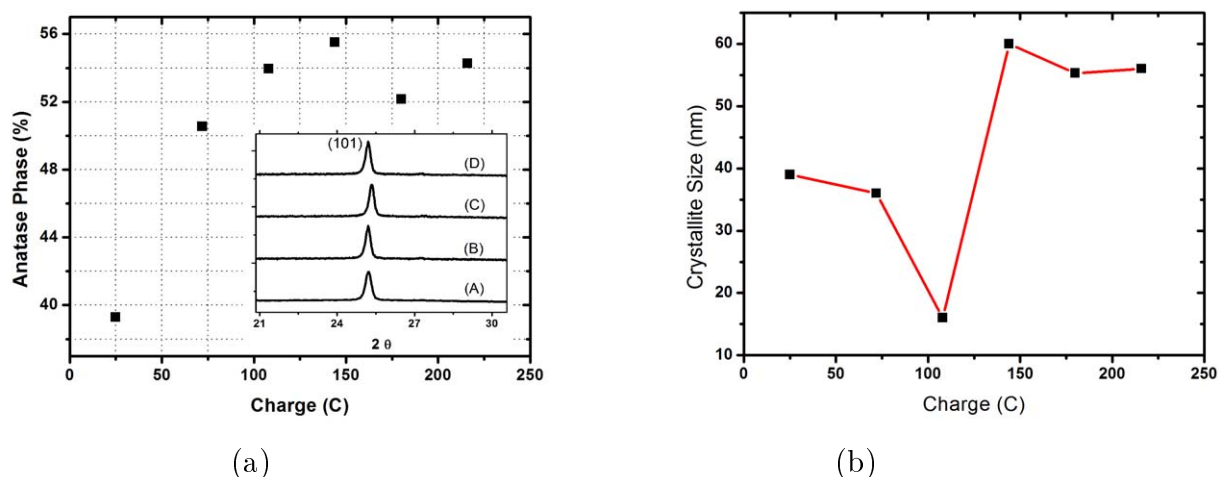


FIGURA 7.7: Variação dos parâmetros microestruturais (a) quantidade relativa de fase anatase e (b) tamanho de cristalito, durante a anodização galvanostática.

Com todas estas observações experimentais é possível fazer algumas suposições em relação ao mecanismo de anodização galvanostática do titânio. Em seguida será apresentado um breve panorama das observações experimentais.

7.2.1 Resumo das observações experimentais

- Os processos de formação e dissolução do óxido atingem um estado estacionário com comportamento dinâmico oscilatório;
- Os filmes apresentam uma morfologia complexa;
- Os filmes são parcialmente cristalinos;
- Os *sparks* apresentam um padrão espacial na superfície do eletrodo, mostrando sincronização de regiões "on" e regiões "off";
- A quantidade relativa de TiO_2 anatase é constante no estado estacionário;
- O tamanho de cristalito não é constante no estado estacionário.

7.3 Modelo Semi-Empírico

Nesta seção um modelo de crescimento para o TiO_2 será apresentado baseado em todas as informações experimentais adquiridas e conhecimentos prévios já estabelecidos na literatura. Como este modelo deriva de observações empíricas que após analisadas deram origem a um modelo matemático, este será chamada de modelo semi-empírico.

Qualquer modelo que descreva um sistema eletroquímico oscilatório necessita de três ingredientes básicos. O primeiro deles é um mecanismo oscilatório local, que neste modelo é representado pelo fenômeno de ruptura do filme. O segundo é o mecanismo de sincronização entre os osciladores locais. Somente com a sincronização de uma fração considerável dos osciladores locais é que se observam oscilações macroscópicas observáveis no eletrodo. O terceiro ingrediente necessário é um mecanismo de dessincronização dos osciladores locais. Este mecanismo, além de ajudar a entender as oscilações periódicas, é imprescindível para explicar as oscilações amortecidas ou aquelas com multiplicação de períodos.

Neste modelo, as principais suposições foram extraídas do CBM [53, 54, 90]. Obviamente existem inúmeras diferenças, por exemplo, no modelo sugerido neste texto, a estrutura porosa é formada por TiO_2 , diferentemente dos filmes Si/SiO_2 , nos quais a estrutura porosa é resultado do “etching” do substrato via dissolução de uma fina camada de SiO_2 formada durante o processo. Entretanto, os argumentos propostos para breakdown, iniciação dos poros, reação de formação e dissolução ainda são válidos.

Durante a anodização galvanostática do titânio observam-se *sparks* na superfície do eletrodo. Devido a isto, este processo também é conhecido como anodização de plasma (*plasma anodization*) ou anodização de *spark* (*sparkling anodization*). Como é amplamente descrito na literatura, o fenômeno de ruptura está relacionado com estes *sparks* que podem ser observados na superfície do eletrodo. No início do processo eles não são visíveis, pois a energia aplicada não é tão elevada. A medida que o potencial aumenta a energia local necessária para um evento de ruptura aumenta proporcionalmente e os

sparks começam a ser observados na superfície do eletrodo, isto é, os *sparks* têm mais energia, o que os torna visíveis a olho nú. Portanto, conclui-se que os *sparks* são uma consequência da ruptura do filme de óxido.

Para a construção do Modelo Matemático o primeiro ponto a ser discutido é o fenômeno de ruptura. Na literatura existem alguns pontos de vista divergentes relacionados com a natureza do processo de iniciação de poros, que neste trabalho é equivalente ao fenômeno de ruptura do filme. Alguns autores atribuem a iniciação de poros à instabilidades na superfície do eletrodo [182, 190], enquanto outros autores tratam-no como um fenômeno estocástico.

O fato é que pouco se sabe sobre a natureza dos fenômenos de ruptura e de *spark*. Sendo assim, não pode-se tratar o processo como determinístico, visto que não se conhecem as causas. O que pode-se dizer é que este é um fenômeno extramente local, sendo assim, qualquer gradiente de concentração, temperatura ou variação no campo elétrico pode ser responsável por sua iniciação.

Conhecer estes processos numa escala local a ponto de prever o aparecimento do fenômeno de ruptura está longe do alcance da maioria dos centros de pesquisa. Sendo assim, o que pode-se fazer é considerar a ruptura do filme como um fenômeno estocástico e ignorar sua natureza com o objetivo de facilitar a construção do modelo.

Neste modelo, consideramos que o fator responsável pela iniciação da ruptura, e conseqüentemente do *spark*, é o campo elétrico local. Este por sua vez, é dependente não só da espessura local do filme mas também da densidade de defeitos locais do filme. Em outras palavras, pode-se dizer que o filme apresenta uma distribuição relacionada com sua qualidade em relação à sua característica dielétrica. Por exemplo, filmes preparados termicamente apresentam uma qualidade mais alta do que os filmes preparados por anodização. Outra característica importante na densidade de defeitos ou na qualidade dos filmes é a densidade de corrente utilizada. Filmes preparados em baixas densidades de corrente apresentam menor densidade de defeitos do que os filmes preparados aplicando-se altas densidades de corrente.

A qualidade dos filmes é fortemente dependente da espessura. Para um filme extremamente fino com baixa densidade de defeitos, o campo elétrico aplicado será

alto suficiente para promover a ruptura. Por outro lado, um filme com grande densidade de defeitos mas com grande espessura poderá não sofrer ruptura local devido ao baixo campo elétrico aplicado.

Os resultados experimentais mostram que o filme não é homogêneo em espessura (Figura 7.1). Este fato torna-se importante quando uma corrente é aplicada no sistema. Para entender os processos envolvidos deve-se discutí-los em relação ao campo elétrico. O campo elétrico aplicado no filme é dado por:

$$E = \frac{U}{s} \quad (7.4)$$

Onde, U é a potencial na interface filme/solução e s é a espessura do filme. O potencial nesta interface é dado pela seguinte equação:

$$U = U_0 - IR \quad (7.5)$$

Onde U_0 é o potencial aplicado, R representa todas as resistências em série do sistema (eletrólito, contatos e também a resistência do óxido) e I é a corrente aplicada. Com a aplicação de uma corrente constante espera-se o aumento da espessura do filme de óxido. O filme apresenta uma resistência dada por:

$$R = \frac{\rho s}{A} \quad (7.6)$$

Onde ρ é a resistividade e A é a área do filme. Sendo assim, o aumento da espessura promove o aumento da resistência do filme, que por conseguinte aumenta a potencial do sistema. Como a espessura do filme nativo não é homogênea, quando uma corrente é aplicada no sistema tem-se um campo elétrico local dependente da espessura do filme (conforme equação Equação 7.4).

Neste modelo para o crescimento do óxido supomos a existência de um campo elétrico crítico (E_c), que quando atingido promove a abertura de um canal no filme.

Como este canal apresenta resistência nula para a passagem de corrente, a formação do óxido se dá pela oxidação do metal via abertura de um canal, tal processo caracteriza o fenômeno de breakdown ou ruptura dielétrica, tanto discutido neste trabalho de tese.

Quando considera-se a abertura de um canal que expõe a superfície do metal promovendo um caminho livre de resistência para a passagem de corrente, implicitamente desconsidera-se qualquer mecanismo de crescimento via migração dos íons O^{2-} e Ti^{+4} através do filme, visto que, o processo de ruptura oferece um caminho menos resistivo para a passagem de corrente. Sendo assim, o parâmetro que controla a oxidação do substrato é a ruptura dielétrica do filme, que está intrinsecamente relacionado com campo elétrico crítico, E_c .

Um evento de ruptura irá ocorrer em uma determinada região do espaço com uma certa probabilidade $W(r)$, relacionada com a densidade de defeitos, abrindo um canal no filme nativo. Os íons O^{2-} são transportados por este canal promovendo a oxidação do titânio em TiO_2 . A função de probabilidade $W(r)$ pode ser definida da seguinte maneira:

$$W(E) = \begin{cases} \exp - \left(\frac{E_{max} - E}{\Delta E_{max}} \right)^2 & \text{for } E \leq E_{max} \\ 1 & \text{for } E > E_{max} \end{cases} \quad (7.7)$$

A função de probabilidade $W(r)$ é o único parâmetro crítico de entrada, tanto no CBM como no presente modelo. Esta função significa que abaixo de um valor mínimo de espessura do óxido (ou acima de um valor crítico de campo elétrico local E_{max}) a probabilidade de um evento de ruptura acontecer é 1. Para valores de campo elétrico menores que E_{max} , $W(r)$ decai à zero com um intervalo ΔE_{max} (função de decaimento que depende do material considerado).

Por outro lado, o óxido não cresce indefinidamente. Após a abertura do canal, o que ocorre é o espessamento do filme nesta região. Como o campo elétrico e a espessura são inversamente proporcionais, a medida que a espessura aumenta, o campo elétrico local diminui. Sendo assim, a reação de oxidação é interrompida e a única reação local presente é a de dissolução (equação Equação 7.2). Como o TiO_2 apresenta baixa solubilidade em ácido fosfórico, o tempo necessário para a dissolução do filme é muito

maior do que o tempo de abertura do canal e oxidação do metal. Logo, pode-se dizer que o sistema apresenta um mecanismo de sincronização “on” e “off”.

Em outras palavras, as regiões onde o campo elétrico crítico é atingido estão em um estado “on”, pois há a passagem de corrente. Já as regiões do filme que apresentam maior espessura estão no estado “off”, pois o campo elétrico não é alto o suficiente para promover a abertura dos canais. Em outras palavras pode-se dizer que as oscilações de potencial do sistema durante anodização galvanostática é uma resposta da sincronização de diversos nano-eletrodos ou nano-osciladores [92].

O óxido não pode ser formado indefinidamente, por isso é necessário um mecanismo de dessincronização. Neste mecanismo, a medida que a espessura do óxido aumenta, o campo elétrico diminui até um valor mínimo E_{min} no qual a reação de oxidação é interrompida. A probabilidade para a interrupção do CB é dada por:

$$R(E) = \begin{cases} \exp - \left(\frac{E - E_{min}}{\Delta E_{min}} \right)^2 & \text{for } E \geq E_{min} \\ 1 & \text{for } E < E_{min} \end{cases} \quad (7.8)$$

Até o momento dois dos principais ingredientes para a descrição de uma dinâmica eletroquímica oscilatória foram inseridos. O último deles, sem o qual as oscilações não se sustentariam é o mecanismo de interação lateral dos micro ou nano-osciladores. No CBM tradicional, este mecanismo de interação está implícito no modelo, há uma interação dos nano-osciladores de espessura promovida apenas pela implementação das probabilidade de abertura dos canais e da interrupção da reação de oxidação.

Entretanto o que observa-se no sistema $Ti/TiO_2/H_3PO_4$ é a existência de uma sincronização de longo alcance, visível pelos *sparks* observados na Figura 7.3. Quando consideramos que cada *spark* é resultado de um evento de ruptura, o que se conclui destas regiões iluminadas na superfície do eletrodo é que existem domínios espaciais que separam as regiões onde somente a reação de dissolução está ativa (regiões off) das regiões onde os eventos de ruptura acontecem (regiões on), sendo que nas regiões on vários *sparks* acontecem com uma pequena distância entre eles (Conforme esquema apresentado na Figura 7.8).

Como já mencionado anteriormente, existem dois processos competitivos, a

reação de formação e a reação de dissolução. A reação de oxidação ocorre após a ruptura do filme, enquanto que a reação de dissolução é puramente química e ocorre durante todo o processo. Com os resultados experimentais observados é razoável supor que a reação de oxidação produz um filme compacto, do tipo barreira que é convertido em filme poroso durante a dissolução do filme. Inicialmente há a formação de caminhos de penetração e em seguida a ramificação do poro. Portanto, pode-se dizer que o filme é formado por um óxido do tipo barreira e um óxido do tipo poroso. O campo elétrico local considerando ambos os tipo de óxido pode ser reescrito como:

$$E = \frac{U_0 - R_P I}{s_B} = \frac{U_B}{s_B} \quad (7.9)$$

Onde os subíndices B e P correspondem aos filmes barreira e poroso, respectivamente. A equação Equação 7.9 significa que somente a queda de potencial no filme barreira é importante no mecanismo de ruptura. Os eventos de ruptura dados pela equação Equação 7.7 só ocorrem no filme barreira. As regiões do óxido que formam as paredes dos poros não têm um alto campo elétrico aplicado para promover a ruptural local do filme. Este argumento seria assegurado pela a implementação da equação de Laplace Equação 7.10 no modelo.

$$\nabla^2 U = 0 \quad (7.10)$$

Esta equação considera a queda linear de potencial com o espessamento do filme. Sendo assim, para as regiões espessas, como é o caso das paredes dos poros, a potencial aplicado não é suficiente para promover a ruptura do óxido, devido ao baixo campo elétrico aplicado.

Como somente o filme barreira está envolvido no processo de oxidação, conclui-se que a espessura deste aumenta com o tempo de anodização. Conseqüentemente a resistência deste filme também aumenta e a resposta do sistema em potencial, também sofre a mesma influência. Sendo assim, a espessura média do filme barreira pode ser descrita pela equação:

$$\left\langle \frac{ds}{dt} \right\rangle_B = \langle \beta I_{ox} \rangle - \langle \alpha(A) \rangle \quad (7.11)$$

Onde os termos entre $\langle \rangle$ representam os valores médios. O primeiro termo da equação representa a velocidade média de formação do óxido e o segundo termo representa a velocidade do processo de dissolução. Quando o estado estacionário é atingido, a derivada da espessura em relação ao tempo é nula. Assim, a taxa de formação do filme é igual a taxa de dissolução e a espessura do filme barreira torna-se constante. Na curva apresentada na Figura 7.2 o estado estacionário é apresentado na terceira região da curva, onde o potencial médio é constante apesar das oscilações de grande amplitude.

As origens das oscilações nos filmes de TiO_2 ainda não foram profundamente investigadas. Existem algumas descrições de condições experimentais nas quais as oscilações podem ser observadas [191] e algumas suposições em relação a possível causa deste fenômeno. Entretanto, todas as observações são estritamente empíricas e não existe nenhum modelo, nem mesmo descrevendo este processo qualitativamente.

Uma questão interessante aparece quando analisa-se o padrão dos *sparks* sobre a superfície do eletrodo, Figura 7.3. Nesta figura pode-se notar que os *sparks* apresentam uma dimensão de décimos de milímetros. Entretanto, um único evento de ruptura é local, na ordem de nanômetros. Logo, para este fenômeno ser visível a olho nú e apresentar uma dimensão muito superior do que de um único evento isolado, acreditamos que o *spark* observado é na verdade um conjunto de *sparks* na mesma região, como pode ser observado no esquema abaixo (Figura 7.8):

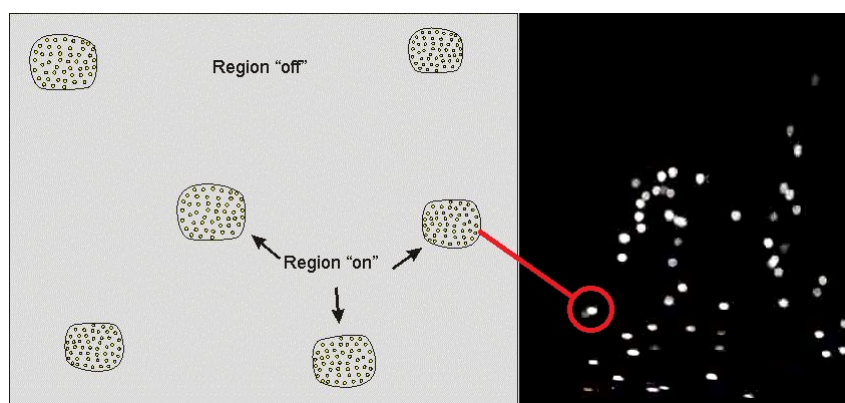


FIGURA 7.8: Padrão espacial dos *sparks* sobre a superfície do eletrodo.

Como já mencionado, os filmes preparados por meio de anodização galvanostática são parcialmente cristalinos. Logo, parâmetros que resultem neste resultado devem ser incluídos no modelo. Com o objetivo de explicar este resultado experimental utilizou-se a mesma suposição usada em modelos para a formação de poros em alumina [178] e sílica [99,100]. Estes autores, através de resultados de microscopia eletrônica propõe o fluxo do óxido durante sua formação e implementam o modelo considerando os conceitos de fluxo de fluido viscoso. Esta suposição não é completamente explicada, porém os autores acreditam que pode ser causada pela pressão gerada durante o crescimento do óxido, devido a diferença de volume molar entre o metal e o óxido.

De acordo com Houser *et al* [178], o stress gerado durante o crescimento do óxido é relaxado por fluxo viscoso Newtoniano. Neste modelo os autores consideram que a pressão causada pelo crescimento do filme através de migração gera o comportamento fluídico do óxido mesmo na fase sólida.

Em adição ao efeito da pressão ou do stress, o aquecimento local do filme promovido pelos *sparks* não pode ser ignorado. De acordo com Diamantini *et al* [139], o *spark* apresenta uma temperatura muito elevada que é capaz de fundir o óxido localmente. Para verificar a validade desta suposição simulou-se o efeito da alta temperatura do *spark* nos três meios adjacentes: eletrólito, óxido e metal. Os detalhes da simulação e seus resultados serão apresentados na próxima seção.

7.3.1 *Sparks* e suas consequências no mecanismo de formação do filme

O efeito dos *sparks* no filme de óxido foi investigado através de uma simulação numérica usando o software COMSOL Multiphysics [192]. Este software resolve as equações diferenciais envolvidas no problema usando o método dos elementos finitos.

O método dos elementos finitos (FEM) é um método numérico para resolução de problemas envolvendo geometrias complicadas, onde geralmente não é possível se obter uma solução analítica. Soluções analíticas são aquelas dadas por uma expressão matemática que fornece os valores desconhecidos da variável de interesse em qualquer

ponto do domínio² considerado.

As soluções analíticas nem sempre são possíveis, uma vez que a resolução das equações diferenciais ordinárias (ODE) ou parciais (PDE) em geometrias mais complexas não são facilmente resolvidas. Desta forma, o uso de métodos numéricos como o método dos elementos finitos, torna-se necessário para encontrar soluções aceitáveis para tais problemas.

A aplicação do FEM consiste em modelar o domínio através de sua divisão em um sistema equivalente de unidades menores, as quais são chamadas de elementos finitos, que são interconectadas em pontos comuns a 2 ou mais elementos. A estes pontos de conexão entre os elementos dá-se o nome de nós ou pontos nodais [193]. A formulação do problema usando elementos finitos resulta num sistema para solução simultânea de equações algébricas em vez de resolver as equações diferenciais em si em todo o domínio.

O construção do domínio deve ser a mais simplificada possível para facilitar o cálculo. Considerou-se como domínio uma simplificação da idéia original apresentada na Figura 7.9. Neste esquema, antes do início da anodização ($t = 0$) há apenas o substrato e o filme nativo recobrando-o. Com o início da anodização, a passagem de corrente dá-se por abertura dos canais no filme barreira. A ruptura do filme libera energia na forma de luz e calor que é dissipada nos três meios envolvidos: metal, óxido e eletrólito. Após um determinado período a reação de dissolução promove caminhos de penetração que tornam-se poros ao longo do processo. Nesta simulação consideramos apenas a etapa intermediária, que corresponde a dissipação de energia pela ruptura. Para simplificar ainda mais, consideramos um único evento de dissipação de energia em um domínio ideal.

²Como domínio entende-se o intervalo espacial onde as equações diferenciais são resolvidas.

Percurso da Anodização

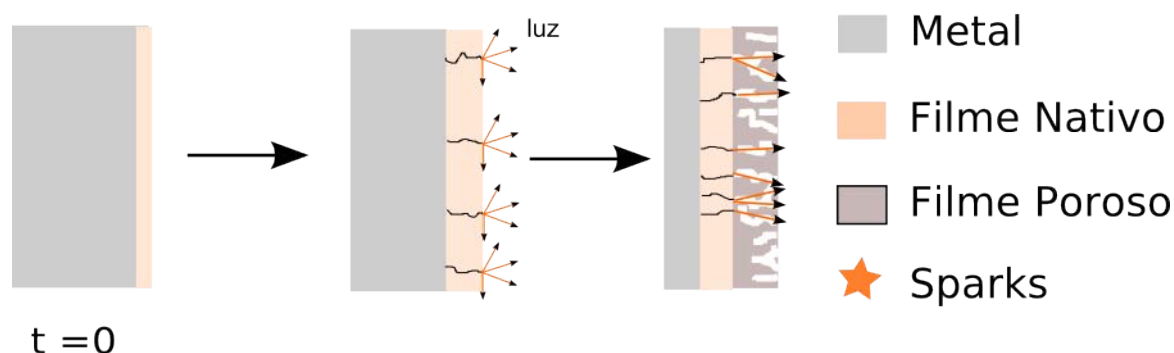


FIGURA 7.9: Modelo simplificado para a ruptura eletrolítica.

Como domínio para esta simulação foram considerados os três meios envolvidos. Como apresentado na Figura 7.10, o domínio consiste apenas de uma pequena região do eletrodo em contato com a solução. Nesta simulação foram consideradas as dimensões reais do sistema, com o objetivo de visualizar-se o efeito do *spark* nas dimensões do eletrodo.

No primeiro quadro da Figura 7.10 apresenta-se todo o domínio: o substrato de titânio, o óxido e o eletrólito. Nesta simulação considerou-se que o óxido apresenta uma espessura de $100 \mu m$. Também considerou-se um poro ideal, isto é, simétrico e sem ramificações, como pode-se observar no centro do filme. O diâmetro deste poro foi considerado como $1 \mu m$ de acordo com os resultados médios das análises de imagens apresentadas em capítulos prévios.

A região demarcada na base do poro, nomeada de A está ampliada abaixo e a esquerda do domínio. Nesta região considerou-se a presença de um filme barreira da ordem de nm que separa o poro do substrato. De acordo com as suposições apresentadas acima, a ruptura eletrolítica do filme ocorre neste filme barreira e quando isto acontece há a abertura de um canal, também da ordem de nm que expõe o metal, conforme a ampliação mostrada em B. Segundo alguns autores [65, 139, 173] o *spark* apresenta uma alta temperatura, podendo chegar em até $10000 K$. Sendo assim, considerou-se este canal como fonte de calor, com um temperatura constante.

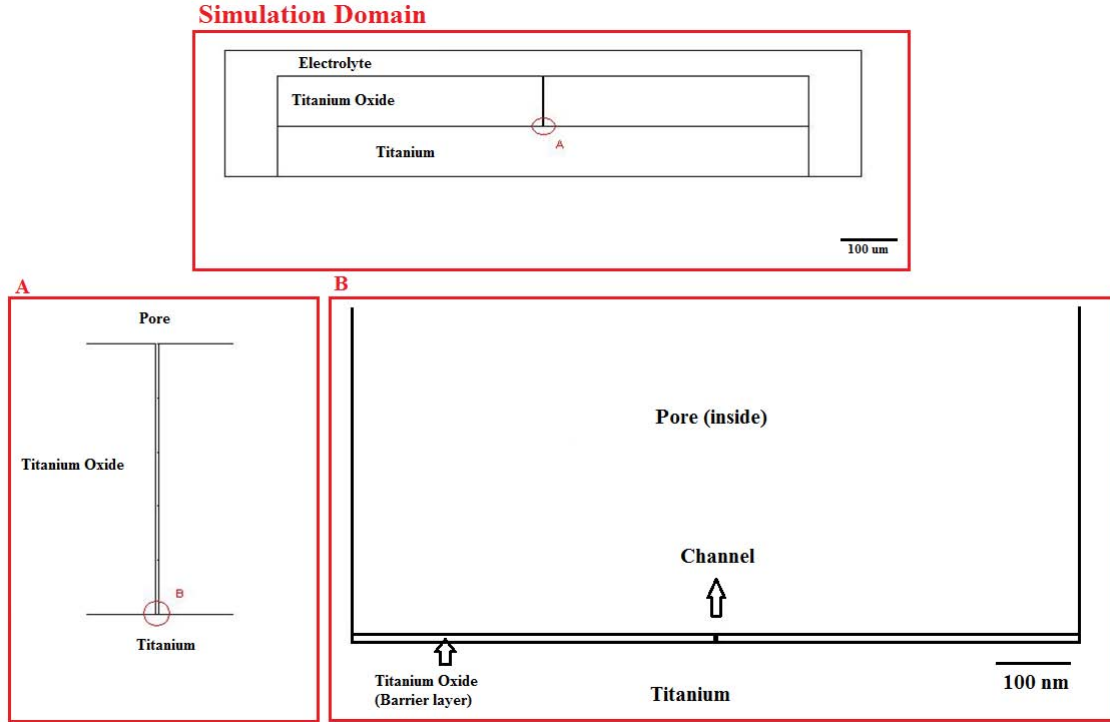


FIGURA 7.10: Domínio utilizado na simulação do efeito do *spark* no filme.

Para simular a influência da temperatura do *spark* nas propriedades do filme utilizou-se a equação de transferência de calor (equação Equação 7.12). Esta equação é uma equação diferencial parcial que descreve a distribuição de calor por meio da variação de temperatura em uma dada região do espaço, num tempo determinado. Considerando que a função $T = T(x, y, t)$ é válida para um sistema bidimensional, a equação de transferência de calor é dada por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_i \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (7.12)$$

Onde α_i é o coeficiente de difusão térmica e apresenta valores diferentes para cada meio considerado.

Foram escolhidas condições de Dirichlet nas fronteiras 1,2,3,4,5 e 6, onde $T = 273,15K$, e também no canal ($T = 5000$ ou $10000K$). Nas demais fronteiras a condição de contínuo foi escolhida, isto é: $\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_1, \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right)_1 = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_2, \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right)_2$. Onde os subíndices 1 e 2 correspondem aos subdomínios 1 e 2.

Para este estudo foram investigadas três variáveis simultaneamente usando o planejamento fatorial. Como variáveis considerou-se a espessura do filme barreira, o

diâmetro do canal aberto no evento de ruptura e a temperatura do *spark*. A matriz de planejamento é mostrada na Tabela 7.1.

TABELA 7.1: Matriz de planejamento 2^3 mostrando as condições implementadas nas simulações.

N ^o da simulação	Espessura do filme barreira	Diâmetro do canal	Temperatura do <i>spark</i>
1	10	5	5000
2	50	5	5000
3	10	20	5000
4	50	20	5000
5	10	5	10000
6	50	5	10000
7	10	20	10000
8	50	20	10000

Como resposta da simulação considerou-se o raio de fusão considerando o canal como origem de propagação de calor e como limite utilizou-se a temperatura de $T = 1840 K$, que é a temperatura de fusão do óxido.

A malha utilizada para resolver o cálculo foi refinada nas região de fronteira entre subdomínios diferentes, como pode ser observado na Figura 7.11. Primeiramente o cálculo foi feito com intervalo de tempo maior e com uma malha menos refinada (menor número de elementos), após este resultado preliminar a malha foi refinada (aumentando o número de elementos) até não se observar mais variação nas respostas investigadas.

De acordo com a suposição que o *spark* tem a natureza de um fenômeno de tunelamento, seu tempo de duração deve ser extremamente curto. Sendo assim, nesta simulação considerou-se um tempo de duração $t_{max} = 10^{-9}s$ e como intervalo de simulação considerou-se $\Delta t = 10^{-11}s$. De acordo com Matykina [173] o tempo de vida de um *spark* pode variar de 35 até 800 *ms* dependendo do potencial aplicada. Entretanto, acreditamos que estes tempos de vida são resultados de múltiplos eventos acontecendo a uma distância muito pequena um do outro (algumas dezenas de nanômetros). Como os autores obtiveram estes resultados por meio de filmagem com uma câmera com zoom óptico de 10 x, é impossível fazer a aquisição de todos os eventos devido ao problema de escala.

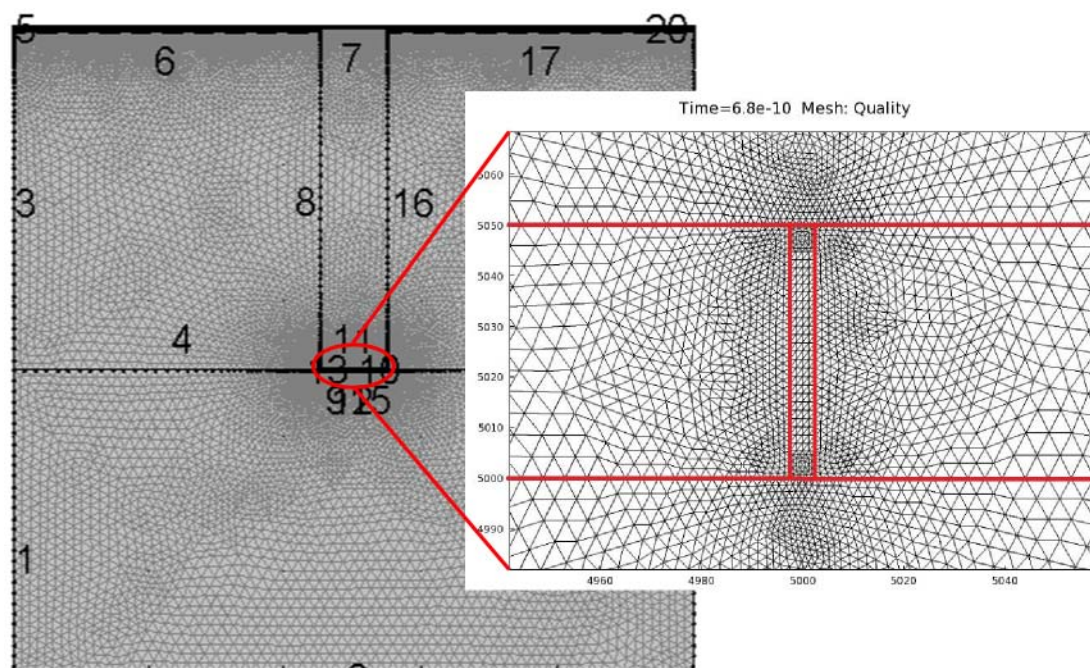


FIGURA 7.11: Malha refinada utilizada no cálculo da influência do *spark* nas propriedades dos filmes de TiO_2 .

O resultado de cada simulação gera um gráfico 2D da superfície de resposta como os apresentados na Figura 7.12. Nestes gráficos a variação de cor deve-se à mudanças na temperatura em cada ponto do domínio, conforme escala do lado direito de cada gráfico. Como pode ser notado, a transferência de calor é maior no óxido e no metal. Na solução o efeito se estende por uma região significativamente menor, que é desprezível quando comparada com a extensão da região de transferência de calor no metal e no óxido.

Na Figura 7.12 nota-se que a região com uma temperatura superior a temperatura de fusão do óxido $T > 1840 K$ se estende horizontalmente no óxido por uma região superior a 200 nm. Analisando os gráficos verticalmente, nota-se que a região com $T > 1670 K$ (temperatura de fusão do titânio) também é significativamente extensa. Este resultado mostra que nestas regiões, tanto o óxido quanto o metal estão na sua fase líquida. A fusão é um fenômeno local, porém pode influenciar fortemente as propriedades do filme.

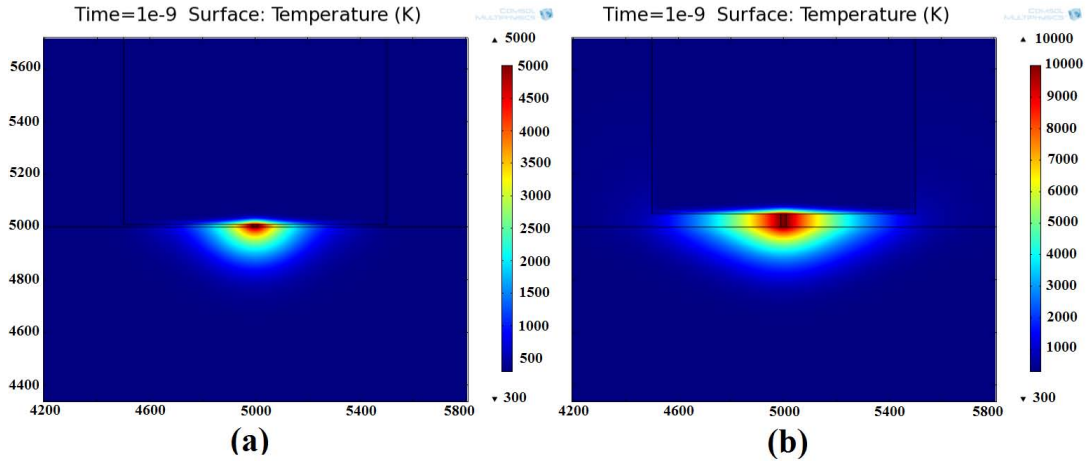


FIGURA 7.12: Resultado da simulação da dissipação de energia na forma de calor por um evento de *spark* nas condições: (a) $T = 5000\text{ K}$, $s = 10\text{ nm}$ e $d = 20\text{ nm}$ e (b) $T = 10000\text{ K}$, $s = 50\text{ nm}$ e $d = 20\text{ nm}$

Na Figura 7.13 apresenta-se a curva T versus x , de onde extrai-se o valor para o raio de fusão. Este parâmetro é calculado considerando-se uma extremidade do canal como origem e estende-se até a região onde a temperatura local é equivalente a temperatura de fusão do óxido $T = 1840\text{ K}$. Dentro deste intervalo considera-se que todo o óxido que anteriormente estava na fase sólida, agora apresenta-se em sua fase fluida devido à fusão do material.

Na Figura 7.13 (a) tem-se o efeito do diâmetro do canal no raio de aquecimento, considerando-se que a temperatura de ambos os canais é de $T = 10000\text{ K}$. Como pode-se notar, a variação deste parâmetro não apresenta nenhum efeito no raio de fusão, pois as curvas obtidas variando-se este parâmetro sobrepõem-se. O mesmo comportamento é observado quando a temperatura do canal é $T = 5000\text{ K}$.

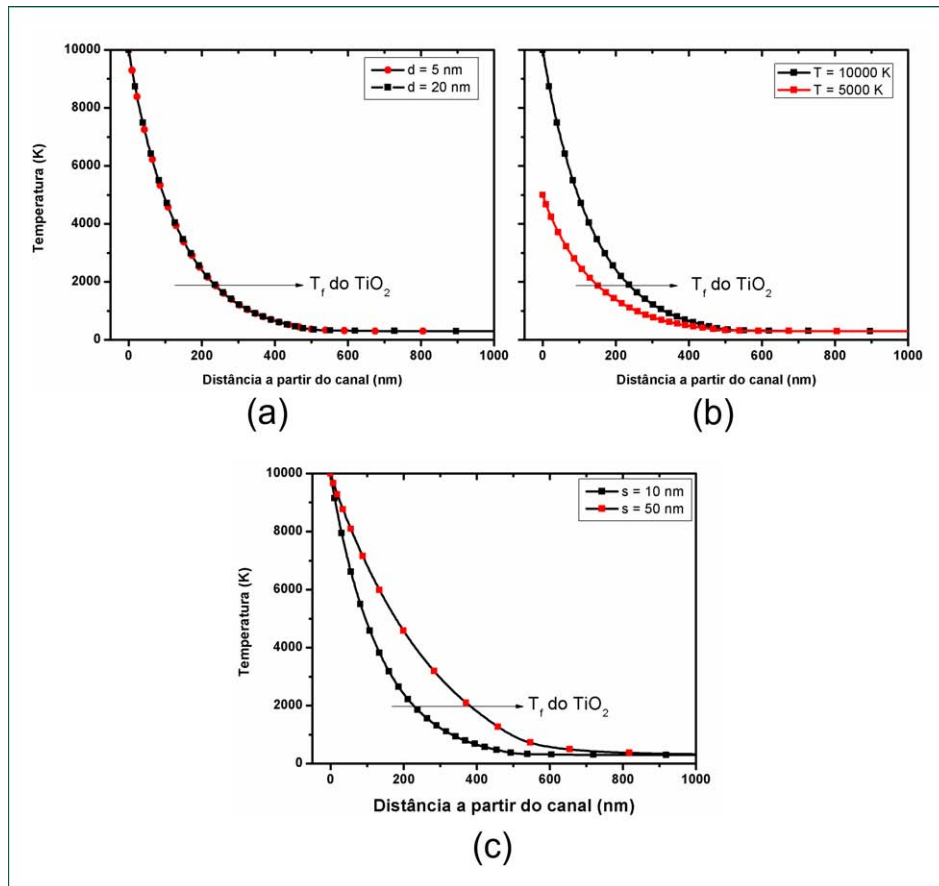


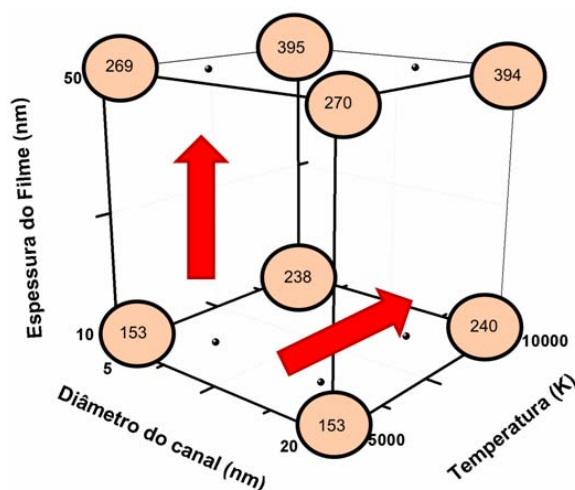
FIGURA 7.13: Gráficos T versus x mostrando a região chamada de raio de fusão, que foi utilizada como uma das respostas deste estudo.

Na Figura 7.13 (b) tem-se o efeito da temperatura considerando-se as demais condições constantes. Como era de se esperar, quanto maior a temperatura do *spark*, maior é o raio de fusão. Em (c) também observa-se qualitativamente, que há uma variação no valor da resposta. Quantificando o raio de fusão para os 8 experimentos computacionais realizados, pode-se calcular os efeitos de cada variável, conforme observado na Tabela 7.2. Nesta tabela observa-se que não há erro associado aos experimentos, isto porque não tem sentido realizar os experimentos computacionais em duplicata. O erro associado é o erro relativo utilizado na simulação, que neste caso foi de $t_r = 0,01$.

TABELA 7.2: Cálculo dos efeitos para o raio de fusão.

Média	264
Efeitos Principais	
Espessura	136
Diâmetro	0,25
Temperatura	106
Efeitos Cruzados	
Espessura - Diâmetro	-0,25
Espessura - Temperatura	19
Diâmetro - Temperatura	-0,25
Espessura - Diâmetro - Temperatura	-0,75

Os resultados também podem ser analisados no diagrama cubo, apresentado na Figura 7.14. Este diagrama mostra que não há influência do diâmetro do canal no raio de fusão em todas as condições estudadas. Entretanto, há uma forte influência da espessura do filme barreira e da temperatura de cada evento de *spark*. A temperatura tem uma influência óbvia, pois mantendo as demais condições constantes, quanto maior a temperatura da fonte de calor, maior será a área atingida pela dissipação.

**FIGURA 7.14:** Diagrama cubo mostrando os valores do raio de fusão em todas as condições simuladas. As setas mostram em que sentido o valor deste parâmetro aumenta em função das variáveis que apresentam mais influência nesta resposta.

A medida que se aumenta a espessura do filme barreira, também há o aumento do raio de fusão, pois maior é a área do canal considerado como fonte de calor. Um outro fator a ser considerado é que quanto maior a espessura maior será a energia armazenada que é liberada na ruptura do filme. Tal possibilidade não foi implementada nesta

simulação, mas o fato de considerarmos uma temperatura constante ao longo de todo o canal, considera esta situação artificialmente.

Este resultado adiciona novos argumentos ao modelo proposto. A fusão do óxido, transformando-o da fase sólida para a a fase fluídica pode explicar porque os modelos de formação de poros, onde o fluxo de fluido viscoso é considerado são bem sucedidos na previsão da estrutura porosa. Entretanto, o argumento para sua utilização não está totalmente correto, pois a maioria dos autores considera o fluxo do óxido na fase sólida, o que dá pouca credibilidade aos modelos.

Supondo que o óxido e suas regiões circunvizinhas transformam-se em fluido viscoso no momento seguinte ao *spark*, é razoável supor que o óxido na fase fluídica possa fluir através dos espaços vazios do filme de óxido. Este fluxo estende-se à uma pequena região e é limitado pelo resfriamento do óxido. Com este resfriamento também é razoável esperar a cristalização destas regiões formando a fase anatase observada experimentalmente.

Como foi discutido, o fluxo do óxido em sua fase fluídica ocupando os espaços vazios no filme pode ser o responsável pelo mecanismo de sincronização espacial. Para implementar esta hipótese consideramos a teoria de fluxo de fluidos viscosos, mais precisamente a equação de Navier-Stokes [194]:

$$\eta \frac{\partial v}{\partial t} = \eta g - \nabla p + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \delta_{ij} \lambda \operatorname{div} v \right] \quad (7.13)$$

Onde η é a densidade do fluido, v é a velocidade do fluido, g é a constante gravitacional, p é a pressão aplicada no fluido, μ é a viscosidade do fluido, o termo λ é conhecido como constante de Lamè, ou coeficiente de viscosidade do bulk e δ_{ij} é a função delta de Kronecker (onde $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$).

A equação de Navier-Stokes da forma como é apresentada na equação Equação 7.13 é de difícil solução e sua resolução paralela à todas as suposições feitas neste modelo torna o cálculo impossível. Para tanto, torna-se necessário a simplificação desta equação fazendo algumas considerações. Se considerarmos que o fluido é incompressível, ou seja, sua den-

tidade é constante, o termo $div v$ é eliminado, visto que, $\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\eta div v$. Além disso, é razoável considerar a viscosidade como um parâmetro constante e o termo gravitacional desprezível devido à escala local do problema. Assim tem-se a equação de Navier-Stokes simplificada para um fluido viscoso incompressível:

$$\eta \frac{\partial v}{\partial t} = -\nabla p + \mu \nabla^2 v \quad (7.14)$$

Também pode-se considerar que não há variação na velocidade do fluido. Aqui consideramos que o fluido se move instantaneamente e qualquer variação na velocidade é desprezível, o fluido comporta-se como se estivesse no estado estacionário. Sendo assim, a equação de Navier-Stokes a ser simplificada neste modelo é dada por:

$$\nabla p = \mu \nabla^2 v \quad (7.15)$$

Ou seja, variações na pressão, ou no stress $\nabla p = -\nabla \sigma$, promovem o fluxo do fluido. As variações na pressão são promovidas pelo crescimento do óxido no momento seguinte à abertura do canal. Assim, todo o óxido formado exerce uma pressão no óxido formado previamente que flui para os espaços vazios do filme à fim de relaxar o stress dentro do filme.

Devido ao alto campo aplicado existem vários eventos de ruptura acontecendo em diversos pontos do eletrodo. Após o *spark* e a formação do óxido, existem regiões mais espessas onde somente a dissolução puramente química do óxido acontece e os eventos de ruptura passam a acontecer em outras regiões do eletrodo que apresentem menor espessura. À medida que o tempo passa começa a haver o acoplamento destas regiões onde os eventos de ruptura acontecem, sendo que o fluxo do óxido preenche os espaços vazios no filme numa escala de nm e após μm . Nestas regiões espessas a ruptura não pode ocorrer até a dissolução de parte do filme. E nas regiões onde o filme é fino o suficiente, tem-se diversos *sparks* promovidos pelo alto campo aplicado.

Além deste resultado explicar a cristalização do óxido durante seu crescimento, pode ser o mecanismo responsável pela sincronização dos domínios espaciais observados através dos *sparks* na superfície do eletrodo. Em outras palavras, o óxido na

sua fase fluídica pode fluir entre os espaços vazios do óxido, aumentando a espessura a um longo alcance a partir do local da ruptura. Quando o óxido preenche estes espaços têm-se o espessamento de uma região do eletrodo formando um domínio espacial. A medida que a região torna-se espessa, o campo elétrico aplicado torna-se cada vez menor, conforme equação Equação 7.9, até que torna-se tão baixo que nenhum canal pode ser aberto nesta região. Isto pode ser observado através da imagem dos *sparks* na superfície do eletrodo, onde estes aparecem e posteriormente são extintos no mesmo ponto.

Portanto, diferentemente do CBM convencional, onde o mecanismo de sincronização é dado pela interação lateral do óxido formado durante a oxidação, neste modelo o mecanismo de interação é mecânico e não refere-se à interação com canais vizinhos e sim ao fluxo de material.

Após a extinção do *spark*, a reação de oxidação inicia-se em outra região do eletrodo com menor espessura e na região espessa tem-se somente a reação de dissolução. A dissolução do filme promove o decréscimo da espessura até um valor mínimo, onde o campo elétrico crítico é alcançado novamente e o ciclo recomeça. Estes domínios espaciais estão sincronizados no espaço por meio do fluxo do óxido, e esta sincronização pode ser o mecanismo responsável pelas oscilações de potencial observadas no sistema.

7.4 Conclusão

Neste capítulo um modelo para o crescimento de filmes porosos de TiO_2 crescido por anodização galvanostática. Para a construção deste modelo semi-empírico, evidências experimentais serviram como base das suposições feitas. Experimentos teóricos também foram realizados a fim de se comprovar a hipótese de fusão de material provocada pela ruptura dos filmes. O modelo semi-empírico pode ser sintetizado considerando seus aspectos principais:

- Como a espessura não é homogênea, o campo elétrico aplicado também não é homogêneo, assim tem-se regiões onde a reação de oxidação está ativa (regiões com menor espessura) e regiões onde a reação de oxidação está inativa. Nestas tem-se

somente a reação de dissolução do óxido;

- A velocidade da reação de oxidação é maior nas regiões 1 e 2 da curva de anodização e o sistema atinge um valor de estado estacionário na região 3 onde a velocidade de ambas as reações se igualam;
- Quando o filme tem uma espessura mínima, têm-se um campo elétrico crítico que é responsável pela abertura dos canais que propiciam a reação de oxidação do metal;
- A abertura do canal é promovida por um fenômeno de ruptura dielétrica com a emissão de microdescargas de alta densidade energética. A energia do *spark* pode ser dissipada na forma de calor *através* das regiões adjacentes ao *spark* (substrato, filme e solução);
- A alta temperatura do *spark* é capaz de fundir as fases sólidas, titânio e TiO_2 fazendo com que apresentem um comportamento fluídico;
- Nestas condições o óxido pode fluir através dos espaços vazios do óxido até seu resfriamento;
- O resfriamento do óxido a medida que flui explica a formação da fase cristalina do óxido observada experimentalmente;
- A abertura de canais é interrompida pelo decréscimo do campo elétrico aplicado, consequência do espessamento da região pelo fluxo do óxido;
- Após o espessamento da região, a reação de oxidação move-se para uma região de menor espessura onde o campo elétrico crítico é atingido;
- Na região espessa somente a reação de dissolução está ativa até a diminuição da espessura à um valor mínimo onde o campo elétrico crítico possa ser aplicado;
- O fluxo do óxido através do filme pode ser o mecanismo de sincronização dos padrões espaciais de *sparks* observados na superfície do eletrodo e também pode ser o responsável pelas oscilações de potencial observadas no sistema.

O modelo semi-empírico proposto nesta tese foi cuidadosamente desenvolvido considerando os aspectos experimentais observados ao longo dos estudos realizados previamente, bem como consideração de teorias pré-existentes na literatura. Este modelo ainda não está completo visto que este necessita de uma etapa de implementação do modelo matemático, simulação e comparação dos resultados teóricos com os experimentais. Sendo assim, esta linha de pesquisa terá continuidade no grupo de pesquisa e será fruto de novos trabalhos de mestrado e/ou doutorado, nos quais o tema desta tese será refutado ou validado.

Referências

- [1] STENGL, V.; BAKARDJIEVA, S.; MURAFÁ, N.; SUBRT, J.; MESTÁNKOVÁ, H. & JIRKOVSKÝ, J. “Preparation, characterization and photocatalytic activity of optically transparent Titanium dioxide particles”. *Materials Chemistry and Physics*, **105** (1): 38, 2007.
- [2] LEVINSHTEIN, M.; KOSTAMOVARA, J. & VAINSHTEIN, S. *Breakdown Phenomena in Semiconductors and Semiconductors Devices*. World Scientific, 2005.
- [3] YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. & DOWEY, S. J. “Plasma electrolysis for surface engineering”. *Surface and Coatings Technology*, **122** (2-3): 73, 1999.
- [4] YEROKHIN, A. L.; SNIZHKO, L. O.; GUREVINA, N. L.; LEYLAND, A.; PILKINGTON, A. & A, M. “Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36** (17): 2110, 2003.
- [5] “Titanium oxide. encyclopaedia britannica online”. Acesso em 21 de junho de 2011, URL <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/597172/titanium-oxide>.
- [6] “Titanium (ti). encyclopaedia britannica online”, 2011. Acesso em 21 de junho de 2011, URL <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/597135/titanium>.
- [7] “Pigment. encyclopaedia britannica online”. Acesso em 21 de junho de 2011, URL <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/460189/pigment>.
- [8] “Surface coating. encyclopaedia britannica online”. Acesso em 21 de junho de 2011, URL <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/575029/surface-coating>.
- [9] FUJISHIMA, A. & HONDA, K. “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”. *Nature*, **238** (5358): 37, 1972.
- [10] “Fujishima akira. encyclopaedia britannica online”. Acesso em 21 de junho de 2011, URL <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/1010473/Fujishima-Akira>.
- [11] NOGUEIRA, R. & JARDIM, W. “A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental”. *Química Nova*, **21** (1): 69, 1998.
- [12] CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; RAJESHWAR, K. & WOLFRUM, E. J. “Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in UV-Irradiated Titania Suspensions: Effect of Protons, Ammonium Ions, and Other Interfacial Aspects”. *Langmuir*, **16** (6): 2715, 2000. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la9911483>.
- [13] MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T. & WAKE, H. “Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders”. *FEMS Microbiology Letters*, **29** (1-2): 211, 1985.

- [14] IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E. W. & CLARK, R. M. "Inactivation of escherichia coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation." *Appl. Environ. Microbiol.*, **59** (5): 1668, 1993.
- [15] CHOI, J.-Y.; KIM, K.-H.; CHOY, K.-C.; OH, K.-T. & KIM, K.-N. "Photocatalytic antibacterial effect of TiO₂ film formed on Ti and TiAg exposed to *Lactobacillus acidophilus*". *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **80B** (2): 353, 2007.
- [16] SICHEL, C.; BLANCO, J.; MALATO, S. & FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. "Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **189** (2-3): 239, 2007.
- [17] PALEOLOGOU, A.; MARAKAS, H.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MOYA, A.; VERGARA, Y.; KALOGERAKIS, N.; GIKAS, P. & MANTZAVINOS, D. "Disinfection of water and wastewater by TiO₂ photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation". *Catalysis Today*, **129** (1-2): 136, 2007. Selected Contributions of the 4th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications.
- [18] ROBERTSON, J. M.; ROBERTSON, P. K. J. & LAWTON, L. A. "A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **175** (1): 51, 2005.
- [19] BBC. "E. coli 'passed from human to human'". Acesso em 21 de junho de 2011.
- [20] TEIXEIRA, C. & JARDIM, W. "Processos oxidativos avançados caderno temático 3." 2004.
- [21] ZHANG, D.; YOSHIDA, T.; FURUTA, K. & MINOURA, H. "Hydrothermal preparation of porous nano-crystalline tio₂ electrodes for flexible solar cells". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **164** (1-3): 159, 2004. Proceedings of the Dye Solar Cell Osaka ICP-21 Pre-symposium. Dedicated to Professor Shozo Yanagida on the occasion of his retirement.
- [22] CHAVADEJ, S.; PHUAPHROMYOD, P.; GULARI, E.; RANGSUNVIGIT, P. & SREETHAWONG, T. "Photocatalytic degradation of 2-propanol by using Pt/TiO₂ prepared by microemulsion technique". *Chemical Engineering Journal*, **137** (3): 489, 2008.
- [23] DAOTHONG, S.; SONGMEE, N.; THONGTEM, S. & SINGJAI, P. "Size-controlled growth of TiO₂ nanowires by oxidation of titanium substrates in the presence of ethanol vapor". *Scripta Materialia*, **57** (7): 567, 2007.
- [24] BERANEK, R.; HILDEBRAND, H. & SCHMUKI, P. "Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes". *Electrochemical and Solid State Letters*, **6** (3): B12, 2003.
- [25] GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; MACAK, J. M. & SCHMUKI, P. "Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes". *Electrochemistry Communications*, **7** (5): 505, 2005.

- [26] TSUCHIYA, H. & SCHMUKI, P. “Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄/NH₄F electrolytes”. *Electrochemistry Communications*, **6** (11): 1131 , 2004.
- [27] MACAK, J. M.; SIROTA, K. & SCHMUKI, P. “Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes”. *Electrochimica Acta*, **50** (18): 3679, 2005.
- [28] BERANEK, R.; TSUCHIYA, H.; SUGISHIMA, T.; MACAK, J. M.; TAVEIRA, L.; FUJIMOTO, S.; KISCH, H. & SCHMUKI, P. “Enhancement and limits of the photoelectrochemical response from anodic TiO₂ nanotubes”. *Applied Physics Letters*, **87** (24): 243114 (pages 3), 2005.
- [29] TAVEIRA, L. V.; MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; DICK, L. F. P. & SCHMUKI, P. “Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ Electrolytes”. *J. Electrochem. Soc.*, **152** (10): B405, 2005.
- [30] KIM, D.; SCHMIDT-STEIN, F.; HAHN, R. & SCHMUKI, P. “Gravity assisted growth of self-organized anodic oxide nanotubes on titanium”. *Electrochemistry Communications*, **10** (7): 1082, 2008.
- [31] JHA, H.; ROY, P.; HAHN, R.; PARAMASIVAM, I. & SCHMUKI, P. “Fast formation of aligned high-aspect ratio TiO₂ nanotube bundles that lead to increased open circuit voltage when used in dye sensitized solar cells”. *Electrochemistry Communications*, **13** (3): 302, 2011.
- [32] MACÁK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A. & SCHMUKI, P. “Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes”. *Electrochemistry Communications*, **7** (11): 1133, 2005.
- [33] KUNZE, J.; SEYEUX, A. & SCHMUKI, P. “Anodic TiO₂ layer conversion: Fluoride-induced rutile formation at room temperature”. *Electrochemical and Solid State Letters*, **11** (2): K11, 2008.
- [34] DI QUARTO, F.; PIAZZA, S. & SUNSERI, C. “A phenomenological approach to the mechanical breakdown of anodic oxide films on zirconium”. *Corrosion Science*, **26** (3): 213, 1986.
- [35] IKONOPISOV, S. “Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films”. *Electrochimica Acta*, **22** (10): 1077, 1977.
- [36] PARKHUTIK V.P., M.-D. J., ALBELLA J.M. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1992.
- [37] CHAPPELL, M. & LEACH, J. *Passivity and breakdown of passivity of valve metals*, p. 1003. The Electrochemical Society, 1978.
- [38] VERMILYEA, D. “The kinetics of formation and structure of anodic oxide films on tantalum”. *Acta Metallurgica*, **1** (3): 282, 1953.
- [39] YOUNG, L. “Kinetics of recombination of frenkel defects in anodic oxide films on tantalum”. *J. Electrochem. Soc.*, **111** (11): 1289, 1964.
- [40] MASUDA, H.; MIZUNO, T.; BABA, N. & OHMORI, T. “Fabrication of Pt microporous electrodes from anodic porous alumina and immobilization of GOD into their micropores”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **368** (1-2): 333, 1994.

- [41] FUJISHIMA, A.; RAO, T. N. & TRYK, D. A. "Titanium Dioxide Photocatalysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1** (1): 1, 2000.
- [42] ALBREKTSSON, T.; BRANEMARK, P.-I.; HANSSON, H.-A.; KASEMO, B.; LARSSON, K.; LUNDSTROM, I.; MCQUEEN, D. & SKALAK, R. "The interface zone of inorganic implants In vivo: Titanium implants in bone". *Annals of Biomedical Engineering*, **11**: 1, 1983.
- [43] BIRKEFELD, L. D.; AZAD, A. M. & AKBAR, S. A. "Carbon Monoxide and Hydrogen Detection by Anatase Modification of Titanium Dioxide". *Journal of the American Ceramic Society*, **75** (11): 2964, 1992.
- [44] O'REGAN, B. & GRATZEL, M. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature*, **353** (6346): 737, 1991.
- [45] CANTÃO, M. P.; CISNEROS, J. I. & TORRESI, R. M. "Electrochromic behaviour of sputtered titanium oxide thin films". *Thin Solid Films*, **259** (1): 70, 1995.
- [46] YOUNG, L. *Anodic Oxide Films*. Academic Press, London, 1961.
- [47] YAHALOM, J. & ZAHAVI, J. "Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on al, ta and ti". *Electrochimica Acta*, **15** (9): 1429, 1970.
- [48] ALBELLA, J.; MONTERO, I. & MARTINEZ-DUART, J. "A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation". *Electrochimica Acta*, **32** (2): 255, 1987.
- [49] LEACH, J. S. L. & PEARSON, B. R. "The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO₂ films". *Electrochimica Acta*, **29**: 1271, 1984.
- [50] PAWEL, R. E.; PEMSLER, J. P. & C. A. EVANS, J. "Impurity Distributions in Anodic Films on Tantalum". *Journal of The Electrochemical Society*, **119** (1): 24, 1972.
- [51] DESPIC, A. R. & PARKHUTIK, V. P. "Electrochemistry of Aluminium in Aqueous Solutions and Physics of Its Anodic Oxides". BOCKRIS, J. O. & CONWAY, B. (Editors), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 20, chap. 6. Plenum Press, New York, 1989.
- [52] VIJH, A. K. "Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunnelling". *Corrosion Science*, **11** (6): 411, 1971.
- [53] CARSTENSEN, J.; PRANGE, R.; POPKIROV, G. & FÖLL, H. "A model for current oscillations in the Si-HF system based on a quantitative analysis of current transients". *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **67**: 459, 1998.
- [54] FOCA, E.; CARSTENSEN, J. & FOLL, H. "Modelling electrochemical current and potential oscillations at the Si electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **603** (2): 175, 2007.
- [55] FOLL, H.; LEISNER, M.; COJOCARU, A. & CARSTENSEN, J. "Self-organization Phenomena at Semiconductor Electrodes". *Electrochimica Acta*, **55** (2): 327, 2009.

- [56] YEROKHIN, A.; LYUBIMOV, V. & ASHITKOV, R. “Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys”. *Ceramics International*, **24** (1): 1, 1998.
- [57] YEROKHIN, A.; NIE, X.; LEYLAND, A. & MATTHEWS, A. “Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a ti-6al-4v alloy”. *Surface and Coatings Technology*, **130** (2-3): 195, 2000.
- [58] HUSSEIN, R.; NIE, X. & NORTHWOOD, D. “Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure”. *Surface and Coatings Technology*, **205** (6): 1659 , 2010. Third Special Issue dedicated to Plasma Electrolysis - Plasma Electrolysis.
- [59] SNIZHKO, L.; YEROKHIN, A.; PILKINGTON, A.; GUREVINA, N.; MISNYANKIN, D.; LEYLAND, A. & MATTHEWS, A. “Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of Aluminium in alkaline solutions”. *Electrochimica Acta*, **49** (13): 2085, 2004.
- [60] SONG, H.-J.; KIM, M.-K.; JUNG, G.-C.; VANG, M.-S. & PARK, Y.-J. “The effects of spark anodizing treatment of pure Titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics”. *Surface and Coatings Technology*, **201** (21): 8738 , 2007. EUROMAT 2005, 2005 congress on Advanced Materials and Processed.
- [61] WANG, L.; CHEN, L.; YAN, Z. & FU, W. “Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes”. *Surface and Coatings Technology*, **205** (6): 1651 , 2010. Third Special Issue dedicated to Plasma Electrolysis - Plasma Electrolysis.
- [62] MOON, S. & JEONG, Y. “Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions”. *Corrosion Science*, **51** (7): 1506 , 2009. Special Issue: Selection of Papers from the International Symposium on Anodizing Science and Technology.
- [63] MONFORT, F.; BERKANI, A.; MATYKINA, E.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; HABAZAKI, H. & SHIMIZU, K. “Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte”. *Corrosion Science*, **49** (2): 672, 2007.
- [64] CURRAN, J. & CLYNE, T. “Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium”. *Surface and Coatings Technology*, **199** (2-3): 168 , 2005.
- [65] YEROKHIN, A. L.; SNIZHKO, L. O.; GUREVINA, N. L.; LEYLAND, A.; PILKINGTON, A. & MATTHEWS, A. “Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy”. *Surface and Coatings Technology*, **177-178**: 779, 2004.
- [66] HABAZAKI, H.; ONODERA, T.; FUSHIMI, K.; KONNO, H. & TOYOTAKE, K. “Spark anodizing of [beta]-Ti alloy for wear-resistant coating”. *Surface and Coatings Technology*, **201** (21): 8730 , 2007. EUROMAT 2005, 2005 congress on Advanced Materials and Processed.

- [67] GUPTA, P.; TENHUNDFELD, G.; DAIGLE, E. & RYABKOV, D. “Electrolytic plasma technology: Science and engineering - An overview”. *Surface and Coatings Technology*, **201** (21): 8746 , 2007. EUROMAT 2005, 2005 congress on Advanced Materials and Processed.
- [68] MA, W.; WANG, S.-H.; WU, G.-F.; LIU, B.-L.; WEI, J.-H.; XIE, C. & LI, D.-H. “Preparation and in vitro biocompatibility of hybrid oxide layer on Titanium surface”. *Surface and Coatings Technology*, **205** (6): 1736 , 2010. Third Special Issue dedicated to Plasma Electrolysis - Plasma Electrolysis.
- [69] SHI, X.; XU, L. & WANG, Q. “Porous TiO₂ film prepared by micro-arc oxidation and its electrochemical behaviors in Hank’s solution”. *Surface and Coatings Technology*, **205** (6): 1730 , 2010. Third Special Issue dedicated to Plasma Electrolysis - Plasma Electrolysis.
- [70] YAN, Y.; SUN, J.; HAN, Y.; LI, D. & CUI, K. “Microstructure and bioactivity of ca, p and sr doped tio₂ coating formed on porous titanium by micro-arc oxidation”. *Surface and Coatings Technology*, **205** (6): 1702 , 2010. Third Special Issue dedicated to Plasma Electrolysis - Plasma Electrolysis.
- [71] GORDON, M. & HILLIER, I. H. “A single crystal model for the crystallization rate of bulk polymethylene”. *Trans. Faraday Soc.*, **60**: 763, 1964.
- [72] WAGNER, H.; BRANDENBURG, R.; KOZLOV, K.; SONNENFELD, A.; MICHEL, P. & BEHNKE, J. “The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment”. *Vacuum*, **71** (3): 417, 2003.
- [73] MAXIMOV, A. & KHLUSTOVA, A. “Optical emission from plasma discharge in electrochemical systems applied for modification of material surfaces”. *Surface and Coatings Technology*, **201** (21): 8782 , 2007. EUROMAT 2005, 2005 congress on Advanced Materials and Processed.
- [74] DURADZHY, V. N. & PARSADANYAN, A. S. *Metal Heating in Electrolytic Plasma*. Shtiintsa, Kishinev, 1988.
- [75] APELFELD, A.; LYUDIN, V. B.; KHARITOV, B. & ALYMOV, P. *Proceedings of the Russian Conference - New Materials & Technology MGATU*. Moscow, 1994.
- [76] BENDAOU, A.; TILMATINE, A.; MEDLES, K.; YOUNES, M.; BLEJAN, O. & DASCULESCU, L. “Experimental Study of Corona Discharge Generated in a Modified Wire-Plate Electrode Configuration for Electrostatic Process Applications”. *IEEE Transactions on Industry Applications*, **46** (2): 666, 2010.
- [77] TIMOSHENKO, A. & MAGUROVA, Y. “Microplasma oxidation of al-cu alloys”. *Zashchita Metallov*, **31** (5): 523, 1995.
- [78] HWANG, I. J.; KO, Y. G.; LEE, K. M. & SHIN, D. H. “Effect of Pulse Frequency on Corrosion Behavior of AZ91 Mg Alloy Treated by Microarc Discharge Oxidation Coating”. *Materials Transactions*, **52** (3, Sp. Iss. SI): 580, 2011.
- [79] WANG, L.; FU, W. & CHEN, L. “Evolution of active species and discharge sparks in na₂si₃ electrolyte during peo process”. *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (28): 7652, 2011.

- [80] MARKOV, S. E., G.A. “The effect of current regimes on microarcing initiation during coating formation”. *Zashchita Metallov*, **31** (6): 643, 1995.
- [81] HUSSEIN, R. O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O.; YEROKHIN, A. & MATTHEWS, A. “Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process”. *Journal of Physics D-Applied Physics*, **43** (10), 2010.
- [82] DUNLEAVY, C.; GOLOSNOY, I.; CURRAN, J. & CLYNE, T. “Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation”. *Surface and Coatings Technology*, **203** (22): 3410 , 2009.
- [83] BRUNS, R.; SCARMINIO, I. & NETO, B. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 2 ed. Editora da UNICAMP, Campinas, 1996.
- [84] “Página oficial do inkscape”. Acesso em 30 de junho de 2011, URL <http://inkscape.org/>.
- [85] “Página oficial do software imagej”. Acesso em 30 de junho de 2011, URL <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
- [86] PAIVA-SANTOS, C. O. “Aplicações do método de rietveld”. Instituto de Química - UNESP, 2005.
- [87] YOUNG, R. (Editor). *The Rietveld Method. IUCr Monographs on Crystallography*, vol. 5. International Union of Crystallography Oxford Science Publications, 1993.
- [88] TOBY, B. H. “ExpGui, a graphical user interface for gsas”. *Journal of Applied Crystallography*, **34** (2): 210, 2001.
- [89] PATERMARAKIS, G. & MOUSSOUTZANIS, K. “Development and application of a holistic model for the steady state growth of porous anodic alumina films”. *Electrochimica Acta*, **54** (9): 2434 , 2009. NANOTECHNOLOGY AND INNOVATIVE COATINGS Selection of papers from the International Conference EURO-INTERFINISH 200718-19 October 2007, Athens, Greece.
- [90] FOLL, H.; CARSTENSEN, J. & FOCA, E. “Self-induced oscillations in Si and other semiconductors”. *International Journal of Materials Research*, **97** (7): 1016, 2006.
- [91] FARADAY, M. “Experimental Researches in Electricity. Seventh Series”. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **124**: 77, 1834.
- [92] SEIDEL, Y. E.; JUSYS, Z.; LINDSTROM, R. W.; STENFELDT, M.; KASEMO, B. & KRISCHER, K. “Oscillatory behaviour in Galvanostatic Formaldehyde Oxidation on Nanostructured Pt/Glassy Carbon Model Electrodes”. *Chemphyschem*, **11** (7): 1405, 2010.
- [93] SIEGMEIER, J.; BABA, N. & KRISCHER, K. “Bistability and oscillations during electrooxidation of H₂-CO mixtures on Pt: Modeling and bifurcation analysis”. *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (36): 13481, 2007.
- [94] STRASSER, P.; EISWIRTH, M. & KOPER, M. T. “Mechanistic classification of electrochemical oscillators – an operational experimental strategy”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **478** (1-2): 50, 1999.

- [95] KRISCHER, K.; MAZOUZ, N. & GRAUEL, P. “Fronts, Waves, and Stationary Patterns in Electrochemical Systems”. *Angewandte Chemie International Edition*, **40** (5): 850, 2001.
- [96] CHAZALVIEL, J. N. & OZANAM, F. “A Theory for the Resonant Response of an Electrochemical System: Self-Oscillating Domains, Hidden Oscillation, and Synchronization Impedance”. *Journal of The Electrochemical Society*, **139** (9): 2501, 1992.
- [97] CHAZALVIEL, J. N. “Electrochemistry of Semiconductors - the Return of Silicon”. *Journal De Physique Iv*, **4** (C1): 117, 1994.
- [98] CHAZALVIEL, J. N.; WEHRSPORN, R. B. & OZANAM, F. “Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding”. *Materials Science and Engineering B-solid State Materials For Advanced Technology*, **69**: 1, 2000.
- [99] FREY, S.; GRESILLON, B.; OZANAM, F.; CHAZALVIEL, J.-N.; CARSTENSEN, J.; FOLL, H. & WEHRSPORN, R. B. “Self-Organized Macrostructures in Anodically Formed Mesoporous Silica”. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8** (9): B25, 2005.
- [100] FREY, S.; KEIPERT, S.; CHAZALVIEL, J. N.; OZANAM, F.; CARSTENSEN, J. & FOLL, H. “Electrochemical formation of porous silica: toward an understanding of the mechanisms”. *Physica Status Solidi A-applications and Materials Science*, **204** (5): 1250, 2007.
- [101] CHAZALVIEL, J.-N.; CORTES, R.; MAROUN, F. & OZANAM, F. “Stratified structure of anodically formed mesoporous Silica”. *physica status solidi (a)*, **206** (6): 1229, 2009.
- [102] MIETHE, I.; GARCIA-MORALES, V. & KRISCHER, K. “Irregular Subharmonic Cluster Patterns in an Autonomous Photoelectrochemical Oscillator”. *Physical Review Letters*, **102** (19), 2009.
- [103] CURRAN, J.; SHASKOV, P. & CLYNE, T. “Thermo Mechanical Stability of Plasma Electrolyte Oxide Coatings on Aluminium”. *Euromat*. Lausanne, Switzerland, 2003.
- [104] YOUNG, R. *The Rietveld Method. IUCr Monographs on Crystallography*, vol. 5. International Union of Crystallography Oxford Science Publications, 1993.
- [105] SCHULTZE, J. W. & LOHRENGEL, M. M. “Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research”. *Electrochimica Acta*, **45** (15-16): 2499, 2000.
- [106] HEPER, M.; DELA, I.; HEPER, T.; LUO, J. & ZHONG, C. “Novel dynamic effects in electrocatalysis of methanol oxidation on supported nanoporous TiO₂ bimetallic nanocatalysts”. *Electrochimica Acta*, **52** (18): 5529, 2007.
- [107] HEPER, M.; DELA, I.; HEPER, T.; LUO, J. & ZHONG, C. “Novel dynamic effects in electrocatalysis of methanol oxidation on supported nanoporous TiO₂ bimetallic nanocatalysts”. *Electrochimica Acta*, **52** (18): 5529, 2007.

- [108] CHANMANEE, W.; WATCHARENWONG, A.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; KAJITVICHYANUKUL, P.; DE TACCONI, N. R. & RAJESHWAR, K. "Titania nanotubes from pulse anodization of titanium foils". *Electrochemistry Communications*, **9** (8): 2145, 2007.
- [109] GEORGIEVA, J.; SOTIROPOULOS, S.; ARMYANOV, S.; PHILIPPIDIS, N. & POULIOS, I. "Photoelectrocatalytic activity of bi-layer TiO₂/WO₃ coatings for the degradation of 4-chlorophenol: effect of morphology and catalyst loading". *Journal of Applied Electrochemistry*, **41**: 173, 2011.
- [110] O'REGAN, B. & GRATZEL, M. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature*, **353** (6346): 737, 1991.
- [111] GRATZEL, M. "Dye-sensitized solar cells". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **4** (2): 145, 2003.
- [112] MOR, G.; VARGHESE, O.; PAULOSE, M.; ONG, K. & GRIMES, C. "Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements". *Thin Solid Films*, **496** (1): 42, 2006. Cited By (since 1996) 87.
- [113] YONGHONG, Y.; JIAYU, Z.; PEIFU, G.; XU, L. & JINFA, T. "Electrochromism of titanium oxide thin films". *Thin Solid Films*, **298** (1-2): 197, 1997.
- [114] LIM, J.; YOO, S.; PARK, S.; YUN, S. & SUNG, Y.-E. "High electrochromic performance of co-sputtered vanadium-titanium oxide as a counter electrode". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93** (12): 2069, 2009. Cited By (since 1996) 3.
- [115] LAKSHMI, B.; PATRISSI, C. & MARTIN, C. "Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures". *Chemistry of Materials*, **9** (11): 2544, 1997. Cited By (since 1996) 439.
- [116] DRISKO, G.; LUCA, V.; SIZGEK, E.; SCALES, N. & CARUSO, R. "Template synthesis and adsorption properties of hierarchically porous zirconium titanium oxides". *Langmuir*, **25** (9): 5286, 2009. Cited By (since 1996) 15.
- [117] CASALETTO, M.; INGO, G.; KACIULIS, S.; MATTOGNO, G.; PANDOLFI, L. & SCAVIA, G. "Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings". *Applied Surface Science*, **172** (1-2): 167, 2001.
- [118] HUANG, N.; YANG, P.; LENG, Y.; CHEN, J.; SUN, H.; WANG, J.; WANG, G.; DING, P.; XI, T. & LENG, Y. "Hemocompatibility of titanium oxide films". *Biomaterials*, **24** (13): 2177, 2003. Cited By (since 1996) 115.
- [119] KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T. & NIIHARA, K. "Formation of Titanium Oxide Nanotube". *Langmuir*, **14** (12): 3160, 1998.
- [120] GHICOV, A. & SCHMUKI, P. "Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures". *Chem. Commun.*, (20): 2791, 2009.
- [121] DYER, C. & LEACH, J. "Breakdown and efficiency of anodic oxide growth on titanium". *Journal of the Electrochemical Society*, **125** (7): 1032, 1978. Cited By (since 1996) 67.

- [122] BLONDEAU, G.; FROELICHER, M.; FROMENT, M.; HUGOTLEGOFF, A.; BRIEU, M.; CALSOU, R. & LARROQUE, P. "Crystallographic structure of TiO₂ anodic films". *Journal de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques*, **2** (1): 27, 1977.
- [123] JUNG, K.; PARK, S. & IHM, S.-K. "Linear relationship between the crystallite size and the photoactivity of non-porous titania ranging from nanometer to micrometer size". *Applied Catalysis A: General*, **224** (1-2): 229, 2002.
- [124] SIKORA, M. D. S.; ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C. & PAIVA-SANTOS, C. O. "Influence of the morphology and microstructure on the photocatalytic properties of titanium oxide films obtained by sparking anodization in H₃PO₄". *Electrochimica Acta*, **56** (9): 3122, 2011.
- [125] MILLS, A. & LE HUNTE, S. "An overview of semiconductor photocatalysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108** (1): 1, 1997.
- [126] ZIOLLI, R. & JARDIM, W. W. "Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por tio₂". *Química Nova*, **21**: 319, 1998.
- [127] COELHO, A. Topas Academic, 2007, Coelho Software: Topas Academic.
- [128] CHEARY, R. W. & COELHO, A. "Fundamental parameters approach to X-Ray line-profile fitting". *Journal of Applied Crystallography*, **25** (pt 2): 109, 1992.
- [129] AL-QARADAWI, S. & SALMAN, S. R. "Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **148** (1-3): 161, 2002.
- [130] DI QUARTO, F. & DOBLHOFER, H., K. ANDGERISCHER. "Instability of anodically formed TiO₂ layers". *Electrochimica Acta*, **23** (3): 195, 1978.
- [131] MCALEER, J. & PETER, L. "Instability of Anodic Oxide Films on Titanium". *Journal of the Electrochemical Society*, **129** (6): 1252, 1982.
- [132] VERMILYEA, D. A. "The crystallization of anodic tantalum oxide films in the presence of a strong electric field". *Journal of The Electrochemical Society*, **102** (5): 207, 1955.
- [133] SIKORA, M.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; BELLO, M. & PEREIRA, E. "Using a galvanostatic anodization system as a water heater". *Journal of Applied Electrochemistry*, **39**: 1883, 2009.
- [134] TSUCHIYA, H.; MACAK, J. M.; TAVEIRA, L.; BALAUR, E.; GHICOV, A.; SIRODNA, K. & SCHMUKI, P. "Self-organized tio₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes". *Electrochemistry Communications*, **7** (6): 576, 2005.
- [135] ZLAMAL, M.; MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. & KRÝSA, J. "Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized tio₂ nanotubes". *Electrochemistry Communications*, **9** (12): 2822, 2007.
- [136] BLACKWOOD, D.; PETER, L. & WILLIAMS, D. "Stability and open circuit breakdown of the passive oxide film on Titanium". *Electrochimica Acta*, **33** (8): 1143, 1988.

- [137] BLACKWOOD, D.; GREEF, R. & PETER, L. “An ellipsometric study of the growth and open-circuit dissolution of the anodic oxide film on titanium”. *Electrochimica Acta*, **34** (6): 875, 1989. Cited By (since 1996) 45.
- [138] MACAK, J.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S. & SCHMUKI, P. “TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications”. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **11** (1-2): 3, 2007.
- [139] DIAMANTI, M. & PEDEFERRI, M. “Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation”. *Corrosion Science*, **49** (2): 939, 2007.
- [140] CRAWFORD, G. & CHAWLA, N. “Porous hierarchical TiO₂ nanostructures: Processing and microstructure relationships”. *Acta Materialia*, **57** (3): 854, 2009.
- [141] DUGDALE, I. & COTTON, J. “The anodic polarization of titanium in halide solutions”. *Corrosion Science*, **4** (1-4): 397, 1964.
- [142] BASAME, S. B. & WHITE, H. S. “Pitting Corrosion of Titanium The Relationship Between Pitting Potential and Competitive Anion Adsorption at the Oxide Film/Electrolyte Interface”. *J. Electrochem. Soc.*, **147** (4): 1376, 2000.
- [143] CASILLAS, N.; CHARLEBOIS, S.; SMYRL, W. H. & WHITE, H. S. “Pitting Corrosion of Titanium”. *J. Electrochem. Soc.*, **141** (3): 636, 1994.
- [144] LEINEKUGEL-LE COCQ-ERRIEN, A.; DENIARD, P.; JOBIC, S.; GAUTIER, E.; EVAIN, M.; AUBIN, V. & BART, F. “Structural characterization of the hollandite host lattice for the confinement of radioactive cesium: Quantification of the amorphous phase taking into account the incommensurate modulated character of the crystallized part”. *Journal of Solid State Chemistry*, **180** (1): 322, 2007.
- [145] MANDELBROT, B. B. *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, 1968.
- [146] HARTE, D. *Multifractals: theory and applications*. Chapman and Hall/CRC, 2001.
- [147] MANOEL, E. T. M.; DA FONTOURA COSTA, L.; STREICHER, J. & MÜLLER, G. B. “Multiscale Fractal Characterization of Three-Dimensional Gene Expression Data”. *SIBGRAPI*, pp. 269–274. IEEE Computer Society, 2002.
- [148] FLORINDO, J. B.; DE CASTRO, M. & BRUNO, O. M. “Enhancing Multiscale Fractal Descriptors Using Functional Data Analysis”. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, **20** (11): 3443, 2010.
- [149] BRUNO, O. M.; DE OLIVEIRA PLOTZE, R.; FALVO, M. & DE CASTRO, M. “Fractal dimension applied to plant identification”. *Inf. Sci*, **178** (12): 2722, 2008.
- [150] GULICK, D. *Encounters with chaos*. McGraw-Hill, New York, 1992, 308 pp.
- [151] TURNER, M.; BLACKLEDGE, J. & ANDREWS, P. *Fractal Geometry in Digital Imaging*. Academic Press, 1998.
- [152] FALCONER, K. J. *The Geometry of Fractal Sets*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.

- [153] COELHO, R. C. & COSTA, L. F. “The Box Counting Fractal Dimension: Does it provide an Accurate Subsidy for Experimental Shape Characterization? If So, How to use it?” *Anais do Sibgrapi'95*, pp. 183–191. 1995.
- [154] TRICOT, C. *Curves and Fractal Dimension*. Springer-Verlag, New York, 1995.
- [155] BACKES, A. R.; CASANOVA, D. & BRUNO, O. M. “Plant leaf identification based on volumetric fractal dimension”. *International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence (IJPRAI)*, **23** (6): 1145, 2009.
- [156] “Colour encyclopaedia britannica online”. Acesso em 8 de julho de 2011, URL <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/126658/colour>.
- [157] TILLEY, R. J. D. *Defects in Solids*. John Wiley & Sons Ltda, 2008.
- [158] DEPERO, L.; SANGALETTI, L.; ALLIERI, B.; BONTEMPI, E.; MARINO, A. & ZOCCHI, M. “Correlation between crystallite sizes and microstrains in TiO₂ nanopowders”. *Journal of Crystal Growth*, **198-199** (Part I): 516, 1999.
- [159] GUIDI, V.; CAROTTA, M. C.; FERRONI, M.; MARTINELLI, G. & SACERDOTI, M. “Effect of Dopants on Grain Coalescence and Oxygen Mobility in Nanostructured Titania Anatase and Rutile”. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (1): 120, 2003.
- [160] MATTSSON, A.; LEIDEBORG, M.; LARSSON, K.; WESTIN, G. & ASTERLUND, L. “Adsorption and Solar Light Decomposition of Acetone on Anatase TiO₂ and Niobium Doped TiO₂ Thin Films”. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** (3): 1210, 2006.
- [161] KUBACKA, A.; FERNANDEZ-GARCIA, M. & COLAN, G. “Nanostructured Ti-M mixed-metal oxides: Toward a visible light-driven photocatalyst”. *Journal of Catalysis*, **254** (2): 272, 2008.
- [162] KUBACKA, A.; COLÓN, G. & FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. “Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂-anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts”. *Catalysis Today*, **143** (3-4): 286, 2009.
- [163] FAN, X.-Y.; ZHANG, Y.-H.; XIAO, P.; HU, F. & ZHANG, H. “Preparation of high-orderly TiO₂ nanotubes in organic solution and characterization of C-doped TiO₂”. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **20** (6), 2007.
- [164] JINLONG, L.; XINXIN, M.; MINGREN, S.; LI, X. & ZHENLUN, S. “Fabrication of nitrogen-doped mesoporous TiO₂ layer with higher visible photocatalytic activity by plasma-based ion implantation”. *Thin Solid Films*, **519** (1): 101, 2010.
- [165] BENSADON, E. O.; NASCENTE, P. A. P.; OLIVI, P.; BULHOES, L. O. S. & PEREIRA, E. C. “Cubic Stabilized Zirconium Oxide Anodic Films Prepared at Room Temperature”. *Chemistry of Materials*, **11** (2): 277, 1999.
- [166] TRIVINHO-STRIXINO, F.; GUIMARÃES, F. E. G. & PEREIRA, E. C. “Luminescence in anodic zro₂ doped with eu(iii)ions”. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **485**: 766, 2008.

- [167] YALING, S.; YUTANG, X.; YINGXUN, D. & SHIANG, F. "I-doping of anodized tio(2) nanotubes using an electrochemical method". *Chinese Science Bulletin*, **55** (20): 2136, 2010.
- [168] FAHIM, N. F.; MORKS, M. F. & SEKINO, T. "Electrochemical synthesis of silica-doped high aspect-ratio titania nanotubes as nanobioceramics for implant applications". *Electrochimica Acta*, **54** (12): 3255, 2009.
- [169] LIN, H.; CONG-QIN, N.; DONG-YAN, D.; SHUO, B.; RUI, Q.; MING, L. & DA-LI, M. "Wettability and In Vitro Bioactivity of Doped TiO₂ Nanotubes". *Journal of Inorganic Materials*, **25** (7): 775, 2010.
- [170] GRACIEN, E. B.; SHEN, J. N.; SUN, X. R.; LIU, D.; LI, M. C.; YAO, S. D. & SUN, J. "Photocatalytic activity of Manganese, Chromium and Cobalt-doped anatase Titanium Dioxide nanoporous electrodes produced by re-anodization method". *Thin Solid Films*, **515** (13): 5287, 2007.
- [171] LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2003.
- [172] BRUNELLA, M.; DIAMANTI, M.; PEDEFERRI, M.; FONZO, F. D.; CASARI, C. & BASSI, A. L. "Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers". *Thin Solid Films*, **515** (16): 6309, 2007.
- [173] MATYKINA, E.; BERKANI, A.; SKELDON, P. & THOMPSON, G. "Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium". *Electrochimica Acta*, **53** (4): 1987, 2007.
- [174] TERLEEVA, O. P.; BELEVANTSEV, V. I. & SLONOVA, A. I. "Types of discharges in electrochemical microplasma processes". *Protection of Metals*, **39**: 50, 2003.
- [175] JESSENSKY, O.; MULLER, F. & GOSELE, U. "Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina". *Journal of The Electrochemical Society*, **145** (11): 3735, 1998.
- [176] MOON, S.-M. & PYUN, S.-I. "The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminium in alkaline solution". *Electrochimica Acta*, **44** (14): 2445, 1999.
- [177] THAMIDA, S. K. & CHANG, H.-C. "Nanoscale pore formation dynamics during aluminum anodization". *Chaos*, **12** (1): 240, 2002.
- [178] HOUSER, J. E. & HEBERT, K. R. "The role of viscous flow of oxide in the growth of self-ordered porous anodic alumina films". *Nat Mater*, **8** (5): 415, 2009.
- [179] VOLKERT, C. A. "Stress and plastic flow in silicon during amorphization by ion bombardment". *Journal of Applied Physics*, **70** (7): 3521, 1991.
- [180] LHARCH, M.; CHAZALVIEL, J.-N.; OZANAM, F.; AGGOUR, M. & WEHRSPHON, R. B. "In situ investigation of porous anodic films of Silica". *Physica status solidi (a)*, **197** (1): 39, 2003.
- [181] AMIN, M.; FREY, S.; OZANAM, F. & CHAZALVIEL, J.-N. "Macromorphologies in electrochemically formed porous Silica". *Electrochimica Acta*, **53** (13): 4485, 2008.
- [182] SANTINACCI, L. & DJENIZIAN, T. "Electrochemical pore formation onto semiconductor surfaces". *Comptes Rendus Chimie*, **11** (9): 964, 2008.

- [183] KRYSMANN, W.; KURZE, P.; DITTRICH, K.-H. & SCHNEIDER, H. G. “Process characteristics and parameters of Anodic Oxidation by spark discharge (ANOF)”. *Crystal Research and Technology*, **19** (7): 973, 1984.
- [184] YASUDA, K.; MACAK, J. M.; BERGER, S.; GHICOV, A. & SCHMUKI, P. “Mechanistic aspects of the self-organization process for oxide nanotube formation on valve metals”. *J. Electrochem. Soc.*, **154** (9): C472, 2007.
- [185] MACAK, J.; HILDEBRAND, H.; MARTEN-JAHNS, U. & SCHMUKI, P. “Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **621** (2): 254 , 2008. Special Issue in Honor of Professor Israel Rubinstein.
- [186] OZANAM, F.; CHAZALVIEL, J. N.; RADI, A. & ETMAN, M. “Resonant and Nonresonant Behavior of the Anodic Dissolution of Silicon in Fluoride Media: An Impedance Study”. *Journal of The Electrochemical Society*, **139** (9): 2491, 1992.
- [187] LEWERENZ, H. & AGGOUR, M. “On the origin of photocurrent oscillation at Si electrodes”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **351** (1-2): 159 , 1993. An International Journal Devoted to all Aspects of Electrode Kinetics, Interfacial Structure, Properties of Electrolytes, Colloid and Biological Electrochemistry.
- [188] GRZANNA, J.; JUNGBLUT, H. & LEWERENZ, H. “A model for electrochemical oscillations at the Si electrolyte contact: Part I. Theoretical development”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **486** (2): 181 , 2000.
- [189] GRZANNA, J.; JUNGBLUT, H. & LEWERENZ, H. “A model for electrochemical oscillations at the Si electrolyte contact: Part II. Simulations and experimental results”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **486** (2): 190 , 2000.
- [190] ZHANG, X. G. “Mechanism of pore formation on n-type silicon”. *Journal of The Electrochemical Society*, **138** (12): 3750, 1991.
- [191] TAVEIRA, L. V.; MACAK, J. M.; SIROTKA, K.; DICK, L. F. P. & SCHMUKI, P. “Voltage Oscillations and Morphology during the Galvanostatic Formation of Self-Organized TiO₂ Nanotubes”. *Journal of The Electrochemical Society*, **153** (4): B137, 2006.
- [192] “Comsol multiphysics®”, 2011. URL www.comsol.com.
- [193] LOGAN, D. L. *A First Course in the Finite Element Method*. 4 ed. Thomson, Toronto, 2007.
- [194] WHITE, F. M. *Viscous Fluid Flow*. 3 ed. McGraw-Hill, New York, 2006.