

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“CRESCIMENTO ANÓDICO E CARACTERIZAÇÃO  
DE ÓXIDOS COLORIDOS DE TITÂNIO EM  
ELETRÓLITOS ALTERNATIVOS”**

**Karina Marchi Zaniolo\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: Físico-Química.

**Orientador: Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio**

**\*bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2014**

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

Z31ca Zaniolo, Karina Marchi.  
Crescimento anódico e caracterização de óxidos coloridos de titânio em eletrólitos alternativos / Karina Marchi Zaniolo.  
-- São Carlos : UFSCar, 2015.  
116 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Físico-química. 2. Anodização. 3. Implantes. 4. TiO<sub>2</sub>. 5. Titânio. I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Karina Marchi Zaniolo, realizada em 23/01/2015:

---

Prof. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha  
UFSCar

---

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira  
UFF

---

Prof. Dr. Nilson Tadeu Camarinho de Oliveira  
UFSCar

*Dedico a minha família, que por mais que sempre estivessem distantes, sempre se fizeram presentes.*

## AGRADECIMENTOS

*A Deus, por tudo.*

*A minha família, por sempre me fornecer a base para tudo.*

*A Profa. Dr. Sonia Regina Biaggio, pela oportunidade, orientação, conselhos, paciência e ajuda não só no âmbito acadêmico como também pessoal.*

*Aos Profs. Drs. Romeu C. Rocha-Filho, Nerilso Bocchi e José Mario de Aquino pela ajuda e discussões sobre o trabalho.*

*A todos os professores do Departamento de Química da UFSCar, em especial aos Profs. Edson, André, Gomide, Elaine e Dulce, que de algum modo contribuíram para minha formação acadêmica e pessoal.*

*Aos funcionários da UFSCar, Ademir e Edilson por toda ajuda prestada.*

*Aos colegas do LaPE, Ricardo, Yves, Gabriel, João Pedro, Diego, Adriana, Paulo, Paula, Douglas, Daiani, Rogério, Naihara, Pâmela, Aline, Isaac, Lais (Obrigada pelas amostras!) e Kallyni pela ajuda, atenção e paciência.*

*Aos colegas do GEP, Adalberto e Giovanni, pela ajuda.*

*Ao órgão de fomento CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.*

*Aos colegas do LIEC, Alan, Bruno e Ricardo, por toda ajuda com as análises por MEV, DRX e espectroscopia de micro-Raman.*

*Aos colegas do LBFE, Katia, Ariele, Priscila, Evandro, Caio e Tatiane, por me ensinar e acompanhar o uso do sonicador.*

*E, a todos, que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.*

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Propriedades mecânicas do osso cortical e de alguns metais utilizados como dispositivos implantáveis.....	12
TABELA 3.1 - Composição da solução fisiológica Ringer.....	38
TABELA 4.1 - Cores obtidas na anodização do Ti cp em função do potencial final, dos eletrólitos e de suas concentrações .....	69
TABELA 4.2 - Dados das coordenadas colorimétricas (L*a*b*) para amostras de Ti cp anodizadas em solução de HAc e NaBic nas concentrações 0,1 e 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	72

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Curva esquemática da variação da corrente em função do potencial, para um metal passivável ( $E_c$ : potencial crítico de passivação e $I_c$ : corrente crítica de passivação).....	18
FIGURA 1.2 - Representação esquemática de um processo de anodização de peças metálicas.....	21
FIGURA 1.3 – Estruturas das células unitárias das formas cristalinas do $TiO_2$ rutilo e anatase. ....	25
FIGURA 1.4 - Representação esquemática de um efeito de interferência do tipo ar-filme-metal .....	29
FIGURA 1.5 - Colorímetro modelo CR-400 da marca, Konica Minolta.....	30
FIGURA 1.6 - Representação espacial dos valores medidos para as coordenadas $L^*a^*b^*$ .....	31
FIGURA 3.1 - Eletrodos de trabalho de Ti cp: a) discos de ~2 mm de espessura construídos a partir de uma barra cilíndrica e b) discos construídos a partir da folha com espessura de 0,2 mm. ....	34
FIGURA 3.2 - Esquema do eletrodo de calomelano saturado utilizado como eletrodo de referência .....	35
FIGURA 3.3 - Eletrodos auxiliares de platina utilizados nas medidas voltamétricas e no crescimento galvanostático dos filmes de titânio: a) lâmina de platina e b) anéis de platina .....	36

FIGURA 3.4 - Célula de vidro com formato em "L", com compartimento de Teflon <sup>®</sup> para o ET, utilizada nas medidas de circuito aberto e voltametria cíclica .....	37
FIGURA 3.5 - Células de vidro com formato em "I", com compartimento de Teflon <sup>®</sup> para o ET, utilizadas nos crescimentos gavanostáticos .....	37
FIGURA 4.1 - Curva esquemática geral de uma medida de $E_{ca}$ , onde é medida a variação do potencial de circuito aberto em função do tempo.....	43
FIGURA 4.2 - Variação do potencial a circuito aberto com o tempo para o Ti cp em diferentes eletrólitos (vide abreviações no texto). .....	44
FIGURA 4.3 - Voltametria cíclica: a) perturbação e b) resposta para um metal válvula .....	45
FIGURA 4.4 - Voltamograma cíclico genérico para o um eletrodo de Ti em meio aquoso .....	46
FIGURA 4.5 - Voltamograma cíclico para o sistema Ti/TiO <sub>2</sub> em solução de HAc a várias concentrações, a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	48
FIGURA 4.6 - Voltamograma cíclico para o sistema Ti/TiO <sub>2</sub> em NaBic a várias concentrações, a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	49
FIGURA 4.7 - Voltamograma cíclico para o sistema Ti/TiO <sub>2</sub> na solução que simula o meio fisiológico, Ringer, a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	50
FIGURA 4.8 - Voltamogramas cíclicos sucessivos para Ti cp em solução de 0,1 mol L <sup>-1</sup> HAc, 50 mV s <sup>-1</sup> .....	51

- FIGURA 4.9 - Gráficos obtidos pelos dados dos voltamogramas apresentados na Figura 4.8 para um sistema Ti/TiO<sub>2</sub> em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>: a) variação da carga em função dos ciclos e b) variação da espessura em função dos ciclos ..... 51
- FIGURA 4.10 - a) Voltametrias cíclicas consecutivas para um sistema Ti/TiO<sub>2</sub> em solução de HAc 1,0 mol L<sup>-1</sup>, a 50 mV s<sup>-1</sup> e b) variação da espessura em função dos potenciais máximos do sistema representado em “a” ..... 53
- FIGURA 4.11 - Taxa de anodização em função da natureza do eletrólito e de sua concentração ..... 53
- FIGURA 4.12 - Curva cronopotenciométrica genérica para o sistema Ti/TiO<sub>2</sub>.....  
..... 55
- FIGURA 4.13 - Curvas cronopotenciométricas obtidas a 9,7 mA cm<sup>-2</sup>, sob agitação mecânica (frequência de 20,5 Hz), para Ti cp em soluções de HAc (a) e NaBic (b) a várias concentrações..... 56
- FIGURA 4.14 - Cor resultante ao término de cada medida representada na Figura 4.13 ..... 58
- FIGURA 4.15 - Bolhas aderidas à superfície da amostra durante a realização das curvas cronopotenciométricas, utilizando o sistema com agitação mecânica .... 59
- FIGURA 4.16 - Curvas cronopotenciométricas a diferentes densidades de corrente, sob agitação mecânica, para Ti cp em: (a) HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (b) HAc 0,5 mol L<sup>-1</sup>; (c) NaBic 0,1 mol L<sup>-1</sup> e; (d) NaBic 0,5 mol L<sup>-1</sup> ..... 60
- FIGURA 4.17 - a) Imagem da célula utilizada com a solução em fluxo; b) Saída mais estreita do tubo; c) Saída mais larga do tubo ..... 61

- FIGURA 4.18 - Amostras de Ti cp anodizadas através de um sistema em fluxo a partir de uma bomba peristáltica..... 62
- FIGURA 4.19 - Sonicador utilizados nos crescimentos anódicos dos filmes de  $\text{TiO}_2$  ..... 62
- FIGURA 4.20 - Curvas cronopotenciométricas a  $9,7 \text{ mA cm}^{-2}$  para Ti cp em soluções de: a) HAc e b) NaBic a distintas concentrações ..... 64
- FIGURA 4.21 - Cores obtidas pelo processo de anodização de Ti cp até diferentes potenciais finais em solução de HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 67
- FIGURA 4.22 - Quadro de cores para os óxidos sobre Ti cp crescidos nos eletrólitos HAc e NaBic, nas concentrações de  $0,1$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , até diferentes valores de  $E_{\text{final}}$  ..... 68
- FIGURA 4.23 - Diagrama de cromaticidade e cores observadas visualmente para as amostras anodizadas em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 73
- FIGURA 4.24 - Difratomogramas de raios X da amostra de Ti cp anodizada até  $E_{\text{final}}$  igual a  $140 \text{ V}$ , em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 75
- FIGURA 4.25 - Difrátograma de raios X para a amostra de Ti cp anodizada em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , até o potencial final de  $140 \text{ V}$  ..... 76
- FIGURA 4.26 - Espectros micro-Raman das amostras anodizadas em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até  $E_{\text{final}}$ : a)  $20 \text{ V}$ , b)  $100 \text{ V}$  e c)  $140 \text{ V}$  ..... 78
- FIGURA 4.27 - a) Micrografia ótica do Ti anodizado demarcando a linha onde foram realizadas as medidas de Raman. b) Espectros de Raman em diferentes pontos ao longo da linha..... 79

- FIGURA 4.28 - Micrografias de MEV dos óxidos crescidos até diferentes valores de  $E_{\text{final}}$  em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ : a) 20 V, b) 100 V e c/d) 140 V ..... 80
- FIGURA 4.29 - Micrografias de MEV dos óxidos crescidos até  $E_{\text{final}}$  igual a 20 V em diferentes eletrólitos e concentrações: a) HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; b) HAc  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; c) NaBic  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e; d) NaBic  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 81
- FIGURA 4.30 - Micrografias de MEV dos óxidos crescidos até  $E_{\text{final}}$  igual a 100 V em diferentes eletrólitos e concentrações: a) HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; b) HAc  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; c) NaBic  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e; d) NaBic  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 82
- FIGURA 4.31 - Micrografia de MEV de um corte transversal da amostra de Ti cp anodizada em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até potencial final de 140 V ..... 84
- FIGURA 4.32 - Micrografia de MEV do Ti cp anodizado em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  logo após a queda brusca de potencial mostrada na Figura 4.20. a) Rachaduras e b) Delaminação do óxido ..... 85

## RESUMO

CRESCIMENTO ANÓDICO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS COLORIDOS DE TITÂNIO EM ELETRÓLITOS ALTERNATIVOS – Neste trabalho foram realizados estudos de crescimento anódico de óxidos que passivam o metal biocompatível titânio, de seus parâmetros eletroquímicos, morfológicos e estruturais. Os óxidos foram obtidos via galvanostática a  $9,7 \text{ mA cm}^{-2}$ , nos eletrólitos verdes ácido acético (HAc) e bicarbonato de sódio (NaBic), em diferentes concentrações e potenciais finais de anodização ( $E_{\text{final}}$ ), a temperatura ambiente. Além disso, buscou-se a formação de um espectro de cores das amostras do Ti cp anodizadas, propondo-se uma correlação destas com as condições de anodização, de onde foi possível inferir que  $E_{\text{final}}$  foi a que mais influenciou estes resultados. As medidas de potencial de circuito aberto ( $E_{\text{ca}}$ ) mostraram que a maior tendência termodinâmica para a passivação do Ti cp ocorreu em HAc  $0,1$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\sim -0,18 \text{ V vs. ECS}$ ). Já as voltametrias cíclicas apresentaram um comportamento típico de metal válvula, sem a presença de corrosão localizada mesmo em meios contendo íons cloreto (solução de Ringer). Além disso, pôde-se também estimar as taxas de anodização do Ti cp em cada eletrólito, com valores entre  $1,8$  e  $2,7 \text{ nm V}^{-1}$ . Na avaliação das estruturas dos óxidos obtidos, as análises por DRX e espectroscopia micro-Raman permitiram inferir que o óxido predominante é o  $\text{TiO}_2$ , sendo parcialmente cristalino, com a presença da fase anatase. Por fim, análises de MEV indicaram óxidos rugosos e porosos em todas as condições de anodização. Portanto, os eletrólitos verdes HAc e NaBic, empregados no processo de anodização do Ti, parecem ser promissores para a formação de óxidos espessos e com boas propriedades eletroquímicas e físicas para aplicação em materiais implantáveis.

## ABSTRACT

ANODIC GROWTH AND CHARACTERIZATION OF COLORED TITANIUM OXIDES IN ALTERNATIVE ELECTROLYTES – Studies on the anodic growth of oxides that passivate the biomaterial titanium, and their electrochemical, morphological and structural parameters were carried out in this work. The oxides were obtained galvanostatically at  $9.7 \text{ mA cm}^{-2}$ , in the acetic acid (HAc) and sodium bicarbonate (NaBic) green electrolytes at room temperature, at different concentrations and final anodization potential ( $E_{\text{final}}$ ). Besides that, the formation of a spectrum of colors on the anodized Ti cp was investigated, and a correlation between these colors and the anodizing conditions was proposed. The open circuit potential ( $E_{\text{ca}}$ ) measurements indicated that the higher thermodynamic tendency for the Ti passivity occurred in the 0.1 and 0.5 mol L<sup>-1</sup> HAc solutions ( $\sim -0.18 \text{ V vs. SCE}$ ). On the other hand, the cyclic voltammograms presented the typical valve metal profiles, without evidences of localized corrosion even in a chloride-containing electrolyte (Ringer solution). Moreover, the Ti anodization rates in the different electrolytes were also estimated, with values ranging from 1.8 to 2.7 nm V<sup>-1</sup>. Both RXD and micro-Raman spectroscopy data allowed to infer that TiO<sub>2</sub> is the predominant oxide, partially crystalline and presenting the anatase phase. Finally, SEM analyses indicated rough and porous oxide films for all the anodization conditions. Therefore, the green electrolytes HAc and NaBic, proposed for the Ti anodization process, seem to be promising for producing thick oxides which present good electrochemical and physical properties to be applied as implantable materials.

## SUMÁRIO

1 - Introdução .....	1
1.1 - Contextualização .....	1
1.2 – Dispositivos implantáveis .....	4
1.2.1 – Materiais para fabricação de dispositivos implantáveis .....	8
1.3 - Titânio .....	13
1.4 - Passivação e métodos para modificação da superfície de dispositivos implantáveis .....	16
1.5 – Cores interferentes .....	28
2 - Objetivos .....	32
3 – Materiais e Métodos .....	33
3.1 - Eletrodos, células eletroquímicas e soluções .....	33
3.1.1 - Eletrodos .....	33
3.1.2 – Células eletroquímicas .....	36
3.1.3 – Soluções utilizadas .....	38
3.2 – Técnicas eletroquímicas utilizadas .....	38
3.2.1 – Potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) .....	38
3.2.2 – Voltametria cíclica .....	39
3.2.3 - Cronopotenciometria .....	40
3.3 – Outras medidas .....	40
3.3.1 – Difratometria de raios X (DRX) .....	40
3.3.2 – Espectroscopia de micro-Raman .....	40
3.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	40
3.3.4 - Colorimetria .....	41

4 – Resultados e Discussões .....	42
4.1 – Análises eletroquímicas .....	42
4.1.1 – Medidas dos potenciais de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) .....	42
4.1.2 – Análises por voltametria cíclica.....	45
4.1.3 – Crescimento anódico galvanostático do filme de $TiO_2$ .....	54
4.2 – Espectro de cores dos óxidos de titânio crescidos em ácido acético e bicarbonato de sódio .....	66
4.2.1 – Colorimetria .....	70
4.3 – Análises estruturais.....	74
4.3.1 – Difratomia de raios X (DRX) .....	74
4.3.2 – Espectroscopia de micro-Raman.....	77
4.4 – Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	79
4.4.1 – MEV da topografia das amostras .....	79
4.4.2 – Espessura do filme de óxido .....	83
4.4.3 – Ruptura do filme de óxido .....	84
5 - Conclusões .....	86
Referências Bibliográficas.....	90
Apêndice I.....	107
Apêndice II .....	108
Apêndice III .....	112
Apêndice IV .....	115

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - Contextualização

Segundo o IBGE<sup>1</sup>, a população brasileira envelhece em ritmo acelerado. Em 2013, a expectativa de vida do brasileiro alcançou os 74 anos, apresentando um aumento de 11 anos em relação à década de 1980. Além disso, projeções na expectativa de vida do brasileiro para 2050 demonstram que esta será de 81 anos<sup>2</sup>.

Apesar deste aumento na longevidade ser um indício de melhora na qualidade de vida dos brasileiros, dados levantados pelo IBGE demonstram que no ano de 2008 quase um terço da população portava algum tipo de doença crônica. Dentre estas, encontram-se: doenças de coluna ou costas, artrite ou reumatismo, câncer, diabetes, bronquite, doença renal crônica, tendinite ou tenossinovite, tuberculose, depressão e doenças do coração<sup>3</sup>. Ademais, como tem ocorrido no mundo, o número de mulheres idosas no Brasil ultrapassa o de homens; contudo, isso não implica que elas dispõem de melhores condições de saúde, pois as mulheres declaram incapacidade funcional em maior predominância que os homens<sup>3,4</sup>.

Com o aumento da longevidade, o quadro referente às doenças crônicas como a artrose, a artrite reumatóide e a osteoporose vem se agravando e afetam cada vez mais pessoas ao redor do mundo. Estatísticas indicam que a artrose afeta 135 milhões de pessoas no mundo, sendo a quarta enfermidade mais frequente na saúde da mulher e a oitava na dos homens. Já a artrite reumatóide atinge um contingente de 20 milhões. Em relação à osteoporose, estima-se que atinja uma em cada duas mulheres e um a cada quatro homens acima dos 50 anos, no mundo<sup>5,6</sup>.

Segundo o Instituto Nacional de Saúde (NIH)<sup>7</sup> a osteoporose é um dos principais agravantes para a situação da saúde no Brasil e no mundo. A

incidência de fraturas é alta em indivíduos com osteoporose. Nos Estados Unidos da América (EUA), existem 10 milhões de pessoas com osteoporose e 18 milhões com baixa massa óssea. No Brasil, ainda não se tem relatados dados oficiais e precisos sobre a prevalência da osteoporose e da incidência de quedas e fraturas. Porém, sabe-se que há um grande número de pessoas afetadas por esta doença e que estes valores vêm crescendo a cada ano<sup>8</sup>. Fraturas relacionadas à osteoporose quase dobraram na última década e para 2025 tem-se uma projeção de que ocorrerão mais de 3 milhões de fraturas, gerando um custo de 25,3 bilhões dólares à saúde<sup>6</sup>.

Segundo o Ministério da Saúde (MS)<sup>9</sup>, quedas causadas por problemas visuais e posturais representam a principal causa de acidentes nos idosos. Um terço dos idosos que vivem em casa e metade dos que vivem em instituições sofrem pelo menos uma queda por ano. Muitas destas quedas levam a fratura de colo do fêmur, sendo esta a principal causa de internações por quedas. Considerando que uma população mais idosa, com maior prevalência de pessoas acima dos 80 anos possui mais chances de desenvolver comorbidade e incapacidade que populações em faixas etárias mais jovens, provavelmente a tendência para os próximos anos é de que a porcentagem de portadores de doenças crônicas aumente. Portanto, o número de indivíduos com incapacidade de locomoção para os próximos anos só tende a aumentar<sup>1</sup>.

Os acidentes que resultam em lesões ou fraturas do tecido ósseo estão relacionados principalmente a acidentes de trânsito, atividades esportivas e quedas, mas também podem estar relacionados à violência doméstica, ferimentos por arma de fogo e mergulho em águas rasas, dentre outras causas<sup>10-</sup>

14.

Com relação aos traumas, geralmente fraturas de alta energia (causadas por acidentes de trânsito, quedas de grandes alturas, acidentes esportivos, dentre outros) acometem principalmente os jovens e adultos; já

fraturas de baixa energia (quedas da própria altura) acometem principalmente idosos, relacionado principalmente à presença de osteoporose<sup>6, 14-17</sup>.

No âmbito relacionado aos esportes radicais, de acordo com levantamentos da Promotrade, organizadora de eventos da Adventure Sports Fair, no Brasil, cada vez mais, vem crescendo o número de adeptos aos esportes radicais<sup>18</sup>.

No campo relacionado aos acidentes de trânsito, a Organização Mundial de Saúde (OMS)<sup>19</sup> relata que, globalmente, os acidentes de trânsito já são considerados um problema de saúde pública. Estima-se que, anualmente, 1,2 milhões de pessoas morram em decorrência de colisões em vias públicas e mais de 50 milhões são feridas. Ainda, segundo a Organização Panamericana de Saúde (OPS)<sup>20</sup>, os acidentes de trânsito são responsáveis por aproximadamente 150 mil mortes e mais de 5 milhões de feridos nas Américas, gerando uma média de 15,8 mortes para cada 100.000 mil habitantes. Ademais, relatou-se que nos anos de 2006/2007 um total de 5.054.980 pessoas sofreram ferimentos não fatais, equivalente a 35,5 lesionados por morte. Estes dados demonstram, portanto, que os acidentes de trânsito proporcionam uma importante causa de incapacidade (física ou cognitiva) nas pessoas.

Segundo o MS<sup>21</sup>, as mortes relacionadas aos acidentes de trânsito estavam entre as 10 principais causas de morte em 2008. O MS ainda reporta que os acidentes envolvendo motociclistas são responsáveis pela maior parte dos atendimentos decorrentes de acidentes de trânsito, tanto nas internações do Sistema Único de Saúde (SUS) quanto nas emergências, sendo que o número de motociclistas acidentados vem crescendo nos últimos anos<sup>22</sup>.

Como referido acima, a principal causa de morte nos jovens e adultos, na faixa etária entre os 5 e 44 anos, é o politrauma. Quando as lesões que acometem o paciente não levam a óbito, geralmente provocam sequelas permanentes, gerando um alto custo financeiro e problemas psicológicos para o paciente, familiares e sociedade. Cerca de 80% dos politraumatizados exibem

lesão no aparelho locomotor. Os acidentes de trânsito são os principais responsáveis pelo politrauma<sup>23, 24</sup>.

Sendo assim, os acidentes de trânsito no Brasil merecem uma atenção especial, pois além do grande número de mortes, ocupando os primeiros lugares no ranking dos países que mais matam por acidentes de trânsito, são responsáveis por vários níveis de incapacidade motora e cognitiva, temporária ou permanente, em um número significativo de vítimas<sup>9, 25</sup>.

Portanto, o aumento na expectativa de vida da população, o grande número de pessoas com doenças agudas ou crônicas relacionadas ao sistema locomotor, os constantes acidentes, com destaque para os acidentes de trânsito<sup>5, 25-27</sup>, o aumento da violência, além da maior procura da prática de esportes radicais<sup>18</sup>, nos últimos anos vêm proporcionando um aumento na demanda de implantes para substituição total ou parcial de partes do corpo humano<sup>28, 29</sup>.

## **1.2 – Dispositivos implantáveis**

Segundo Basu et al.<sup>30</sup>, dado o quadro de saúde em âmbito global, atualmente gastos relacionados à saúde são muito maiores, tanto nos países desenvolvidos quanto nos países em desenvolvimento. Dentro deste contexto, o desenvolvimento e aprimoramento dos materiais para aplicações biomédicas são de suma importância.

Para se ter uma ideia da importância desses materiais, em 2002, no mundo foram movimentados 14 bilhões de dólares no comércio de biomateriais<sup>31</sup>. Só nos Estados Unidos, até 2006, foram realizados cerca de 1,5 milhões de procedimentos fazendo-se uso de materiais implantáveis como pinos, placas e parafusos de fixação de fratura<sup>28</sup>.

No Brasil, o gasto em materiais para aplicações biomédicas também é relevante. No ano de 2004, o Sistema Único de Saúde (SUS) teve uma despesa de 103 milhões de reais com implantes ortopédicos. A maior parte destes gastos

foi destinada a materiais do tipo síntese, como placas, parafusos e placas de titânio, hastes intramedulares, sínteses ligamentar e fios de aço, comumente utilizados na consolidação de fraturas e em implantes do tipo prótese, sendo estes principalmente empregados na reconstituição de articulações<sup>32</sup>.

Só em Campinas, no Instituto Afonso Ferreira, clínica especializada em ortopedia, traumatologia e fisioterapia, no ano de 2009, foram realizadas em torno de 500 cirurgias para implantes de próteses ortopédicas e 250 cirurgias artroscópicas (videocirurgias). Segundo os especialistas da clínica, este número é significativo e espera-se que duplique nos próximos anos<sup>33</sup>.

Ainda, referente à demanda por dispositivos implantáveis, segundo a Associação Brasileira de Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos, Odontológicos, Hospitalares e de Laboratórios (ABIMO)<sup>34</sup>, anualmente são utilizados no Brasil cerca de 800 mil implantes e 2,4 milhões de componentes de próteses dentárias.

De acordo com o Instituto Nacional de Traumatologia e Ortopedia (INTO)<sup>35</sup>, o uso de implantes e próteses de má qualidade ocasiona a troca precoce dessas peças, devido à quebra do material ou ao desgaste acentuado, o que, além de causar danos à saúde do paciente, gera altos custos ao governo. Uma das causas de falha do implante decorre da má adesão aos tecidos adjacentes, pois mesmo micromovimentações geram a liberação de partículas e substâncias que se acumulam nos tecidos adjacentes e podem causar a necrose dos mesmos. A este processo dá-se o nome de metalose. Portanto, com o passar dos anos, um implante que está sendo rejeitado pelo organismo pode liberar substâncias que chegam à circulação sanguínea e levar à infecção, e em casos mais graves, levam à amputação do membro ou à morte<sup>36,37</sup>.

Materiais utilizados nas aplicações biomédicas são denominados biomateriais. Segundo Williams<sup>38</sup>, entende-se por biomaterial “qualquer substância ou combinação destas que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que pode ser usada por qualquer período de tempo,

umentando ou substituindo parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do corpo, com a finalidade de manter ou melhorar a qualidade de vida do paciente e onde a coexistência não desencadeie reações adversas ou incontroláveis no organismo”. Em 2009, Williams<sup>39</sup>, redefiniu o conceito de biomaterial, declarando que “um biomaterial é uma substância que foi projetada para assumir uma forma que, por si só ou como parte de um sistema complexo, é usada para dirigir, pelo controle das interações com os componentes dos sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico, na medicina humana ou veterinária”.

Um dos requisitos universais para os implantes, independentemente do local onde será implantado, é sua habilidade em formar uma unidade mecânica estável adequada com relação aos tecidos circunvizinhos, sejam estes tecidos macios ou duros. Além disso, há bastante tempo, sabe-se que qualquer tipo de implante deve possuir compatibilidade biológica (biocompatibilidade) com o local onde será inserido<sup>40, 41</sup>.

Biocompatibilidade pode ser definida pela habilidade de um material coexistir com o hospedeiro por um intervalo de tempo, ou por tempo indeterminado, sem provocar reações adversas no organismo. Do ponto de vista biológico, este termo surge a partir da capacidade do organismo hospedeiro em aceitar o biomaterial. Dentre as características relacionadas à biocompatibilidade, necessárias para que haja um bom desempenho do biomaterial no local onde será utilizado, destacam-se: compatibilidade bioquímica (não provocar reações adversas, não ser tóxico, não ser carcinogênico) e fornecer uma boa bioadesão com os tecidos adjacentes<sup>30, 42-44</sup>.

De acordo com Niiomi et al.<sup>45</sup>, para um material ser aceito como biomaterial, sua biocompatibilidade deve ser avaliada em experimentos *in vivo* em animais. Essa avaliação, para materiais sólidos, é realizada através da implantação de pequenas estruturas do material dentro do fêmur ou tíbia de pequenos animais. Após certo tempo, são realizadas análises histológicas e

radiológicas neste material com o intuito de se avaliar as reações ocorridas ao seu redor. Quando o corpo hospedeiro reconhece o material implantado como corpo estranho (devido à liberação de substância ou a uma superfície reativa), a resposta biológica inicial desencadeada por este material será o encapsulamento do mesmo por um tecido fibroso na tentativa do corpo de isolar o material para minimizar os danos causados por ele. Dependendo do grau de nocividade do corpo estranho, formam-se diferentes espessuras de tecido fibroso ao seu redor. Entretanto, se o material implantado possuir uma boa estabilidade e uma superfície bioativa, ele coexistirá com o meio sem sofrer encapsulamento, e um novo tecido ósseo pode entrar em contato direto com o material. Portanto, tanto a presença quanto a espessura do tecido fibroso, ou a formação de um novo tecido ósseo ao redor do implante, definirão qual o grau de biocompatibilidade do material.

De modo geral, de acordo com o grau de biocompatibilidade, as interações do implante com o hospedeiro podem ser classificadas em quatro tipos: biotoleráveis, quando o implante provoca uma resposta biológica dos tecidos circunvizinhos que promovem o encapsulamento fibroso do corpo estranho; bioinertes, quando o biomaterial induz uma resposta biológica mínima, reduzindo assim a camada de tecido fibroso decorrente do encapsulamento; bioativos, quando há interação do implante com o tecido biológico através de ligações químicas e interações biológicas e, portanto, sem a presença do encapsulamento; e biorreabsorvíveis ou degradáveis, quando o dispositivo implantado é gradualmente degradado pelo organismo, até que este seja completamente substituído por um novo tecido<sup>30, 37, 46</sup>.

Sendo assim, nos dias de hoje, os biomateriais exercem um importante papel na melhora da saúde do homem. Suas aplicações estão presentes não somente nos dispositivos médicos (implantes ortopédicos e dentais, peles e artérias artificiais), como também auxiliam em diagnósticos, servem de materiais para sensores, são usados em sistemas de liberação

controlada de fármacos e estão presentes na engenharia de tecidos. Ademais, o uso destes biomateriais não ocorre apenas em casos de doenças, mas também em situações de cunho puramente estético<sup>29,30</sup>.

Além disso, com os avanços no entendimento dos mecanismos das doenças, desenvolvimento e regeneração de tecidos foi possível estabelecer quais propriedades seriam necessárias para uma melhor biocompatibilidade dos implantes em um local específico, e com os progressos no entendimento das propriedades e processabilidade dos materiais, cada vez mais vem sendo possível o desenvolvimento de biomateriais mais adequados<sup>29,30</sup>.

### **1.2.1 – Materiais para fabricação de dispositivos implantáveis**

Na atualidade, com os avanços na área médica em relação aos dispositivos implantáveis, novos materiais vêm sendo requeridos, com a finalidade de proporcionar melhor osseointegração, maior vida útil para o dispositivo, e menor resposta biológica do organismo ao material implantado. Como dito anteriormente, um dispositivo implantável ideal deve ser biocompatível e possuir propriedades mecânicas adequadas, tais como elasticidade, ductilidade, dureza, resistência à fadiga e ao desgaste, dentre outras. Além disso, o material deve ser passível de ser usinado em diferentes formas e ter um custo relativamente baixo. Portanto, um material adequado para implante visa atingir o melhor desempenho no que diz respeito à durabilidade, funcionalidade e resposta biológica<sup>46-48</sup>.

Ainda não existe um material que possua todas as propriedades, sendo estas mecânicas, metalúrgicas, funcionais e biológicas, além da disponibilidade e custo acessível, necessárias para um implante ideal. Cada biomaterial possui um conjunto de propriedades, determinadas por sua composição, estrutura e processamento, que são eficientes em algumas situações, tendo sua aplicação limitada a condições específicas<sup>37</sup>.

Existem diferentes classes de materiais utilizados na fabricação de dispositivos implantáveis que, de um modo geral, classificam-se em: metálicos, poliméricos, cerâmicos, compósitos e naturais. Destes, os materiais metálicos são empregados largamente em implantes que envolvem sustentação de carga e em dispositivos de fixação interna. Estes dispositivos atualmente encontram-se principalmente em implantes ortopédicos, que substituem dentre outras funções, a articulação do quadril e do joelho; implantes dentários; materiais como parafusos, grampos e placas para o reparo de fraturas ósseas; dispositivos cardiovasculares como, marca-passos, *stents* e cateteres; instrumentos cirúrgicos, dentre outros<sup>28-30</sup>.

Muitos metais possuem propriedades mecânicas adequadas para sua aplicação como implantes, porém para que este material desempenhe um papel eficiente como implante, como dito anteriormente para biomateriais, faz-se necessário que ele apresente também uma biocompatibilidade adequada, devendo exibir, portanto, bons resultados quanto à bioadesão, resistência à corrosão e osseointegração<sup>30, 37</sup>.

Segundo Branemark<sup>49</sup>, a osseointegração é caracterizada pelo crescimento e adesão do tecido ósseo à prótese, sendo que, quanto maior a rugosidade e porosidade de um material, mais facilitado é o processo de osseointegração, e estas propriedades podem ser obtidas pela formação de uma camada de óxido na superfície do metal.

O corpo humano fornece um ambiente quente e rico em sais, ou seja, propicia um meio ideal para corrosão de metais. Por corrosão entende-se a degradação do metal ou de suas ligas através de reações eletroquímicas com o meio<sup>43</sup>. Este processo de corrosão pode ocorrer de modo generalizado (onde toda a superfície do metal é afetada) ou localizado (onde apenas alguns locais sofrem corrosão). Naturalmente, todos os implantes metálicos corroem em certa extensão, o que precisa ser monitorado, por duas razões: primeiramente porque o processo de corrosão afeta a integridade da estrutura do implante, o que pode

levar a falhas mecânicas e segundo, porque o produto de corrosão desse metal pode gerar reações adversas nos tecidos circunvizinhos. Além disso, os implantes metálicos também sofrem degradação por um processo de desgaste mecânico, muitas vezes a degradação do implante metálico acaba decorrendo por um efeito sinérgico da degradação por corrosão e por desgaste<sup>30, 50</sup>.

Os materiais metálicos que se destacam por sua resistência à corrosão são aqueles capazes de formar uma camada de óxido estável e aderente ao substrato, que protege o material do meio adverso (meio fisiológico). Durante o processo de fabricação de implantes, pode-se realizar uma deposição adicional à camada natural do metal<sup>37</sup>. Dentre estes materiais, encontram-se os metais válvula (Zr, Ti, Nb, W, Ta, etc.). Estes são uma classe de materiais que têm se destacado na produção de instrumentos cirúrgicos e implantes. Estes metais são de grande interesse, pois os mesmos possuem uma alta reatividade com a água ou com o oxigênio presente no ar e assim formam espontaneamente uma camada estável de óxido em sua superfície. Este filme estável formado é o responsável pela alta resistência à corrosão em ambientes agressivos<sup>41, 51-59</sup>. Esses metais possuem tal denominação – “válvula” –por permitirem a passagem de corrente apenas em um sentido (neste caso a corrente anódica), funcionando portanto como um retificador<sup>60</sup>.

Atualmente, dentre os metais e ligas mais comuns na fabricação de dispositivos médicos encontram-se o aço inoxidável, ligas a base de cobalto, titânio e suas ligas, e tântalo<sup>37</sup>. No passado, o aço inoxidável austenítico AISI 316 era bastante utilizado nos EUA e ainda é no Brasil, porém, em decorrência da presença de diferentes processos corrosivos (pites, frestas, fadiga) e devido ao surgimento de novas ligas metálicas não ferrosas com melhores desempenhos, o uso do aço inoxidável vem decaindo. Ainda assim, devido ao baixo custo de produção, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão galvânica, certas ligas deste material (ASTM F138-92, F1586-95) ainda são aplicadas em implantes osteoarticulares<sup>37, 61, 62</sup>. Em um estudo realizado por

Hierholzer et al.<sup>63</sup> diferentes elementos de liga presentes no aço inoxidável podem desencadear processos alérgicos e carcinogênicos no organismo receptor do implante. Eles observaram que concentrações absolutas dos íons de Ni e Cr são muito maiores em pacientes que receberam implantes de aço inoxidável.

As ligas de cromo-cobalto ASTM F75 e F90, dentre outras, dispõem de adequadas propriedades mecânicas e de elevada resistência à corrosão, porém são de difícil usinagem<sup>37</sup>. Além disso, o cromo, tanto na sua forma elementar como na combinada, induz uma resposta alérgica no organismo, podendo desencadear uma reação excessiva, que pode levar à perda de parte de uma articulação implantada, gerando a necessidade de uma cirurgia de revisão<sup>64</sup>.

Segundo MacDonald<sup>65</sup>, a toxicidade do cromo e do cobalto tem sido um problema principalmente em articulações metal/metal, onde foi possível detectar um alto nível dos íons destes elementos na urina e no sangue (5 a 10 vezes maiores que a concentração antes do implante do biomaterial) de pacientes que foram submetidos a estes tipos implantes. Ademais, Granchi et al.<sup>66</sup> também relataram em seus estudos com pacientes submetidos a implantes de quadril de ligas Co-Cr, que houve grande quantidade de íons liberados, o que gerou uma reação de hipersensibilidade sistêmica.

O tântalo é um material interessante para o uso em implantes, pois além de ser biocompatível, pode ser processado de modo a produzir uma estrutura trabecular. Esse design fornece ao implante um módulo de elasticidade que fica entre os valores do módulo de elasticidade do osso cortical e do esponjoso (1-16 GPa). O seu alto custo é a principal desvantagem de seu uso<sup>37</sup>.

No que diz respeito ao titânio e suas ligas (ASTM F67, F136, F1108, F1295, F1472, dentre outras), esses materiais se destacam principalmente devido a sua alta resistência à corrosão (maior que a do aço inoxidável), baixo módulo de elasticidade comparando com outros materiais metálicos (Tabela 1.1) e boa osseointegração. Estas propriedades fazem com que

o Ti e suas ligas sejam os materiais metálicos mais indicados em aplicações clínicas, principalmente no que diz respeito ao uso prolongado de implantes, como por exemplo, em componentes de fixação de próteses de quadril e implantes dentários<sup>63, 67-69</sup>.

TABELA 1.1- Propriedades mecânicas do osso cortical e de alguns metais utilizados como dispositivos implantáveis<sup>70</sup>.

<b>Material</b>	<b>Microestrutura</b>	<b>Módulo de elasticidade (GPa)</b>	<b>Limite de escoamento (MPa)</b>	<b>Limite de resistência (MPa)</b>
Ti cp	$\alpha$	105	692	785
Ti-6Al-4V	$\alpha/\beta$	110	850 - 900	960 - 970
Ti-6Al-7Nb	$\alpha/\beta$	105	921	1024
Ti-13Nb-13Zr	$\alpha/\beta$	82	1020	1020
Co-Cr-Mo	Austenítica cfc + hc	200 - 230	275 - 1585	600 - 1700
Aço inoxidável (316 L)	Austenítica	200	170 - 750	465 - 950
Ossos cortical	Compósito viscoelástico (hidroxiapatita + colágeno)	10 - 40	-	90 - 140

A alta resistência à corrosão em meio fisiológico do Ti e suas ligas, como explicado anteriormente, se deve à formação espontânea de um óxido estável em sua superfície. Uma das desvantagens do uso destes materiais é que possuem baixa resistência ao desgaste, o que inviabiliza seu uso como superfície articular<sup>37, 71</sup>. Além disso, apesar de sua boa propriedade em relação à corrosão,

estes materiais induzem a corrosão por frestas, sendo contraindicado como implantes cimentados. Este tipo de corrosão não é observado em ligas de cobalto e aço inoxidável<sup>72, 73</sup>.

Em um estudo comparativo do uso de implantes não cimentados para artroplastia total de quadril entre ligas de Co-Cr-Mb e Ti-Al-V, a liga de Ti demonstrou desempenho superior. Este resultado se deve principalmente a duas propriedades, primeiramente, devido ao maior grau de biocompatibilidade (possui toxicidade relativamente menor e melhor desempenho com relação à osseointegração) e, em segundo lugar, por possuir propriedades mecânicas mais adequadas, principalmente graças a seu menor módulo de elasticidade (propriedade que minimiza o impacto nos tecidos adjacentes)<sup>74</sup>.

Além disso, de acordo com Shah et al.<sup>75</sup> a estabilidade a longo prazo de um implante é diretamente proporcional a sua capacidade de osseointegração. Estes autores realizaram um estudo *in vitro* onde analisaram a interação dos osteoblastos (células que formam tecido ósseo) com a superfície de implantes de ligas de Ti6Al4V e de Co-Cr-Mb, visto que estas são as células que promovem as primeiras reações em relação ao implante no corpo humano e, como resultado, observaram que a liga de Ti6Al4V demonstrou melhor adesão e maturação celular mais acelerada.

### 1.3 - Titânio

O titânio é o 9º elemento mais abundante na crosta terrestre e em relação aos metais de transição ocupa o segundo lugar. Devido a sua alta versatilidade, elevada resistência à corrosão e alta razão resistência mecânica/massa específica apresenta inúmeras possibilidades de aplicação, com destaque na indústria aeroespacial, aeronáutica, naval e biomédica<sup>76</sup>.

Em 1940, Bothe et al.<sup>38</sup> substituíram ossos de animais por implantes de Ti e chegaram à conclusão que esse metal possuía uma maior tolerância em

condições *in vivo* do que as ligas de Cr-Co estudadas na época. A partir de então, mais estudos foram realizados com Ti e suas ligas, para a produção de materiais implantáveis devido as suas boas propriedades mecânicas (baixo módulo de elasticidade comparado a outros metais e boa resistência à tensão e à fadiga), ótima razão resistência mecânica/massa específica, estabilidade química (alta resistência à corrosão), e boa biocompatibilidade em condições *in vivo*<sup>77, 78</sup>. Além disso, como o Ti não é um material ferromagnético, o acompanhamento e avaliação do seu desempenho *in vivo* podem ser analisados através de imagens por ressonância magnética<sup>67, 68</sup>.

O Ti e algumas de suas ligas, atualmente, são considerados os materiais para implantes metálicos que apresentam maior grau de biocompatibilidade<sup>41</sup>. Entretanto, apesar de ser bem aceito pelo organismo, como possui baixa resistência ao desgaste, nesses casos, ele gera um aumento da liberação de íons de Ti ou de partículas do filme de sua superfície induzindo à metalose ou ainda, devido à intensa resposta inflamatória, a soltura do implante<sup>37</sup>. Por isso, o uso de titânio comercialmente puro (Ti cp), geralmente, é preferível em condições onde a resistência à corrosão é a característica de maior importância em relação a propriedades mecânicas<sup>79</sup>. Assim, é muito utilizado em cirurgias maxilofaciais, orais, neurológicas, cardiovasculares e em alguns tipos de cirurgias ortopédicas<sup>41, 80</sup>.

Como é um metal válvula, o Ti reage prontamente com o oxigênio do ar ou da água e forma uma camada de óxido estável em sua superfície, com espessura entre 2 a 7 nm<sup>41, 81</sup> (dependendo da composição do Ti, do meio onde se encontra e da temperatura máxima atingida durante sua fabricação). Esta camada permite que seja utilizado em meios agressivos, como o meio fisiológico, sem que sofra consideráveis danos pelo meio. O Ti também pode ser utilizado em conjunto com outros metais válvula sem desencadear um processo de corrosão galvânica<sup>82</sup>.

Apesar de o Ti ter a capacidade de desenvolver uma camada natural de óxido, que já fornece boas propriedades superficiais, esta camada ainda pode ser espessada e modificada por diversos processamentos que melhoram tanto sua resistência à corrosão quanto fornecem alterações em sua superfície que aumentam seu grau de biocompatibilidade<sup>43, 68, 83-85</sup>. Este óxido também é favorável à deposição de um material bioativo, como a hidroxiapatita, que potencializa a adesão e interação do tecido ósseo com o implante<sup>55</sup>.

Os motivos que levam a uma melhor osseointegração ainda não são bem definidos, entretanto, sabe-se que alterações morfológicas (rugosidade, porosidade) vêm demonstrando um importante papel nesse cenário. Além disso, como o óxido de Ti possui uma elevada constante dielétrica, esta propriedade pode resultar em interações de van der Waals mais intensas com os tecidos adjacentes do que outros óxidos. O óxido de titânio também parece demonstrar maior atividade catalítica para algumas reações químicas orgânicas e inorgânicas influenciando em processos biológicos, principalmente na fixação de biomoléculas compatíveis ao implante, melhorando sua adesão ao meio<sup>49, 86, 87</sup>. Além dessas características, os implantes de Ti favorecem uma rápida osseointegração, o que provoca um selamento no implante impedindo assim qualquer tipo de invasão bacteriana<sup>88</sup>.

Segundo Kumar et al.<sup>29</sup>, existem implantes dentários fabricados por diversos materiais, e dentre estes, encontram-se o Ti e suas ligas, o Ta, o aço inoxidável, o ouro, as ligas de Cr-Co e o Zr e suas ligas. Estes materiais apresentam alta resistência à corrosão, boa resistência mecânica, rigidez, fácil usinagem e podem ser esterilizados por diferentes técnicas. Contudo, o Ti tem se destacado por apresentar uma rápida osseointegração; os osteoblastos crescem sobre e dentro da superfície rugosa deste implante. Vale ressaltar que, para o sucesso deste tipo de implante, o local onde o mesmo será implantado deve possuir um tecido ósseo adequado, pois no caso de falhas no tecido ósseo outros tipos de materiais são mais eficientes<sup>29</sup>. No estudo desenvolvido por Johansson

et al.<sup>89</sup>, os implantes de Ti cp, inoculados na tíbia de ratos, apresentaram boa adesão celular.

## **1.4 – Passivação e métodos para modificação da superfície de dispositivos implantáveis**

As propriedades da superfície de dispositivos implantáveis (podendo ser completamente diferente do seio do material) são de suma importância para definir seu grau de biocompatibilidade<sup>43, 68, 87, 90</sup>. Superfícies mais rugosas favorecem a adesão e maturação de células do tecido ósseo<sup>91</sup>. Além disso, estudos relatam que não somente a microtopografia fornece uma melhor adesão celular como também a nanotopografia desempenha um importante papel nesse quesito<sup>68, 92, 93</sup>.

A modificação da superfície dos implantes altera não apenas sua topografia, no que diz respeito à morfologia, como também pode alterar a composição e a estrutura dessa superfície. Essas alterações podem melhorar as propriedades físico-químicas na superfície do material, de modo que favoreça sua interação com o meio. Ainda não é possível estudar a influência dessas propriedades separadamente para se quantificar qual delas fornece maior benefício sobre a osseointegração, entretanto, sabe-se que todas desempenham um importante papel nesse processo, podendo em conjunto desenvolver um efeito sinérgico<sup>94, 95</sup>.

Portanto, nota-se uma preocupação crescente com estudos sobre modificação da superfície de materiais implantáveis, com o intuito de se aumentar as interações entre o implante e o organismo e prolongar sua vida útil. Atualmente, existe um grande número de técnicas/tratamentos usados para modificar a topografia, composição e estrutura superficial de implantes, dentre estas, encontram-se microusinagem, lixamento mecânico, jateamento, pulverização com plasma, implantação iônica, ataque químico e diversas

técnicas de revestimento. Destas, as mais utilizadas são: deposição química ou física em fase vapor, recobrimento sol-gel, aspersão térmica, oxidação térmica e oxidação eletroquímica (anodização)<sup>43, 68, 88, 90, 96</sup>.

Dentre estas técnicas, a anodização é a que vem se destacando por diversas razões<sup>68, 90, 97-100</sup>. Porém, primeiramente, antes de entrar nos méritos sobre a técnica de anodização, faz-se necessário entender melhor como ocorre o fenômeno da passivação. Sabe-se que todo metal exposto ao ar, com exceção do ouro, está sujeito a um processo de corrosão que leva à formação de um filme superficial, formada por hidróxidos e óxidos provenientes da reação do próprio metal com o oxigênio ou vapor de água presente no ar. Esse filme pode, em alguns casos, desempenhar um papel protetor e impedir que o processo de corrosão prossiga. Nestes casos, diz-se que o metal está passivado<sup>98, 101</sup>.

Tem se relatos da ocorrência desse fenômeno desde o final do século XVIII, em um estudo onde se avaliava o comportamento de ferro em ácido nítrico concentrado<sup>102</sup>. Faraday, em 1836, através da análise dos efeitos galvânicos na passivação de metais associou o transporte de carga ao fenômeno químico de formação de óxido<sup>103</sup>.

A curva de polarização é uma importante ferramenta para a identificação e estudo de metais/meios passiváveis. Através de uma análise da curva de polarização anódica de um metal (Figura 1.1), definiu-se, que, um metal é passivável quando, partindo do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) deste, com um aumento no seu potencial para valores mais positivos, ocorre um aumento na taxa de corrosão (estado ativo – região (a)), e com contínuo aumento do potencial, acontece uma diminuição acentuada na corrente de corrosão. A partir daí, até uma dada faixa de potencial, verifica-se que pouca ou nenhuma mudança ocorre na intensidade da corrente de corrosão. Nestas condições, diz-se que o metal está no estado passivo (região (b))<sup>104</sup>.

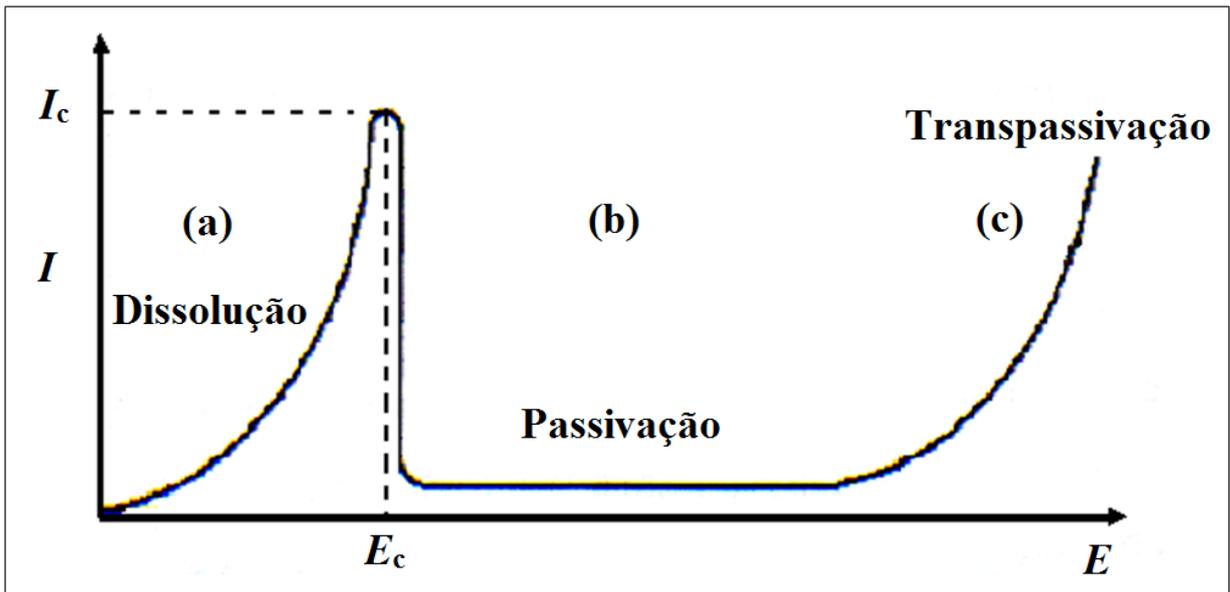


FIGURA 1.1 - Curva esquemática da variação da corrente em função do potencial, para um metal passivável ( $E_c$ : potencial crítico de passivação e  $I_c$ : corrente crítica de passivação).

A transição do estado ativo para o passivo requer, além da natureza do metal envolvido, que a corrente de corrosão atinja um determinado valor, necessário à formação de um filme protetor superficial. Esta corrente anódica relacionada à transição do estado ativo para o passivo é denominada corrente crítica de passivação ( $I_c$  – quanto menor seu valor, mais facilmente o metal se passiva), esta, ocorre em um potencial também denominado crítico para a passivação ( $E_c$  – quanto mais próximo seu valor de  $E_{corr}$ , menor a polarização necessária para passivar o metal). No estado passivado, a transferência de cátions do metal para a solução é inibida pela presença de um filme passivo na superfície do metal, que reduz consideravelmente a sua taxa de dissolução. A corrente que passa através do filme deve-se, principalmente, ao fluxo de íons no interior do filme. Com isso, a característica de passivação será proporcional à resistência do filme e aos fluxos iônico e eletrônico<sup>104, 105</sup>.

A região (b) é definida por uma pequena corrente de dissolução anódica chamada corrente passiva, que geralmente independe do potencial. O intervalo de passivação termina com o início do fenômeno de transpassivação

(região (c)), onde o metal volta novamente ao estado ativo. Este fenômeno é caracterizado por um aumento na corrente de dissolução metálica, sendo esta muito maior que a corrente passiva. Em geral, nesta região ocorre a dissolução do filme passivante. Também é nesta região (não necessariamente no mesmo potencial de início de dissolução do filme) onde tem-se o início da oxidação da água, com evolução do gás oxigênio<sup>104</sup>.

Entretanto, alguns metais apresentam um comportamento diferente. Estes, são conhecidos como metais do tipo válvula que, apesar de possuírem o mesmo comportamento na região (a), não apresentam uma queda acentuada da corrente quando o potencial atinge o  $E_c$ . Isto ocorre porque o filme de óxido que é formado na superfície do metal não impede totalmente a passagem de corrente fazendo com que este continue se espessando. Assim, a corrente anódica apresenta um patamar que é equivalente à corrente de passivação. Os metais que apresentam este comportamento encontram-se no estado passivo desde o início deste patamar. Além disso, estes também não apresentam uma região transpassiva de redissolução ativa<sup>106, 107</sup>.

Dentro deste contexto a anodização é uma técnica que vem sendo largamente estudada e aplicada para o espessamento dessa camada passivante. Esta técnica têm-se destacado, porque possibilita, através da manipulação dos parâmetros utilizados, um maior controle sobre o espessamento, morfologia e estrutura da camada de óxido sobre o metal, e também permite a modificação da composição desta camada. Estas propriedades além de aumentar sua resistência à corrosão também podem favorecer sua integração com o tecido ósseo<sup>68, 90, 97-99</sup>. Além disso, por permitir o controle da espessura dos filmes formados é possível a obtenção de diferentes cores, dando, portanto, uma finalidade decorativa e/ou de identificação<sup>43, 90</sup>.

A anodização abrange reações de eletrodo em combinação com um campo elétrico que impulsiona a migração de íons de oxigênio em direção ao metal, levando a formação de um filme de óxido do próprio metal sobre sua

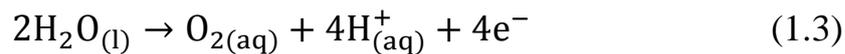
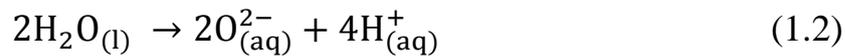
superfície (anodo). Uma das vantagens deste método é que o filme formado possui uma alta aderência ao metal, o que é de extrema importância na indústria aeroespacial e biomédica<sup>90, 102</sup>.

Na Figura 1.2, a técnica de anodização é demonstrada esquematicamente. Os íons de titânio e oxigênio formados são conduzidos através do filme por um campo elétrico aplicado, resultando no espessamento do filme pela formação de mais óxido de Ti. As possíveis reações no anodo estão representadas pelas Equações 1.1 a 1.5<sup>90</sup>.

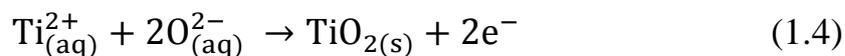
Interface Ti/óxido de Ti:



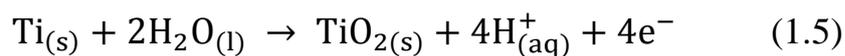
Interface óxido de Ti/solução:



Reação global no anodo:



Em soluções aquosas a reação global é mais comumente representada como:



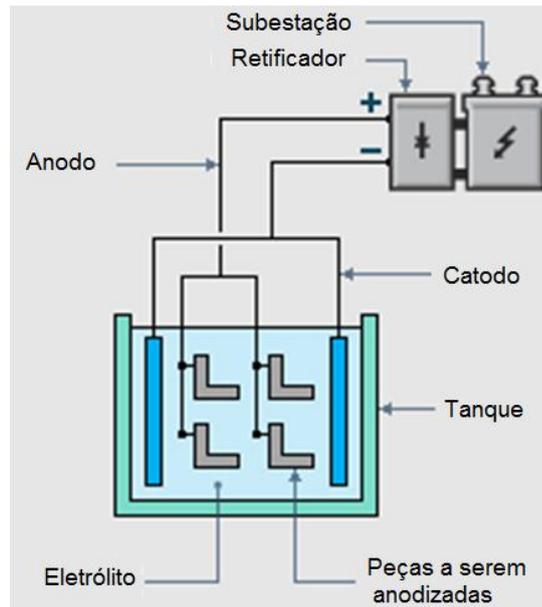


FIGURA 1.2 - Representação esquemática de um processo de anodização de peças metálicas<sup>108</sup>.

O filme de óxido formado possui uma resistividade maior que a do circuito elétrico e da solução. Portanto, enquanto o campo elétrico aplicado for capaz de movimentar os íons formados através do óxido, o filme continuará sendo espessado<sup>90</sup>. Nos metais válvula, tais como o Ti, o crescimento de filmes anódicos ocorre sob um alto campo elétrico ( $10^6 \text{ V cm}^{-1}$ ), portanto, estes filmes são capazes de resistir a regimes de alto campo sob uma polarização anódica<sup>109</sup>.

Sob um regime de alto campo, a potenciais menores que o potencial de ruptura ( $E_{\text{rup}}$ ), o filme de óxido de Ti cresce linearmente com o potencial a uma taxa de formação de  $2,5 \text{ nm V}^{-1}$ , aproximadamente<sup>110</sup>. Este valor também foi encontrado em estudos realizados em nosso laboratório por Marino et al.<sup>111</sup>. Como a espessura final do filme ( $l$ ) é linearmente dependente do potencial aplicado ( $U$ ), a espessura do filme é obtida pela Equação 1.6:

$$l = \alpha U \quad (1.6)$$

onde  $\alpha$  é uma constante, com valores geralmente na faixa entre  $1,4$  e  $3 \text{ nm V}^{-1}$  (como mencionado acima, frequentemente encontram-se valores próximos de

2,5 nm V<sup>-1</sup>)<sup>60, 90, 110-112</sup>. Quando o processo de anodização é realizado a altos potenciais, acima do potencial de ruptura do óxido, o filme formado não será resistente o suficiente para impedir a passagem de corrente. Nessas condições tem-se um intenso desprendimento de O<sub>2</sub> e frequentemente observa-se a presença de faíscas, fenômeno que é conhecido como oxidação por micro arco (MAO) ou eletrólise a plasma<sup>90, 109, 113</sup>.

Através da anodização a altas voltagens (MAO) ( $E > E_{rup}$ ) formam uma superfície espessa de óxido (mais de 1 μm) e devido a presença de descargas elétricas a morfologia dessa superfície é muito rugosa e porosa. Esse procedimento vem sendo amplamente estudado, pois é eficiente no aumento da resistência à corrosão e formação de uma superfície que favorece a deposição de substâncias bioativas (hidroxiapatita, por exemplo) que induzem a osseointegração<sup>55, 114-118</sup>.

Investigações sobre as condições de anodização foram estudadas por vários autores, e seus resultados indicaram que o mecanismo e velocidade de crescimento do filme sobre Ti cp são fortemente dependentes da natureza e da concentração do eletrólito utilizado, da temperatura, do tipo e velocidade da agitação do eletrólito, da razão entre as áreas do catodo e anodo, do pré-tratamento da amostra e dos parâmetros utilizados no processo, como, por exemplo, valor da densidade de corrente ou potencial aplicado. Portanto, as propriedades dos filmes de óxido de Ti formados por anodização variam de acordo com as condições de crescimento do mesmo. Inclusive os filmes crescidos naturalmente demonstram características diferentes de acordo com o meio onde foi obtido<sup>42, 90, 98, 112, 119, 120</sup>.

A anodização pode ser realizada por diferentes modos, para o crescimento de filmes mais espessos destacam-se dois métodos, um destes refere-se ao crescimento do filme a corrente constante (galvanostático) e o outro a potencial constante (potenciostático), sendo que, em alguns casos ambos os modos são utilizados. No procedimento galvanostático o aumento da espessura

do óxido gera um aumento de potencial através do óxido. Como o potencial de célula aumenta linearmente com o tempo, o campo elétrico através do filme permanece constante durante o processo, até o momento em que se atinge um potencial específico (conhecido por potencial de ruptura -  $E_{rup}$ ) no qual começa a ruptura do óxido formado. Nestas condições, passa-se observar oscilações no potencial, que podem ser estar acompanhadas por faíscas e desprendimento de oxigênio sobre o eletrodo<sup>102, 109</sup>.

O  $E_{rup}$  limita o crescimento do filme e seu valor é dependente principalmente da natureza do metal e da composição e concentração do eletrólito utilizado, mas também pode sofrer variações com o pré-tratamento utilizado para preparação da superfície do metal, com as condições topográficas, com o valor da corrente ou potencial aplicados, com o tipo de camada formada e com as tensões internas no filme<sup>121-123</sup>. As alterações nas tensões internas do filme formado surgem em função da rugosidade da superfície, de fenômenos de transferência de fase, de alterações cinéticas, da des/hidratação e da incorporação de íons do eletrólito no filme<sup>124, 125</sup>.

Existem duas vertentes para explicar o fenômeno de ruptura do óxido. Uma destas diz respeito à ruptura mecânica, e o primeiro modelo para este processo foi proposto por Sato (1971), quando descreve que a ruptura mecânica decorre em função de diversos parâmetros: tensões na interface metal/filme; pressão de eletrostricção; variação da razão  $V_m$  (óxido)/  $V_m$  (metal); e tensões geradas pela incorporação de íons do eletrólito<sup>121</sup>. A ruptura mecânica pode ser afetada por algumas variáveis tais como a concentração e natureza do eletrólito e com as condições de anodização (corrente aplicada, potencial aplicado e velocidade de varredura de potencial)<sup>126-129</sup>.

Por outro lado, a segunda vertente está relacionada a rupturas elétricas, segundo o modelo proposto por Albella et al.<sup>109, 130</sup>. Este fenômeno ocorre quando elétrons primários, que são ejetados na interface óxido/solução, são acelerados pela ação do alto campo elétrico no interior do filme fazendo

com que os elétrons da banda de valência do óxido possam ser excitados para a banda de condução. Este processo, com colisões e excitação de elétrons (denominado “avalanche de elétrons”) promove um aumento na densidade de corrente no interior do filme de óxido, levando à sua ruptura elétrica com emissão de faíscas. Outros autores propuseram modelos onde o fenômeno da ruptura elétrica é dependente da densidade de corrente e da concentração do eletrólito<sup>122, 127</sup>.

Como durante o crescimento destes filmes pode ocorrer incorporação de espécies presentes no eletrólito, este processo desencadeia a formação de filme do tipo bicamada<sup>109, 131</sup>. Estes fenômenos foram observados em um trabalho desenvolvido em nosso laboratório por Marino et al.<sup>120</sup> quando os filmes de óxido obtidos sobre Ti cp, através do método de anodização galvanostática, apresentaram estrutura do tipo bicamada. Como o próprio nome refere, esta estrutura pode ser dividida em duas camadas, sendo uma camada não estequiométrica mais interna e uma camada mais externa constituída principalmente por TiO<sub>2</sub>, contendo uma alta concentração de espécies incorporadas provindas do eletrólito.

Em âmbito geral, os óxidos dos metais válvula apresentam altos valores de calor de formação, ponto de fusão, ponto de ebulição, energia reticular e condutividade elétrica (características semicondutoras). Estes altos valores indicam uma forte coesão desses óxidos, além da estabilidade física, química, térmica e elétrica<sup>106, 107</sup>.

Os óxidos formados sobre Ti podem ter estequiometrias diferentes, sendo genericamente representados por TiO<sub>x</sub>. Os óxidos formados podem ainda apresentar estruturas amorfas ou cristalinas. Dentre as cristalinas encontram-se<sup>41</sup>:

- ✓ TiO - Cúbico , onde, a, b e c: 4,24 Å,
- ✓ Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Hexagonal, onde, a, b e c: 5,37Å,
- ✓ TiO<sub>2</sub> - Tetragonal (anatase), onde, a e b: 3,78 e c: 9,50 Å,

- ✓  $\text{TiO}_2$  - Tetragonal (rutilo), onde, a e b: 4,59 e c: 2,95 Å,
- ✓  $\text{TiO}_2$  - Ortorrômbica (bruquita), onde, a: 9,17, b: 5,43 e c: 5,13 Å.

Ademais, o óxido formado pode também ser não estequiométrico, quando “x” não é um valor integral. Dentre os óxidos cristalinos acredita-se que, somente a anatase e o rutilo sejam estáveis em condições normais (Figura 1.3)<sup>42</sup>.

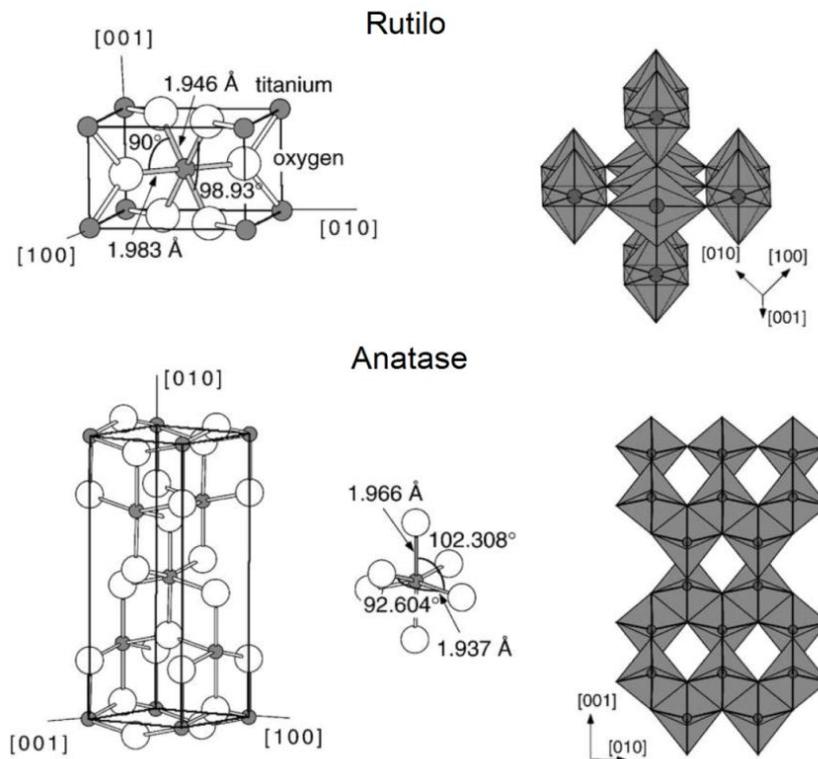


FIGURA 1.3 - Estruturas das células unitárias das formas cristalinas do  $\text{TiO}_2$  rutilo e anatase<sup>132</sup>.

Geralmente, as anodizações realizadas em soluções aquosas, a potenciais moderados, levam à formação de um filme com estrutura amorfa, e a altos potenciais à formação das estruturas cristalinas (rutilo, anatase e bruquita)<sup>53</sup>.

No trabalho de Diamanti et al.<sup>98</sup>, foram observadas estruturas amorfas para o óxido de Ti e também cristalinas nas fases anatase e rutilo; as

formas cristalinas do óxido surgiram com o aumento da densidade de corrente utilizada ou do potencial final atingido. Mizukoshi et al.<sup>133</sup> também observaram a presença das fases rutilo e anatase em seu trabalho, sendo que a conversão de anatase para rutilo foi obtida com maiores tempo de anodização. Segundo Leach e Pearson<sup>134</sup>, em condições normais de anodização o Ti forma filmes amorfos, porém o aumento das tensões internas (podendo ser causadas por incorporação de ânions) faz com que as estruturas amorfas se tornem cristalinas.

Giordano et al.<sup>135</sup> também constataram em seus estudos que quando existe a presença de anatase na superfície do implante, esta fase promove uma redução do número de colônias de bactérias no local e favorece uma excelente resposta biológica. Além disso, na pesquisa de Kummer et al.<sup>136</sup> as amostras de Ti cp que possuíam a fase cristalina anatase do TiO<sub>2</sub>, quando submetidas a qualquer um dos modos de esterilização testados, foram as que apresentaram melhores resultados.

Singh et al.<sup>137</sup> realizaram um estudo sobre o efeito da anodização na resistência à corrosão e na biocompatibilidade do Ti cp em meio fisiológico. Superfícies nanoporosas foram obtidas através da anodização de Ti cp em solução entre 0 a 5% de HF, aplicando-se um potencial constante de 15 V por 30 minutos, mantendo-se a temperatura constante em 24 °C. Os resultados demonstraram que o Ti cp assim anodizado aumentou sua resistência à corrosão e permitiu uma alta proliferação dos osteoblastos em sua superfície.

Choi et al.<sup>138</sup> realizaram um estudo *in vivo*, onde parafusos de Ti cp, com filmes espessos de óxidos (3 a 14,6 µm) com superfície rugosa e porosa, foram inseridos na tíbia de ratos. Esses filmes foram obtidos por anodização (MAO), variando-se os potenciais constantes de 300 a 550 V, por um tempo de 3 minutos, em uma solução contendo acetato de cálcio monohidratado 0,15 mol L<sup>-1</sup> e glicerofosfato 0,02 mol L<sup>-1</sup>. Constatou-se que a morfologia adquirida após a anodização melhorou as respostas biológicas, através do aumento na velocidade formação do tecido ósseo. Porém, o melhor resultado observado em

relação à adesão do implante não foi apresentado pelo filme mais espesso, mas sim pelo filme que exibiu maior rugosidade. Assim, demonstrou-se que a espessura do filme não é a característica mais importante para o melhor desempenho do implante. Outros estudos apresentaram resultados semelhantes, onde os implantes anodizados (MAO) tiveram uma osseointegração mais rápida e uma melhor adesão aos tecidos vizinhos que os parafusos implantados como usinados<sup>139, 140</sup>.

Ademais, Xie et al.<sup>141</sup> demonstraram em seus estudos que o Ti cp anodizado, em diferentes eletrólitos, a um potencial aplicado de 180 V por 1 minuto promovem uma melhor e maior adesão de fibroblastos sobre a superfície do eletrodo. As amostras anodizadas em meio de ácido acético 2 mol L<sup>-1</sup> proporcionaram uma topografia que se mostra promissora ao uso como implantes, apresentando poros, ranhuras e crateras distribuídas de modo heterogêneo sobre a superfície. Segundo estes autores, o desempenho dessas amostras poderia ser ainda melhor se a distribuição dos poros na superfície fosse homogênea.

Apesar de técnicas eletroquímicas terem fornecido resultados promissores na formação da camada de proteção do metal, a maioria dos métodos utilizados faz uso de eletrólitos com concentrações elevadas de ácidos ou bases fortes, tornando o processo de segregação e tratamento de resíduos um problema, resultando em descartes de difícil armazenamento e tratamento pré-descarte. A geração desses resíduos é um fator limitante do processo, seja por motivos técnicos, ambientais ou econômicos, uma vez que para a produção em massa de dispositivos através deste método grandes volumes de eletrólito são demandados<sup>142-145</sup>.

## 1.5 – Cores interferentes

A anodização é uma técnica usada primordialmente com a finalidade de se aumentar a proteção contra corrosão do material, no entanto, outro parâmetro bastante importante na formação de óxidos de titânio é o fenômeno de *cores interferentes*, que alia a formação de um óxido protetor a um efeito de coloração, que está relacionado com a espessura do óxido e tem finalidade técnica, decorativa e/ou função de diferenciação entre produtos semelhantes. Esta relação entre cor e espessura do óxido é fortemente dependente das condições de anodização e da natureza do eletrólito<sup>43, 54, 90, 112, 146, 147</sup>.

As cores obtidas pelo processo de anodização são resultantes de um filme transparente na superfície que, ao ser iluminado com luz ambiente, a luz refletida da interface metal/filme provoca interferências construtivas e destrutivas com a luz refletida da interface filme/ar, dando origem ao aparecimento de cores espectrais. Como dito anteriormente, as cores resultantes do fenômeno de interferência estão relacionadas com a espessura da película anódica, e esta espessura varia de acordo com o potencial ou corrente aplicados e com o eletrólito utilizado<sup>148-150</sup>. Além disso, quando há presença de estrutura das fases cristalinas, defeitos nessas estruturas também podem interferir na cor resultante<sup>150-154</sup>.

A Figura 1.4 apresenta um esboço de como ocorre o fenômeno de interferência. Os raios de luz que incidem sobre uma superfície metálica revestida com um filme serão refletidos a partir da superfície do filme e da superfície metálica. Como resultado, um efeito de interferência é obtido, e este efeito ocorre em função do comprimento de onda da fonte de luz no ar ( $\lambda_{\text{incidente}}$ ), da espessura do filme e do seu índice de refração ( $n$ )<sup>148, 150</sup>.

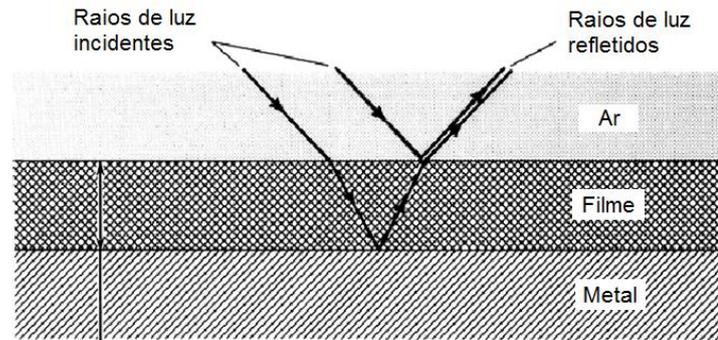


FIGURA 1.4 - Representação esquemática de um efeito de interferência do tipo ar-filme-metal<sup>148</sup>.

Por exemplo, se um raio de luz branca incide na interface ar-filme-metal e a interface metal/filme reflete raios de luz no comprimento de onda da cor verde fora de fase com os raios de luz verde refletidos a partir da interface filme/ar, esses raios fora de fase provocam interferência destrutiva com a luz verde, fornecendo uma luz no comprimento de onda da cor magenta (cor complementar à verde). A cor magenta aparecerá varias vezes conforme o filme for sendo espessado, nos valores de espessuras de  $\lambda_{\text{verde}}/(4n)$ ,  $3\lambda_{\text{verde}}/(4n)$ ,  $5\lambda_{\text{verde}}/(4n)$ ,  $\lambda_{\text{verde}}/(4n)$ , ..., onde  $\lambda_{\text{verde}}$  refere-se ao comprimento de onda da luz verde no ar<sup>148</sup>.

Para que se possa quantificar a cor obtida pelos óxidos anódicos, opta-se pelo uso de um colorímetro, visto que seria difícil a olho nu decidir quão mais, ou menos, azul é uma certa amostra. A Figura 1.5 apresenta um modelo de colorímetro que pode ser utilizado para este propósito. Este equipamento fornece coordenadas baseadas no sistema de cor espacial  $L^*a^*b^*$  (CIELAB). Este sistema foi desenvolvido em 1976 pela Comissão Internacional de luminosidade (CIE - Commission Internationale de L'eclairage), sendo atualmente um dos sistemas de cores espaciais mais utilizados para quantificação de cor em objetos<sup>155</sup>.



FIGURA 1.5 - Colorímetro modelo CR-400 da marca, Konica Minolta.

Neste sistema de coordenadas espaciais de cor (CIELAB),  $L^*$  indica a medida de luminosidade de um objeto que é quantificada através de uma escala que varia de zero (branco) a 100 (preto), e  $a^*b^*$  fornecem medidas de cromaticidade, onde  $a^*$  designa o eixo verde-vermelho ( $-a^*$ : verde a  $+a^*$ : vermelho), e  $b^*$  compreende ao eixo azul-amarelo ( $-b^*$ : azul a  $+b^*$ : amarelo).

Portanto, utilizando-se essas três coordenadas, obtém-se uma representação dos valores medidos através do colorímetro. Esta representação fica clara quando as coordenadas são posicionadas em uma esfera de cor espacial, que encontra-se na Figura 1.6. Cabe ressaltar que o centro da esfera é acromático e a saturação da cor (tonalidade) aumenta para maiores valores de  $a^*b^*$ . Em geral, nota-se uma boa aproximação entre as cores obtidas por colorimetria e as observadas visualmente<sup>155</sup>.

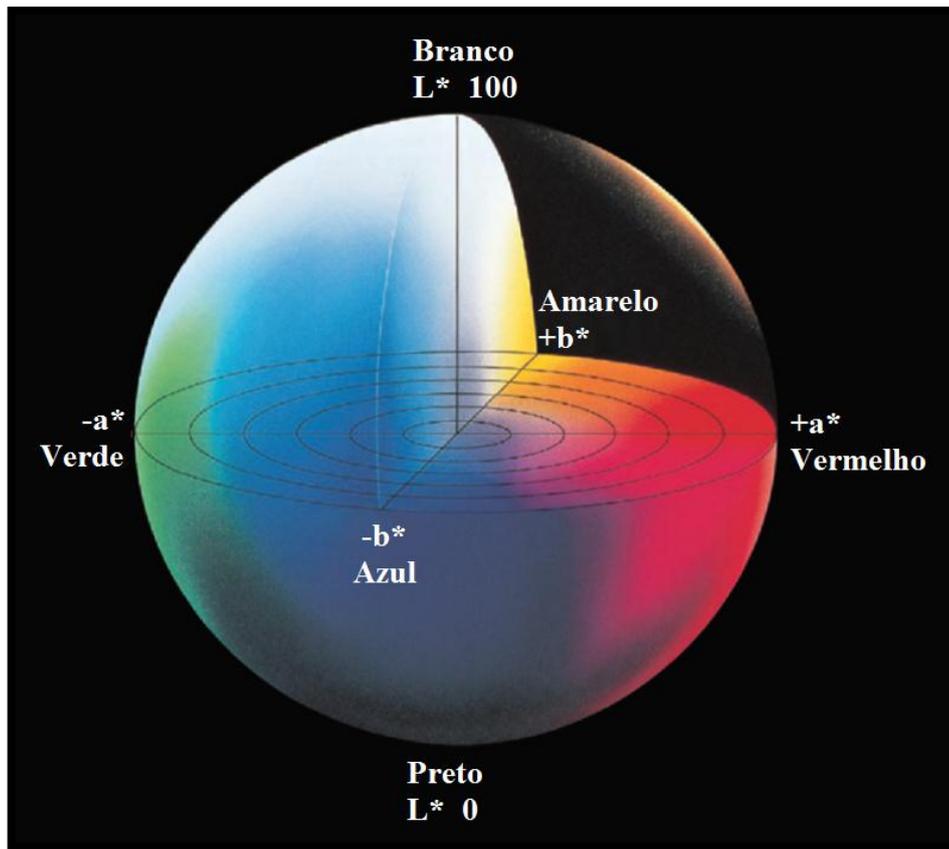


FIGURA 1.6 - Representação espacial dos valores medidos para as coordenadas  $L^*a^*b^*$ <sup>155</sup>.

## **2 - OBJETIVOS**

O objetivo central deste projeto foi propor uma metodologia de formação de óxido de titânio, via eletroquímica, utilizando-se eletrólitos alternativos que apresentassem menor toxicidade e mais fácil manipulação a fim de produzir óxidos semelhantes em propriedades estruturais e eletroquímicas semelhantes aos obtidos em eletrólitos convencionais. Além disso, visou-se estabelecer as condições de anodização para a formação de óxidos com diferentes cores sobre a superfície do titânio e fornecer correlações entre o eletrólito utilizado, potencial de anodização, espessura, cor resultante e fase preferencial do óxido formado.

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Na presente seção será apresentada a metodologia escolhida para o estudo das propriedades do sistema Ti/eletrólito. Também serão descritos as principais técnicas eletroquímicas utilizadas e os detalhes experimentais, tais como material e equipamentos utilizados, preparação de eletrodos e soluções e procedimentos experimentais.

#### 3.1 – Eletrodos, células eletroquímicas e soluções

Os eletrodos e as células eletroquímicas utilizadas neste trabalho foram feitos nas oficinas de vidraria e mecânica do Departamento de Química da UFSCar.

##### 3.1.1 – Eletrodos

Os eletrodos de trabalho (ET) foram constituídos de titânio comercialmente puro (Ti cp), pertencentes ao grau 2 na classificação da ASTM 67. Foram utilizados dois materiais para a confecção destes eletrodos: um destes foi construído a partir de uma barra cilíndrica com 12,6 mm de diâmetro, procedente da Baoji Cinnuo New Metal Materials Co., com o qual foram confeccionados discos de aproximadamente 2 mm de espessura (Figura 3.1a) e o outro foi construído a partir de folhas de Ti cp com 0,2 mm de espessura, procedente da Alfa Aesar, que eram cortadas também com 12,6 mm de diâmetro (Figura 3.1b).

O ET era fixado em um compartimento de Teflon<sup>®</sup> onde sua área era delimitada através de um “o-ring”. Portanto, a área geométrica do ET era de aproximadamente 0,65 cm<sup>2</sup>. Os ET construídos a partir da folha de Ti cp, foram utilizados, exclusivamente, para análise de espessura do filme formado após

anodização. As demais análises foram realizadas com os ET produzidos a partir da barra cilíndrica.



FIGURA 3.1 - Eletrodos de trabalho de Ti cp: a) discos construídos a partir da folha com espessura de 0,2 mm e b) discos de ~2 mm de espessura construídos a partir de uma barra cilíndrica.

Antes do crescimento dos filmes de óxido e de qualquer análise eletroquímica, o eletrodo de trabalho (Ti cp) foi polido com lixa até granulação 600 e enxaguado com água deionizada.

O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos onde era necessário realizar o controle ou medida do potencial, foi um eletrodo de calomelano saturado (ECS),  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$  ( $E^0 = 0,242 \text{ V vs. H}_2/\text{H}^+$ ), construído em nosso próprio laboratório (Figura 3.2).

Este eletrodo foi construído a partir de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno, onde em uma extremidade é depositado mercúrio em contato com um fio de platina já soldado no vidro; sobre o mercúrio é colocada uma pasta de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , preenchendo-se a extremidade do tubo com papel de filtro enrolado. A conexão externa se dá pela solda de um fio de cobre a um fio de platina, pela outra extremidade do tubo. Este é finalmente encaixado com junta esmerilhada 14/20 em outro tubo (camisa), o qual contém solução de KCl saturado. O contato elétrico com a solução de trabalho se dá através de microtrincas presentes no vidro, causadas pela soldagem de um fio de platina no tubo externo do eletrodo.

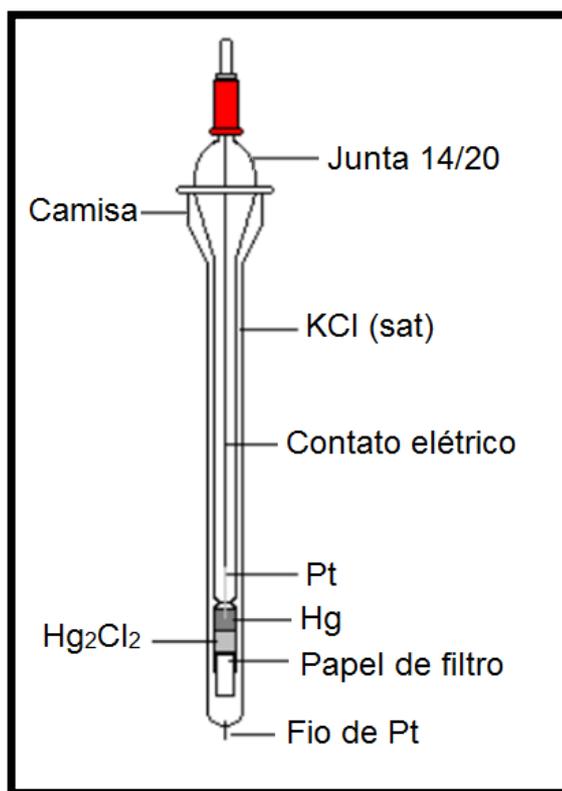


FIGURA 3.2 – Esquema do eletrodo de calomelano saturado utilizado como eletrodo de referência.

Os dois eletrodos auxiliares (ou contra-eletrodos) utilizados foram fabricados com platina. Para um destes, utilizou-se uma lâmina de platina de área igual a  $1,7 \text{ cm}^2$ , soldada em um tudo de vidro contendo um fio de platina que fazia o contato elétrico entre a lâmina e o cobre usado para o contato externo (Figura 3.3a). O esquema para o outro contra-eletrodo é similar, porém, ao invés de se ter uma lâmina de platina na extremidade, um fio de platina foi modelado na forma de anéis, com área igual a  $1,6 \text{ cm}^2$  (Figura 3.3b).

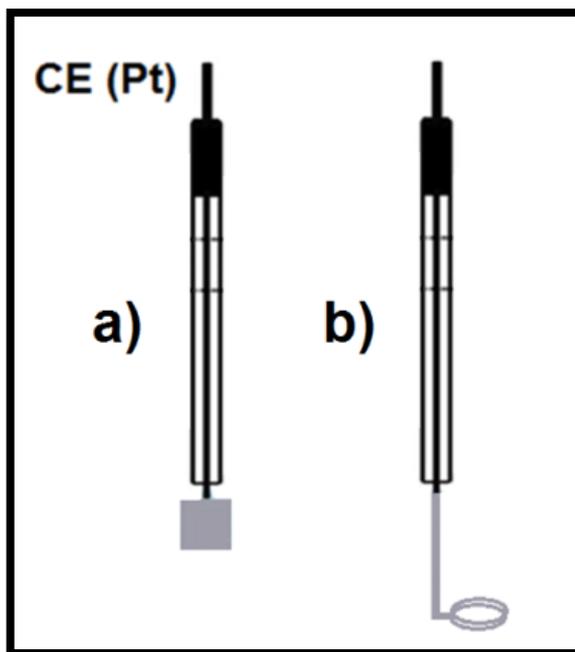


FIGURA 3.3 - Eletrodos auxiliares de platina utilizados nas medidas voltamétricas e no crescimento galvanostático dos filmes de titânio: a) lâmina de platina e b) anéis de platina.

### 3.1.2 – Células eletroquímicas

Para as medidas de potencial de circuito aberto e voltametria cíclica utilizou-se uma célula de vidro com um formato em “L”, provida de um compartimento de Teflon<sup>®</sup> para a fixação do ET, o qual era conectado e vedado ao corpo da célula por um “o-ring”. A vedação do ET com o compartimento de Teflon<sup>®</sup> também era realizada por um “o-ring”. A tampa da desta célula continha dois orifícios para a entrada dos eletrodos de referência e do contra-eletrodo (Figura 3.4).

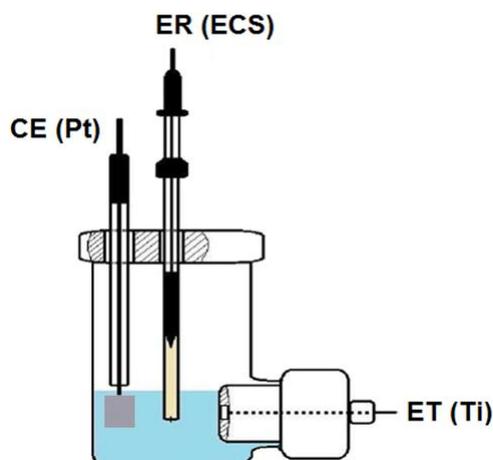


FIGURA 3.4 - Célula de vidro com formato em "L", com compartimento de Teflon<sup>®</sup> para o ET, utilizada nas medidas de circuito aberto e voltametria cíclica.

Os crescimentos galvanostáticos dos óxidos foram realizados utilizando-se uma célula de vidro com formato em "I", contendo o mesmo compartimento de Teflon<sup>®</sup> da célula em formato de "L", porém localizado na parte inferior desta célula (Figura 3.5). O contra-eleto utilizado para estes experimentos foi o constituído por anéis de platina.

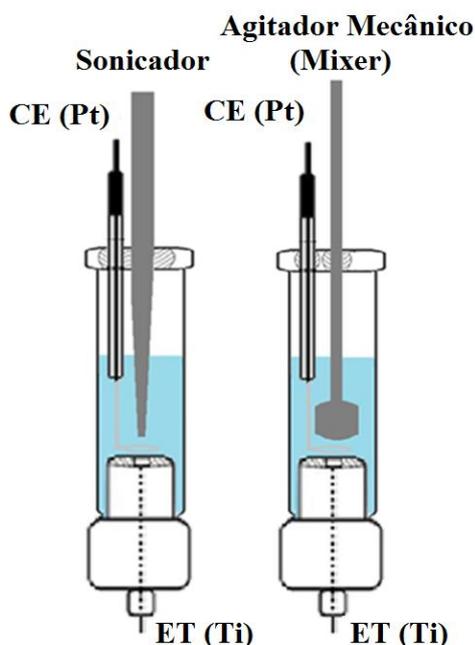


FIGURA 3.5 - Células de vidro com formato em "I", com compartimento de Teflon<sup>®</sup> para o ET, utilizadas nos crescimentos galvanostáticos.

### 3.1.3 – Soluções utilizadas

Os eletrólitos verdes utilizados para os estudos de crescimento e caracterização dos filmes foram:

- a) Solução ácida de ácido acético -  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - (HAc) 0,01, 0,1 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>.
- b) Solução básica de bicarbonato de sódio -  $\text{NaHCO}_3$  – (NaBic) 0,01, 0,1 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Além dessas soluções, para o estudo da estabilidade em uma solução que simule o meio fisiológico escolheu-se:

- c) Solução fisiológica de Ringer (vide Tabela 3.1).

Para o preparo de todas as soluções, utilizou-se água destilada e deionizada providas através do equipamento MILI-Q plus da MILLIPORE.

TABELA 3.1 - Composição da solução fisiológica Ringer.

Substância	Concentração / mol L <sup>-1</sup>	pH
NaCl	0,147	5,35
CaCl <sub>2</sub>	0,004	
KCl	0,004	

## 3.2 – Técnicas eletroquímicas utilizadas

### 3.2.1 – Potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ )

Medidas de  $E_{ca}$  foram realizadas para as amostras de Ti cp antes de serem anodizadas durante 15 h, onde, neste período, o sistema Ti/filme atingia um estado quase estacionário. Essas medidas foram feitas em todas as soluções

utilizadas para o crescimento do filme e também em solução que simula o meio fisiológico (Ringer), a temperatura ambiente.

As medidas de  $E_{ca}$  foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato da marca EG&R Princeton Applied Research – PAR, modelo 273A interfaceado a um microcomputador, para os registros dos perfis  $E$  vs.  $t$ .

### 3.2.2 – Voltametria cíclica

Neste trabalho, aplicava-se um potencial inicial ( $E_i$ ) de -1,5 V vs. ECS (situado na região de desprendimento de hidrogênio) e iniciava-se a varredura no sentido do potencial positivo a uma velocidade de 50 mV s<sup>-1</sup>, até o potencial final ( $E_f$ ) de crescimento igual a 8,0 V vs. ECS. Ao atingir este potencial, invertia-se então a varredura retornando-se ao  $E_i$ . Essas voltametrias forneceram os dados necessários para se estimar a taxa de crescimento em nm V<sup>-1</sup> dos filmes obtidos para os diferentes eletrólitos.

As voltametrias foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca ECOCHEMIE/AUTOLAB, modelo PGSTAT 20, que consiste em um potenciostato/galvanostato interfaceado a um microcomputador gerenciado pelo programa GPES (AUTOLAB).

### 3.2.3 – Cronopotenciometria

As medidas galvanostática foram realizadas utilizando-se uma fonte da marca Kepco, modelo APH 2000M (0-2000 V e 0-10 mA), conectada a um multímetro digital da marca Keithley modelo 2100 interfaceado a um microcomputador gerenciado pelo programa KI-TOOL, para aquisição e gerenciamento dos dados.

Nesta pesquisa, a densidade de corrente foi mantida constante e igual a  $9,7 \text{ mA cm}^{-2}$  e os filmes eram inicialmente crescidos até o potencial de 20 V, deixando-se o potencial aumentar por incrementos de 20 V a cada medida, até que fosse atingido o  $E_{\text{rup}}$  do filme.

### **3.3 – Outras medidas**

#### **3.3.1 – Difratometria de raios X (DRX)**

Análises de DRX foram realizadas com um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com filamento de cobre ( $K\alpha = 1,542 \text{ \AA}$ ). O tipo de análise empregado foi o de incidência rasante com  $\theta$  fixo em  $1,5$  e  $2,0^\circ$ , e com velocidade de varredura contínua entre  $0,05$  e  $1^\circ/\text{min}$ , compreendendo a faixa de  $20$  a  $60^\circ$ .

#### **3.3.2 – Espectroscopia de micro-Raman**

O equipamento utilizado para as análises de espectroscopia micro-Raman é da marca Horiba Jobin Yvon, modelo HR 550. Foi utilizada uma fonte de laser de íon argônio em  $514,5 \text{ nm}$ .

#### **3.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para as análises de MEV foi utilizado um equipamento da marca MEV-FEG FEI, modelo Inspect F50.

### **3.3.4 – Colorimetria**

Todas as medidas de cor foram realizadas em triplicata com o auxílio de um colorímetro da marca Konica Minolta, modelo CR-400, apresentado anteriormente na Figura 1.5.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 – Análises eletroquímicas

#### 4.1.1 – Medidas dos potenciais de circuito aberto ( $E_{ca}$ )

Este método caracteriza-se pelo monitoramento do potencial de um dado eletrodo em função do tempo, analisando-se o perfil  $E$  vs.  $t$  obtido. As medidas de potencial de circuito aberto –  $E_{ca}$  – têm por objetivo principal determinar em quais eletrólitos os óxidos formados são termodinamicamente mais estáveis. Por meio deste processo espontâneo, pode-se conhecer o potencial de circuito aberto ou de corrosão de um sistema metal/óxido/eletrólito e o tempo necessário para sua estabilização<sup>156, 157</sup>. Deste modo, nesta medida, acompanha-se os valores de  $E_{ca}$  até que não ocorram mais variações significativas no potencial, definindo-se assim, portanto, o potencial de circuito aberto do sistema.

Esta análise é importante, pois com ela é possível se ter uma primeira ideia sobre o comportamento dos metais nas soluções eletrolíticas estudadas, como, por exemplo, verificar se um determinado metal sofre ou não passivação espontânea em um determinado eletrólito<sup>58, 158</sup>. Esta medida permite também comparar os valores de  $E_{ca}$  de diferentes sistemas, averiguando-se quais possuem potenciais mais nobres. Além disso, pelo perfil do gráfico obtido pode-se verificar se está havendo dissolução (variação do potencial para valores menos positivos) e repassivação do filme de óxido (variação do potencial para potenciais mais positivos)<sup>56, 156</sup>.

Um perfil típico do comportamento do sistema Ti/solução obtido através deste método é apresentado pela Figura 4.1. Todos os sistemas investigados neste trabalho apresentaram este perfil. Este gráfico pode ser analisado dividindo-o basicamente em duas regiões, A e B. Na região A, o

aumento do potencial em função do tempo indica que ocorre um espessamento do filme de Ti previamente formado ao ar. Este espessamento varia em função do meio onde se encontra o eletrodo de trabalho e por isso têm-se diferentes coeficientes angulares para esta região nos diferentes meios estudados (Figura 4.2). A região B, para este caso, foi considerada quando não apresentava variações de potencial maiores que 1% no intervalo de 1 hora, sendo considerado, portanto, um estado de equilíbrio (ou estacionário) entre a formação e a dissolução do óxido formado pelo meio.

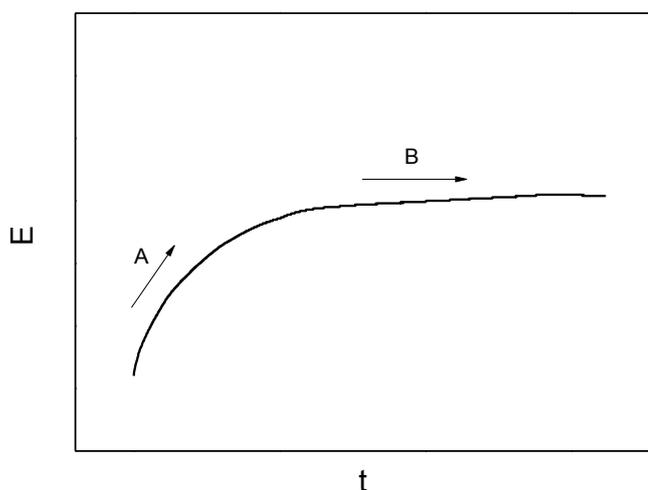


FIGURA 4.1 - Curva esquemática geral de uma medida de  $E_{ca}$ , onde é medida a variação do potencial de circuito aberto em função do tempo.

Como se pode observar através da Figura 4.2, o potencial de circuito aberto varia lentamente para valores mais positivos, até chegar a um valor considerado estacionário, indicando que a superfície metálica está sendo recoberta por um filme de óxido do metal e que, portanto, o Ti sofre passivação espontânea nas soluções analisadas. Semelhante ao comportamento encontrado por Ferreira<sup>156</sup>.

Dentre os eletrólitos estudados, foi possível observar que a maior tendência termodinâmica para a passivação do Ti se dá em HAc 0,1 e 0,5

mol L<sup>-1</sup>, apresentando valores de  $E_{ca}$  vs. ECS de -0,181 e -0,179 V, respectivamente. Este resultado indica que os filmes de óxido formados espontaneamente nessas soluções apresentam melhores características protetoras que nos demais eletrólitos. Os valores mais próximos a estes foram os apresentados pelo sistema Ti/HAc 1,0 mol L<sup>-1</sup> com valor de  $E_{ca}$  igual a -0,210 V, sendo este muito próximo ao do sistema Ti/NaBic 0,5 mol L<sup>-1</sup>, com valor de  $E_{ca}$  igual a -0,213 V.

De modo geral, os sistemas Ti/HAc apresentaram valores mais positivos de  $E_{ca}$  que os sistemas Ti/NaBic. Também é possível observar que, mesmo em meio fisiológico, que contém cloretos, o perfil apresentado na Figura 4.2 é semelhante aos demais, não demonstrando, portanto, uma maior tendência à corrosão neste meio.

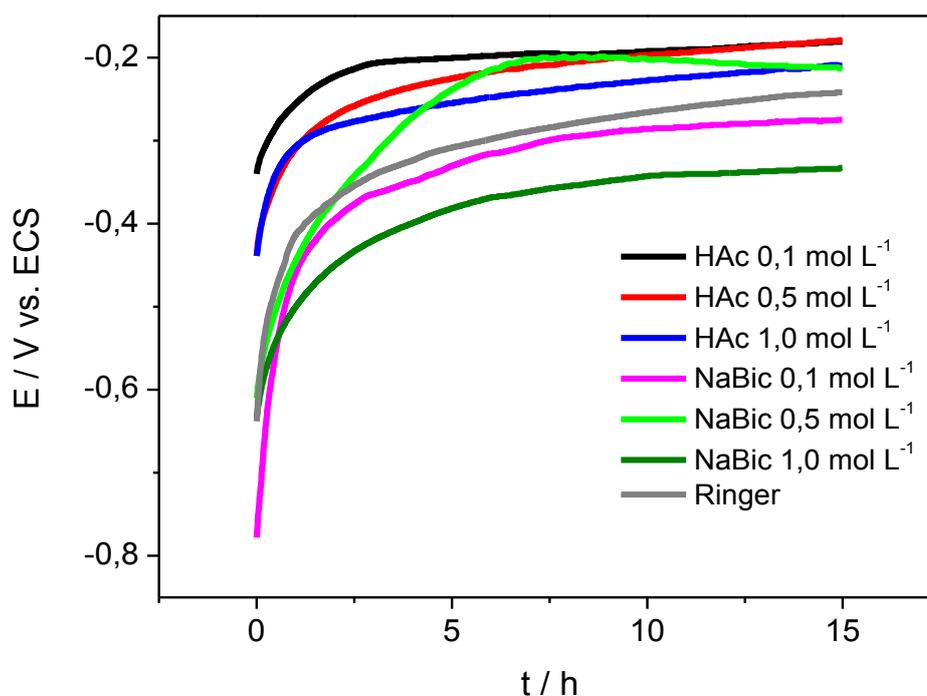


FIGURA 4.2 - Variação do potencial a circuito aberto com o tempo para o Ti cp em diferentes eletrólitos (vide abreviações no texto).

### 4.1.2 – Análises por voltametria cíclica

Filmes de óxido de Ti foram obtidos através da voltametria de varredura linear com o intuito de se obter uma série de informações sobre o sistema, como reversibilidade de processo redox, ocorrência ou não de reações acopladas aos processos de transferência de elétrons, carga envolvida no processo, reprodutibilidade da superfície, potencial de formação do filme, entre outras. Esta técnica é caracterizada pela variação linear de potenciais entre o eletrodo de trabalho e o de referência, obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra, em função do potencial. A Figura 4.3 exemplifica um caso de perturbação/resposta em uma voltametria cíclica para um metal válvula<sup>157</sup>.

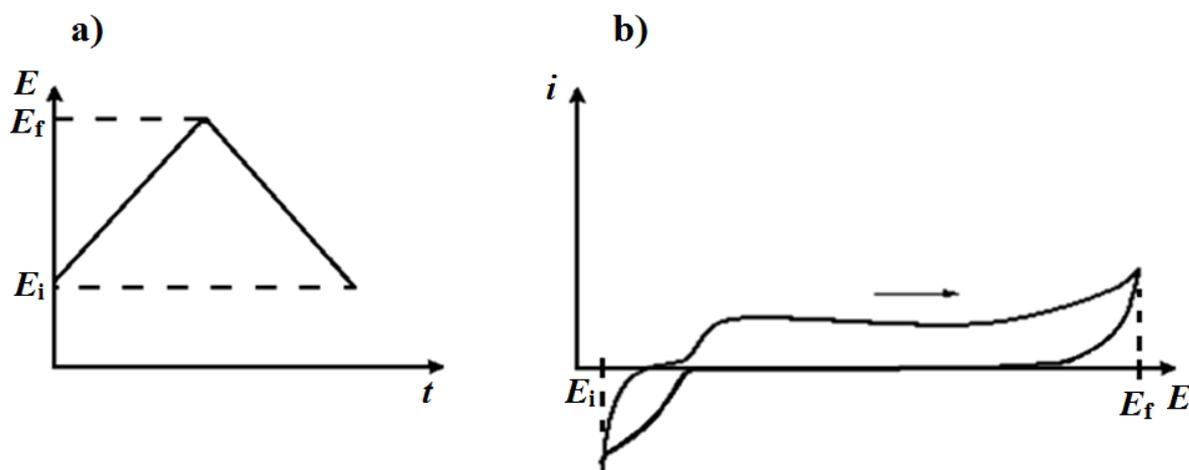


FIGURA 4.3 - Parâmetros de uma voltametria cíclica: a) perturbação e b) resposta para um metal válvula.

A Figura 4.4 representa um gráfico genérico para uma análise de voltametria cíclica de um eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>. Para uma melhor análise, este voltamograma pode ser dividido em 7 regiões, assinaladas na figura. Nesta medida, a varredura de potencial segue de potenciais mais baixos para valores mais altos, tendo seu sentido indicado pelas flechas. A região A, onde a corrente

é catódica, é relativa às reações de redução de  $H^+$ , da água ou de  $O_2$  (vide Equações 4.3, 4.4 e 4.5). Esta região compreende desde o potencial de início de varredura até o potencial onde ocorre inversão da corrente.

A região B se encontra entre o espaço onde ocorre o início da inversão de corrente até o potencial onde a corrente apresenta um valor máximo, e está relacionada à oxidação do metal, por meio da anodização, para formação do óxido sobre aquele já formado a circuito aberto. O filme de óxido formado é constituído principalmente de  $TiO_2$ <sup>159, 160</sup>.

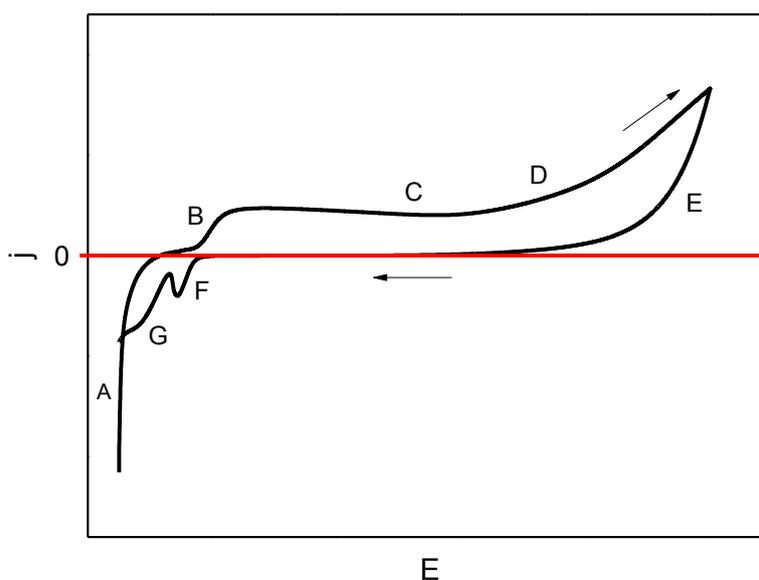
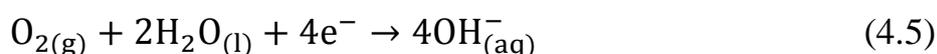
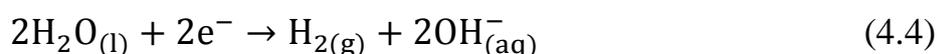
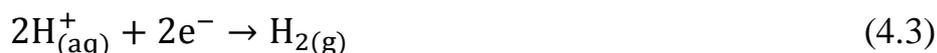
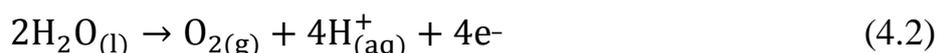
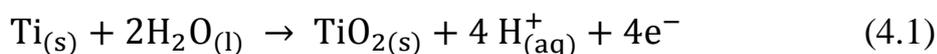


FIGURA 4.4 - Voltamograma cíclico genérico para um eletrodo de Ti em meio aquoso.

Na região C ocorre o aumento da espessura do filme (representado pela Equação 4.1) com o aumento do potencial, segundo um modelo de alto campo<sup>76</sup>. Esta região refere-se ao potencial de início da estabilização da corrente (platô) e alonga-se até o potencial de início da oxidação da água com desprendimento de  $O_2$  (Equação 4.2), onde dá-se início à região D. A região D

percorre até o potencial de inversão de varredura (Equações 4.1 e 4.2 demonstram prováveis reações desta região).

Já na região E, a corrente diminui rapidamente, tendendo a zero e mantendo-se então constante, enfatizando o comportamento típico dos metais válvula<sup>76</sup>. O pico encontrado na região F, considerando que a redução de óxidos de metais válvula não ocorre facilmente, possivelmente está relacionado à redução de espécies secundárias instáveis<sup>111, 161</sup>. Por fim, a região G tem início após o pico da região F e se finda no potencial final de varredura. Nesta região ocorrem novamente as reações de redução de H<sup>+</sup>, da água (com desprendimento de H<sub>2</sub>) ou de O<sub>2</sub> e água (vide Equações 4.3, 4.4 e 4.5), desta vez sobre uma superfície de Ti diferente da inicial, definindo assim uma curva  $j \times E$  com histerese.



Análises de voltametria foram realizadas para os diferentes eletrólitos com a intenção de verificar o perfil e a reprodutibilidade de cada sistema, lembrando que o tratamento da superfície dos eletrodos de Ti é promovido por lixamento com papel de carbetto de silício até a granulação 600. Para cada sistema Ti/solução, as medidas foram realizadas no mínimo em triplicatas. Como houve uma boa reprodutibilidade das medidas, apenas uma destas será apresentada.

Através das Figuras 4.5 e 4.6 pode-se observar que um comportamento típico de metal válvula (demonstrado na Figura 4.4) é definido para todos os eletrólitos em questão.

A Figura 4.5 apresenta os voltamogramas obtidos para o eletrólito HAc em diferentes concentrações. Neste voltamograma observa-se que quanto maior a concentração, maior é a densidade de corrente atingida antes do potencial de inversão de varredura, provavelmente devido à variação nas propriedades físico-químicas do óxido de Ti, o que levaria à diferentes taxas de oxidação da água. Nota-se que o perfil voltamétrico para a solução mais diluída de HAc apresenta um comportamento ôhmico, provavelmente devido a um aumento mais acentuado da resistência desta solução.

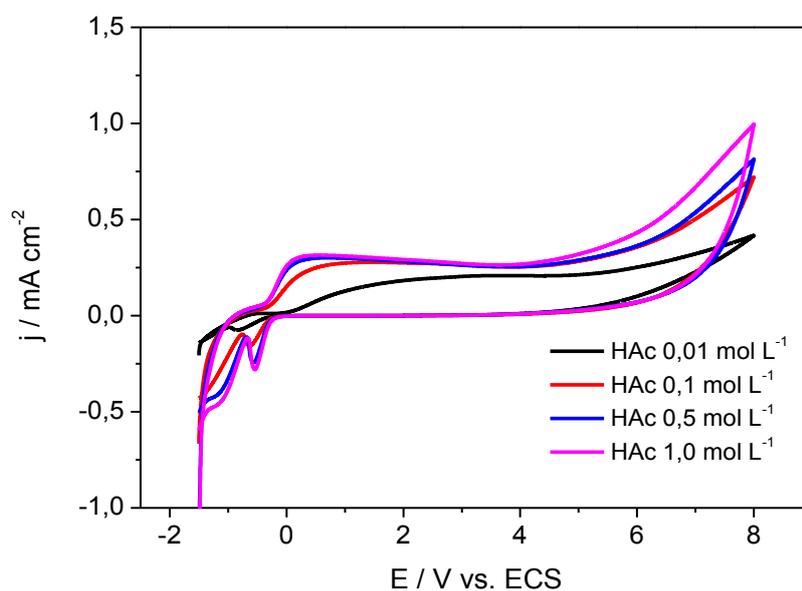


FIGURA 4.5 - Voltamograma cíclico para o sistema Ti/TiO<sub>2</sub> em solução de HAc a várias concentrações, a 50 mV s<sup>-1</sup>.

Já a Figura 4.6 apresenta os voltamogramas referentes ao sistema Ti/TiO<sub>2</sub> nas diferentes concentrações de NaBic. Assim como para o eletrólito HAc, nestes voltamogramas observa-se uma pequena redução do platô de

densidade de corrente (região C) para a solução menos concentrada,  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fazendo-se uma análise comparativa entre os voltamogramas obtidos a partir dos eletrólitos HAc e NaBic, nota-se que a região B para o eletrólito NaBic encontra-se deslocada para regiões de potenciais mais positivos, possivelmente porque neste eletrólito a reação de oxidação do Ti cp seja menos favorável que para o eletrólito HAc, conforme previsto pelas análises de medidas de  $E_{ca}$ .

Com relação ao platô de densidade de corrente relacionado à região C, não são observadas diferenças significativas entre ambos os eletrólitos (apresentam valores em torno de  $0,27 \text{ mA cm}^{-2}$ ), com exceção das soluções de menor concentração ( $0,21 \text{ mA cm}^{-2}$  para o HAc e  $0,23 \text{ mA cm}^{-2}$  para o NaBic).

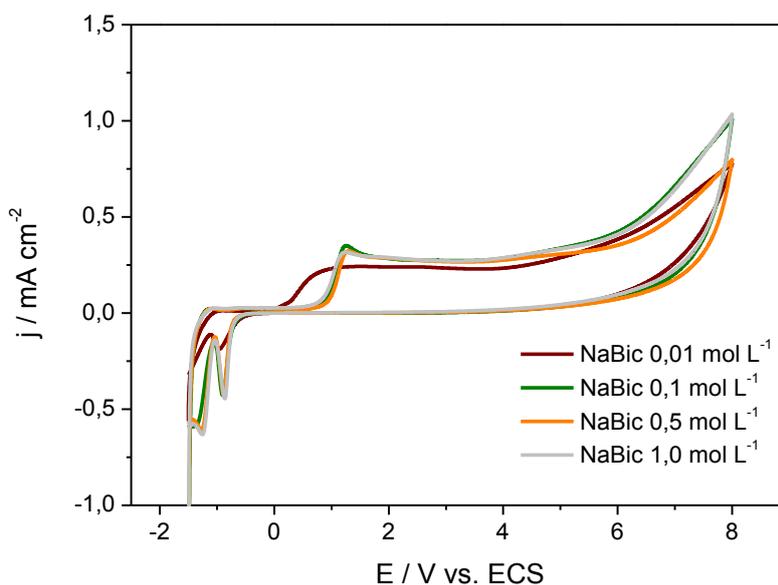


FIGURA 4.6 - Voltamograma cíclico para o sistema Ti/TiO<sub>2</sub> em solução de NaBic a várias concentrações, a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

O voltamograma referente ao sistema Ti/TiO<sub>2</sub> na solução que simula o meio fisiológico, Ringer, está representado na Figura 4.7. O perfil voltamétrico mostra que, até mesmo em um meio mais agressivo, contendo

cloretos, o Ti cp não apresentou evidências de corrosão localizada no intervalo de potenciais considerado e nesta velocidade de varredura. Adicionalmente, o platô de densidade de corrente (região C) ficou definido a um valor um pouco maior que os dos demais eletrólitos, ou seja,  $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$ .

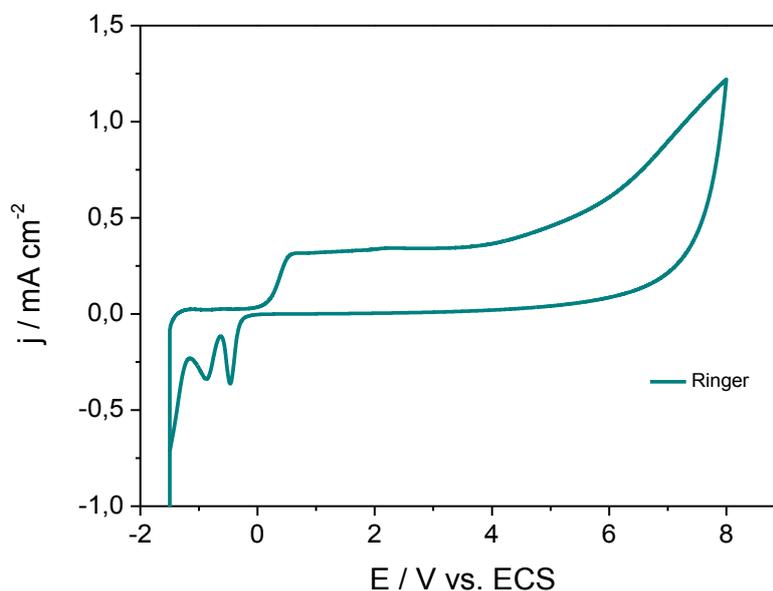


FIGURA 4.7 - Voltamograma cíclico para o sistema Ti/TiO<sub>2</sub> na solução que simula o meio fisiológico, Ringer, a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Com o intuito de se mostrar a estabilidade do óxido formado, foram realizadas várias varreduras lineares de potencial consecutivas a partir da mesma amostra de Ti, sendo que a cada novo ciclo era realizado um acréscimo no potencial máximo anódico. Este procedimento prosseguiu até que se atingisse a região D, região de início de desprendimento de O<sub>2</sub>. Como se observa através da Figura 4.8, o espessamento do óxido só se torna possível a medida que se atinge o potencial máximo da medida anterior, o que dá evidências que não ocorre redução do óxido durante a varredura para potenciais menores e, comprovando assim, que o filme de óxido formado possui uma boa estabilidade nos eletrólitos estudados.

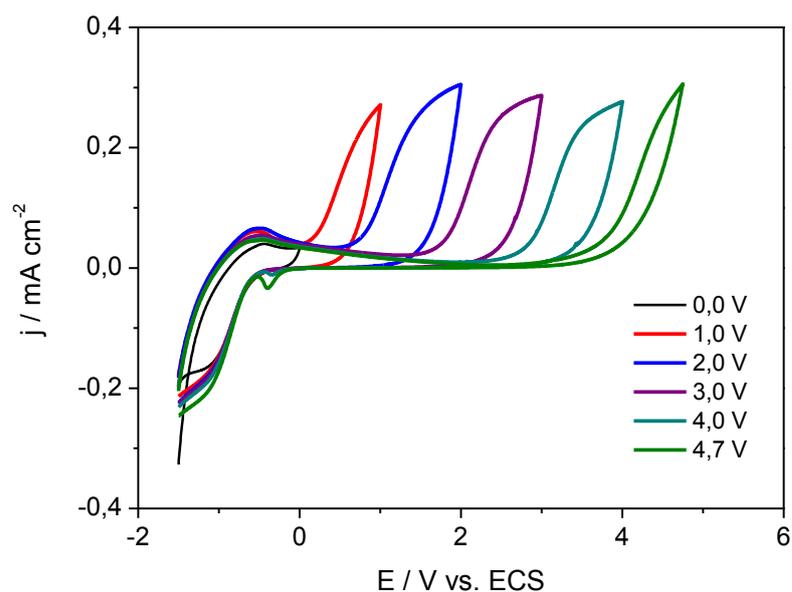


FIGURA 4.8 - Voltamogramas cíclicos sucessivos para Ti cp em solução de HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a 50 mV s<sup>-1</sup>.

Ainda, utilizando a carga anódica ( $Q_a$ ) destes ciclos voltamétricos calculou-se o incremento da espessura obtido a cada ciclo (Figura 4.9). Com isso, observa-se que no intervalo de potencial correspondente à região C do voltamograma, o aumento da espessura é praticamente constante.

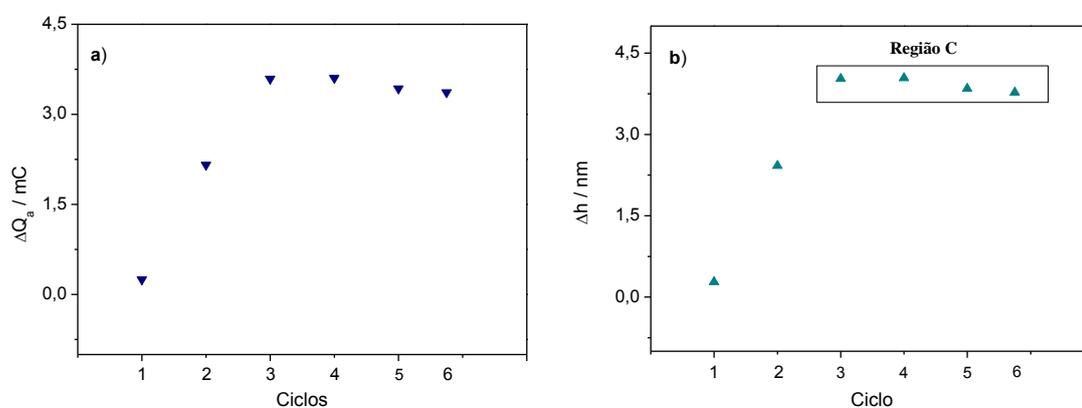


FIGURA 4.9 - Gráficos obtidos pelos dados dos voltamogramas apresentados na Figura 4.8 para um sistema Ti/TiO<sub>2</sub> em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>: a) variação da carga em função dos ciclos e b) variação da espessura em função dos ciclos.

Para estimar-se a espessura de óxido obtida para um dado incremento de potencial aplicado (taxa de anodização), realizaram-se consecutivas voltametrias cíclicas em um mesmo sistema variando o potencial máximo de anodização, porém, diferentemente do caso anterior, nesta medida, a cada novo ciclo a amostra passava novamente pelo pré-tratamento. A Figura 4.10 apresenta um dos perfis voltamétricos obtidos por este tipo de análise para um sistema Ti/TiO<sub>2</sub> em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com o correspondente gráfico que mostra o aumento da espessura ( $h$ ) do óxido em função do potencial. A espessura do filme de óxido foi determinada através da Equação 4.6, supondo 100% de eficiência de carga para a formação de TiO<sub>2</sub> no processo de anodização.

$$h = (Q_t/A)(M/F.z.\rho_{\text{TiO}_2}) \quad (4.6)$$

onde,

$Q_t$  = carga anódica total

$A$  = área geométrica

$M$  = massa molar

$F$  = constante de Faraday

$z$  = número de carga da reação eletroquímica

$\rho_{\text{TiO}_2}$  = densidade do óxido TiO<sub>2</sub>

O coeficiente angular obtido pela reta da Figura 4.10b apresenta uma taxa de formação do óxido de 2,4 nm V<sup>-1</sup>, quando o Ti cp é anodizado em solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> HAc.

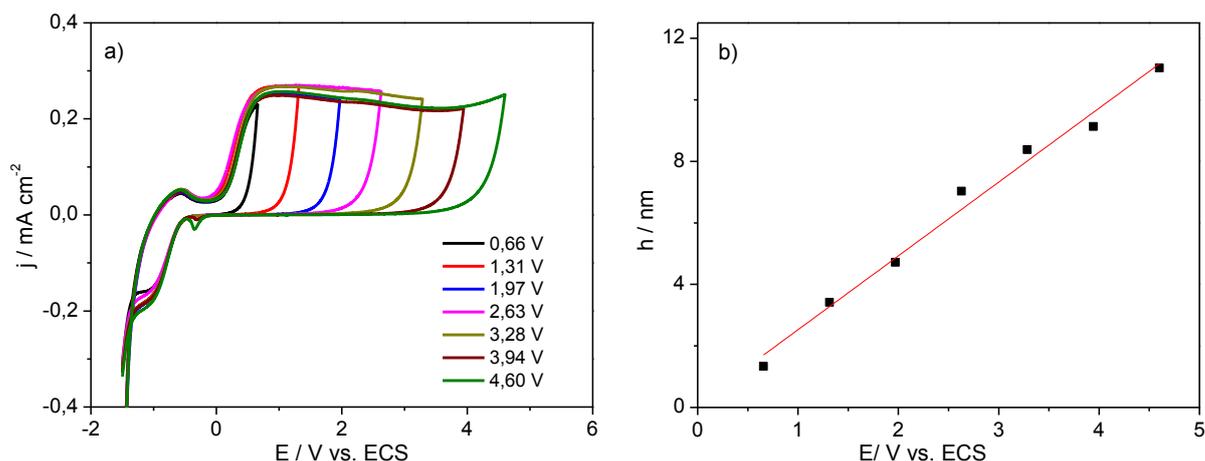


FIGURA 4.10 - a) Voltametrias cíclicas consecutivas para um sistema Ti/TiO<sub>2</sub> em solução de HAC 1,0 mol L<sup>-1</sup>, a 50 mV s<sup>-1</sup> e b) variação da espessura do óxido em função do potencial máximo do sistema representado em “a”.

O procedimento realizado para se encontrar a taxa de anodização foi repetido para os eletrólitos HAC e NaBic em todas as concentrações estudadas. A partir destes resultados, graficados na Figura 4.11, nota-se que os valores observados para as taxas de anodização em soluções ácidas são levemente maiores que os valores observados para soluções básicas.

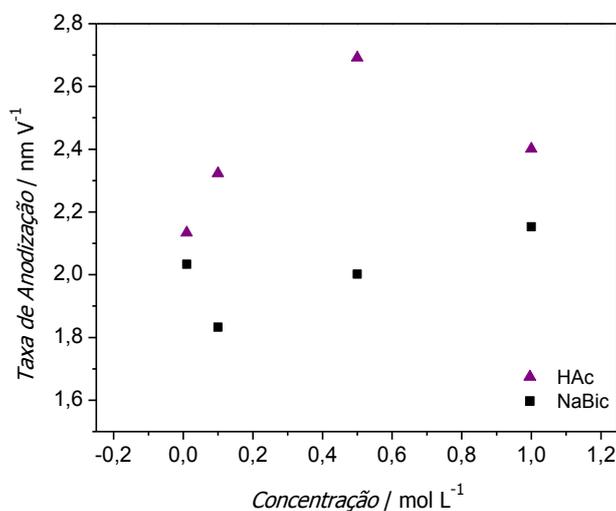


FIGURA 4.11 - Taxa de anodização em função da natureza do eletrólito e de sua concentração.

Além disso, os valores das taxas de anodização observadas no presente trabalho são comparáveis aos encontrados na literatura, geralmente na faixa de 1,4 a 3,0 nm/V<sup>90, 110-112</sup>, muitas vezes obtidos a partir de eletrólitos mais agressivos<sup>162-165</sup>. Este resultado mostra, portanto, que o uso de eletrólitos verdes propostos neste trabalho são viáveis para a obtenção destes filmes de óxido e, por possuírem uma menor agressividade e toxicidade ao homem e por não necessitarem de tratamento para descarte, seu uso não só é viável como deve ser incentivado.

#### **4.1.3 – Crescimento anódico galvanostático do filme de TiO<sub>2</sub>**

Como o crescimento dos óxidos via voltametria cíclica permitia somente a obtenção de filmes finos, com espessuras em torno de 25 nm<sup>59, 166</sup>, filmes mais espessos foram obtidos via crescimento galvanostático. Os filmes mais espessos são possíveis para os metais válvula, pois, dependendo da solução eletrolítica, o potencial de célula pode atingir altos valores. Nesse método, aplica-se uma corrente anódica constante e observa-se como resposta a variação do potencial em função do tempo.

Este método permite que seja analisada a estabilidade dos óxidos crescidos em diferentes soluções, determinando se apresentam rupturas elétricas ou mecânicas e em que potencial, além de fornecer uma estimativa sobre a espessura do filme.

As curvas cronopotenciométricas para os sistemas estudados no presente trabalho exibem um perfil característico, representado na Figura 4.12. Este perfil pode ser dividido em 3 regiões distintas: região A, onde o potencial aumenta linearmente com o tempo buscando manter o campo elétrico constante, visto que o óxido está se espessando e, portanto, sua resistência aumenta; região B, que é caracterizada por uma diminuição do coeficiente angular do perfil  $E$  vs.

$t$ , indicando que a reação de oxidação da água passa a ser mais predominante que a reação de oxidação do titânio e conseqüentemente da formação do filme de  $\text{TiO}_2$ . Também é nesta região que ocorre o início das rupturas do filme, tanto elétricas quanto mecânicas. Conforme explicado na subseção 1.4, as rupturas elétricas são desencadeadas devido a um alto campo elétrico, que gera o fenômeno denominado “avalanche de elétrons”; já as rupturas mecânicas são originadas principalmente por dois fatores: 1 - devido à incorporações de ânions no filme; 2 - devido aos volumes molares do óxido e do metal serem diferentes

109, 121, 122, 130

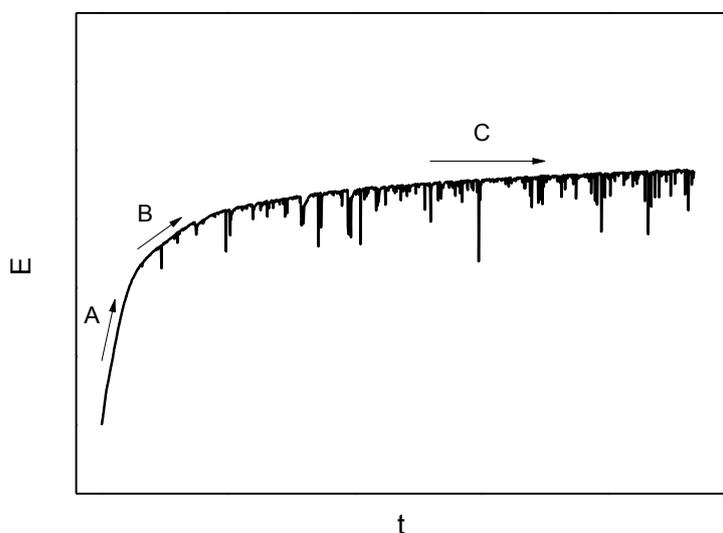


FIGURA 4.12 - Curva cronopotenciométrica genérica para o sistema  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ .

Como também explicitado na subseção 1.4, o potencial de ruptura do filme ( $E_{\text{rup}}$ ) é determinado fundamentalmente pela natureza do metal e composição e concentração do eletrólito. Porém, outros fatores como tipo de pré-tratamento (polimento), densidade de corrente, tipo de formação do filme e tensões internas podem afetar os  $E_{\text{rup}}$ <sup>121-123</sup>. A região C é caracterizada por um estado estacionário, onde não ocorre mais espessamento do filme. A taxa de formação do óxido é equivalente a sua velocidade de dissolução/ruptura, e

praticamente toda a carga anódica do sistema é utilizada ou na oxidação da água, ou na reconstrução do filme decorrente de falhas geradas pelas rupturas do mesmo.

No presente trabalho, primeiramente tentou-se obter óxidos espessos utilizando-se a célula representada na Figura 3.4, sob agitação magnética, porém a conformação da célula não se mostrou adequada para a formação de filmes uniformes. Assim, confeccionou-se uma nova célula, representada na Figura 3.5, trocando-se a agitação magnética pela mecânica (agitador de hélice do tipo *mixer*, da marca IKA<sup>®</sup> modelo RW 20 digital, com frequência máxima de 33,33 Hz – 2000 rpm), utilizando-se uma frequência de 20,5 Hz (1230 rpm). As curvas cronopotenciométricas obtidas para cada sistema estão representadas pela Figura 4.13.

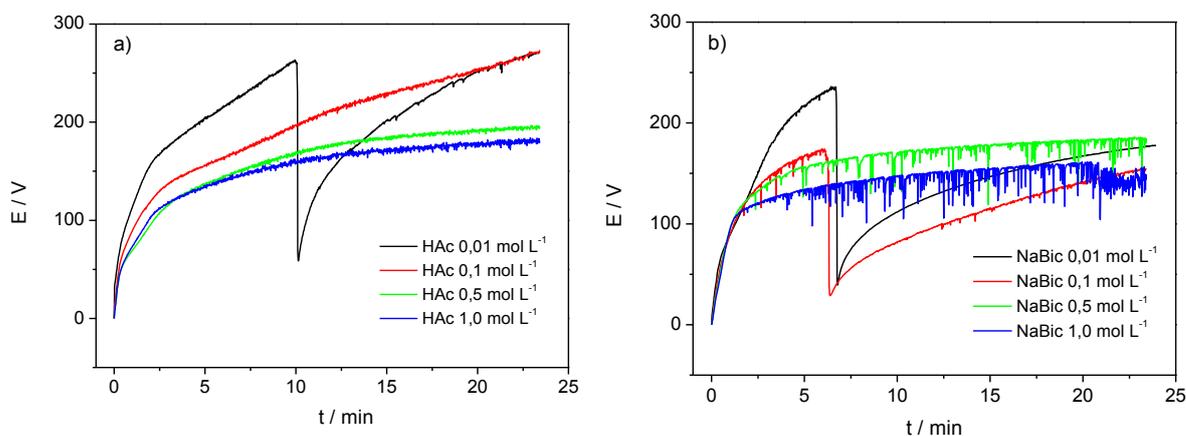


FIGURA 4.13 - Curvas cronopotenciométricas obtidas a  $9,7 \text{ mA cm}^{-2}$ , sob agitação mecânica (frequência de 20,5 Hz), para Ti cp em soluções de HAc (a) e NaBic (b) a várias concentrações.

Os perfis esboçados na Figura 4.13a demonstram que para o eletrólito HAc, com exceção da solução mais diluída, todas as curvas apresentaram o perfil característico mostrado na Figura 4.12. Por outro lado, o eletrólito NaBic apresentou tal perfil somente nas soluções mais concentradas de 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup> (Figura 4.13b). Pode-se ainda observar através desses

resultados que, para ambos os eletrólitos estudados, quanto maior a concentração da solução menor o potencial atingido pela região C (potencial máximo –  $E_{\max}$ ). Isto, possivelmente, deve-se a que as soluções mais concentradas podem favorecer uma maior taxa de dissolução do óxido e, por isso, tendem a fornecer um menor valor de  $E_{\max}$ .

Sul et al.<sup>112</sup> realizou uma pesquisa com Ti anodizado galvanostaticamente em diversas condições, variando-se o eletrólito, a concentração, a velocidade de agitação do eletrólito, a razão catodo/anodo, o eletrodo de trabalho (utilizando Ti cp graus 1 e 2) e a temperatura. Neste estudo, também observou-se que quanto maior a concentração da solução menores valores de  $E_{\max}$  foram alcançados. Segundo estes autores, o aumento na concentração dos eletrólitos também levou a um decréscimo na eficiência de corrente ( $\text{nm cm}^2 \text{C}^{-1}$ ) e na taxa de formação do óxido ( $\text{nm s}^{-1}$ ), com exceção do eletrólito hidróxido de cálcio. Ainda, para o HAc, o aumento da concentração gerou um aumento da taxa de anodização ( $\text{nm V}^{-1}$ ).

Entre os dois eletrólitos, HAc e NaBic (vide Figura 4.13), observa-se que para mesmas concentrações, as curvas obtidas em HAc evidenciam valores de  $E_{\max}$  um pouco superiores às curvas obtidas em NaBic. Segundo Sul et al.<sup>112</sup>, a relação entre a natureza do eletrólito e o comportamento eletroquímico do crescimento do filme de óxido de Ti ainda não está totalmente esclarecida. Porém, em geral, assume-se que o comportamento do crescimento do óxido anódico é determinado pela dinâmica eletroquímica entre as taxas de formação e de dissolução do filme, que são determinadas pela natureza do eletrólito. Neste estudo, os meios ácidos apresentaram as maiores razões taxa de formação / taxa de dissolução do filme que os meios alcalinos.

Além disso, pode-se observar que as rupturas elétricas são mais proeminentes para o eletrólito NaBic. Ainda segundo Sul et al.<sup>112</sup>, meios alcalinos tendem a evidenciar maiores quantidades de evolução de oxigênio sobre o eletrodo de trabalho que meios ácidos. Este fato pode causar variação na

área ativa do ET, gerando, portanto, oscilações no potencial. Sendo assim, as oscilações observadas em maiores quantidades no NaBic estão relacionadas não só a rupturas elétricas, como é bem provável que a maior parte dessas oscilações devem-se a variações na área do ET.

Para o HAc na concentração de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e para o eletrólito NaBic nas concentrações de  $0,01$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , nota-se uma queda brusca de potencial ao se atingir um dado valor específico de potencial para cada sistema. A possível causa desse fenômeno será abordada mais adiante (subseção 4.4.3).

Ao fim de cada anodização (23 min) e independente do eletrólito, a amostra obtida apresentava uma cor acinzentada uniforme, conforme imagem na Figura 4.14.

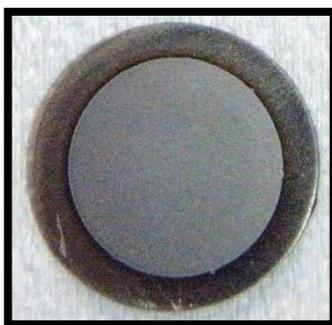


FIGURA 4.14 - Cor resultante ao término de cada crescimento galvanostático apresentado na Figura 4.13.

Como um dos objetivos do presente trabalho era a obtenção de óxidos coloridos, a partir dos perfis dos cronopotenciogramas da Figura 4.13 foram estabelecidos os valores de potenciais finais para cada sistema estudado. Considerando que na região C de um dado perfil já não ocorre mais espessamento do filme de óxido, e que também não se produz o fenômeno das cores interferentes, os potenciais finais de crescimento de óxido foram escolhidos no início da região B, sempre menores que os potenciais de início das oscilações.

Ao se utilizar a região mais linear do perfil  $E$  vs.  $t$  (região A) para este sistema, não foi possível a obtenção de cores uniformes devido à ampla presença de bolhas, decorrentes da oxidação da água (vide Figura 4.15), e de seu deslocamento tardio da superfície da amostra. Com o intuito de diminuir a reação de desprendimento de  $O_2$  foram realizadas curvas cronopotenciométricas reduzindo-se os valores de densidade de corrente, cujos perfis característicos encontram-se na Figura 4.16. Neste caso, porém, menores valores de  $E_{\max}$  são atingidos, diminuindo, portanto, as espessuras do filme de óxido.



FIGURA 4.15 - Bolhas aderidas à superfície da amostra durante a realização das curvas cronopotenciométricas, utilizando o sistema com agitação mecânica.

Uma redução considerável da reação de oxidação da água, com um eficiente desprendimento das bolhas formadas da superfície do eletrodo através de agitação mecânica, que levasse a um espessamento uniforme do filme e, conseqüentemente, a uma coloração uniforme, só foi possível quando houve uma modificação no perfil das curvas cronopotenciométricas, ou seja, para baixos valores de densidade de corrente.

Com relação ao eletrólito HAc isso ocorreu apenas a  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; já para o NaBic esse fato foi possível em  $1,5$  e  $3 \text{ mA cm}^{-2}$  para a menor concentração e em  $1,5$ ,  $3$  e  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  para a maior. Como se pode notar a partir dos perfis das curvas obtidas a baixas densidades de corrente (Figura 4.16), a formação de um filme de óxido espesso, e conseqüentemente, a formação de um

espectro de cores através da variação da espessura deste filme, se tornaria um processo demasiadamente lento. Assim, optou-se por tentar utilizar outros meios de agitação do eletrólito que fossem mais eficientes no deslocamento precoce das bolhas de gases formadas da superfície do ET.

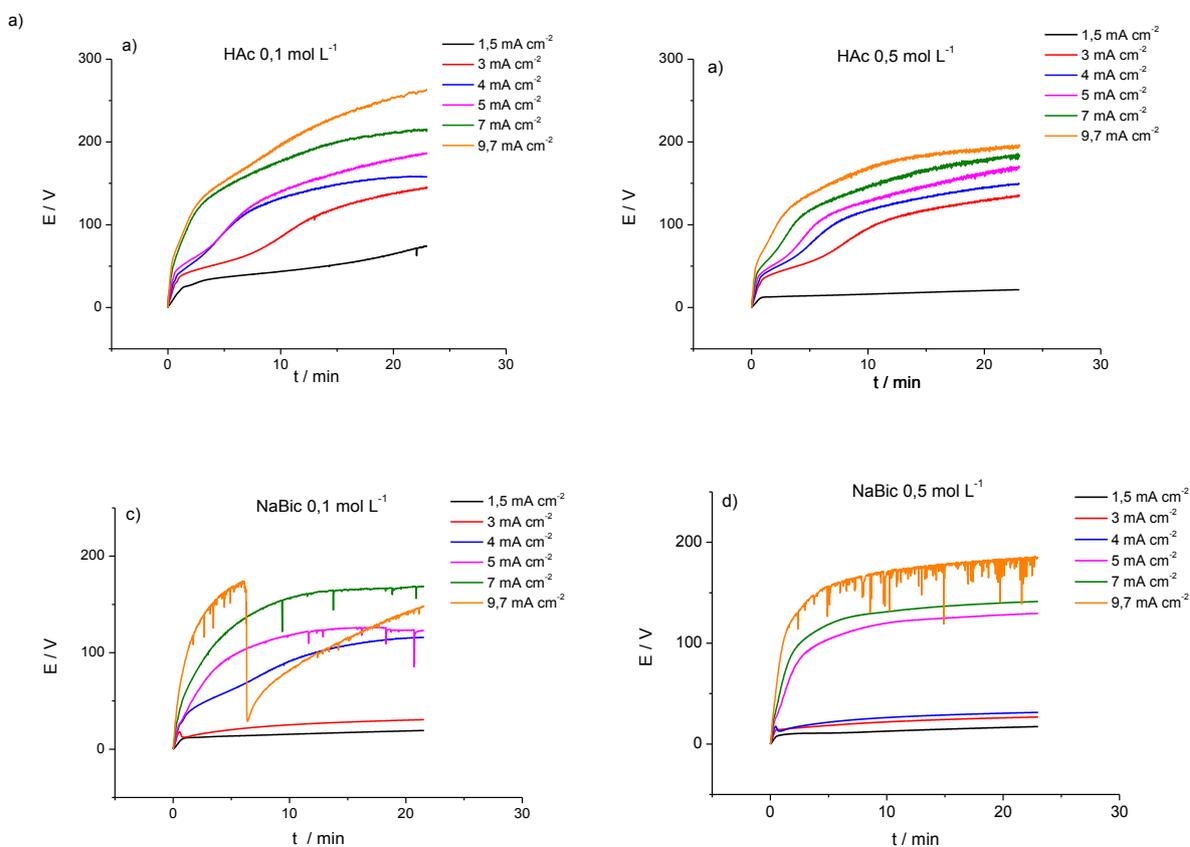


FIGURA 4.16 - Curvas cronopotenciométricas a diferentes densidades de corrente, sob agitação mecânica, para Ti cp em: (a) HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (b) HAc 0,5 mol L<sup>-1</sup>; (c) NaBic 0,1 mol L<sup>-1</sup> e; (d) NaBic 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Sendo assim, após terem sido utilizadas a agitação magnética e a mecânica, pensou-se que se fosse possível manter a solução em fluxo, possivelmente ocorreria a varredura das bolhas formadas em tempo hábil a permitir um crescimento homogêneo do filme de óxido. Portanto, adaptou-se a célula para o uso de uma bomba peristáltica (marca Gilson<sup>®</sup>, modelo Miniplus 3, com capacidade de 0,3 µl – 200 ml/ min), vide Figura 4.17a.

Ainda, buscando um melhor desempenho variou-se o diâmetro da saída do tubo, sendo que o mais estreito (Figura 4.17b) era posicionado próximo à borda do ET e o mais largo (Figura 4.17c) era posicionado no centro do ET.

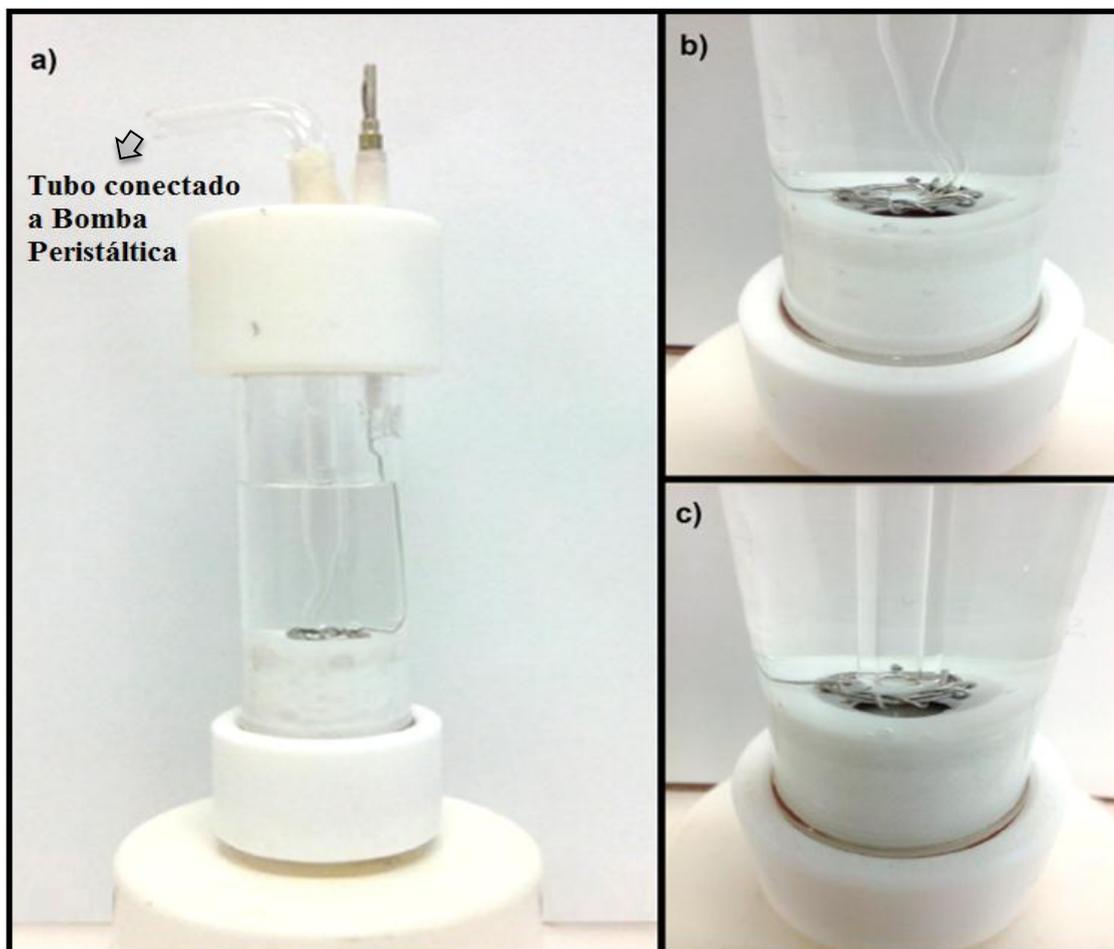


FIGURA 4.17 - a) Imagem da célula utilizada com a solução em fluxo; b) Saída mais estreita do tubo; c) Saída mais larga do tubo.

A Figura 4.18 mostra que os óxidos formados a partir do sistema em fluxo, apesar de o sistema realmente ter funcionado em relação à varredura precoce das bolhas da superfície do ET, apresentaram um crescimento não uniforme devido ao bombeamento não homogêneo de solução na superfície do ET. Mesmo variando-se a vazão do fluxo, não houve melhora nos resultados.

Portanto, como este sistema não se mostrou eficiente para a obtenção de um crescimento homogêneo do filme de óxido, o mesmo foi abandonado.

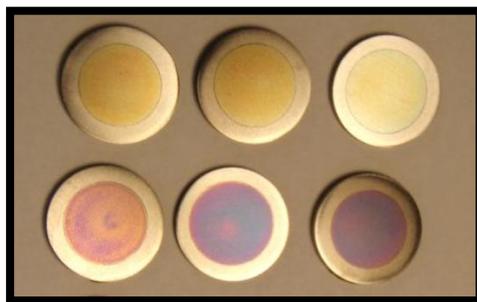


FIGURA 4.18 - Amostras de Ti cp anodizadas através de um sistema em fluxo a partir de uma bomba peristáltica.

Mais uma vez procurou-se um novo método de agitação do eletrólito, de modo a poder manter um crescimento anódico do óxido de maneira rápida e homogênea. Com isso, surgiu a ideia de se utilizar um sonicador (marca Fisher Scientific<sup>®</sup>, modelo 500, frequência 20 kHz, vide Figura 4.19) para tentar-se alcançar uma condição ideal para o crescimento do óxido.



FIGURA 4.19 - Sonicador utilizados nos crescimentos anódicos dos filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Os resultados obtidos a partir desse método estão apresentados na Figura 4.20. Dadas as similaridades nos perfis das curvas cronopotenciométricas, para dar continuidade a estas medidas sob agitação do tipo ultrassom, optou-se por utilizar somente as concentrações 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ambos os eletrólitos. As outras concentrações foram descartadas porque: 1- a solução menos concentrada (0,01 mol L<sup>-1</sup>) por talvez fornecer problemas com relação à resistência ôhmica, caso a anodização fosse realizada em escalas maiores; 2- a solução mais concentrada (1,0 mol L<sup>-1</sup>) por não apresentar melhora nas propriedades dos filmes com relação às demais concentrações, e, portanto, seu uso implicaria em desperdiçar eletrólito.

Assim como para a anodização sob agitação mecânica, o eletrólito HAc sob agitação ultrassônica apresentou maiores valores de  $E_{\max}$  para concentrações mais diluídas. Por outro lado, o eletrólito NaBic não apresentou diferenças significativas.

Quando são comparadas as curvas cronopotenciométricas obtidas (Figura 4.20) com a curva genérica da Figura 4.12, observam-se duas diferenças notáveis. Primeiramente ocorre, em ambas as concentrações, uma queda brusca de potencial logo após o aumento acentuado do mesmo; em segundo lugar, não ocorrem as características oscilações de potenciais, o que indica pouca ou nenhuma ruptura do filme de óxido.

Essa queda brusca de potencial já havia sido observada para soluções mais diluídas dos eletrólitos quando estudados sob agitação do tipo mecânica, porém nestes sistemas, antes e depois de ocorrer esta queda, ainda é possível observar oscilações de potencial. É provável que, como nas condições de menores concentrações são atingidos maiores valores de  $E_{\max}$  e, conseqüentemente, maior espessamento do filme, pode-se atingir uma razão  $V_{\text{óxido}}/V_{\text{metal}}$  tal que desencadeie a ruptura mecânica. Este fenômeno já foi relatado na literatura, onde a queda acentuada de potencial é decorrente da

ruptura mecânica, por meio de rachaduras e de delaminação do filme de óxido, seguido por uma reconstrução do mesmo no seio das fissuras e sob a camada descolada do filme<sup>167, 168</sup>.

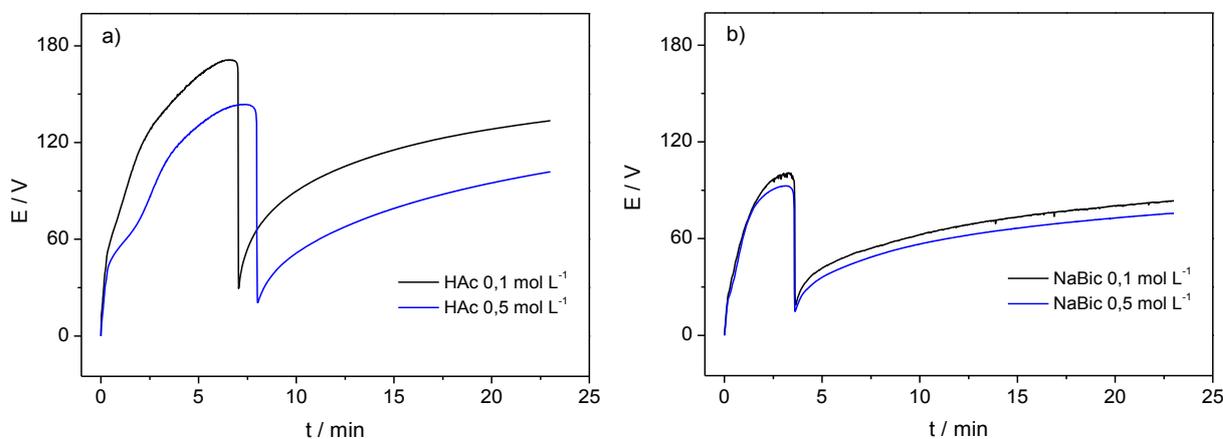


FIGURA 4.20 - Curvas cronopotenciométricas a  $9,7 \text{ mA cm}^{-2}$  para Ti cp em soluções de: (a) HAc e b) NaBic a distintas concentrações.

No caso dos crescimentos anódicos dos filmes sob agitação ultrassônica, possivelmente essa queda acentuada de potencial também se deva a uma ruptura mecânica de magnitude considerável. Análises de MEV logo após a ocorrência deste fenômeno foram realizadas, e os resultados serão discutidos adiante na seção 4.4.3. Porém, se comparados os valores de  $E_{\text{max}}$  do sistema sob agitação mecânica e ultrassônica para a anodização em NaBic  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , nota-se um valor de  $E_{\text{max}}$  muito superior (cerca de 73 V) para o sistema sob agitação mecânica. Muito provavelmente este fato ocorre porque o meio de agitação por ultrassom fornece uma maior perturbação à solução e ao ET, impossibilitando o espessamento do óxido<sup>169, 170</sup>. Para tentar-se alcançar maiores valores de  $E_{\text{max}}$  fazendo-se uso da agitação ultrassônica, foram realizadas medidas cronopotenciométricas com menores densidades de corrente. Os resultados destas medidas estão dispostos no Apêndice I e demonstram que, ao reduzir-se a densidade de corrente, menores valores de  $E_{\text{max}}$  são obtidos. Portanto, manteve-se  $9,7 \text{ mA cm}^{-2}$  para as demais medidas.

A agitação ultrassônica pode ser utilizada na esterilização de dispositivos implantáveis de modo rápido e eficiente<sup>171, 172</sup>. Ademais, este método é utilizado na inativação e destruição de micro-organismos na indústria alimentícia<sup>173-175</sup> e na desinfecção de água<sup>176, 177</sup>. Esse meio de agitação promove o surgimento do fenômeno denominado cavitação acústica, que se refere à formação, crescimento e implosão de micro bolhas criadas em um líquido quando as ondas de ultrassom se propagam através dele. O colapso das bolhas conduz à acumulação de energia em pontos específicos, denominados “hot spots”. Estes “hot spots” atingem temperaturas em torno de 5000 °C, pressões de cerca de 500 atm, e tempos de vida em torno de alguns microssegundos. Próximo a superfícies sólidas, o fenômeno de cavitação promove colisões com esta superfície por meio de dois efeitos: impacto por “microjatos” e por ondas de choque em velocidades altíssimas, que são suficientes para fundir a maioria dos metais<sup>178</sup>.

Em um recente estudo conduzido por Nithila et al.<sup>179</sup>, a combinação entre anodização e o uso da agitação por ultrassom apresentou um efeito sinérgico e forneceu o máximo decaimento das colônias de bactérias estudadas em sua pesquisa.

Os resultados das curvas cronopotenciométricas permitem inferir que concentrações menores de HAc resultam em maiores espessuras para o óxido formado sobre Ti. Como em menores concentrações os filmes sofrem rupturas a potenciais mais elevados, provavelmente a diminuição da concentração de HAc desloca o equilíbrio entre formação e dissolução do óxido para valores mais altos de potencial. Assim, considerando que são meios menos agressivos, é provável que a taxa de dissolução seja diminuída e conseqüentemente o filme pode se espessar mais até que este equilíbrio seja atingido. Como citado anteriormente, o mesmo foi observado por Sul et al.<sup>112</sup>. Entretanto, essa diferença não é notável quando se utiliza como eletrólito o NaBic.

Contudo, a comparação entre os resultados de ambos os eletrólitos, HAc e NaBic, permite dizer que soluções ácidas fornecem maiores espessuras para o filme de óxido de Ti, em concordância com o trabalho de Sul et al.<sup>112</sup>. Segundo estes autores, como eletrólitos alcalinos favorecem a reação de oxidação da água com desprendimento de oxigênio, diminui-se a quantidade de carga utilizada para o espessamento do filme e, segundo Ohtsuka et al.<sup>110</sup>, quando essa reação passa a ser predominante, ocorre um decaimento na inclinação da reta e a mesma limita o potencial máximo atingido pela anodização. Este fato faz com que eletrólitos ácidos permitam um espessamento maior da camada de óxido que eletrólitos alcalinos.

#### **4.2 – Espectro de cores dos óxidos de titânio crescidos em ácido acético e bicarbonato de sódio**

Como explicado na seção 1.4, as colorações apresentadas pelas amostras anodizadas de Ti cp são decorrentes de um fenômeno de cores interferentes e também de defeitos contidos na estrutura dos óxidos cristalinos<sup>148-154</sup>. Ainda segundo Sul et al.<sup>112</sup>, essas cores podem sofrer alterações devido à não uniformidade do filme formado. Segundo estes autores, condições diferentes geram taxas de anodização ( $\text{nm V}^{-1}$ ) e de formação ( $\text{nm s}^{-1}$ ) diferentes, parâmetros estes que são dependentes da natureza do eletrólito bem como da concentração e densidade de corrente utilizada durante a anodização. Essas diferenças nas taxas promovem uma variação na estequiometria do óxido formado, e, por conseguinte, a camada de filme de óxido não estequiométrico fornece variações na coloração apresentada.

Ademais, Sul et al.<sup>112</sup> ainda explicam que variações na coloração podem ser apresentadas devido a filmes formados com diferentes densidades, que ocorre pela formação de diferentes fases cristalinas (principalmente rutilo e anatase) durante o crescimento do óxido. Portanto, mesmo a cor sendo

dependente principalmente da espessura do filme, quando anodizado em condições diferentes, filmes de mesma espessura podem apresentar cores distintas.

Como explanado na seção 3.2.3, a partir dos perfis apresentados pelas curvas cronopotenciométricas foram estabelecidos valores de potenciais finais para o crescimento do filme de óxido. Portanto, para a obtenção de filmes coloridos, a densidade de corrente foi mantida constante e igual a  $9,7 \text{ mA cm}^{-2}$  e os filmes eram inicialmente crescidos até um potencial final igual a 20 V, sendo realizado um acréscimo de 20 V a cada medida até que se atingisse  $E_{rup}$ . Este procedimento encontra-se exemplificado na Figura 4.21, para uma anodização em eletrólito HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A partir deste procedimento foi possível formar um quadro de cores, que pode ser visto na Figura 4.22. No geral, fica claro que, através desta figura e da Tabela 4.1, os parâmetros  $E_{final}$ , eletrólito e concentração influenciam no crescimento do filme de óxido durante a anodização e, portanto, na coloração atingida pelo mesmo.

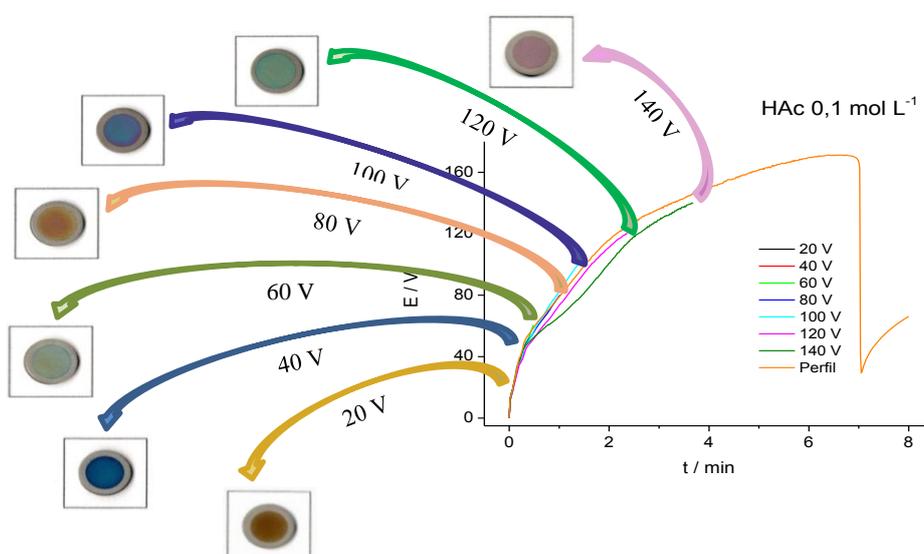


FIGURA 4.21 - Cores obtidas pelo processo de anodização de Ti cp até diferentes potenciais finais em solução de HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Ainda, a partir da Tabela 4.1 e da Figura 4.22, observa-se que filmes crescidos no mesmo eletrólito e na mesma concentração fornecem uma ampla faixa de cores, porém observa-se que a certos intervalos de potenciais (ou espessuras) essas cores se repetem. Por exemplo, para o HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> anodizado até  $E_{\text{final}}$  de 20 e 80 V obteve-se a cor amarela, com pouca variação entre a tonalidade destas amostras. O mesmo ocorre com a cor verde, que é observada nos crescimentos até 60 e 120 V, e com a cor azul até potenciais de 40 e 100 V. Como explicado na seção 1.4, nota-se uma tendência à repetição destas cores. O mesmo fenômeno também é observado para as demais condições estudadas.

Além disso, através da Figura 4.22, observa-se que para a maior parte das amostras anodizadas no mesmo eletrólito até um mesmo  $E_{\text{final}}$ , variando-se a concentração deste eletrólito, não ocorreram variações de cor em si; o que se nota são variações nas nuances/tonalidades entre estas cores.

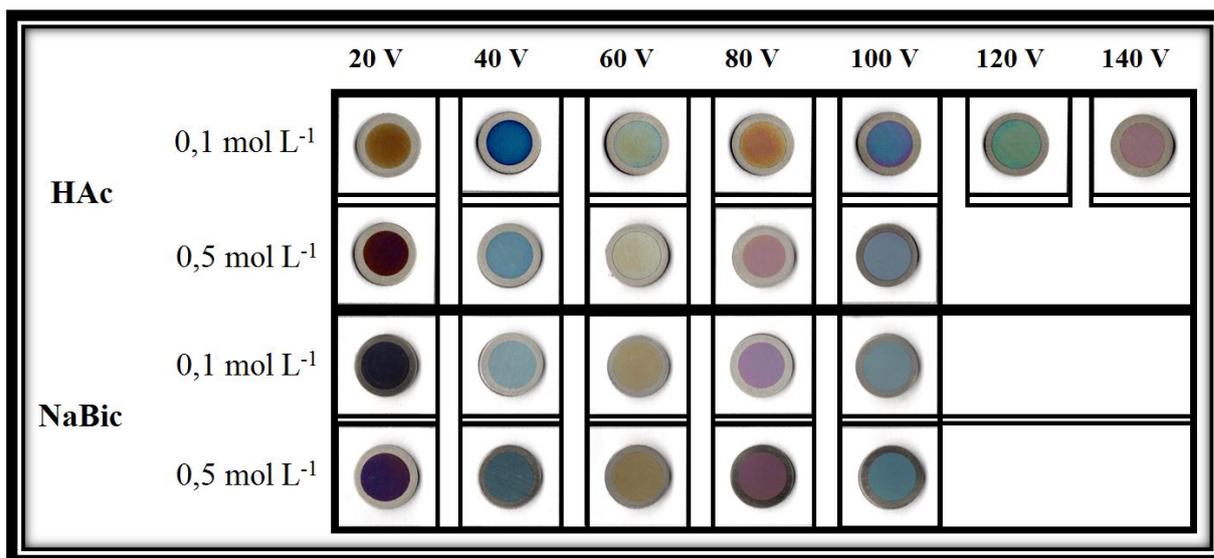


FIGURA 4.22 - Quadro de cores para os óxidos sobre Ti cp crescidos nos eletrólitos HAc e NaBic, nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>, até diferentes valores de  $E_{\text{final}}$ .

Por fim, ao se manter a mesma concentração e o mesmo  $E_{\text{final}}$ , variando-se somente o eletrólito, observa-se que as cores para  $E_{\text{final}}$  iguais a 20 e 60 V para ambos os eletrólitos são as que apresentaram maiores variações, que vão do amarelo (ou marrom) para o roxo. Além disso, para o eletrólito HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> com  $E_{\text{final}}$  igual 80 V houve também uma mudança considerável, indo do amarelo rosado para uma cor rosa roxeada. As demais condições resultaram em variações apenas nas tonalidades.

TABELA 4.1 - Cores obtidas na anodização do Ti cp em função do potencial final, dos eletrólitos e de suas concentrações.

$E_{\text{final}} / \text{V}$	Eletrólito			
	HAc		NaBic	
	Concentração / mol L <sup>-1</sup>		Concentração / mol L <sup>-1</sup>	
	0,1	0,5	0,1	0,5
20	Amarelo	Marrom	Roxo escuro	Roxo escuro
40	Azul	Azul claro	Azul claro	Azul claro
60	Verde amarelado	Verde claro	Amarelo	Amarelo
80	Amarelo rosado	Rosa	Rosa roxeado	Rosa
100	Azul arroxeado	Azul claro	Azul claro	Azul claro
120	Verde	-	-	-
140	Rosa	-	-	-

A Tabela 4.1 exibe as cores referentes a cada crescimento anódico em função dos potenciais finais de anodização, dos eletrólitos e das concentrações. Assim, as cores obtidas por este trabalho são: amarelo, marrom, roxo, rosa e verde e diferentes tonalidades das mesmas. No trabalho desenvolvido por Sul et al.<sup>112</sup>, para anodização em HAc 0,1 M, com densidade de corrente igual a 5 mA cm<sup>-2</sup> foram obtidas as cores: laranja escuro, azul amarelado, amarelo claro e amarelo avermelhado. Outros estudos com

anodização do Ti cp em outras condições têm apresentado também as cores: azul, azul claro, verde claro, roxo e vermelho claro, ouro, rosa, cobre e azul roxeado<sup>83, 149, 180</sup>. Estes resultados refletem bem a dependência dos parâmetros físicos dos óxidos de Ti com as condições de anodização, já discutida no primeiro parágrafo deste item, e a importância em se mostrar o espectro de cores que pode ser obtido nos eletrólitos verdes propostos neste trabalho.

#### 4.2.1 – Colorimetria

Apesar de ter-se obtido um amplo espectro de cores, classificar essas cores somente a partir da sensação visual não fornece uma denominação fidedigna das variadas cores observadas. Portanto, para sanar essa questão e obter uma melhor classificação dessas cores, fez-se uso de um medidor de cor (Figura 1.5). As medidas colorimétricas foram realizadas para as mesmas amostras apresentadas na seção anterior (4.2), sintetizadas na Tabela 4.1.

Como esclarecido na seção 1.4, este equipamento fornece coordenadas baseadas no sistema de cor espacial  $L^*a^*b^*$  (CIELAB), onde, neste sistema,  $L^*$  indica a medida de luminosidade de um objeto e é quantificado através de uma escala que varia de 0 (preto) a 100 (branco), e  $a^*b^*$  fornecem medidas de cromaticidade, onde  $a^*$  designa o eixo verde-vermelho (- $a^*$ : verde para  $+a^*$ : vermelho), e  $b^*$  compreende o eixo azul-amarelo (- $b^*$ : azul para  $+b^*$ : amarelo). Portanto, utilizando-se essas três coordenadas obtém-se uma quantificação das cores observadas através de um colorímetro<sup>155</sup>.

Os resultados dessas medidas estão apresentados na Tabela 4.2. Todas as medidas foram realizadas em triplicata, e pode-se observar que as medidas foram reprodutíveis, visto que o maior desvio encontrado foi de 0,30. Além disso, através desta tabela observa-se que variações menores são encontradas para as coordenadas  $L^*$  (entre 33 a 72, variando 39 unidades) e  $a^*$

(-16 a 22, variando 38 unidades), em relação à coordenada  $b^*$  (-24 a 30, variando 54 unidades).

Ao se observar as cores na Figura 4.22, nota-se que as amostras anodizadas até  $E_{\text{final}}$  igual a 20 V em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> (coloração marrom) e em NaBic 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> (cor roxa) foram as que apresentaram cores mais escuras visualmente. Ao se verificar os valores mais baixos da coordenada  $L^*$  na Tabela 4.2, ou seja, valores mais próximos do preto, nota-se que estes valores correspondem justamente a estas amostras, com valores em torno de 36 para HAc e de 33 para o NaBic.

Também, através desta tabela observa-se que quando uma, entre as coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , apresenta um valor relativamente superior à outra, é esta coordenada que fornece a cor visualmente predominante da amostra, como por exemplo, a amostra anodizada em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  igual a 20 V apresenta um valor para a coordenada  $a^*$  de 5,20 e para a coordenada  $b^*$  de 30,19. Como a coordenada  $b^*$  apresenta um valor maior que a coordenada  $a^*$ , é esta coordenada que ditará qual a cor predominante nesta amostra, que neste caso refere-se à cor amarela. Como é possível verificar pela Figura 4.22 visualmente, realmente esta amostra apresentou a cor amarela.

Ademais, nota-se que para cores que visualmente são muito semelhantes, por exemplo, para a amostra anodizada em NaBic 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  de 60 V, onde ambas apresentam uma cor amarelada, os valores das coordenadas cromáticas também são muito próximos. Para o NaBic 0,1 mol L<sup>-1</sup>,  $L^*$ : 65,34;  $a^*$ : 1,29 e  $b^*$ : 27,61 e para o NaBic 0,5 mol L<sup>-1</sup>,  $L^*$ : 64,23;  $a^*$ : 2,63 e  $b^*$ : 27,59.

TABELA 4.2 - Dados das coordenadas colorimétricas ( $L^*a^*b^*$ ) para amostras de Ti cp anodizadas em solução de HAc e NaBic nas concentrações 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Eletrólito	$m / \text{mol L}^{-1}$	$E_{\text{final}} / \text{V}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
HAc	0,1	20	$47,94 \pm 0,16$	$5,20 \pm 0,09$	$30,19 \pm 0,11$
		40	$51,58 \pm 0,02$	$-3,58 \pm 0,01$	$-23,84 \pm 0,04$
		60	$69,46 \pm 0,07$	$-6,83 \pm 0,02$	$10,62 \pm 0,22$
		80	$61,13 \pm 0,07$	$10,23 \pm 0,13$	$12,30 \pm 0,15$
		100	$56,29 \pm 0,05$	$-3,35 \pm 0,12$	$-16,46 \pm 0,11$
		120	$66,17 \pm 0,09$	$-8,25 \pm 0,02$	$8,44 \pm 0,08$
		140	$60,95 \pm 0,07$	$8,34 \pm 0,03$	$0,51 \pm 0,01$
	0,5	20	$36,42 \pm 0,03$	$14,16 \pm 0,02$	$3,05 \pm 0,04$
		40	$60,75 \pm 0,05$	$-6,64 \pm 0,03$	$-14,56 \pm 0,03$
		60	$71,88 \pm 0,04$	$-4,12 \pm 0,06$	$13,37 \pm 0,04$
80		$56,61 \pm 0,04$	$15,35 \pm 0,06$	$-5,07 \pm 0,16$	
100		$60,85 \pm 0,14$	$-9,36 \pm 0,02$	$-6,98 \pm 0,02$	
NaBic	0,1	20	$32,93 \pm 0,04$	$15,16 \pm 0,01$	$-19,62 \pm 0,18$
		40	$66,16 \pm 0,11$	$-7,39 \pm 0,02$	$-6,57 \pm 0,02$
		60	$65,34 \pm 0,30$	$1,29 \pm 0,03$	$27,61 \pm 0,04$
		80	$51,27 \pm 0,04$	$20,18 \pm 0,04$	$-22,15 \pm 0,04$
		100	$64,14 \pm 0,03$	$-15,59 \pm 0,01$	$5,33 \pm 0,02$
	0,5	20	$33,09 \pm 0,09$	$16,29 \pm 0,02$	$-16,24 \pm 0,07$
		40	$66,82 \pm 0,08$	$-7,52 \pm 0,02$	$-4,00 \pm 0,02$
		60	$64,23 \pm 0,10$	$2,63 \pm 0,04$	$27,59 \pm 0,16$
		80	$50,92 \pm 0,02$	$21,86 \pm 0,01$	$-20,76 \pm 0,05$
		100	$63,73 \pm 0,08$	$-13,82 \pm 0,02$	$8,31 \pm 0,07$

A Figura 4.23 foi construída para uma melhor visualização das cores obtidas através das coordenadas cromáticas e das observadas através da sensação visual, para as amostras de Ti cp anodizadas em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Nesta, os valores das coordenadas foram posicionados em um diagrama de cromaticidade desconsiderando-se as variações na coordenada L\*, e as cores observadas visualmente foram posicionadas na direção das setas. Portanto, fica claro que ocorre uma boa aproximação das cores obtidas por colorimetria e das observadas visualmente.

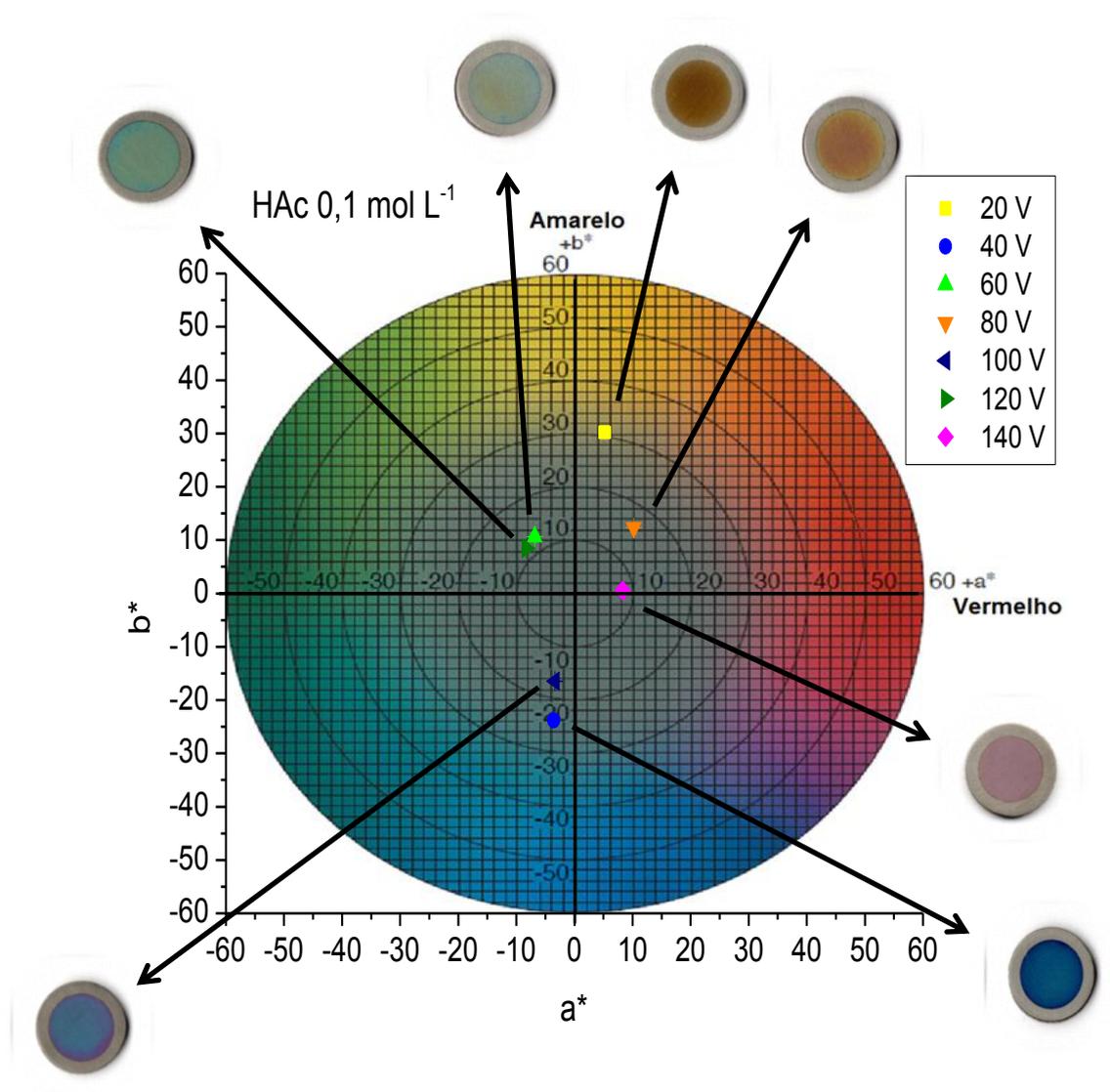


FIGURA 4.23 - Diagrama de cromaticidade e cores observadas visualmente para as amostras anodizadas em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Com base nos resultados desta seção, pode-se concluir que as coordenadas cromáticas são uma ferramenta muito útil quando se quer ter um controle de qualidade de peças anodizadas de Ti, especialmente aquelas que podem ser utilizadas em biomedicina como materiais implantáveis.

### 4.3 – Análises estruturais

Análises por difratometria de raios X e por espectroscopia micro-Raman foram realizadas para os óxidos crescidos até  $E_{\text{final}}$  iguais a 20 e 100 V em ambos os eletrólitos, HAc e NaBic, nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> (e também para HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  de 140 V) para uma caracterização do óxido com respeito a sua estrutura.

#### 4.3.1 – Difratometria de raios X (DRX)

Inicialmente os difratogramas foram obtidos sob incidência rasante com  $\theta$  fixo em 2°, sendo esta condição a mais indicada para caracterização de filmes finos superficiais. A velocidade de varredura foi do tipo contínua e igual a 1 e 0,2°/min, compreendendo o intervalo de 20 a 60°.

Dada a similaridade entre os resultados obtidos, será apresentado apenas o difratograma para o HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> crescido até  $E_{\text{final}}$  igual a 140 V, que encontra-se na Figura 4.24. Os demais difratogramas estão compilados no Apêndice II. Neste difratograma notam-se picos bem definidos relacionados apenas ao titânio (Ti) na forma hexagonal. As posições marcadas em vermelho na Figura 4.24 estão relacionadas aos picos do Ti, e foram adquiridas através da ficha cristalográfica JCPDS 05-0682.

Além disso, estes resultados demonstram que a diminuição da velocidade de varredura não propiciou o aparecimento de novos picos ou de

picos bem definidos. Portanto, sob essas condições, não foi possível detectar picos relacionados às formas cristalinas dos óxidos de Ti.

Para tentar verificar se havia ou não sido formadas formas cristalinas nestas amostras, reduziu-se o ângulo de  $\theta$  fixo para  $1,5^\circ$  e diminuiu-se a velocidade de varredura para  $0,05^\circ/\text{min}$ , cujo resultado está apresentado na Figura 4.24. Estes parâmetros foram utilizados apenas para a amostra anodizada em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até  $E_{\text{final}}$  de 140 V, pois era provável que seria a amostra com o filme mais espesso e, portanto, seria mais fácil a detecção de possíveis formas cristalinas do óxido de Ti nesta amostra.

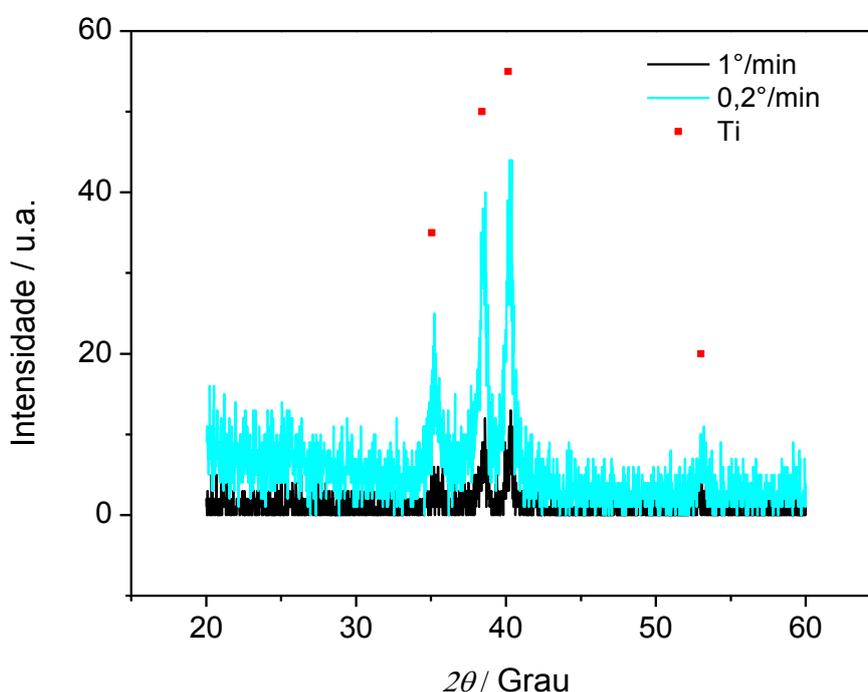


FIGURA 4.24 - Difratomogramas de raios X da amostra de Ti cp anodizada até  $E_{\text{final}}$  igual a 140 V, em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Com o ajuste dos parâmetros, observa-se pelo difratograma da Figura 4.25 que houve um pequeno deslocamento (em torno de  $0,4^\circ$ ) para a direita de todos os picos, e que foi possível detectar um novo pico a  $25,8^\circ$ . Este pico muito provavelmente refere-se ao pico mais intenso da anatase,  $25,28^\circ$

(ficha cristalográfica JCPDS 21-1272), uma das fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ . Todavia, não foram observados picos referentes à fase rutilo (ficha cristalográfica JCPDS 21-1276), nem de outras fases cristalinas de óxidos de titânio.

Ainda nesta análise tentou-se a utilização de outros valores de  $\theta$ , outras velocidades de varredura, além da variação de outros parâmetros como modo de varredura e uso de diferentes fendas. Porém, dada a dificuldade em se detectar fases cristalinas em filmes muito finos de  $\text{TiO}_2$  com DRX<sup>181-183</sup>, não foi possível uma melhor definição do pico a  $25,8^\circ$  relacionado à fase cristalina anatase e não foram detectados outros picos nos difratogramas. Estes resultados não serão apresentados no presente trabalho.

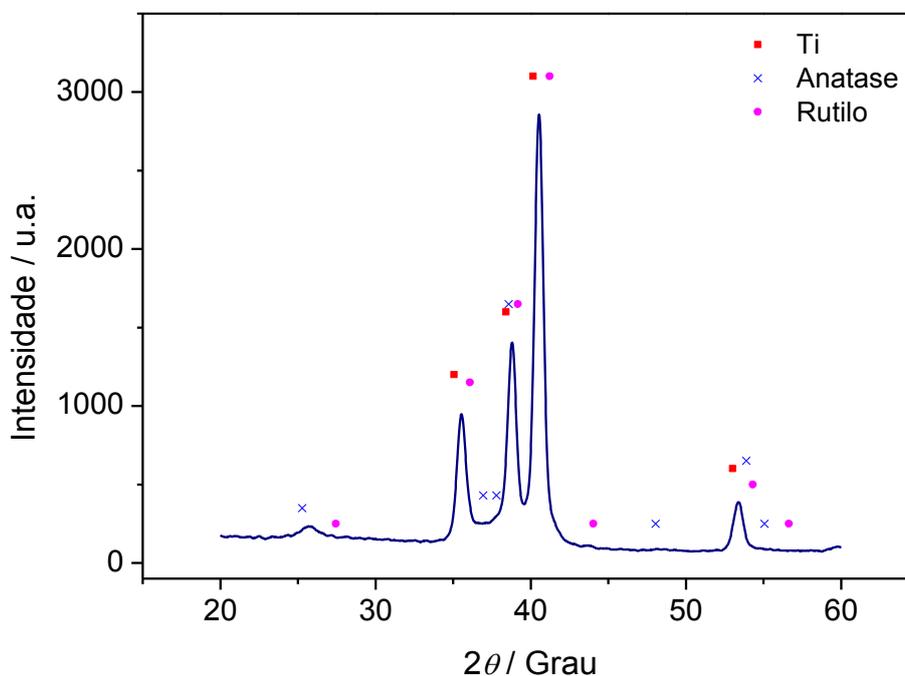


FIGURA 4.25 - Difratograma de raios X para a amostra de Ti cp anodizada em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , até o potencial final de 140 V.

### 4.3.2 – Espectroscopia de micro-Raman

Assim como para os resultados de DRX, a maior parte dos resultados exibidos pelas análises de espectroscopia de micro-Raman foram semelhantes. Sendo assim, escolheu-se apresentar aqui os dados referentes à mesma amostra de Ti cp que foi abordada no tópico anterior, ou seja, aquela anodizada em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> até valores de  $E_{\text{final}}$  de 20, 100 e 140 V (vide Figura 4.26). Portanto, os demais espectros encontram-se disponíveis no Apêndice III.

Através da Figura 4.26, observa-se que para os óxidos crescidos até  $E_{\text{final}}$  igual a 20 V não foi possível a identificação de nenhuma banda. Já para valores de  $E_{\text{final}}$  de 100 V e 140 V (lembrando que  $E_{\text{final}}$  de 140 V foi alcançado apenas para HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>) nota-se o surgimento de 4 bandas: a mais intensa localizada a 150 cm<sup>-1</sup>, seguida de 3 bandas relativamente menores a 400, 517 e 629 cm<sup>-1</sup>.

Valores encontrados em torno dessas regiões de deslocamento foram relatados por outros autores na literatura, que relacionaram tais deslocamentos à presença de TiO<sub>2</sub> em sua fase cristalina anatase<sup>53, 181, 183-185</sup>. Além disso, sabe-se que o TiO<sub>2</sub> apresenta seis modos vibracionais ativos para o Raman, porém no presente trabalho foram observadas apenas 4 dessas bandas, sendo que as bandas a 150 e 629 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento simétrico da ligação O—Ti—O. Em relação à banda localizada em torno de 400 cm<sup>-1</sup>, esta indica o modo de vibração do tipo dobramento simétrico da ligação O—Ti—O. E, por fim, a banda presente a 517 cm<sup>-1</sup> relaciona-se ao modo de vibração do tipo dobramento assimétrico da mesma ligação<sup>186-188</sup>.

Portanto, os resultados encontrados para as análises estruturais confirmam, entre as possíveis fases cristalinas, a presença da anatase, porém, não foi possível quantificá-la. A presença desta fase na superfície das amostras anodizadas é de caráter muito interessante, pois, como abordado na seção 1.4,

estudos demonstram que esta fase não só promove uma ação antibacteriana como favorece uma excelente resposta biológica<sup>135</sup>.

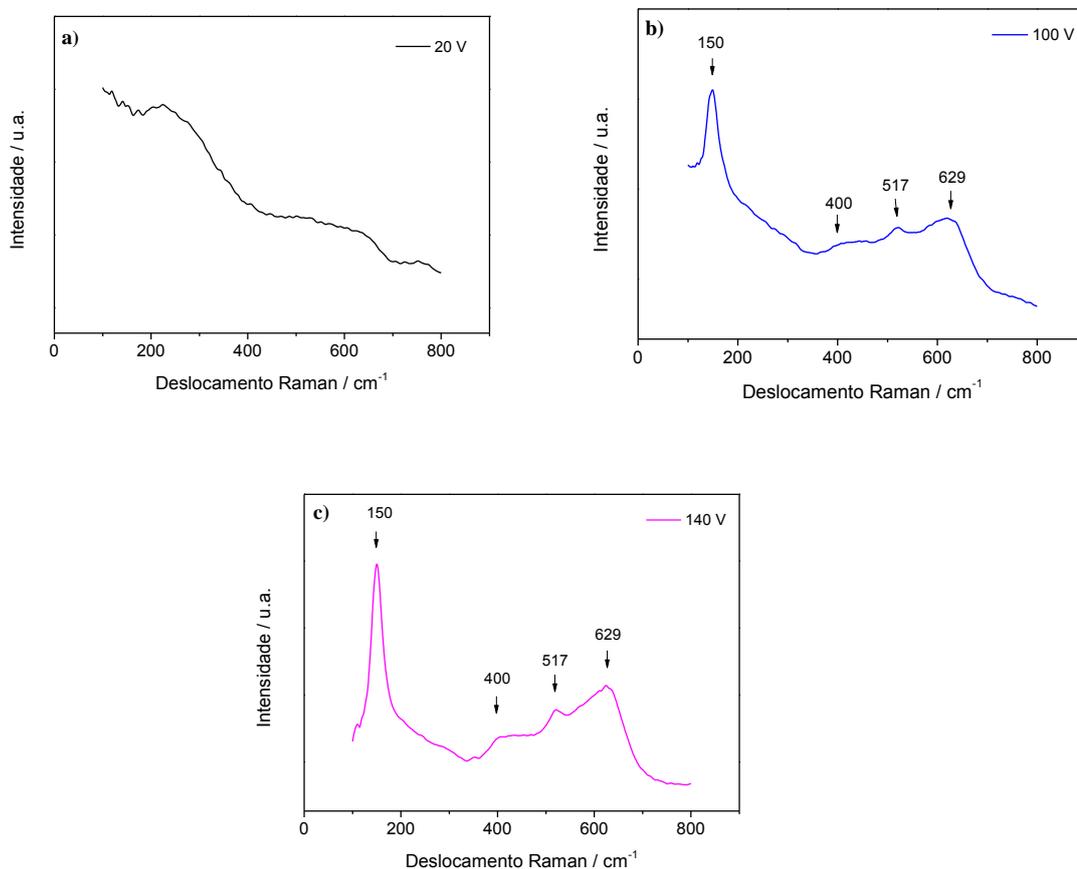


FIGURA 4.26 - Espectros micro-Raman das amostras de Ti cp anodizadas em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$ : a) 20 V, b) 100 V e c) 140 V.

Entretanto, os resultados obtidos para a amostra anodizada em HAc 0,5 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  igual a 20 V (Apêndice III, Figura III.1) apresentaram bandas referentes à fase cristalina anatase, diferentemente dos demais espectros para os filmes crescidos até o mesmo  $E_{\text{final}}$ . Segundo Sanchez et al.<sup>181</sup>, a anodização de Ti para formação de filmes finos favorece sua cristalização parcial. Assim, em uma mesma amostra pode-se obter espectros de micro-Raman que apresentem ou não bandas relacionadas às fases cristalinas do TiO<sub>2</sub>. Este fenômeno pode ser exemplificado na Figura 4.27, quando foram realizadas medidas espectroscópicas em uma mesma amostra de Ti cp ao longo de uma

linha sobre sua superfície, a qual foi traçada com o auxílio de um microscópio óptico.

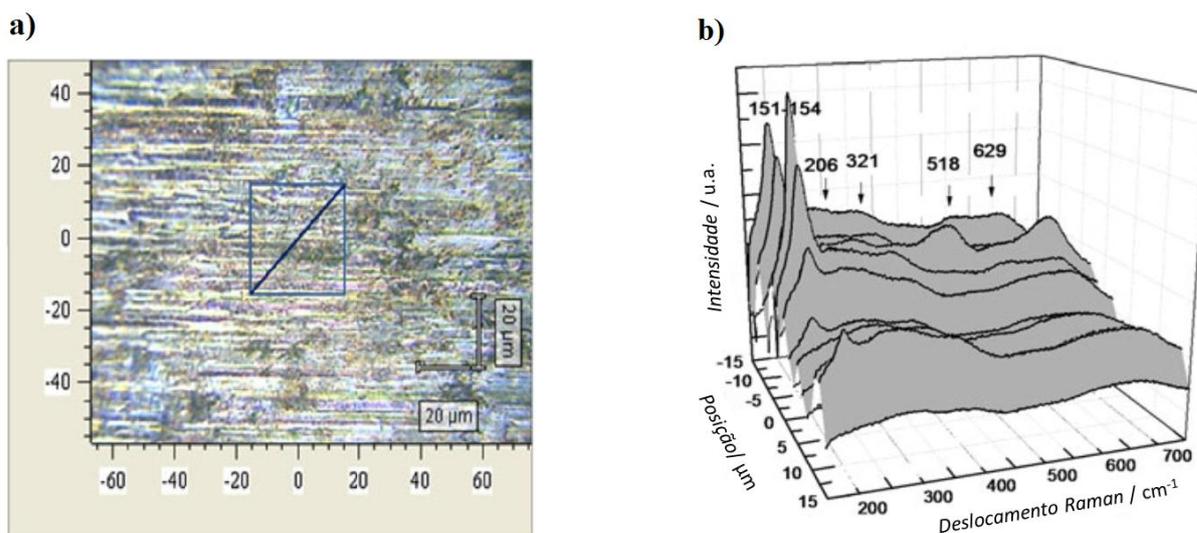


FIGURA 4.27 – a) Micrografia ótica do Ti anodizado demarcando a linha onde foram realizadas as medidas de Raman. b) Espectros de Raman em diferentes pontos ao longo da linha<sup>181</sup>.

#### 4.4 – Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de se investigar a morfologia dos filmes de óxido, as superfícies de algumas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, utilizou-se desta técnica para estimar a espessura do filme obtido pela anodização, e também com o intuito de se investigar se houve ou não rupturas mecânicas notáveis após a queda brusca de potencial apresentada nas curvas cronopotenciométricas da Figura 4.20.

##### 4.4.1 – MEV da topografia das amostras

Estas medidas foram realizadas nas mesmas amostras que foram analisadas por DRX e micro-Raman. Além disso, como as medidas de MEV

também foram semelhantes entre essas amostras, optou-se por apresentar, no presente trabalho, apenas algumas das micrografias obtidas. As demais medidas estão dispostas no Apêndice IV.

A Figura 4.28 apresenta as micrografias referentes aos óxidos crescidos em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  de 20, 100 e 140 V. Todos os filmes de óxido apresentaram-se rugosos e porosos, porém nota-se que quanto maior o valor de  $E_{\text{final}}$ , maior o diâmetro dos poros formados. Ademais, os filmes crescidos até  $E_{\text{final}}$  de 100 e 140 V evidenciaram também o surgimento de rachaduras e crateras. Por fim, os filmes crescidos até  $E_{\text{final}}$  igual a 140 V, diferentemente dos demais, apresentaram crateras bem maiores e mais profundas que as formadas quando  $E_{\text{final}}$  foi 100 V. Neste caso, as crateras apresentaram ordem de grandeza de micrômetros (Figura 4.28d); já os crescidos até 100 V apresentaram ordem de grandeza de nanômetros (Figura 4.28b).

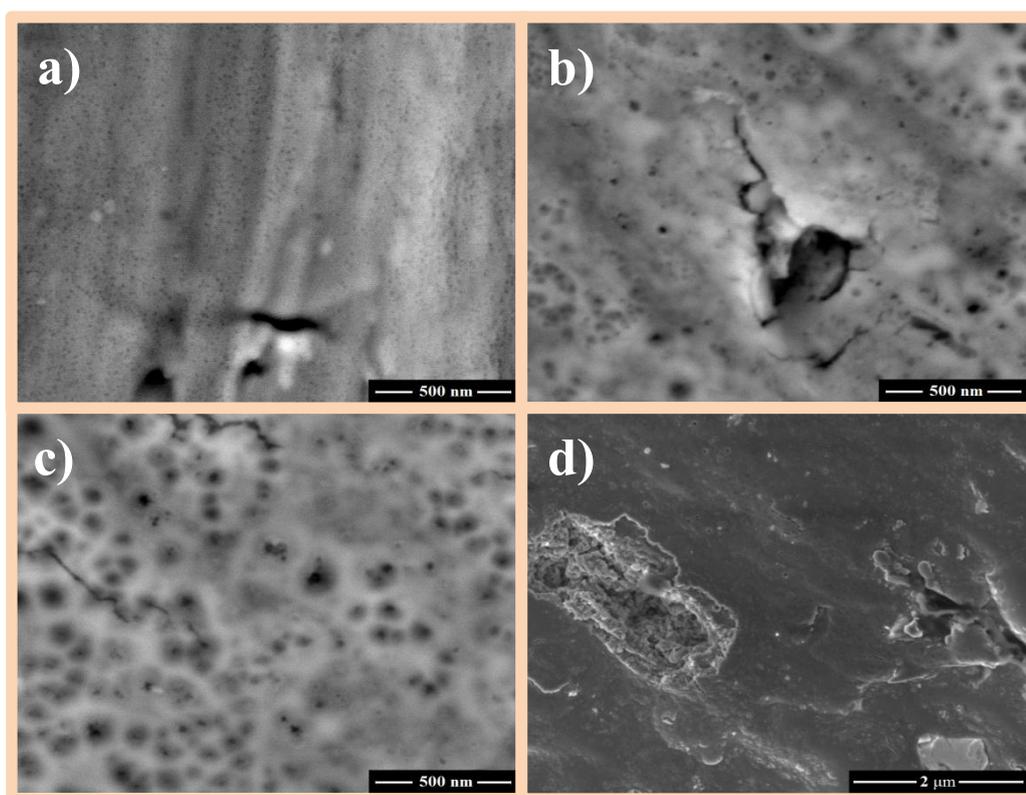


Figura 4.28 - Micrografias de MEV dos óxidos crescidos até diferentes valores de  $E_{\text{final}}$  em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>: a) 20 V, b) 100 V, e c/d) 140 V.

Comparando-se as micrografias de MEV de óxidos crescidos a diferentes concentrações e em diferentes eletrólitos, porém até mesmos valores de  $E_{\text{final}}$  (Figuras 4.29 e 4.30), não foram observadas variações nas morfologias. Para  $E_{\text{final}}$  de 20 V, a Figura 4.29 mostra que todas as amostras apresentaram superfícies rugosas com nanoporos dispersos. Por outro lado, a Figura 4.30 mostra que para os filmes crescidos até  $E_{\text{final}}$  de 100 V, todas as amostras apresentaram superfícies rugosas também com nanoporos, porém maiores que os observados nos filmes crescidos até  $E_{\text{final}}$  de 20 V, além de rachaduras e crateras distribuídas pela superfície do óxido.

Portanto, pode-se dizer que, para os sistemas estudados, alterações da morfologia dos filmes de óxido de Ti cp devem-se principalmente a variações nos potenciais finais de crescimento anódico.

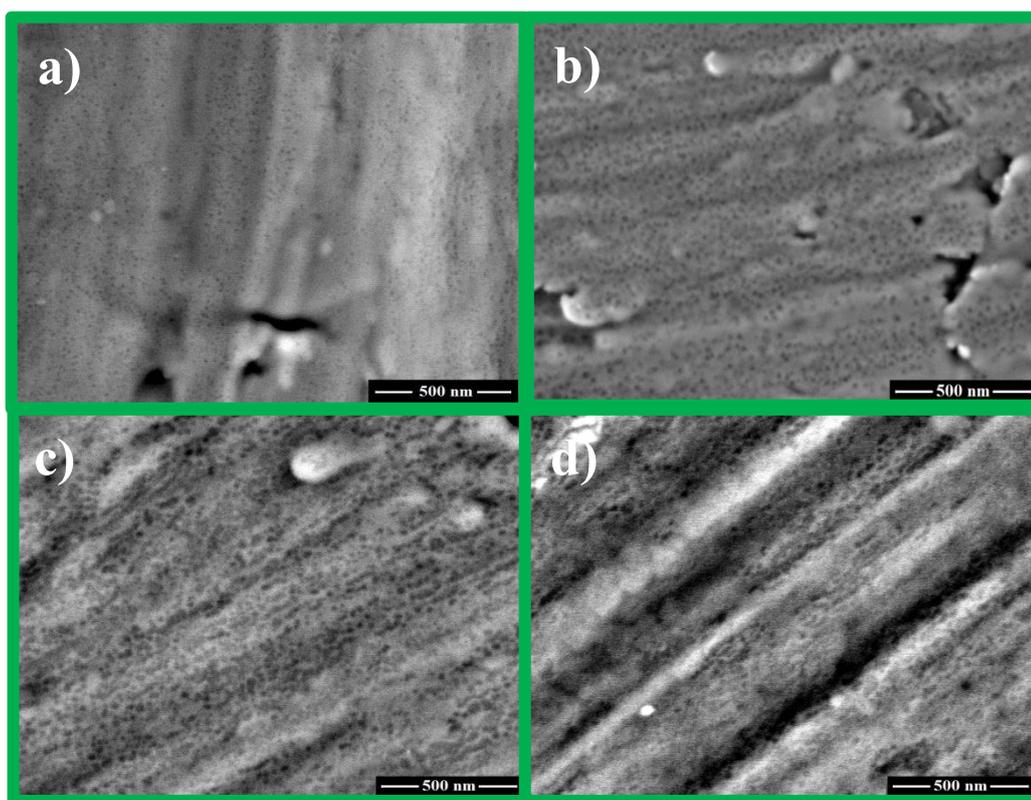


FIGURA 4.29 - Micrografias de MEV dos óxidos crescidos até  $E_{\text{final}}$  igual a 20 V em diferentes eletrólitos e concentrações: a) HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>; b) HAc 0,5 mol L<sup>-1</sup>; c) NaBic 0,1 mol L<sup>-1</sup> e; d) NaBic 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Como explanado anteriormente, o sucesso de um dispositivo implantável deve-se tanto às propriedades do seio do material quanto de sua superfície, podendo uma ser completamente diferente da outra. As propriedades superficiais são importantes para definir o grau de biocompatibilidade do material implantável ao tecido adjacente<sup>43, 68, 87, 90</sup>.

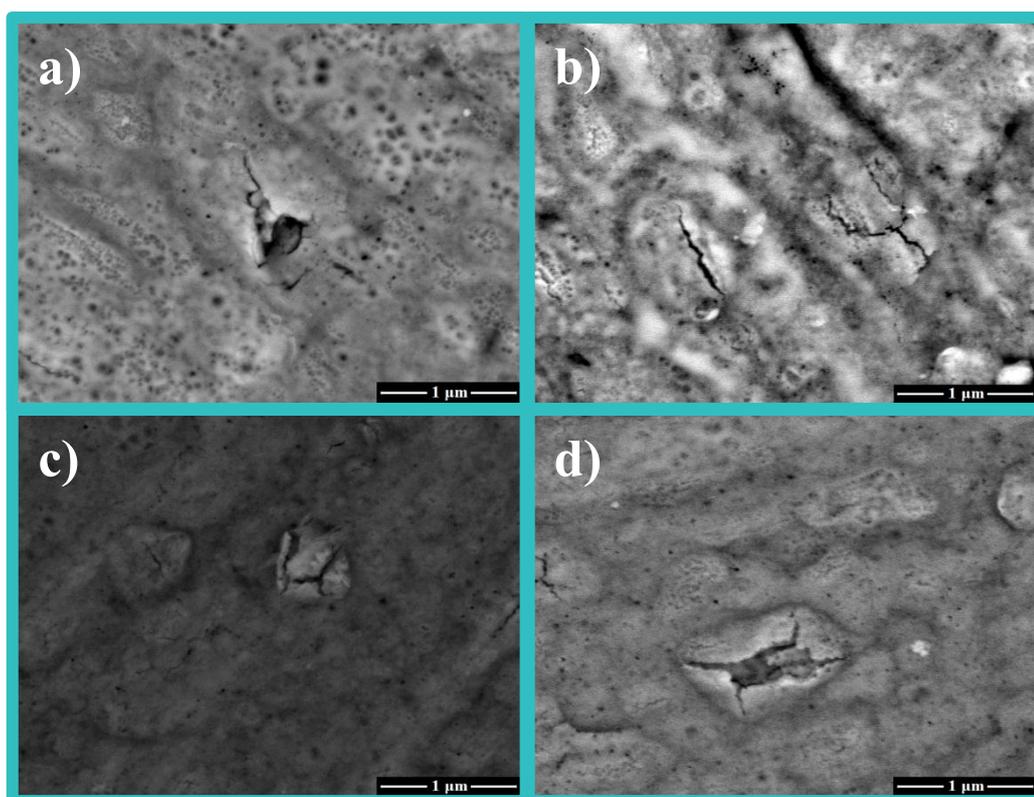


FIGURA 4.30 - Micrografias de MEV dos óxidos crescidos até  $E_{\text{final}}$  igual a 100 V em diferentes eletrólitos e concentrações: a) HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>; b) HAc 0,5 mol L<sup>-1</sup>; c) NaBic 0,1 mol L<sup>-1</sup> e; d) NaBic 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Em geral, todas as amostras analisadas apresentaram topografias rugosas e porosas, características estas que facilitam o processo de osseointegração<sup>49, 91</sup>. A rugosidade presente nas amostras é proveniente do pré-tratamento da superfície do Ti e não foi realizado uma medida de seu valor. Todavia, pelas micrografias, observa-se que os poros distribuídos pela superfície são de escala nanométrica. E, é sabido que superfícies nanoestruturadas

implementam a adesão e maturação das células do tecido ósseo ao implante<sup>92, 93</sup>. Portanto, as topografias apresentadas pelos filmes de óxido de Ti podem ser adequadas para desempenhar um eficiente papel nos implantes nos quesitos adesão e resposta biológica.

#### 4.4.2 – Espessura do filme de óxido

Para estimar-se a espessura de um desses filmes de óxido foi realizada uma micrografia de MEV em um corte transversal da amostra após anodizada. Este procedimento foi realizado somente para a amostra crescida até 140 V em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>, devido ao fato de ser esta a condição que seria de mais fácil visualização da camada de óxido formada.

A micrografia da Figura 4.31 permite que se estime uma espessura do filme de óxido em torno de 354 nm. Considerando a taxa de anodização de 2,3 nm V<sup>-1</sup> calculada para esta condição e apresentada na Figura 4.11, o valor da espessura do filme esperado para esta amostra seria em torno de 322 nm. Se somar o valor do óxido formado ao ar, que encontra-se em torno de 7 nm<sup>41, 81</sup>, ao valor obtido eletroquimicamente, e considerando ainda que as maiores porosidades a maiores  $E_{\text{final}}$  afetam o volume do filme de óxido, conclui-se que as espessuras calculadas através das taxas de anodização podem fornecer valores bastante consistentes com aqueles obtidos através das imagens de MEV.

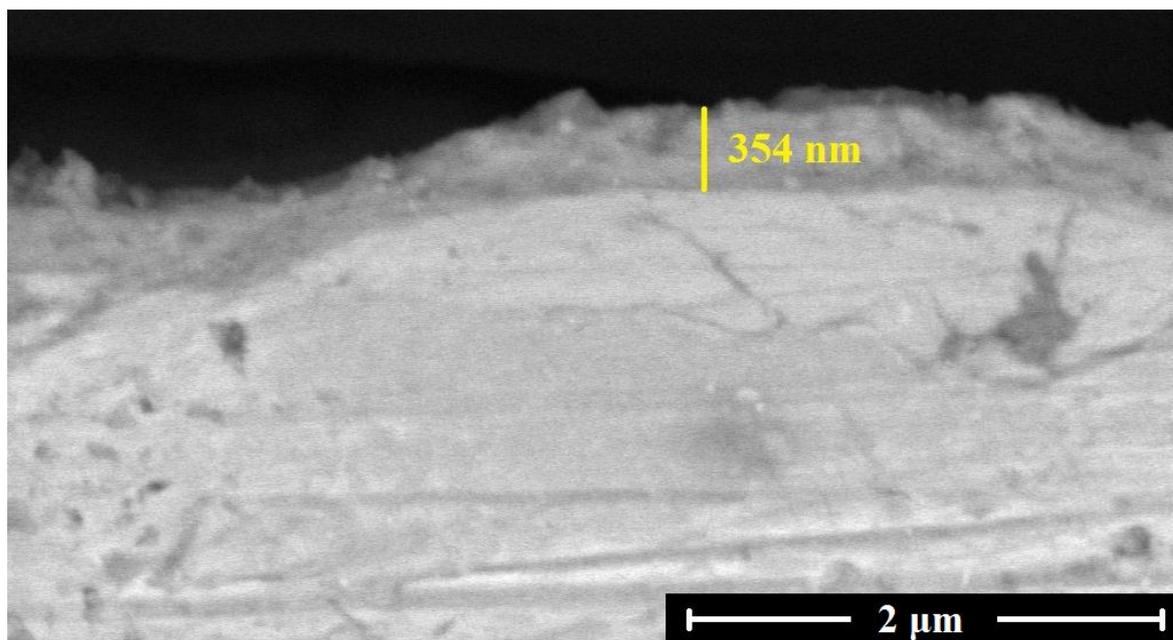


FIGURA 4.31 - Micrografia de MEV em corte transversal de um eletrodo de Ti cp anodizado em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> até potencial final de 140 V.

#### 4.4.3 – Ruptura do filme de óxido

Foi realizado uma medida por MEV da amostra anodizada em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> crescida até um potencial logo após a queda brusca de potencial visualizada nas cronopotenciometrias da Figura 4.20 com a finalidade de verificar se realmente houveram rupturas mecânicas consideráveis no filme do óxido.

Estes resultados de microscopia estão apresentados na Figura 4.32. Pode-se observar através da Figura 4.32a que há a presença de rachaduras, da ordem de micrômetros, no filme de óxido. Além disso, nota-se através da Figura 4.32b que possivelmente ocorre o descolamento de placas do filme de óxido.

Portanto, as imagens da Figura 4.32 permitem dizer que a queda acentuada de potencial nos referidos cronopotenciogramas seja decorrente de rupturas mecânicas no filme de óxido.

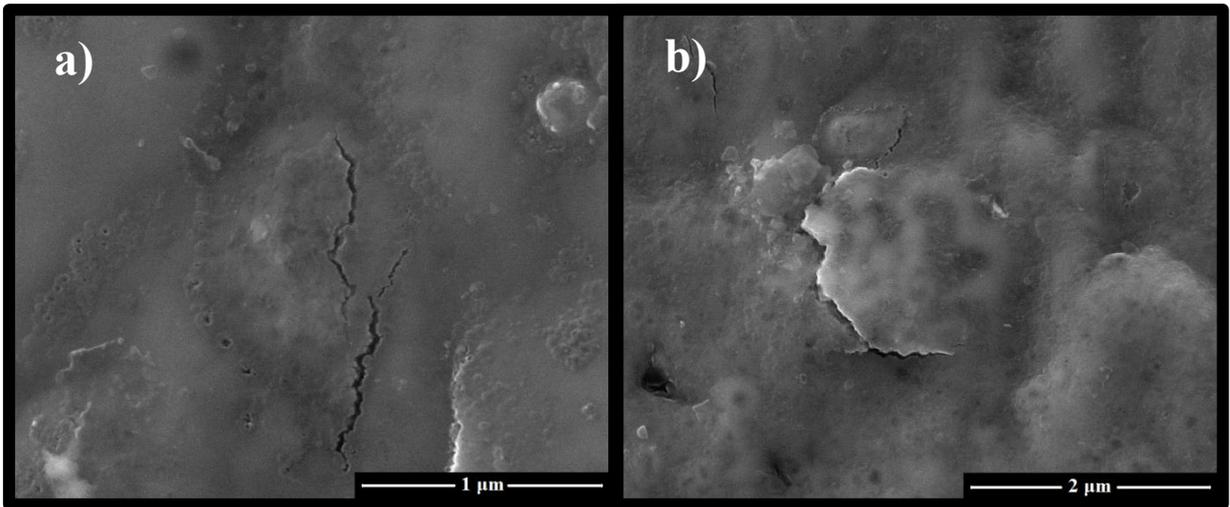


FIGURA 4.32 - Micrografias de MEV do Ti cp anodizado em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  logo após ocorrer a queda brusca de potencial mostrada na Figura 4.20. a) Rachaduras e b) Delaminação do óxido.

## 5 – CONCLUSÕES

Para o presente trabalho buscou-se a formação de óxidos de titânio, via eletroquímica, fazendo-se uso de eletrólitos verdes, que tivessem propriedades semelhantes aos óxidos relatados na literatura obtidos em meios mais agressivos. Além disso, propôs-se estabelecer condições de anodização para a produção de óxidos coloridos sobre a superfície do titânio e sua correlação entre o eletrólito utilizado, o potencial final de anodização ( $E_{\text{final}}$ ), a espessura, a cor resultante e a fase preferencial do óxido.

Assim, os óxidos foram obtidos por via galvanostática a 9,7 mA  $\text{cm}^{-2}$ , nos eletrólitos: ácido acético (HAc) e bicarbonato de sódio (NaBic), em diferentes concentrações e  $E_{\text{final}}$ , a temperatura ambiente.

Para a avaliação das propriedades destes óxidos, foram realizados estudos de seus parâmetros eletroquímicos, morfológicos e estruturais. Ademais, fez-se uso de um colorímetro para quantificar as cores apresentadas pelo filme de óxido.

Com relação aos parâmetros eletroquímicos, foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto ( $E_{\text{ca}}$ ), de voltametria cíclica (VC) e cronopotenciométricas. Em síntese, as medidas de  $E_{\text{ca}}$  mostraram que, para todos os casos analisados,  $E_{\text{ca}}$  varia lentamente para valores mais positivos até chegarem a um valor estacionário. Esta variação indica que a superfície do titânio está sofrendo passivação espontânea nos diferentes eletrólitos. Entretanto, dentre as condições estudadas, os sistemas Ti/HAc 0,1 e 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  foram os que apresentaram maiores tendências termodinâmicas para a passivação, com valores de  $\sim -0,18$  V. Além disso, em nenhuma condição foi observada uma resposta típica de corrosão localizada, nem mesmo em solução que simulou um meio fisiológico, que foi a solução de Ringer.

Os resultados obtidos por VC mostraram que, em todas as condições estudadas, o Ti cp apresentou um perfil típico de metal válvula e que a reação de oxidação da água com desprendimento de O<sub>2</sub> sobre os óxidos de Ti ocorreu em aproximadamente 4 V. Através dos resultados de VC pôde-se ainda obter valores de taxas de anodização entre 1,8 e 2,7 nm V<sup>-1</sup>, sendo estes semelhantes aos encontrados na literatura para outros eletrólitos. Todavia, observou-se que as taxas de anodização nos meios ácidos são, em geral, são superiores às observadas em meios básicos. Este resultado mostra, portanto, que os eletrólitos verdes propostos neste trabalho foram eficientes para o processo de anodização do Ti e que, por possuírem uma menor agressividade e toxicidade ao homem e por não necessitarem de tratamento para descarte, seu uso não só é viável como deve ser incentivado.

Os perfis cronopotenciométricos  $E$  vs.  $t$  indicaram maiores valores de  $E_{rup}$  para a anodização realizada em HAc e, dentre estes, maiores valores para as soluções mais diluídas. Portanto, meios ácidos mais diluídos propiciam maiores espessuras de filmes de óxido sobre Ti.

No que diz respeito às cores obtidas por anodização, ficou claro que estas são dependentes do eletrólito utilizado e de sua concentração, e principalmente do  $E_{final}$ . No presente trabalho foi possível a construção de óxidos com um amplo quadro de cores, apresentando: amarelo, marrom, roxo, verde, azul e rosa, e tonalidades diferentes destas cores. Para a quantificação destas, o uso do colorímetro mostrou-se eficiente, demonstrando uma boa correlação entre a cor observada através da sensação visual e a representada pelas coordenadas L\*a\*b\*. Portanto, pode-se concluir que as coordenadas cromáticas são uma ferramenta muito útil quando se quer ter um controle de qualidade de peças anodizadas de Ti, especialmente aquelas que podem ser utilizadas em biomedicina como materiais implantáveis.

Com relação às estruturas dos óxidos, as análises de DRX e espectroscopia de micro-Raman das amostras selecionadas indicaram que o

óxido é parcialmente cristalino, com a presença da fase cristalina anatase do  $\text{TiO}_2$ . A presença desta fase representa um importante papel, pois estudos indicam que a mesma não só promove uma ação antibacteriana como favorece uma excelente resposta biológica ao implante.

As análises de MEV mostraram que os filmes dos óxidos formados nas distintas condições são rugosos e porosos. Entretanto, nos filmes crescidos até  $E_{\text{final}}$  igual a 100 V pôde-se observar também a presença de rachaduras e crateras nanométricas. Ademais, para o óxido crescido até  $E_{\text{final}}$  de 140 V em HAc 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  também foram observadas crateras em escala micrométrica. Portanto, as morfologias observadas indicam que as amostras anodizadas no presente trabalho podem ser adequadas para desempenhar um eficiente papel nos implantes nos quesitos adesão e resposta biológica.

E, por fim, as micrografias obtidas após a queda acentuada de potencial observada nos cronopotenciogramas realizados sob agitação ultrassônica confirmaram a presença de rupturas mecânicas, apresentando tanto rachaduras micrométricas quanto descolamento de placas de óxido. Isto indicou, portanto, as condições limites adequadas para se produzir óxidos coloridos de Ti de forma reproduzível e consistente.

Com base nos resultados apresentados por este trabalho, conclui-se que os objetivos propostos foram plenamente alcançados. Ademais, conclui-se também que o uso de eletrólitos verdes no processo de anodização do Ti parece ser promissor para a formação de óxidos espessos e com boas propriedades eletroquímicas e físicas para aplicação em materiais implantáveis.

Assim, em trabalhos futuros pretende-se realizar curvas de polarização linear em meio simulando o fisiológico para se determinar os potenciais de corrosão ( $E_{\text{cor}}$ ) e as densidades de corrente de corrosão ( $I_{\text{cor}}$ ) de amostras de Ti sem anodização e após anodização, com o propósito de se analisar a variação da resistência à corrosão entre essas amostras. Adicionalmente, pretende-se realizar medidas de espectroscopia de micro-

---

Raman em mais pontos da mesma amostra, de modo a deixar mais claro a presença de cristalinidade no filme e sua distribuição. E, por fim, realizar testes *in vitro* sobre as amostras anodizadas com diferentes estruturas morfológicas a fim de se verificar quais topografias seriam de fato mais favoráveis às respostas biológicas.

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Sobre a condição de saúde dos idosos: indicadores selecionados. 2009. 18 p.
2. BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Estudos e Pesquisas. Informação Demográfica e Socioeconômica, número 24: Projeção da população do Brasil por sexo e idade 1980-2050, revisão 2008. Rio de Janeiro, 2008. 93 p.
3. BRASIL. Ministério da Saúde. DATASUS. Disponível em: <<http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/tabnet.exe?pnad2008/pnad.def>>. Acesso em: 08/2014.
4. PARAHYBA, M. I. & SIMÕES, C. C. D. S. "A prevalência de incapacidade funcional em idosos no Brasil". Ciênc. Saúde Colet., **11**: 964, 2006.
5. THE BONE AND JOINT DECADE. Disponível em: <<http://bjdonline.org/joint-diseases/>>. Acesso em: 08/2014.
6. THE BONE AND JOINT DECADE. Disponível em: <<http://bjdonline.org/osteoporosis/>>. Acesso em: 08/2014.
7. OSTEOPOROSIS prevention, diagnosis, and therapy. NIH (National Institutes of Health) Consensus Statement, 2000. 52 p.
8. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Portaria N° 224, de 26 de março de 2014. 2014. 22 p.
9. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Análise de Situação de Saúde. Política Nacional de Redução da Morbimortalidade por Acidentes e Violências. Série E. Legislação de Saúde. 2a ed. Brasília, 2005. 63 p.
10. COELHO, S. "Fraturas da extremidade proximal do úmero". IN: Manual de Trauma Ortopédico. Sociedade Brasileira de Ortopedia e traumatologia (Org.). São Paulo, SBOT - Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia, 2011. p. 302-307.
11. COSTA, M. T. "Lesões traumáticas da coluna cervical". IN: Manual de Trauma Ortopédico. Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia (Org.). São Paulo, SBOT - Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia, 2011. p. 223-226.

12. NERY, R. M. "Fraturas do tálus". IN: Manual de Trauma Ortopédico. Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia (Org.). São Paulo, SBOT - Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia, 2011. p. 206-211.
13. VIALLE, E. & VIALLE, L. R. "Lesões traumáticas da coluna tóraco-lombar". IN: Manual de Trauma Ortopédico. Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia (Org.). São Paulo, SBOT - Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia, 2011. p. 227-233.
14. THE BONE AND JOINT DECADE. Disponível em: <<http://bjdonline.org/childhood-msc-and-trauma/>>. Acesso em: 08/2014.
15. GUERRA, M. T. E. "Fraturas subtrocantéricas do fêmur". IN: Manual de Trauma Ortopédico. Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia (Org.) São Paulo, SBOT - Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia, 2011. p. 165-168.
16. MARCHETTO, A. "Fraturas da extremidade proximal do úmero". IN: Manual de Trauma Ortopédico. Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia (Org.). São Paulo, SBOT - Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia, 2011. p. 54-58.
17. SILVA, G. M. D. A. E. & ANDRADE, M. A. P. D. "Fratura do planalto tibial". IN: Manual de Trauma Ortopédico. Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia (Org.). São Paulo, SBOT - Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia, 2011. p. 178-183.
18. ADVENTURE SPORTS FAIR. Disponível em: <<http://www.adventurefair.com.br/noticias/novidades-do-mercado/promotrade-apoia-realizacao-do-forum-brazil-na-ispo-da-alemanha>>. Acesso em: 08/2014.
19. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Informe mundial sobre prevención de los traumatismos causados por el tránsito: resumen. Ginebra, 2004. 29 p.
20. ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. Informe sobre el estado de la seguridad vial en la región de las américas. Washington, D. C., 2009. 108 p.
21. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Análise de Situação de Saúde. Saúde Brasil 2009: uma análise da situação de saúde e da agenda nacional e internacional de prioridades em saúde. Brasília, 2010. 370 p.

22. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Análise de Situação em Saúde. Mortalidade por acidentes de transporte terrestre no Brasil. Brasília, 2007. 82 p.
23. MACRI, F. & CARVALHO, D. D. S. "Politraumatizado: controle de danos". IN: Manual de Trauma Ortopédico. Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia (Org.). São Paulo, SBOT - Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia, 2011. p. 26-31.
24. THE BONE AND JOINT DECADE. Disponível em: <<http://bjdonline.org/road-traffic-trauma/>>. Acesso em: 08/2014.
25. ABREU, Â. M. M.; LIMA, J. M. B. D. & FIGUEIRÓ, R. F. S. "A mortalidade e morbidade por trânsito: contribuição para o estudo das lesões raquimedular". Esc. Anna Nery Rev. Enferm., **7**: 97, 2003.
26. SOCIEDADE BRASILEIRA DE ORTOPEDIA E TRAUMATOLOGIA. Disponível em: <<http://www.sbot.org.br/blogsbot/>>. Acesso em: 08/2014.
27. THE BONE AND JOINT DECADE. Disponível em: <<http://bjdonline.org/key-facts-and-figures/>>. Acesso em: 08/2014.
28. OREFICE, R. L.; PEREIRA, M. D. M. & MANSUR, H. S. Biomateriais: Fundamentos e Aplicações. Rio de Janeiro, 2006. p. 538
29. KUMAR, A.; SRIVASTANA, A. & JAIN, E. "Biomaterial applications". IN: Advanced Biomaterials: fundamentals, processing, and applications. BASU, B.; KATTI, D. & KUMAR, A. (Eds.). New Jersey, John Wiley & sons, 2009. p. 535-550.
30. BASU, B. & NATH, S. "Fundamentals of biomaterials and biocompatibility". IN: Advanced Biomaterials: fundamentals, processing, and applications. BASU, B.; KATTI, D. & KUMAR, A. (Eds.). New Jersey, John Wiley & Sons, 2009. p. 3-18.
31. RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J. & LEMONS, J. E. Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine. 2a ed. New York, Academic Press, 2004. p. 526
32. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos. Departamento de Ciência e Tecnologia. Ciência, Tecnologia e Inovação em Saúde. Brasília, 2008. 28 p.

33. INSTITUTO AFFONSO FERREIRA. Disponível em: <<http://www.iafortopedia.com.br/noticias/cresce-o-numero-cirurgias-para-implante-de-protese-ortopedicas-e-videocirurgia/>>. Acesso em: 08/2014.
34. CONSELHO FEDERAL DE ODONTOLOGIA. Disponível em: <<http://cfo.org.br/todas-as-noticias/cresce-o-numero-de-implantes-dentarios-no-brasil/>>. Acesso em: 08/2014.
35. INSTITUTO NACIONAL DE TRAUMATOLOGIA E ORTOPEDIA. Disponível em: <<http://www.into.saude.gov.br/noticias.aspx?id=29>>. Acesso em: 05/08/2014.
36. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/hotsite/notivisa/perguntas\\_respostas.htm#2](http://www.anvisa.gov.br/hotsite/notivisa/perguntas_respostas.htm#2)>. Acesso em: 08/2014.
37. GOMES, L. S. M. "Biomateriais em artroplastia de quadril: propriedades, estrutura e composição". IN: O Quadril. GOMES, L. S. M. (Eds.). São Paulo, Atheneu, 2010. p. 121-143.
38. WILLIAMS, D. F. Biocompatibility of Clinical Implant Materials. Cambridge, CRC Press, 1981. p. 288
39. WILLIAMS, D. F. "On the nature of biomaterials". *Biomaterials*, **30**: 5897, 2009.
40. WILLIAMS, D. F. "Definitions in biomaterials". IN: Progress in Biomedical Engineering. WILLIAMS, D. F. (Eds.). Amsterdam, Elsevier Publishers, 1987. p. 67-80.
41. OSHIDA, Y. & TUNA, E. B. "Science and technology integrated titanium dental implant systems". IN: Advanced Biomaterials: fundamentals, processing and applications. BASU, B.; KATTI, D. & KUMAR, A. (Eds.). New Jersey, John Wiley & Sons, 2009. p. 143-178.
42. OSHIDA, Y.; HASHEN, A.; NISHIHARA, T. & YAPCHULAY, M. V. "Fractal dimension analysis of mandibular bones: toward a morphological compatibility of implants". *Biomed. Mater.*, **4**: 397, 1994.
43. HILL, D. Design Engineering of Biomaterials for Medical Devices. Chichester, John Wiley & Sons, 1998. p. 143
44. HIN, T. S. Biomaterials Engineering and Processing Series: engineering materials for biomedical applications. Singapore, World Scientific, 2004. p. 352

45. NIINOMI, M.; HATTORI, T. & NIWA, S. "Material characteristics and biocompatibility of low rigidity titanium alloys for biomedical applications". IN: Biomaterials in Orthopedics. YASZEMSKI, M. J.; TRANTOLO, D. J.; LEWANDROWSKI, K. U.; HASIRCI, V.; ALTOBELLI, D. E. & WISE, D. L. (Eds.). New York, Marcel Dekker Inc, 2004. p. 41-62.
46. PARK, J. B. & BRONZINO, J. D. Biomaterials: principles and applications. New York CRC, 2003. p. 250
47. KASEMO, B. & LAUSMAA, J. "Material-tissue interfaces: the role of surface properties and processes". Environ. Health Perspect., **102**: 41, 1994.
48. OLIVIER, V.; FAUCHEUXB, N. & HARDOUIN, P. "Biomaterial challenges and approaches to stem cell use in bone reconstructive surgery". Drug Discov. Today, **9**: 803, 2004.
49. BRANEMARK, P. I. "Introduction to osseointegration". IN: Tissue Integrated Prostheses Osseointegration in Clinical Dentistry. BRANEMARK, P. J.; ZARB, G. A. & ALBREKTSSON, T. (Eds.). Chicago, Quintessence Publishing, 1985. p. 11-76.
50. JACOBS, J. J.; GILBERT, J. L. & URBAN, R. M. "Corrosion of metal orthopaedic implants". J. Bone Joint Surg., **80**: 268, 1998.
51. FRAKER, A. C. "Corrosion of metallic implants and prosthetic devices" IN: Metals Handbook. 9 ed. EUA, ASM Handbook Committee, 1987. p. 3313-3339.
52. MALIK, F. A. "Study of passive films on valve metal". Thin Solid Films, **206**: 345, 1991.
53. OHTSUKA, T.; GUO, J. & SATO, N. "Raman spectra of the anodic oxide film on titanium in acidic sulfate and neutral phosphate solutions". J. Electrochem. Soc., **133**: 2473, 1986.
54. SANTOS-JUNIOR, E. Anodização de Titânio Comercialmente Puro para Aplicações Biomédicas. Rio de Janeiro, Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFRJ, 2005. Tese de Doutorado, 118 p.
55. DUARTE, L. T. Estudos do Crescimento Anódico de Óxidos e da Deposição de Apatitas Sobre a Liga Biocompatível Ti-13Nb-13Zr. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2009. Tese de Doutorado, 200 p.

56. MARINO, C. E. B. Estudos Eletroquímicos Sobre os Materiais Biocompatíveis Ti e Ti6Al4V. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 140 p.
57. OLIVEIRA, E. M. Sistema Titânio/Oxido/Eletrólito: Caracterização das Propriedades Elétricas de Filmes Delgados Obtidos Potenciodynamicamente. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1999. Tese de Doutorado, 146 p.
58. OLIVEIRA, N. T. C. Estudos Eletroquímicos das Ligas Biocompatíveis Ti-50Zr (at.%) e Ti-13Nb-13Zr (m/m). São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2004. Tese de Doutorado, 138 p.
59. FERREIRA, E. A. Estudo de Propriedades de Filmes de Óxidos Anódicos Crescidos em Diferentes Eletrólitos Ácidos Sobre o Biomaterial Ti-50Zr at. %. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008. Tese de Doutorado, 138 p.
60. LOHRENGEL, M. M. "Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime". *Mat. Sci. Eng.*, **R11**: 243, 1993.
61. CHERN-LIN, J. H.; LO, S. J. & JU, C. P. "Biocorrosion study of titanium-cobalt alloys". *J. Oral Rehab.*, **22**: 331, 1995.
62. CHERN-LIN, J. H.; LO, S. J. & JU, C. P. "Biocorrosion study of titanium-nickel alloys". *J. Oral Rehab.*, **23**: 129, 1996.
63. HIERHOLZER, S.; HIERHOLZER, G.; SAUER, K. H. & PATERSON, R. S. "Increased corrosion of stainless steel implants in infected planted fractures". *Arch. Orthop. Trauma Surg.*, **102**: 198, 1984.
64. RECLARU, L.; LERF, R.; ESCHLER, P.-Y. & MEYER, J.-M. "Corrosion behavior of a welded stainless-steel orthopedic implant". *Biomaterials*, **22**: 269, 2001.
65. MACDONALD, S. J. "Metal-on-metal total hip arthroplasty. The concerns". *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **429**: 86, 2004.
66. GRANCHI, D.; CIAPETTI, G.; STEA, S.; SAVARINO, L.; SUDANSE, A.; ZINGHI, G. & MONTANARO, L. "Cytokine release in mononuclear cells of patients with Co-Cr hip prosthesis". *Biomaterials*, **20**: 1079, 1999.
67. BRUNETTE, D. M.; TENGVALL, P.; TEXTOR, M. & THOMSEN, P. Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering,

Biological Responses and Medical Applications. Vancouver, Springer, 2001. p. 1019

68. VANZILLOTTA, P. S.; SOARES, G. A.; BASTOS, I. N.; SIMÃO, R. A. & KUROMOTO, N. K. "Potentialities of some surface characterization techniques for the development of titanium biomedical alloys". *Materials Research*, **4**: 437, 2004.

69. CHATURVEDI, T. P. "An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys)". *Indian J. Den. Res.*, **1**: 91, 2009.

70. LONG, M. & RACK, H. J. "Review: titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective". *Biomaterials*, **19**: 1621, 1998.

71. GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R. & GOGIA, A. K. "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review". *Prog. Mater. Sci.*, **54**: 397, 2009.

72. WILLERT, H. G.; BROÄCK, L. G.; BUCHHOM, G. H.; JENSEN, P. H.; KÖSTER, G.; OCHSNER, P. & SCHENK, R. "Crevice corrosion of cemented titanium alloy stems in total hip replacement". *Clin. Orthop. Relat. Res.*, **333**: 51, 1996.

73. THOMAS, S. R.; SHUKLA, D. & LATHAM, P. D. "Corrosion of cemented titanium femoral stems". *J. Bone Joint Surg. Br.*, **1**: 974, 2004.

74. HEAD, W. C.; BAUK, D. J. & EMERSON, R. H. "Titanium as the material of choice for cementless femoral components in total hip arthroplasty". *Clin. Orthop. Relat. Res.*, **311**: 85, 1995.

75. SHAH, A. K.; SINHA, R. K.; HICKOK, N. J. & TUAN, R. S. "High-resolution morphometric analysis of human osteoblastic cell adhesion on clinically relevant orthopedic alloys". *Bone*, **24**: 499, 1999.

76. KELLY, E. J. "Electrochemical behaviour of titanium". IN: *Modern Aspects of Electrochemistry*. O'BOCKRIS, J.; CONWAY, B. E. & WHITE, R. E. (Eds.). New York, Plenum Press, 1982. p. 332-336.

77. STEINEMANN, S. G. "Titanium: the material of choice?". *Periodontol.*, **17**: 7, 1998.

78. DAVIS, J. R. *Handbook of Materials for Medical Devices*. EUA, ASM International, 2003. p. 341

79. APARICIO, C.; GIL, J.; FONSECA, C.; BARBOSA, M. & PANEL, J. A. "Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications". *Biomaterials*, **24**: 263, 2003.
80. ELIAS, C. N.; LIMA, J. H. C.; VALIEV, R. & MEYERS, M. A. "Biomedical applications of titanium and its alloys". *JOM-J. Min. Met. Mat. S.*, **60**: 46, 2008.
81. LAUSMAA, J. & KASEMO, B. "Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials". *Appl. Surf. Sci.*, **44**: 133, 1990.
82. PARR, G. R.; GARDNER, L. K. & TOTH, R. W. "Titanium: the mystery of implant dentistry. Dental Materials Aspects". *J. Prosthet. Dent.*, **3**: 410, 1985.
83. WU, H.-J.; HUANG, L.-L.; CHEN, S.-W.; LIOU, E. J.-W. & LEE, Y.-T. "Surface characterization of anodized dental archwires and miniscrews". *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **40**: 563, 2009.
84. ALBREKTSSON, T.; BRANEMARK, P. I.; HANSSON, H.-A.; KASEMO, B.; LARSSON, K.; LUDSTROM, I.; MCQUEEN, D. H. & SKALAK, R. "The interface zone of inorganic implants *in vivo*: titanium implants in bone". *Ann. Biomed. Eng.*, **11**: I27, 1983.
85. BAYRAM, C.; DEMIRBILEK, M.; YALÇIN, E.; BOZKURT, M.; DOĞAN, M. & DENKBAŞ, E. B. "Osteoblast response on co-modified titanium surfaces via anodization and electrospinning". *Appl. Surf. Sci.*, **288**: 143, 2014.
86. KASEMO, B. & LAUSMAA, J. "Metal selection and surface characteristics". IN: *Tissue-Integrated Protheses*. BRANEMARK, P. I. (Eds.). Chicago, Quintessence Pub, 1985. p. 108-115.
87. KASEMO, B. "Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects". *J. Prosthet. Dent.*, **49**: 832, 1983.
88. PAITAL, S. R. & DAHOTRE, N. B. "Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies". *Mater. Sci. Eng. R*, **66**: 1, 2009.
89. JOHANSSON, C. B.; WENNERBERG, A. & ALBREKTSSON, T. "Quantitative comparison of screw-shaped commercially pure titanium and zirconium implants in rabbit tibia". *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **5**: 340, 1994.

90. LIU, X.; CHU, P. K. & DING, C. "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical application". *Mat. Sci. Eng. R*, **47**: 49, 2004.
91. KIESWETTER, K.; SCHWARTZ, Z.; DEAN, D. D. & BOYAN, B. D. "The role of implant surface characteristics in the healing of bone". *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*, **4**: 329, 1996.
92. GUEHENNEC, L. L.; MARTIN, F.; LOPEZ-HEREDIA, M.-A.; LOUARN, G.; AMOURIQ, Y.; COUSTY, J. & LAYROLLE, P. "Osteoblastic cell behavior on nanostructured metal implants". *Nanomedicine-UK*, **3**: 61, 2008.
93. MEIRELLES, L.; CURRIE, F.; JACOBSSON, M.; ALBREKTSSON, T. & WENNERBERG, A. "The effect of chemical and nanotopographical modifications on the early stages of osseointegration". *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, **23**: 641, 2008.
94. CASSINELLI, C.; MORRA, M.; BRUZZONE, G.; CARPI, A.; SANTI, G. D.; GIARDINO, R. & FINI, M. "Surface chemistry effects of topographic modification of titanium dental implants surfaces: 2. *In vivo* experiments". *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, **1**: 40, 2003.
95. MORRA, M.; CASSINELLI, C.; BRUZZONE, G.; CARPI, A.; SANTI, G. D.; GIARDINO, R. & FINI, M. "Surface chemistry effects of topographic modification of titanium dental implant surfaces: 1. Surface analysis". *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, **1**: 46, 2003.
96. BONFANTE, E. A.; GRANATO, R.; MARIN, C.; JIMBO, R.; GIRO, G.; SUZUKI, M. & COELHO, P. G. "Biomechanical testing of microblasted, acid-etched/microblasted, anodized, and discrete crystalline deposition surfaces: an experimental study in Beagle dogs". *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, **136**: 42, 2013.
97. KERN, P.; SCHWALLER, P. & MICHLER, J. "Electrolytic deposition of titania films as interference coatings on biomedical implants: microstructure, chemistry and nano-mechanical properties". *Thin Solid Films*, **494**: 279, 2006.
98. DIAMANTI, M. V. & PEDEFERRI, M. P. "Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation". *Corros. Sci.*, **49**: 939, 2007.
99. DUARTE, L. T.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Preparation and characterization of biomimetically and electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on micro-arc oxidized Ti-13Nb-13Zr". *J. Mater. Sci-Mater. M.*, **22**: 1663, 2011.

100. PASCHALIS, E. I.; CHODOSH, J.; SPURR-MICHAUD, S.; CRUZAT, A.; TAUBER, A.; BEHLAU, I.; GIPSON, I. & DOHLMAN, C. H. "In vitro and in vivo assessment of titanium surface modification for coloring the backplate of the Boston Keratoprosthesis". *Inves. Ophthalmol. Vis. Sci.*, **54**: 3863, 2013.
101. REVIE, R. W. & UHLIG, H. H. *Corrosion and Corrosion Control: an introduction to corrosion science and engineering*. 4a ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 2008. p. 512
102. UHLIG, H. H. "History of passivity, experiments and theories". IN: *Passivity of Metals*. FRANKENTHAL, R. & KRUGER, J. (Eds.). 2a ed. Princeton, The Electrochemical Society, 1978. p. 1-28.
103. FARADAY, M. *Experimental Researches in Electricity*. New York, reprinted by Dover, 1965. v. 1 e 2. p. 896
104. VETTER, K. J. *Electrochemical Kinetics: theoretical and experimental aspects*. New York, Academic Press, 1967. p. 789
105. GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro, LTC, 1996. p. 345
106. YOUNG, L. *Anodic Oxide Films*. London, Academic Press, 1962. p. 377
107. VIJH, A. K. "Solid-state properties of some valve metal oxide". *J. Electrochem. Soc.*, **14**: 921, 1969.
108. ANODIFORTE. Disponível em: <<http://www.anodiforte.com.br/>>. Acesso em: 09/2014.
109. ALBELLA, J. M.; MONTERO, I.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. & PARTHURTIK, V. "Dielectric breakdown process in anodic Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and related oxides: a review". *J. Mat. Sci.*, **26**: 1422, 1991.
110. OHTSUKA, T.; MASUDA, M. & SATO, N. "Ellipsometric study of anodic oxide films on titanium in hydrochloric acid, sulfuric acid, and phosphate solution". *J. Electrochem. Soc.*, **132**: 787, 1985.
111. MARINO, C. E. B.; OLIVEIRA, E. M. ; ROCHA-FILHO, R. C. & BIAGGIO, S. R. "On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media". *Corros. Sci.*, **43**: 1465, 2001.

112. SUL, Y. T.; JOHANSSON, C. B.; JEONG, Y. & ALBREKTSSON, T. "The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes". *Med. Eng. Phys.*, **23**: 329, 2001.
113. YEROKHIN, A. L.; NEI, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. & DOWEY, S. J. "Plasma electrolysis for surface engineering". *Surf. Coat. Tech.*, **122**: 73, 1999.
114. ISHIZAWA, H. & OGINO, M. "Characterization of thin hydroxyapatite layer formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment". *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**: 1071, 1995.
115. CHEN, Z. X.; WANG, W. X.; TAKAO, Y.; MATSUBARA, T. & REN, L. M. "Characterization and fatigue damage of TiO<sub>2</sub> layer on spark-anodized titanium before and after water treatment". *Appl. Surf. Sci.*, **262**: 2, 2012.
116. VENKATESWARLU, K.; RAMESHBABU, N.; SREEKANTH, D.; SANDHYARANI, M.; BOSE, A. C.; MUTHUPANDI, V. & SUBRAMANIAN, S. "Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on cp Ti". *Appl. Surf. Sci.*, **105**: 468, 2013.
117. CHUNG, C.-J.; SU, R.-T.; CHU, H.-J.; CHEN, H.-T.; TSOU, H.-K. & HE, J.-L. "Plasma electrolytic oxidation of titanium and improvement in osseointegration". *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, **111**: 1023, 2013.
118. PELÁEZ-ALBELLÁN, E.; DUARTE, L. T.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Modification of the titanium oxide morphology and composition by a combined chemical-electrochemical treatment on cp Ti". *Materials Research*, **15**: 159, 2011.
119. BLACKWOD, D. J. & PETER, L. M. "The influence of growth rate on the properties of anodic oxide films on titanium". *Electrochim. Acta*, **34**: 1505, 1989.
120. MARINO, C. E. B.; NASCENTE, P. A. P.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions". *Thin Solid Films*, **468**: 109, 2004.
121. SATO, N. "A theory for breakdown of anodic films on metals". *Electrochim. Acta*, **16**: 1683, 1971.
122. IKONOPISOV, S. "Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films". *Electrochim. Acta*, **22**: 1077, 1977.

123. ALLER, J. F. M. & PETER, L. M. "Instability of anodic oxide films on titanium". *J. Electrochem. Soc.*, **129**: 1252, 1982.
124. ARCHIBALD, L. C. "Internal stresses formed during the anodic oxidation of titanium". *Electrochim. Acta*, **22**: 657, 1977.
125. GHASEMI, A.; RAJA, V. S.; BLAWERT, C.; DIETZEL, W. & KAINER, K. U. "The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings". *Surf. Coat. Tech.*, **204**: 1469, 2010.
126. ARCHIBALD, L. C. & LEACH, J. S. L. "The anodic oxidation of zirconium-II. Growth and morphology of anodic ZrO<sub>2</sub> films". *Electrochim. Acta*, **22**: 21, 1977.
127. QUARTO, F. D.; PIAZZA, S. & SUNSERI, C. "Breakdown phenomena during the growth of anodic oxide-films on zirconium metal - Influence of experimental parameters on electrical and mechanical breakdown". *J. Electrochem. Soc.*, **131**: 2901, 1984.
128. QUARTO, F. D.; PIAZZA, S. & SUNSERI, C. "Electrical and mechanical breakdown of anodic films on tungsten in aqueous electrolytes". *J. Electroanal. Chem.*, **248**: 99, 1988.
129. DELPLANCKE, J. L.; GARNIER, A.; MASSIANT, Y. & WINAND, R. "Influence of the anodizing procedure on the structure and properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation". *Electrochim. Acta*, **39**: 1281, 1994.
130. ALBELLA, J. M.; MONTERO, I. & MARTÍNEZ-DUART, J. M. "A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation". *Electrochim. Acta*, **32**: 255, 1987.
131. HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; NAGATA, S.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. & WOOD, G. C. "Ionic transport in amorphous anodic titania stabilised by incorporation of silicon species". *Corros. Sci.*, **44**: 1047, 2002.
132. DIEBOLD, U. "The surface of titanium dioxide". *Surf. Sci. Rep.*, **48**: 53, 2003.
133. MIZUKOSHI, Y.; OHTSU, N. & MASAHASHI, N. "Structural and characteristic variation of anodic oxide on pure Ti with anodization duration". *Appl. Surf. Sci.*, **283**: 1018, 2013.

134. LEACH, J. S. L. & PEARSON, B. R. "Crystallization in anodic oxide films". *Corros. Sci.*, **28**: 43, 1988.
135. GIORDANO, C.; SAINO, E.; RIMONDINI, L.; PEDEFERRI, M. P.; VISAI, L.; CIGADA, A. & CHIESA, R. "Electrochemically induced anatase inhibits bacterial colonization on titanium grade 2 and Ti6Al4V alloy for dental and orthopedic devices". *Colloid. Surfaces B*, **88**: 648, 2011.
136. KUMMER, K. M.; TAYLOR, E. N.; DURMAS, N. G.; TARQUINIO, K. M.; ERCAN, B. & WEBSTER, T. J. "Effects of different sterilization techniques and varying anodized TiO<sub>2</sub> nanotube dimensions on bacteria growth". *J. Biomed. Mat. Res. B*, **111B**: 677, 2013.
137. SINGH, A.; SINGH, B. P.; WANI, M. R.; KUMAR, D.; SINGH, J. K. & SINGH, V. "Effect of anodization on corrosion behaviour and biocompatibility of Cp-titanium in simulated body fluid". *Bull. Mater. Sci.*, **36**: 931, 2013.
138. CHOI, J. W.; HEO, S. J.; KOAK, J. Y.; KIM, S. K.; LIM, Y. J.; KIM, S. H. & LEE, J. B. "Biological responses of anodized titanium implants under different current voltages". *J. Oral Rehabil.*, **33**: 889, 2006.
139. SON, W.-W.; ZHU, X.; SHI, H.-I.; ONG, J. L. & KIM, K.-H. "*In vivo* histological response to anodized and anodized/hydrothermally treated titanium implants". *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, **66**: 520, 2003.
140. PARK, K. H.; HEO, S. J.; KOAK, J. Y.; KIM, S. K.; LEE, J. B.; KIM, S. H. & LIM, Y. J. "Osseointegration of anodized titanium implants under different current voltages: a rabbit study". *J. Oral Rehabil.*, **34**: 517, 2007.
141. XIE, L.; YIN, G.; YAN, D.; LIAO, X.; HUANG, Z.; YAO, Y.; KANG, Y. & LIU, Y. "Structure, morphology and fibroblasts adhesion of surface-porous titanium via anodic oxidation". *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **21**: 259, 2010.
142. FERREIRA, E. A.; OLIVEIRA, N. T. C.; BIAGGIO, S. R.; NASCENTE, P. A. P.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "XPS characterization of anodic oxides grown on biocompatible Ti-50Zr alloy in different acid electrolytes". *Surf. Interface Anal.*, **38**: 417, 2006.
143. XIA, Z.; NANJO, H.; AIZAWA, T.; KANAKUBO, M.; FUJIMURA, M. & ONAGAWA, J. "Growth process of atomically flat anodic films on titanium under potentiostatical electrochemical treatment in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution". *Surf. Sci.*, **601**: 5133, 2007.

144. JAEGGI, C.; KERN, P.; MICHLER, J.; ZEHNDER, T. & SIEGENTHALER, H. "Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices". *Surf. Coat. Tech.*, **200**: 1913, 2005.
145. JAEGGI, C.; KERN, P.; MICHLER, J.; PATSCHEIDER, J.; THARIAN, J. & MUNNIK, F. "Film formation and characterization of anodic oxides on titanium for biomedical applications". *Surf. Interface Anal.*, **38**: 182, 2006.
146. VELTEN, D.; BIEHL, V.; AUBERTIN, F.; VALESKE, W.; POSSART, W. & BREME, J. "Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization". *J. Biomed. Mater. Res.*, **59**: 18, 2002.
147. DIAMANTI, M. V.; CURTO, B. D. & PEDEFERRI, M. "Interference colors of thin oxide layers on titanium". *Color Res. Appl.*, **33**: 221, 2008.
148. GRAY, R. J. "Color Metallography". IN: *Metallography and Microstructures*. ASM Handbook. USA, ASM International, 1985. p. 220-272.
149. GILS, S. V.; MAST, P.; STIJNS, E. & TERRY, H. "Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry". *Surf. Coat. Tech.*, **185**: 303, 2004.
150. DELPLANCKE, J.-L.; DEGREGZ, M.; FONTANA, A. & WINAND, R. "Self-colour anodizing of titanium". *Surf. Technol.*, **16**: 153, 1982.
151. DIEBOLD, U. "Structure and properties of TiO<sub>2</sub> surfaces: a brief review". *Appl. Phys. A*, **76**: 681, 2003.
152. DIEBOLD, U. "The surface science of titanium dioxide". *Surf. Sci. Rep.*, **48**: 53, 2003.
153. LI, M.; HEBENSTREIT, W.; GROSS, L.; DIEBOLD, U.; HENDERSON, M. A.; JENNISON, D. R.; SCHULTZ, P. A. & SEARS, M. P. "Oxygen-induced restructuring of the TiO<sub>2</sub> (110) surface: a comprehensive study". *Surf. Sci.*, **437**: 173, 1999.
154. LI, M.; HEBENSTREIT, W. & DIEBOLD, U. "The influence of the bulk reduction state on the surface and morphology of rutile TiO<sub>2</sub>(110) single crystals". *J. Phys. Chem. B*, **104**: 4944, 2000.
155. PRECISE Color Communication: color control from perception to instrumentation. Japão: Konica Minolta, 2013. 62 p.

156. FERREIRA, E. A. Crescimento e Caracterização de Óxidos Anódicos de Titânio, Zircônio e Liga Biocompatível Ti-Zr em Diferentes Eletrólitos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2003. Dissertação de Mestrado, 88 p.
157. MARINO, C. E. B. Óxidos Anódicos de Titânio: um Estudo do Crescimento e Estabilidade em Meio Ácido. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1997. Dissertação de Mestrado, 135 p.
158. YU, S. Y. & SCULLY, J. R. "Corrosion and passivity of Ti-13Nb-13Zr in comparison to other biomedical implant alloys". *Corros. Sci.*, **53**: 956, 1997.
159. PAN, J.; THIERRY, D. & LEYGRAF, C. "Electrochemical and XPS studies of titanium for biomaterial applications with respect to the effect of hydrogen peroxide". *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**: 113, 1994.
160. HEALY, K. E. & DUCHEYNE, P. "Oxidation kinetics of titanium thin films in model physiologic environments". *J. Colloid Interf. Sci.*, **150**: 404, 1992.
161. PAULI, C. P.; GIORDANO, M. C. & ZERBINO, J. O. "Ellipsometric response of titanium electrodes in sulphate acid solutions under different potential perturbations". *Electrochim. Acta*, **28**: 1781, 1983.
162. DIAMANTI, M. V.; CURTO, B. D.; MASCONALE, V.; PASSARO, C. & PEDEFERRI, M. P. "Anodic coloring of titanium and its alloy for jewels production". *Color Res. Appl.*, **37**: 384, 2012.
163. DIAMANTI, M. V.; BOLZONI, F.; ORMELLESE, M.; PÉREZ-ROSALES, E. A. & PEDEFERRI, M. P. "Characterisation of titanium oxide films by potentiodynamic polarisation and electrochemical impedance spectroscopy". *Corros. Eng. Sci. Techn.*, **45**: 428, 2010.
164. INDIRA, K.; MUNDALI, U. K. & RAJENDRAN, N. "Corrosion behavior of electrochemically assembled nanoporous titania for biomedical applications". *Ceram. Int.*, **39**: 959, 2013.
165. KIM, J.-E.; KANG, S.-S.; CHOI, K.-H.; SHIM, J.-S.; JEONG, C.-M.; SHIN, S.-W. & HUH, J.-B. "The effect of anodized implants coated with combined rhBMP-2 and recombinant human vascular endothelial growth factors on vertical bone regeneration in the marginal portion of the peri-implant". *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol.*, **115**: e24, 2013.

166. MEISTERJAHN, P.; KONIG, U. & SCHULTZE, J. W. "Electrochemical and XPS measurements on thin oxide films on zirconium". *J. Electroanal. Chem.*, **271**: 159, 1987.
167. QUARTO, F. D.; DOBLHOFER, K. & GERISCHER, H. "Instability of anodically formed TiO<sub>2</sub> layers". *Electrochim. Acta*, **23**: 195, 1978.
168. PROOST, J.; VANHUMBEECK, J. F. & OVERMEERE, Q. V. "Instability of anodically formed TiO<sub>2</sub> (revisited)". *Electrochim. Acta*, **55**: 350, 2009.
169. ZHANG, R.; JIANG, K.; ZHU, Y.; QI, H. & DING, G. "Ultrasound-assisted anodization of aluminum in oxalic acid". *Appl. Surf. Sci.*, **258**: 586, 2011.
170. ENOMOTO, N.; KURAKAZU, M.; INADA, M.; KAMADA, K.; HOHO, J. & LEE, W. "Effect of ultrasonication on anodic oxidation of titanium". *J. Ceram. Soc. JPN*, **117**: 369, 2009.
171. VOLLMER, A. C.; KWAKYE, S.; HALPERN, M. & EVERBACH, E. C. "Bacterial stress responses to 1-megahertz pulsed ultrasound in the presence of microbubbles". *Appl. Environ. Microb.*, **64**: 3927, 1998.
172. PITT, W. G.; MCBRIDE, M. O.; LUNCEFORD, J. K.; ROPER, R. J. & SAGERS, R. D. "Ultrasonic enhancement of antibiotic action on gram-negative bacteria". *Antimicrob. Agents Ch.*, **38**: 2577, 1994.
173. MASON, T. J.; PANIWNYK, L. & CHEMAT, F. "Ultrasound as a preservation technology". IN: *Food Preservation Techniques*. ZEUTHEN, P. & BØG-SØRENSEN, L. (Eds.). New York, CRC Press, 2003. p. 316-350.
174. BUTZ, P. & TAUSCHER, T. "Emerging technologies: chemical aspects". *Food Res. Int.*, **35**: 279, 2002.
175. CHEMAT, F.; HUMA, Z. & KHAN, M. K. "Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction". *Ultrason. Sonochem.*, **18**: 813, 2011.
176. SCHERBA, G.; WEIGEL, R. M. & JR, W. D. O. B. "Quantitative assessment of the germicidal efficacy of ultrasonic energy". *Appl. Environ. Microb.*, **57**: 2079, 1991.
177. JOYCE, E. M. & MASON, T. J. "Sonication used as a biocide. A review: ultrasound a greener alternative to chemical biocides?". *Chem. Oggi*, **26**: 22, 2008.

178. SUSLICK, K. S. "Sonochemistry". *Science*, **247**: 1439, 1990.
179. NITHILA, S. D. R.; ANANDKKUMAR, B.; VANITHAKUMARI, S. C.; GEORGE, R. P.; MUDALI, U. K. & DAYAL, R. K. "Studies to control biofilm formation by coupling ultrasonication of natural waters and anodization of titanium". *Ultrason. Sonochem.*, **21**: 189, 2014.
180. YANG, C.; CHEN, F. & CHEN, S. "Anodization of the dental arch wires". *Mater. Chem. Phys.*, **100**: 268, 2006.
181. SANCHEZ, A. G.; SCHREINER, W.; DUFFÓ, G. & CERÉ, S. "Surface modification of titanium by anodic oxidation in phosphoric acid at low potentials. Part 1. Structure, electronic properties and thickness of the anodic films". *Surf. Interface Anal.*, **45**: 1037, 2013.
182. 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". *Surf. Coat. Tech.*, **201**: 8738, 2007.
183. SUL, Y.-T.; JOHANSSON, C. B.; PETRONIS, S.; KROZER, A.; JEONG, Y.; WENNERBERG, A. & ALBREKTSSON, T. "Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition". *Biomaterials*, **23**: 491, 2002.
184. PRUSI, A.; ARSOV, L.; HARAN, B. & POPOV, B. N. "Anodic behavior of Ti in KOH solutions: ellipsometric and micro-Raman spectroscopy studies". *J. Electrochem. Soc.*, **149**: B 491, 2002.
185. XING, J.-H.; XIA, Z.-B.; LI, H.; WANG, Y.-Y. & ZHONG, L. "Growth and crystallization behaviors of anodic oxide films on sputter-deposited titanium at very low potentials". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **23**: 3286, 2013.
186. BALACHANDRAN, U. & EROR, N. G. "Raman spectra of titanium dioxide". *J. Solid State Chem.*, **42**: 276, 1982.
187. HARDCASTLE, F. D. "Raman spectroscopy of titania (TiO<sub>2</sub>) nanotubular water-splitting catalysts". *J. Ark. Acad. Sci.*, **65**: 43, 2011.
188. TIAN, F.; ZHANG, Y.; ZHANG, J. & PAN, C. "Raman spectroscopy: a new approach to measure the percentage of anatase TiO<sub>2</sub> exposed (001) facets". *J. Phys. Chem. C*, **116**: 7515, 2012.

## APÊNDICE I

## Medidas cronopotenciométricas sob agitação ultrassônica

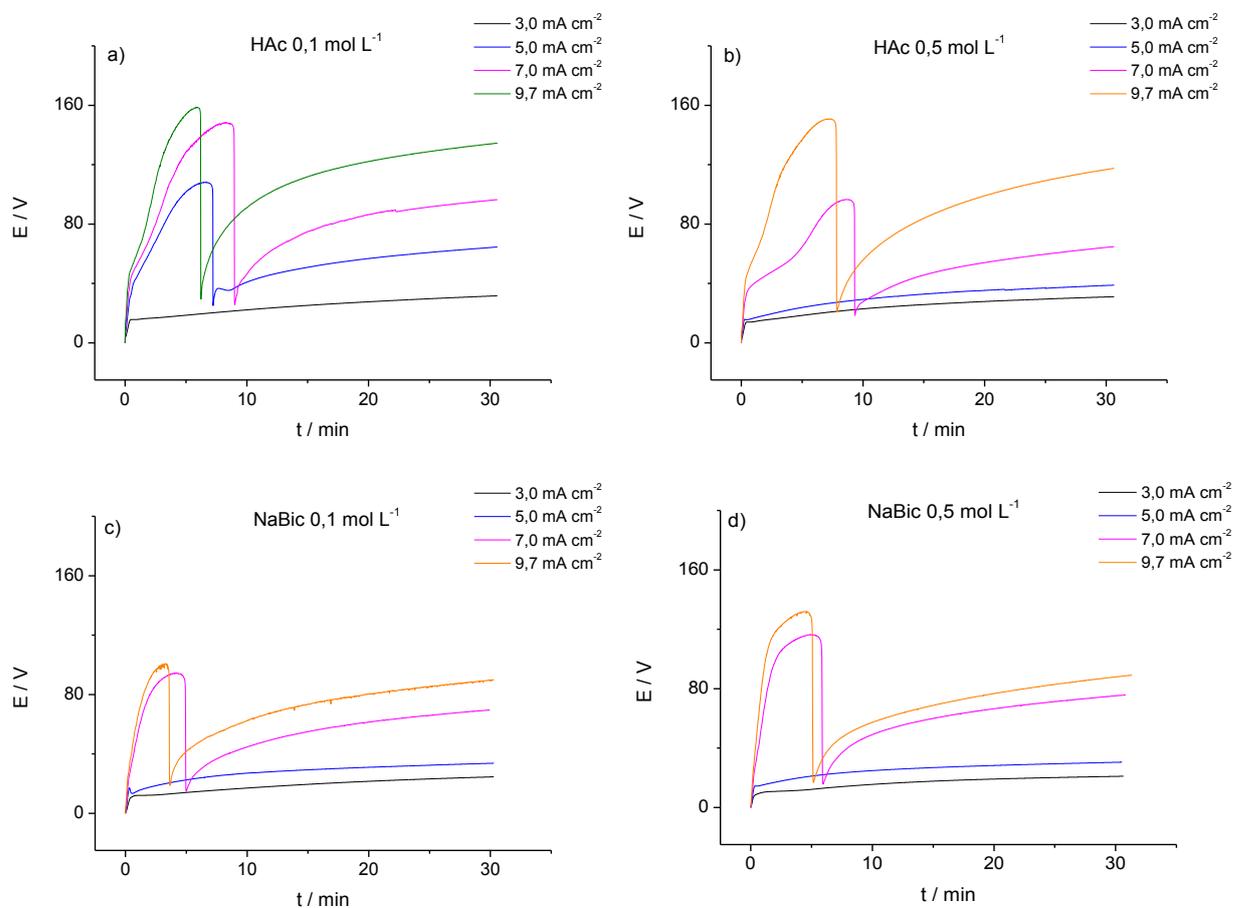


FIGURA I.1 - Curvas cronopotenciométricas a diferentes densidades de corrente para Ti cp, sob agitação ultrassônica, em: (a) HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) HAc  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; (c) NaBic  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e; (d) NaBic  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

## APÊNDICE II

## Medidas por difratometria de raios X

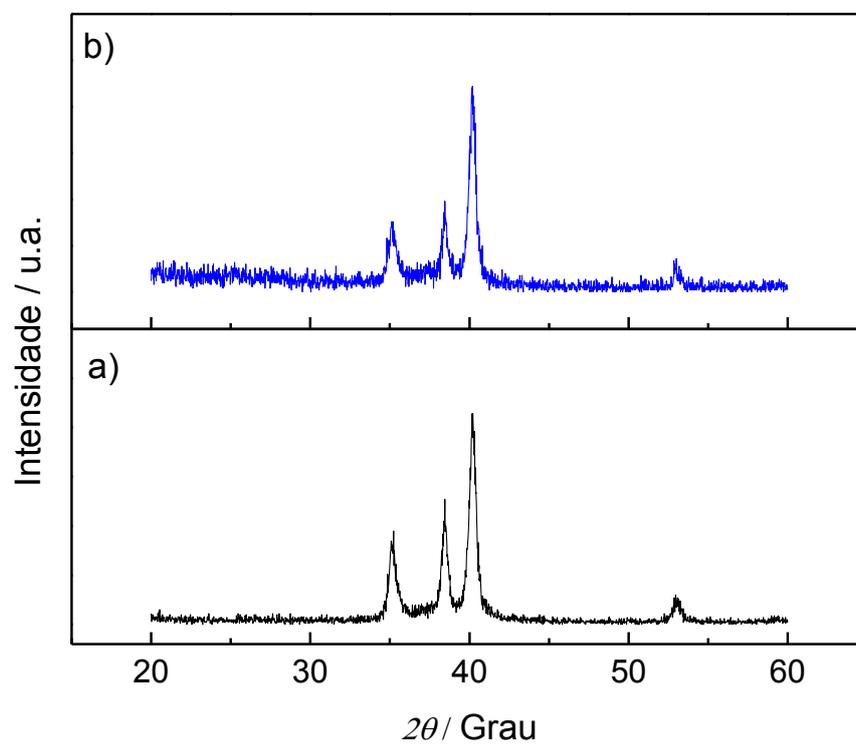


FIGURA II.1 - Difrátogramas de raios X da amostra de Ti cp anodizada em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$ : a) 20 V e b) 100 V.

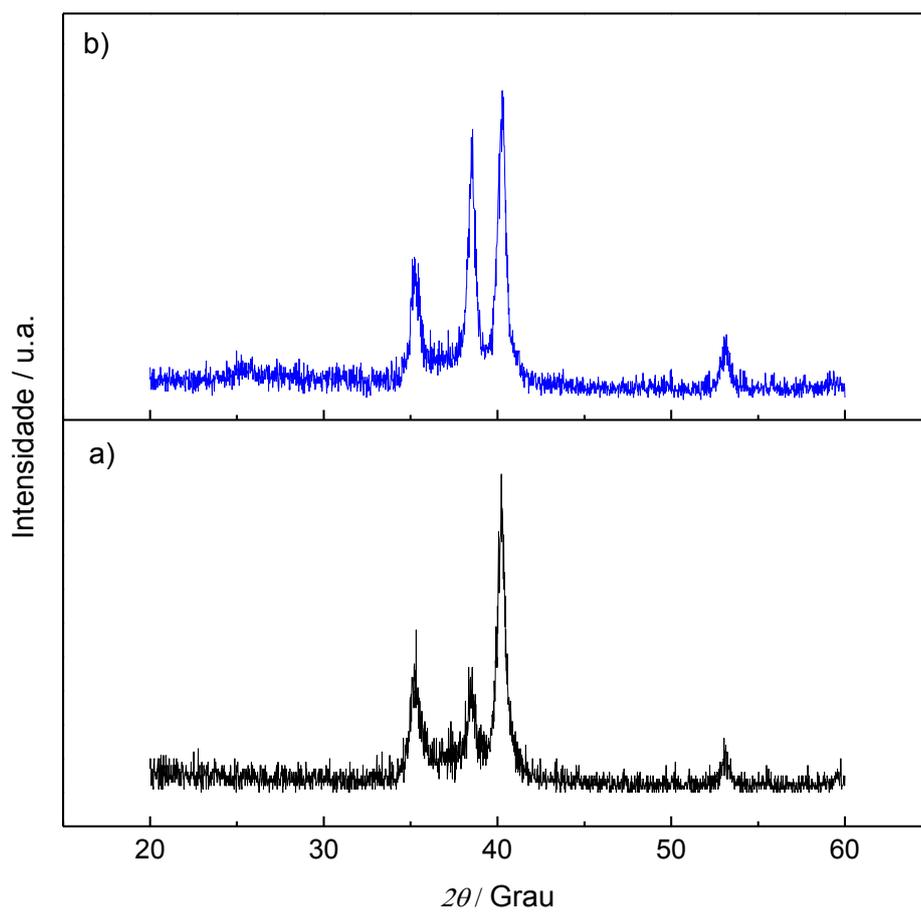


FIGURA II.2 - Difratoogramas de raios X da amostra de Ti cp anodizada em HAc 0,5 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$ : a) 20 V e b) 100 V.

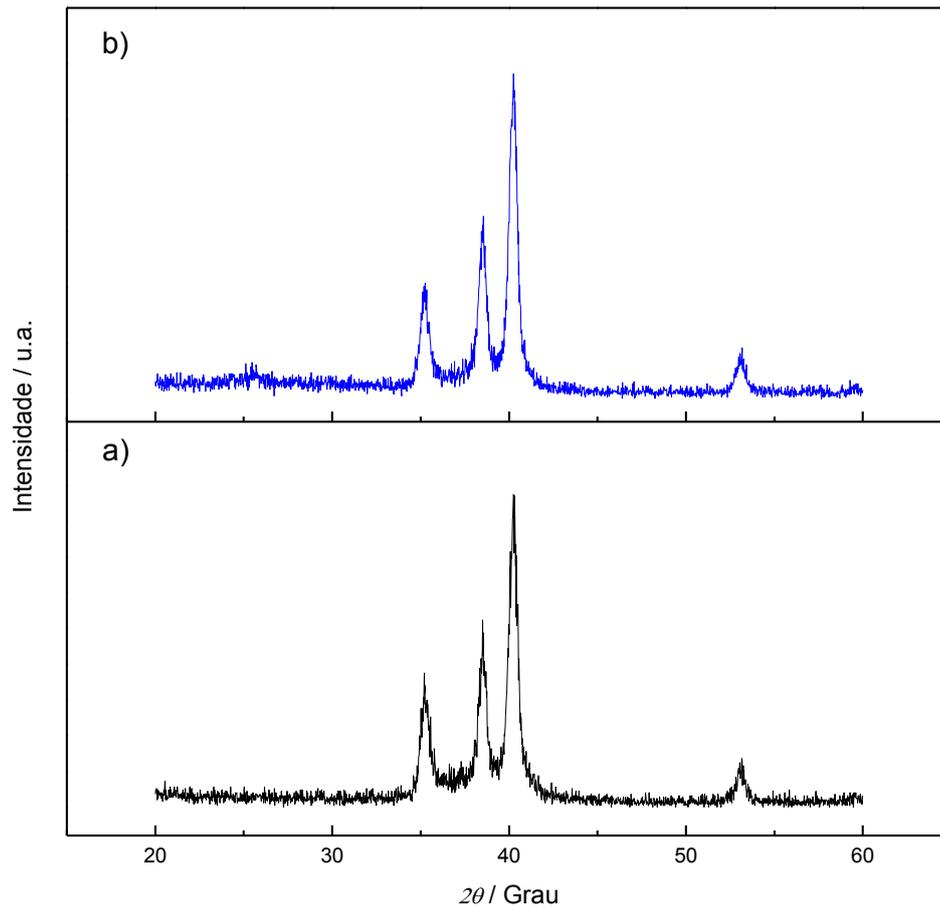


FIGURA II.3 - Difratoogramas de raios X da amostra de Ti cp anodizada em NaBic 0,1 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$ : a) 20 V e b) 100 V.

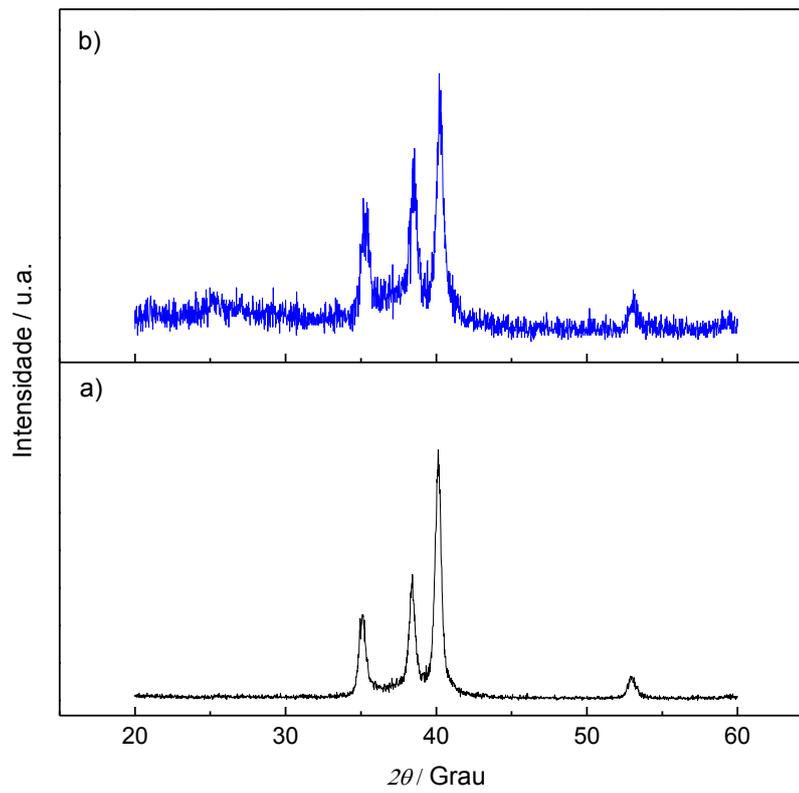


FIGURA II.4 - Difratoogramas de raios X da amostra de Ti cp anodizada em NaBic  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  até  $E_{\text{final}}$ : a) 20 V e b) 100 V.

## APÊNDICE III

## Medidas por espectroscopia de micro-Raman

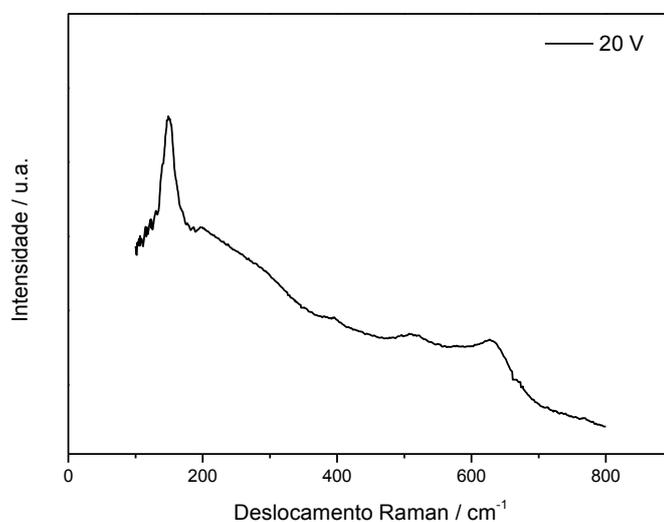


FIGURA III.1 - Espectros micro-Raman da amostra de Ti cp anodizada em HAC 0,5 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  igual a 20 V.

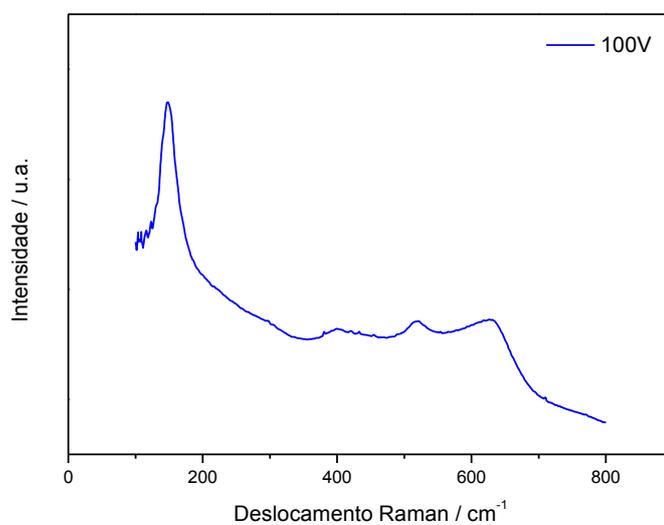


FIGURA III.2 - Espectro micro-Raman da amostra de Ti cp anodizada em HAC 0,5 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  igual a 100 V.

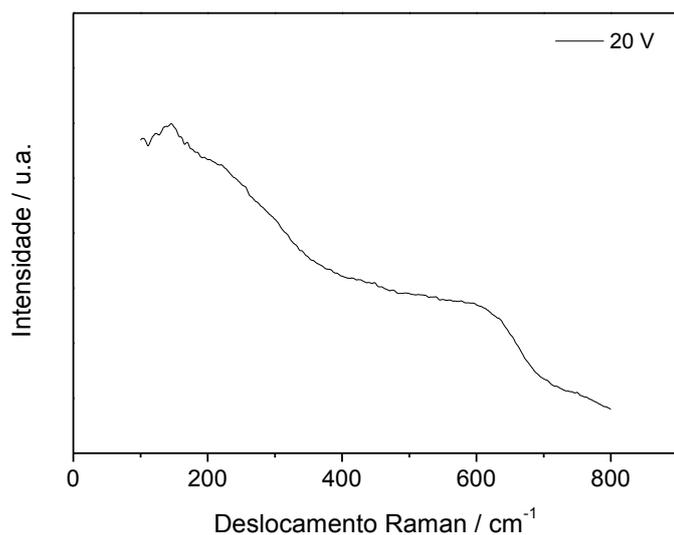


FIGURA III.3 - Espectro micro-Raman da amostra de Ti cp anodizada em NaBic 0,1 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  igual a 20 V.

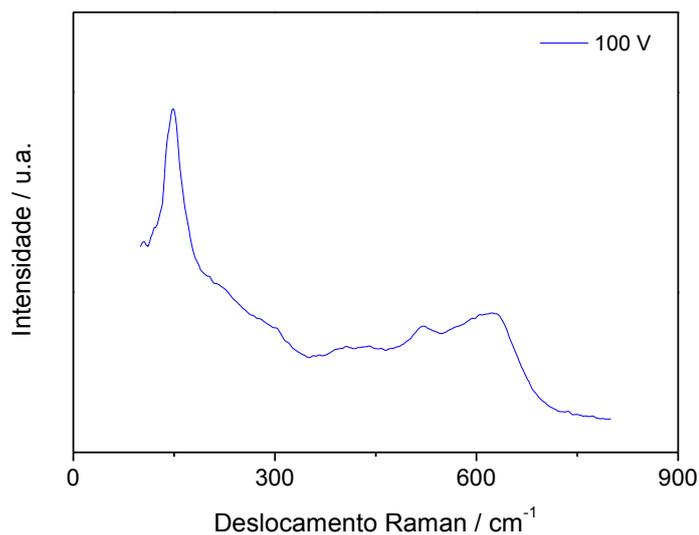


FIGURA III.4 - Espectro micro-Raman da amostra de Ti cp anodizada em NaBic 0,1 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  igual a 100 V.

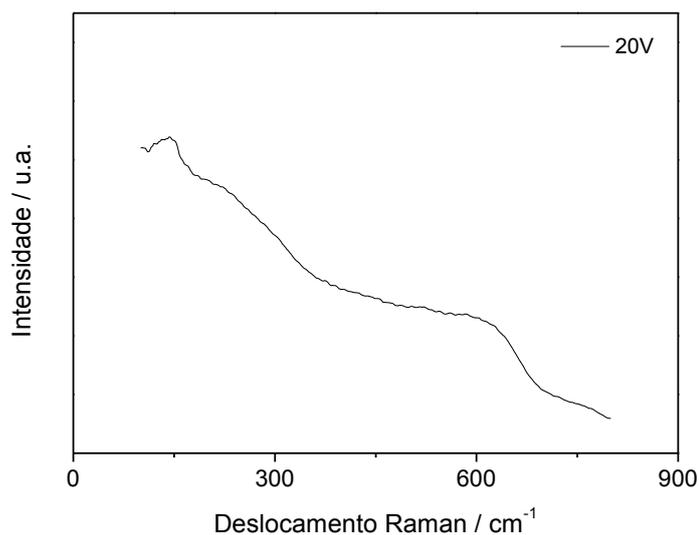


FIGURA III.5 - Espectro micro-Raman da amostra de Ti cp anodizada em NaBic 0,5 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  igual a 20 V.

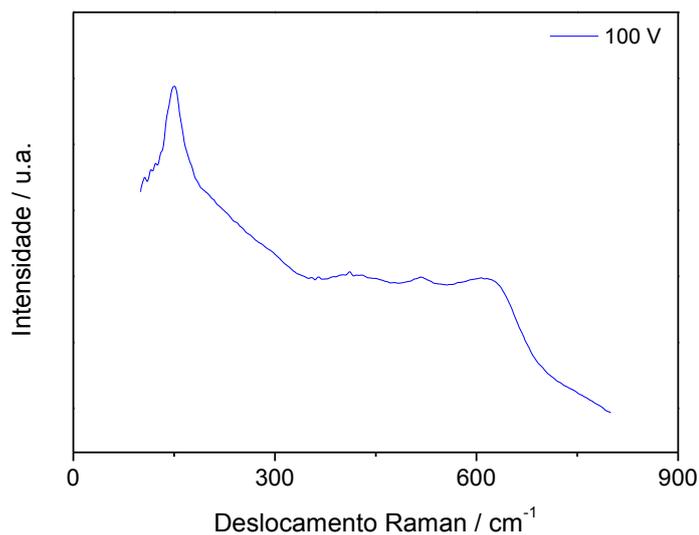


FIGURA III.6 - Espectro micro-Raman da amostra de Ti cp anodizada em NaBic 0,5 mol L<sup>-1</sup> até  $E_{\text{final}}$  igual a 100 V.

## APÊNDICE IV

### Medidas por MEV

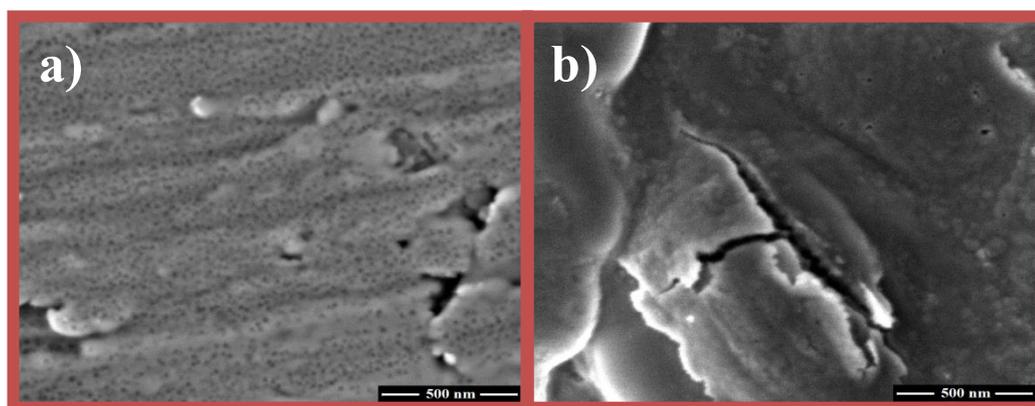


FIGURA IV.1 - Micrografias de MEV dos óxidos crescidos até diferentes valores de  $E_{\text{final}}$  no eletrólito HAc 0,5 mol L<sup>-1</sup>: a) 20 V e b) 100 V.

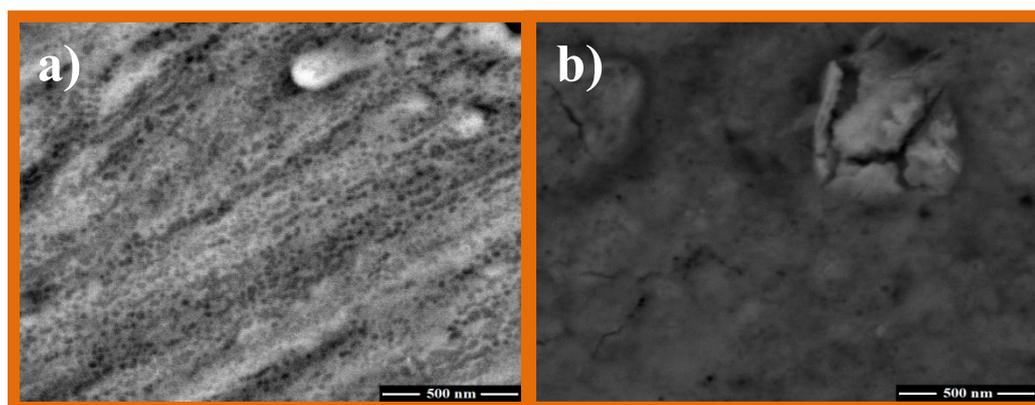


FIGURA IV.2 - Micrografias de MEV dos óxidos crescidos até diferentes valores de  $E_{\text{final}}$  no eletrólito NaBic 0,1 mol L<sup>-1</sup>: a) 20 V e b) 100 V.

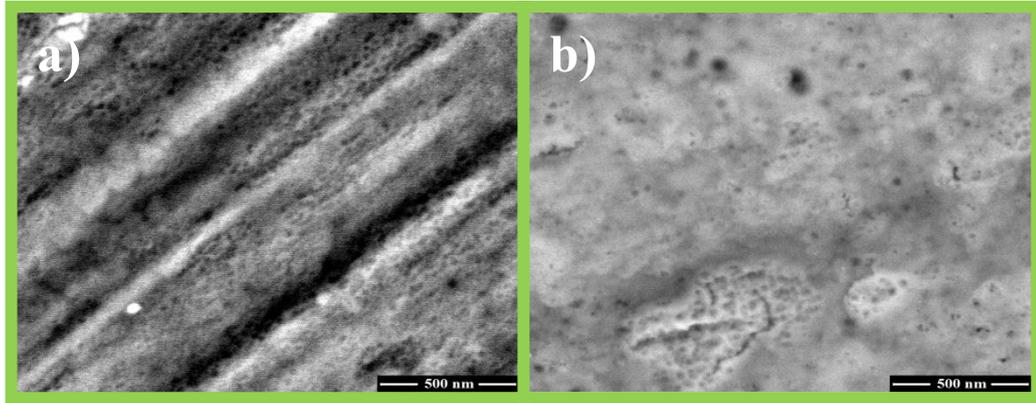


FIGURA IV.3 - Micrografias de MEV dos óxidos crescidos até diferentes valores de  $E_{\text{final}}$  no eletrólito NaBic  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ : a) 20 V e b) 100 V.