

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo deste documento será disponibilizado somente a partir de 01/01/2027.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) - Campus Sorocaba
Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba (ICTS)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT)

NADIA MARCUZ

**Produção e caracterização de filmes óxidos de tântalo em
substrato de aço carbono obtido por oxidação eletrolítica por
plasma**

Sorocaba (SP)

2024

NADIA MARCUZ

**Produção e caracterização de filmes óxidos de tântalo em
substrato de aço carbono obtido por oxidação eletrolítica
por plasma**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Corrêa

Sorocaba (SP)

2024

M322p Marcuz, Nadia
Produção e caracterização de filmes de óxidos de tântalo em substrato de aço carbono obtido por oxidação eletrolítica por plasma / Nadia Marcuz. -- Sorocaba, 2024
100 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: Diego Rafael Nespeque Corrêa

1. Oxidação eletrolítica. 2. Aço-carbono. 3. Corrosão. 4. Desgaste mecânico. 5. Materiais biomédicos. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Produção e caracterização de filmes óxidos de tântalo em substrato de aço carbono obtido por oxidação eletrolítica por plasma

AUTORA: NADIA MARCUZ

ORIENTADOR: DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA

COORIENTADOR: DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais, área: Ciência de Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA (Participação Virtual)
Departamento de Física e Meteorologia / Unesp - Faculdade de Ciências - Campus de Bauru

Prof. Dr. ARON JOSÉ PAZIN DE ANDRADE (Participação Virtual)
Centro Técnico de Experimentos / Instituto Dante Pazzanese de Cardiologia

Prof. Dr. PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Prof. Dr. ULISSES FERREIRA KANEKO (Participação Virtual)
Departamento de Física / Unesp - Câmpus de Rio Claro - Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE)

Dr. PEDRO AKIRA BAZAGLIA KURODA (Participação Virtual)
Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza / Universidade Federal da Integração Latino-Americana

Sorocaba, 18 de dezembro de 2024

AGRADECIMENTOS

À Deus, por permitir que eu cumprisse mais uma etapa de minha vida.

Ao Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Corrêa pelo aceite da orientação e por me guiar nessa longa jornada, compartilhar conhecimentos, pela paciência e, principalmente, pela amizade e compreensão.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz e a Profa. Dra, Elidiane Cipriano Rangel, pela autorização do uso do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) e pelos seus ensinamentos.

À minha família, minha querida mãe Ignês (*in memoriam*), meu pai Francisco e meu irmão Fábio, pelo apoio incondicional, pela incomensurável paciência e por acreditarem em mim.

Ao meu querido esposo Fábio, pelo apoio e incentivo a seguir em frente.

As minhas sobrinhas Antonella e Catharina e minha cunhada Andréia pelo carinho e apoio.

Aos meus amigos Juliana, Sabrina (prima), Maria Fernanda (prima), Sandra, Élvio, Letícia e Zeca por simplesmente fazerem parte da minha vida.

Aos amigos e parceiros de laboratório, João Paulo, Rafael, Aline, José Roberto e Karine pela disponibilidade em ajudar.

Aos membros da banca, pelas contribuições nesta tese.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste sonho, mesmo que indiretamente.

“O que te desafia, te transforma.”

Autor desconhecido

MARCUZ, Nadia. **Produção e caracterização de filmes de óxidos de tântalo em substrato de aço carbono obtido por oxidação eletrolítica por plasma.** 2024. 100 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2024.

RESUMO

Os materiais ferrosos, como os aços inoxidáveis, são comumente empregados na área médica como instrumentos cirúrgicos, devido ao seu menor custo, boas propriedades mecânicas e de corrosão. Embora os aços carbono tenham menor custo em relação aos demais materiais metálicos, sua baixa resistência a corrosão frequentemente impede sua utilização. Desta forma, processos de tratamento de superfície despertam interesse científico e tecnológico. Neste contexto, uma técnica de grande potencial é a Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO – *Plasma Electrolytic Oxidation*), onde camadas de óxidos altamente aderentes são crescidas sobre metais. Os revestimentos assim produzidos tendem a melhorar a resistência ao desgaste e corrosão superficial de metais e ligas, conferindo propriedades mais adequadas a diversas aplicações. Dentre os principais óxidos metálicos, um particularmente interessante é o óxido de tântalo (Ta_2O_5), por ser bioativo e apresentar elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade. Em função do exposto acima, este trabalho buscou obter e caracterizar revestimentos de óxidos de tântalo em substrato de aço carbono através de PEO e verificar sua aplicabilidade no desenvolvimento de materiais médicos. Para definir as melhores condições dos revestimentos foram alterados os parâmetros do PEO, tais como tensão, tempo, ciclo de trabalho, frequência e concentração de hidróxido de tântalo $Ta(OH)_5$. Então, as amostras selecionadas foram caracterizadas por ensaios eletroquímicos e de desgaste. As melhores condições do tratamento de PEO foram tensão de 200 V, tempo de tratamento de 5 min, ciclo de trabalho de 60%, frequência de 1000 Hz e concentração de $Ta(OH)_5$ de 40 g/L e 2g/L de KOH. As amostras revestidas apresentaram melhor desempenho à corrosão eletroquímica em meio 0,9% NaCl e ao desgaste, tendo boas perspectivas de aplicações na área médica.

Palavras-chave: oxidação eletrolítica por plasma; aço carbono; óxido de tântalo, corrosão; desgaste.

MARCUZ, Nadia. **Production and characterization of tantalum oxide films on carbon steel substrate obtained by plasma electrolytic oxidation.** 2024. 100 p. Doctoral dissertation (Doctorate in Materials science and Technology) – Institute of Science and Technology, São Paulo State University, Sorocaba, 2024.

ABSTRACT

Ferrous materials, such as stainless steel, are commonly used in the medical field as surgical instruments, due to their low cost, good mechanical and corrosion properties. Although carbon steels are lesser expensive than other metallic materials, their low corrosion resistance often restrict their use. Thus, surface treatment processes that make it possible to improve the performance of metallic materials arouse scientific and technological interest. In this context, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO – *Plasma Electrolytic Oxidation*), is a technique with great potential behind layers of highly adherent oxides grown on metals. The coatings produced in this way tend to improve wear and corrosion resistance of metals and alloys, providing properties that are more suitable for various applications. Among the main metallic oxides, a particularly interesting one is tantalum oxide (Ta_2O_5), because it is bioactive and presents high corrosion resistance and biocompatibility. In this scenery, this work aimed to obtain and characterize tantalum oxide coatings on carbon steel substrate using PEO and verify its applicability in the development of medical materials. To define the best coating conditions, PEO parameters such as voltage, time, duty cycle, frequency and tantalum hydroxide $Ta(OH)_5$ concentration were changed. Then, the selected samples were characterized by electrochemical and wear tests. The best conditions for PEO treatment were voltage of 200 V, treatment time of 5 min, duty cycle of 60%, frequency of 1000 Hz and electrolyte concentration of 40 g/L $Ta(OH)_5$ and 2 g/L KOH. The PEO-treated showed better performance against electrochemical corrosion in a 0.9% NaCl medium and against wear, with good prospects for applications in the medical field.

Keywords: plasma electrolytic oxidation; carbon steel; tantalum oxide, corrosion, wear.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
1.1 Aço carbono.....	8
1.2 Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO).....	8
1.3 Mecanismos de corrosão do ferro e aço.....	13
1.4 Mecanismos de desgaste do ferro e aço.....	16
1.5 Testes de corrosão eletroquímica.....	17
1.6 Óxidos de Ferro.....	27
1.7 Óxido de Tântalo.....	28
2 OBJETIVOS.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Preparação das amostras.....	31
3.2 Tratamento de superfície.....	31
3.3 Caracterização física.....	32
3.4 Caracterização morfológica e química.....	33
3.5 Caracterização estrutural.....	34
3.6 Caracterização eletroquímica.....	34
3.7 Caracterização tribológica.....	34
4 RESULTADOS.....	36
4.1 Capítulo 1 – Artigo 1.....	37
4.2 Capítulo 2 – Artigo 2.....	59
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
REFERÊNCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aço carbono

O aço carbono é bastante usado na sociedade moderna para diversos fins, desde a produção de tubos para construção civil, equipamentos ferroviários, engrenagens e até equipamentos hospitalares. A versatilidade do uso do aço carbono se deve à alta quantidade de ferro presente na crosta terrestre, bem como a várias formas de combinações químicas para a formação de diferentes ligas, que compreendem os aços baixo, médio e alto carbono, proporcionando materiais de baixo custo e boas propriedades mecânicas, tais como ductilidade, maleabilidade, resistência mecânica e etc (MARULANDA CARDONA et al., 2017; PRASAD et al., 2017). Dentre os diversos tipos de aço carbono disponíveis, o mais comum e de menor custo é o SAE 1020, cuja composição química típica pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química (% p) do aço carbono AISI/SAE 1020 (AZOM, 2022)

Fe	C	Mn	Si	P	S
98,69 mín.	0,18 - 0,23	0,30 - 0,60	0,40 máx	0,03 máx	0,05 máx

Os aços baixo carbono apresentam as seguintes propriedades: densidade 7,87 g/cm³, ponto de fusão de 1510°C, dureza de 68 HRB, limite de escoamento 350 MPa, limite de resistência a tração 420 MPa. Porém, sua baixa resistência à corrosão e ao desgaste tem limitado o seu emprego na área médica (ANDRÉ LUIZ V. DA COSTA E SILVA, 2010; ATTARZADEH et al., 2021).

1.2 Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO)

Como a superfície do ferro não tem interação adequada com os tecidos ósseos e proteínas, por liberar substâncias que podem prejudicar o organismo, a modificação da superfície por PEO é uma alternativa para tornar as propriedades da superfície com reações controláveis ao corpo humano (LIN et al., 2021). Entre os benefícios desta técnica destacam-se a criação de revestimentos duráveis, espessos, uniformes e fortemente aderentes em componentes metálicos de formato complexo, baixa alteração dimensional e efeitos de

aquecimento na peça de trabalho, eletrólitos alcalinos ecológicos e equipamento simples. Esses aspectos combinados tornam o PEO um bom candidato para aplicações em diversas áreas (CLYNE; TROUGHTON, 2019; ROKOSZ; HRYNIEWICZ; DUDEK, 2020).

A oxidação eletrolítica por plasma é um método de tratamento superficial relativamente novo aplicado em metais válvula (Al, Mg, Ti, Zr, Ta etc.), bem como em zinco, cobre, ferro e aço carbono. Estudos demonstraram que o processo PEO permite a obtenção de um revestimento cerâmico rígido e espesso na superfície dos metais, com boa adesão e elevada resistência à corrosão (WANG, Y. L., JIANG, Z.P. YAO, 2009; ALIOFKHAZRAEI et al., 2021) o aço carbono exibe normalmente baixa passivação no processo PEO, ou seja, forma apenas dois óxidos estáveis, a magnetita (Fe_3O_4) e a hematita (Fe_2O_3) e hidróxidos como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que são pouco aderentes a superfície (MALINOVSKI et al., 2016; YANG et al., 2017).

O processo de oxidação eletrolítica é semelhante à eletrólise convencional. O processo de eletrólise simplificado, ilustrado pela Figura 1, é constituído basicamente por um reservatório e um par de eletrodos imersos em uma solução contendo íons dissolvidos e conectados uma fonte de tensão. A oxidação do metal (M) ocorre no ânodo (polo positivo), com liberação de oxigênio, e a redução no cátodo (polo negativo), com liberação de hidrogênio, como mostra a Figura 1.

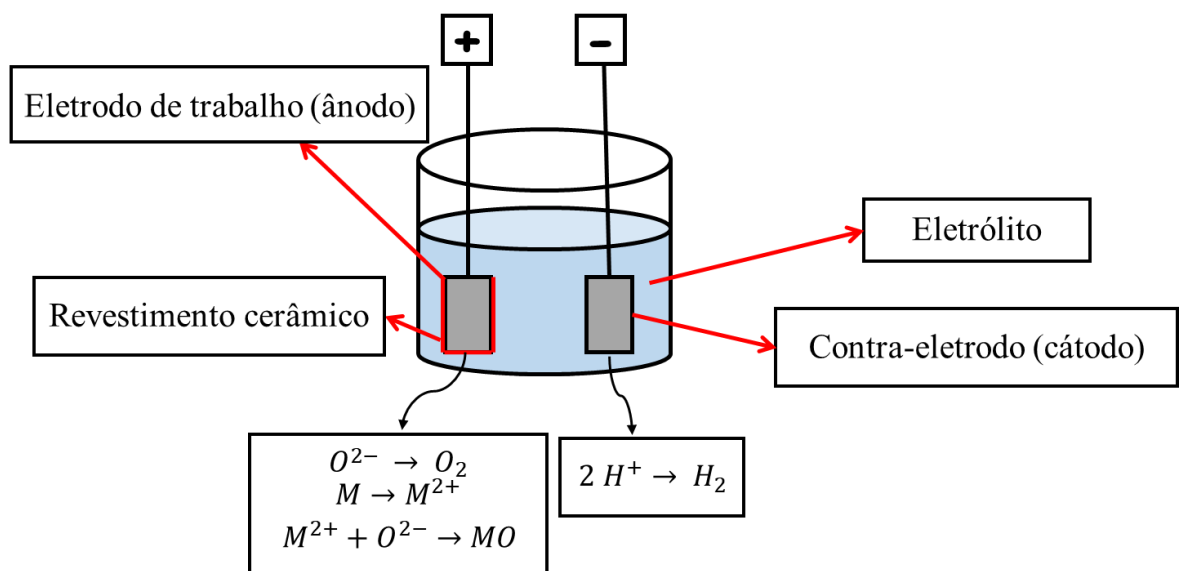


Figura 1 – Esquema simplificado do processo de eletrólise. Adaptado de Alves – Junior e colaboradores (ALVES-JUNIOR et al., 2023). A letra M refere-se a metal.

Em tensões relativamente baixas, ocorre a formação de um revestimento de óxido sobre o ânodo. De maneira análoga à que se observa em processos convencionais de anodização, o crescimento do revestimento óxido pode ser equacionada pela Lei de Faraday (HALLIDAY, 2010) e as características elétricas da célula seguem a Lei de Ohm. Todavia, à medida que o revestimento de óxido (isolante) se torna mais espesso, o estabelecimento de elevados campos elétricos através dele leva ao surgimento de novos fenômenos, não observados nos processos convencionais. Quando o campo elétrico excede a rigidez dielétrica do revestimento, em função das elevadas diferenças de potencial empregadas em PEO, tem-se o aparecimento de faíscas elétricas muito pequenas, os chamados microarcos. Em determinadas circunstâncias, a energia depositada pelos microarcos é alta o suficiente para fundir localmente o revestimento, fazendo-o reagir quimicamente com a solução eletrolítica. Com isto, tem-se a incorporação de elementos químicos da solução ao revestimento se formando sobre o eletrodo. Existe, também, a possibilidade dos microarcos atingirem o substrato, ejetando metal fundido para a fase líquida. Dessa maneira, pode-se ter a formação de poros e, quando o metal reage com espécies da solução e se redeposita, o revestimento pode conter também espécies derivadas do próprio substrato (YEROKHIN et al., 1999).

A Figura 2 apresenta o comportamento de formação dos revestimentos no substrato. O ponto U_1 representa a passivação, o óxido é formado sobre o substrato quando é exposto à solução eletrolítica. No ponto U_2 o revestimento passivo nativo começa a se dissolver no eletrólito, este ponto corresponde ao potencial de corrosão do material. Entre a região U_2 e U_3 ocorre o crescimento de um novo revestimento de óxido como resultado de reações entre íons contendo oxigênio que são atraídos pelo potencial aplicado para a superfície do metal. No ponto U_3 , a intensidade do campo elétrico através do revestimento de óxido alcança um valor crítico, levando à ruptura da rigidez dielétrica do revestimento, ocasionando o aparecimento de microarcos. No ponto U_4 , a ionização por impacto se soma a processos de ionização térmica resultando em uma maior formação de microarcos. No ponto U_5 , os microarcos penetram no revestimento de óxido e atingem o substrato transformando-se em arcos intensos o suficiente para causar o rompimento do revestimento de óxido (YEROKHIN et al., 1999; KASEEM et al., 2021).

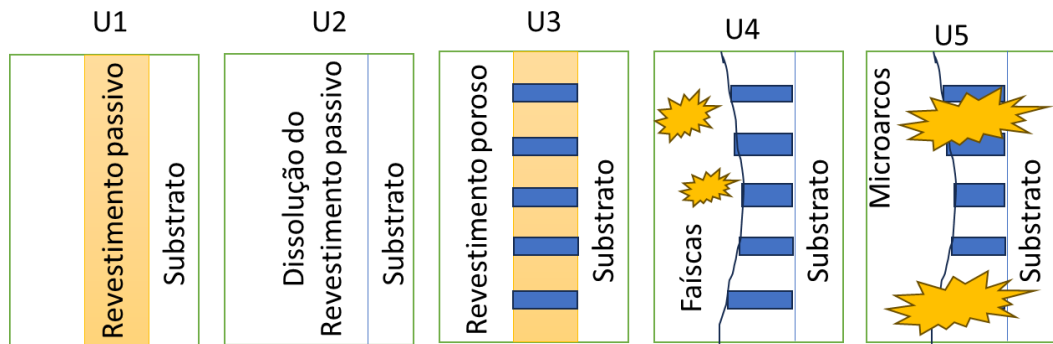


Figura 2 – Esquema representando o crescimento do revestimento na superfície do eletrodo.

Adaptado de Fattah- Alhosseini e colaboradores (FATTAH-ALHOSSEINI; MOLAEI; BABAEI, 2020).

As microdescargas são produzidas e extintas rapidamente em cerca de 10^{-4} e 10^{-5} s, ao mesmo tempo, a pressão e temperatura dentro do canal de descarga podem ultrapassar $10^2 - 10^3$ MPa e $10^3 - 10^4$ K. Os revestimentos produzidos apresentam uma camada densa interna e uma camada porosa externa e podem apresentar espessura de 10 a 100 μm (SIKDAR et al., 2021).

Os parâmetros do PEO, tais como tensão, tempo de tratamento, ciclo de trabalho, frequência de trabalho e concentração/composição química do eletrólito afetam as propriedades dos revestimentos (SNIZHKO et al., 2004; CHAHARMAHALI; FATTAH-ALHOSSEINI; BABAEI, 2021). Dessa forma, a investigação e otimização de tais parâmetros é importante para a obtenção de revestimentos de boa qualidade (FATTAH-ALHOSSEINI; CHAHARMAHALI; BABAEI, 2020).

Um estudo feito com a liga de magnésio AZ91D mostra que o maior efeito dos parâmetros elétricos do PEO é sob a formação das microarcos durante o tratamento, e em relação à resistência corrosão, a ordem de influência dos parâmetros é: tensão > ciclo de trabalho > frequência (BARATI DARBAND et al., 2017). Para esse estudo, os valores otimizados de tensão, frequência e ciclo de trabalho são 140 V, 2000 Hz e 40%, respectivamente, para a melhor resistência à corrosão em meio salino (CHANG et al., 2011).

A tensão tem um forte efeito sobre o tipo de microarco formado durante o tratamento. Três tipos de microarcos são relatados na literatura. Os microarcos de tipo B são os mais intensos e destrutivos, contudo, elas são responsáveis pela oxidação do metal e, portanto, pelo crescimento do filme. Microarcos dos tipos A e C são mais suaves e atuam no aquecimento, refusão e sinterização do óxido previamente formado (BARATI DARBAND et al., 2017).

O ciclo de trabalho corresponde à razão do período dos pulsos *on* e *off* (do inglês, ligado e desligado, respectivamente). Desta forma, o aumento do tempo de meio-ciclo gera pulsos mais longos, e assim, o efeito deste parâmetro é análogo ao efeito da tensão. A frequência de pulso é um parâmetro fundamental na formação de um revestimento resistente à corrosão, uma vez que está relacionada à duração de cada microarco (ARUNNELLAIPPAN et al., 2015).

O tempo de oxidação eletrolítica é um fator importante para espessura, morfologia e composição de fase dos revestimentos (HUSSEIN; NORTHWOOD; NIE, 2013). Pesode e colaboradores (PESODE; BARVE, 2021) fizeram uma busca na literatura do titânio (Ti) e suas ligas e os efeitos dos parâmetros do processo PEO visando aplicações biomédicas. Foi observado que as propriedades dos revestimentos são alteradas por mudanças nos parâmetros do PEO. Uma de suas conclusões foi que o revestimento que teve melhor desempenho a corrosão foi adquirido na amostra de liga Ti-6Al-4V tratada com tensão de 500 V, frequência de 1000 Hz, ciclo de trabalho de 40% e tempo de 15 minutos (MONTAZERI et al., 2011).

A composição do eletrólito pode influenciar a natureza dos microarcos e a composição química do revestimento formado (MALYSHEV, 2022). Visto que a formação dos microarcos é afetada pela condutividade eletrolítica da solução. Em geral eletrólitos PEO são alcalinos, comumente contendo espécies como KOH e Na₂SiO₃. Yang e colaboradores (YANG et al., 2017) fizeram a caracterização do revestimento de PEO em substrato de aço carbono preparado a partir de eletrólito de silicato com nanopartículas de Al, visando melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste do substrato. Os resultados indicaram que as nanopartículas foram incorporadas ao revestimento e oxidadas durante o processo PEO. Com isso, houve melhora significativa na resistência ao desgaste do material tratado por PEO.

A técnica de PEO tem-se estabelecido como uma ferramenta eficiente para melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste de superfícies metálicas (FATTAH-ALHOSSEINI; CHAHARMAHALI, 2023). Hussein e colaboradores (HUSSEIN; NORTHWOOD; NIE, 2013) estudaram os efeitos dos parâmetros de processamento e composição do substrato na resistência à corrosão de ligas de magnésio AZ91D revestidas por PEO. Os resultados demonstraram que a morfologia de superfície, espessura do revestimento e o nível de porosidade foram afetados tanto pelos elementos de liga quanto pelo tempo de tratamento do revestimento. A proteção contra corrosão depende diretamente da espessura, uniformidade e quantidade de poros dos revestimentos, pois esses fatores podem diminuir a penetração do eletrólito nos revestimentos durante os testes de corrosão. Wang e colaboradores (WANG; JIANG; YAO, 2010) obtiveram

revestimentos compósitos de titânia preparados em substrato de aço carbono por PEO em eletrólito de silicato e eletrólito de aluminato ricos em TiO_2 . Todas as amostras revestidas apresentaram melhor resistência à corrosão do que o substrato em meio salino.

1.3 Mecanismos de corrosão do ferro e aço

A corrosão pode ser definida como a degradação gradual e contínua sofrida pelos materiais, geralmente metálicos, ao longo do tempo, por meio de reações químicas entre o material e o meio no qual encontra-se inserido, que pode ser gasoso ou líquido (CHIAVERINI, 1982; GENTIL, 1989).

A corrosão é um dos principais fatores que contribuem para a degradação do ferro e do aço carbono, causando a perda de sua resistência mecânica e, em alguns casos, até mesmo a ruptura da estrutura metálica. Por essa razão, a corrosão de materiais ferrosos é uma preocupação significativa tanto do ponto de vista econômico quanto industrial, exigindo um esforço contínuo para encontrar soluções eficazes (KOCK, G., J. VARNEY JEFF, N. THOMPSON, OLIVER MOGHISSI, M. GOULD, PAYER, 2016).

Há muitos anos, vários países têm realizado estudos para avaliar os custos dos danos causados pela corrosão. A *National Association of Corrosion Engineers* (NACE), por exemplo, conduziu uma pesquisa em 2016 que estimou que a corrosão causou prejuízos globais de US\$ 2,5 trilhões em 2013, correspondentes a cerca de 3,4% do PIB mundial naquele ano. Já o Brasil, em 2019, estimou gastos de 290 bilhões com perdas do ferro e aço por corrosão (correspondente a 4% do PIB) (IBRAM, 2020; KOCK, G., J. VARNEY JEFF, N. THOMPSON, OLIVER MOGHISSI, M. GOULD, PAYER, 2016).

A corrosão mais comum do aço carbono ocorre em ar atmosférico ou em meio aquoso. Ao ser exposto ao ar atmosférico, a área superficial do aço carbono é recoberta por uma camada de produtos resultantes do processo de corrosão. Os produtos que compõem essa camada sofrem influência direta da qualidade do ar atmosférico ao qual o aço encontra-se exposto, como a presença de poluentes e condições climáticas. A umidade relativa do ar, a temperatura e eventuais poluentes que estejam adsorvidos na superfície do metal afetam a velocidade com a qual a corrosão se desenvolve no material (OLIVEIRA, 2013; SILVA et al., 2014).

A oxidação do aço carbono ocorre porque o ferro é instável em presença de oxigênio. Isso se deve ao fato de que, durante a conversão do ferro metálico em óxido de ferro, há uma redução significativa de energia, tornando a reação de oxidação termodinamicamente favorável.

Quando a água está presente no meio, além de oxigênio, o ambiente se torna mais agressivo, permitindo a ocorrência de corrosão generalizada do aço. A camada de produtos de corrosão que se forma na superfície do aço carbono é comumente conhecida como ferrugem (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; SILVA et al., 2014).

De maneira geral, a ferrugem é formada por uma camada interna de FeOOH amorfo e Fe₃O₄ cristalina (magnetita), que é coberta por uma camada externa porosa composta por uma mistura das fases α e γ de FeOOH, com adesão fraca ao metal (MATTSSON, 2001; TALBOT, T; TALBOT, 2018). A **Figura 3**, a seguir, apresenta um esquema da corrosão atmosférica que ocorre no aço carbono.

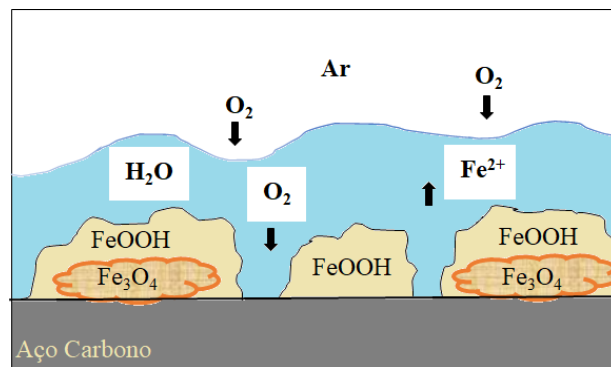


Figura 3 – Esquema de corrosão atmosférica do aço carbono. Adaptado de Silva e colaboradores (SILVA et al., 2014).

Na corrosão atmosférica do aço carbono, a umidade relativa do ar exerce uma grande influência no processo de corrosão. Em regiões com umidade relativa média ou alta, o vapor de água pode se condensar na superfície do aço, resultando na formação de uma pilha de corrosão (SILVA et al., 2014). A formação de ferrugem ocorre de forma acelerada em temperatura ambiente e umidade relativa do ar de 70% ou mais, enquanto níveis de umidade abaixo de 60% diminuem a velocidade de oxidação do aço carbono (OLIVEIRA, 2013). O ferro presente no aço é oxidado pelo oxigênio que está dissolvido na camada de água condensada que se forma na superfície do metal. A transferência de corrente elétrica ocorre através do aço, iniciando-se em uma região anódica onde o processo de oxidação ocorre e terminando em uma região catódica onde há a redução do oxigênio. A equação que rege esse processo é apresentada a seguir (SILVA et al., 2014):



Os elétrons perdidos são usados para reduzir o oxigênio dissolvido na água (a água conterá algum oxigênio dissolvido, bem como íons H^{+} e OH^{-}):

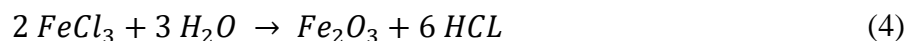


Finalmente, os íons Fe^{2+} ligam-se eletroquimicamente aos íons OH^{-} na água para produzir hidróxido de ferro – $Fe(OH)_2$, o que se chama comumente de ferrugem.



A interação do ferro com íons presentes no meio aquoso é um fator determinante na composição dos produtos de corrosão formados nas interfaces de ferro. Embora a concentração de oxigênio presente no ar atmosférico seja considerada constante, sua solubilidade em água é baixa e rapidamente consumida na superfície do aço carbono. O oxigênio é naturalmente repostado, mas deve passar através de uma camada de ferrugem cada vez mais espessa para atingir a superfície do metal, que tem uma área exposta cada vez menor. Portanto, espera-se que a velocidade de corrosão diminua com o tempo (SILVA et al., 2014).

No caso de meios contendo cloretos, como o NaCl, origina-se um processo corrosivo acentuado, e o produto de corrosão do ferro vai conter também cloreto de ferro III ($FeCl_3$). Este cloreto é muito solúvel em água e muito corrosivo, pois se hidrolisa formando ácido clorídrico (HCl) (GENTIL, 1989).



Uma das consequências da corrosão do aço no organismo humano é o contato com os produtos da corrosão e aumento na concentração do ferro no corpo humano. O ferro já presente em nosso organismo desempenha funções biológicas indispensáveis, tais como transporte de oxigênio nas células, síntese de DNA, síntese de muitas coenzimas, entre outras. Porém altas concentrações de ferro reativo (Fe^{2+}) pode aumentar a probabilidade de doenças degenerativas tais como Alzheimer e doença de Parkinson (ZECCA et al., 2004).

1.4 Mecanismos de desgaste do ferro e aço

O desgaste em materiais ferrosos refere-se à perda de material que ocorre em superfícies de componentes ou estruturas feitas de ligas de ferro quando estão sujeitas a esforços mecânicos, abrasão, corrosão ou outras formas de deterioração. Esse processo pode resultar na diminuição da resistência mecânica e na falha do material ao longo do tempo (BHUSHAN, 2000).

A resistência ao desgaste é de extrema importância na aplicação médica, principalmente quando se trata de dispositivos médicos, implantes e equipamentos utilizados em procedimentos médicos e cirúrgicos. Materiais que exibem alta resistência ao desgaste são essenciais para garantir a durabilidade e a confiabilidade desses dispositivos, reduzindo a necessidade de substituições frequentes, e minimizando o risco de falhas durante o uso (FLORENTINO et al., 2019).

Na aplicação médica, os materiais utilizados devem resistir a vários tipos de desgaste, incluindo desgaste abrasivo, adesivo e corrosivo. Além disso, esses materiais devem ser biocompatíveis, ou seja, devem apresentar reações controláveis no corpo humano e devem apresentar biocompatibilidade aplicada a função (PRASAD et al., 2017).

Alguns dos materiais comumente utilizados em aplicações biomédicas que exibem alta resistência ao desgaste incluem ligas metálicas, como o aço inoxidável, titânio e suas ligas, e cerâmicas, como o óxido de alumínio e zircônia. Esses materiais são escolhidos devido à sua resistência mecânica, capacidade de resistir à corrosão e de manter as propriedades estruturais mesmo em condições de solicitação e desgaste severos (PRASAD et al., 2017).

Além disso, avanços no desenvolvimento de revestimentos protetores cerâmicos também estão sendo explorados para melhorar a resistência ao desgaste de dispositivos médicos. Isso inclui o desenvolvimento de revestimentos cerâmicos para melhorar a dureza e a resistência ao desgaste de superfícies de implantes e dispositivos médicos (PEZZATO et al., 2018; TONELLI et al., 2018).

Os fenômenos de desgaste mais comuns na área médica são: desgaste abrasivo, desgaste por fadiga e desgaste por corrosão (MEROLA; AFFATATO, 2019). O desgaste abrasivo é definido como a perda de material devido à ação de partículas duras pressionadas e deslizadas sobre as superfícies de menor dureza. Isso leva à remoção progressiva de material da superfície, resultando em desgaste. O desgaste abrasivo é comum em situações em que há movimento relativo entre superfícies sólidas, como em máquinas, equipamentos industriais e

peças de automóveis. Na área médica, isso pode ser observado, por exemplo, em próteses articulares sujeitas a movimentos repetitivos (BHUSHAN, 2000). O desgaste por fadiga se desenvolve devido a movimentos cíclicos aplicados aos dispositivos médicos ao longo do tempo. Isso pode resultar em fissuras e falhas estruturais, comprometendo a funcionalidade e a segurança dos dispositivos (MEROLA; AFFATATO, 2019). O desgaste por corrosão pode ocorrer devido a vários fatores, incluindo fluidos corporais e medicamentos, alterando o pH do meio, entre outros. A corrosão pode comprometer a integridade estrutural de dispositivos médicos, levando a falhas prematuras (MEROLA; AFFATATO, 2019). Outro fenômeno de desgaste que pode estar conjugado com o desgaste abrasivo é o desgaste adesivo que ocorre quando duas superfícies metálicas entram em contato e há deformação plástica levando a transferência de material de uma superfície para a outra. Este tipo de desgaste ocorre quando a ligação adesiva entre as superfícies é suficientemente forte para resistir ao deslizamento (BHUSHAN, 2000; MEROLA; AFFATATO, 2019). Um produto do desgaste são as partículas de desgaste (*debris*) que se referem aos fragmentos ou resíduos resultantes do desgaste abrasivo de materiais. Quando ocorre desgaste em superfícies sólidas, pequenas partículas de material são removidas e dispersas no ambiente circundante (BHUSHAN, 2000).

1.5 Testes de corrosão eletroquímica

Para estudos de corrosão em célula eletroquímica, utiliza-se três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho é a amostra a ser testada, o eletrodo de referência é considerado como um padrão e pode ser de vários tipos de materiais como aço inox, platina ou calomelano. Já o contra-eletrodo é o responsável por fornecer corrente à célula eletroquímica (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Com o sistema eletroquímico de três eletrodos, é possível fazer testes de potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *Open Circuit Potential*), polarização potenciodinâmica (PDP, do inglês *Potentiodynamic Polarization*) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), que são as técnicas mais usadas nos estudos de corrosão de revestimentos de PEO (WANG; JIANG; YAO, 2010; NAHUM et al., 2023; LAZANAS; PRODROMIDIS, 2023).

O OCP é considerado um parâmetro útil para investigar a tendência à corrosão de materiais em um meio corrosivo específico. O OCP descreve o potencial do material testado, no caso, amostra revestida no PEO, em relação ao eletrodo de referência quando nenhuma

corrente ou polarização é aplicada à célula eletroquímica (potenciostato desligado). Então o material testado assume o potencial de corrosão, E_{corr} , em relação ao eletrodo de referência. No ponto de E_{corr} , as taxas de reações de oxidação e redução são iguais e, portanto, a corrente é igual a zero. De acordo com a equação de Nernst (5) (LUKÁCS; KRISTÓF, 2022; WOLYNEC, 2003):

$$E = E_{corr} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left\{ \frac{\gamma_p [p]}{\gamma_r [r]} \right\} \quad (5)$$

sendo, E , o potencial medido experimentalmente, E_{corr} , é o potencial de corrosão, R , é a constante ideal dos gases (1.986 cal/mol·K), T , é a temperatura (K), n , é o número de elétrons na meia-reação anódica (oxidação do metal), F , é a constante de Faraday (96.500 A/mol), γ_p e γ_r , são os coeficientes de atividade dos produtos e reagentes, respectivamente e, $[p]$ e $[r]$ são as concentrações de produtos e reagentes. Quando $\gamma_p = 1$ e $\gamma_r = 1$, E_{corr} corresponde ao OCP. A interpretação dos valores de OCP é avaliada com maior tendência à corrosão quando apresentam valores mais negativos (LUKÁCS; KRISTÓF, 2022; WOLYNEC, 2003).

No teste PDP, a fonte de tensão do equipamento aplica uma tensão contínua na amostra e contra eletrodo, com o auxílio do potenciostato, sendo registrada a corrente e a diferença de potencial em relação à referência. O potenciostato é um dispositivo eletrônico que ajusta automaticamente a tensão aplicada ao eletrodo para manter o potencial constante, independente das mudanças na resistência ou no comportamento eletroquímico do sistema (WOLYNEC, 2003). O teste PDP exibe uma curva de polarização onde observam-se as partes anódica (reação de oxidação) e catódica (reação de redução) do processo de corrosão. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) de um material pode ser obtida a partir da extrapolação da reta de Tafel. Observando a **Figura 4**, a inclinação das partes anódica, θ , e catódica, γ , representam as inclinações de Tafel anódica, β_a , e catódica, β_c , respectivamente. O ponto de intersecção das retas no gráfico define a resistência à polarização de superfície (R_p) (OLDHAM, K. B; MYLAND, J. C; BOND, 2013; BABAEI; FATTAH-ALHOSSEINI; MOLAEI, 2020).

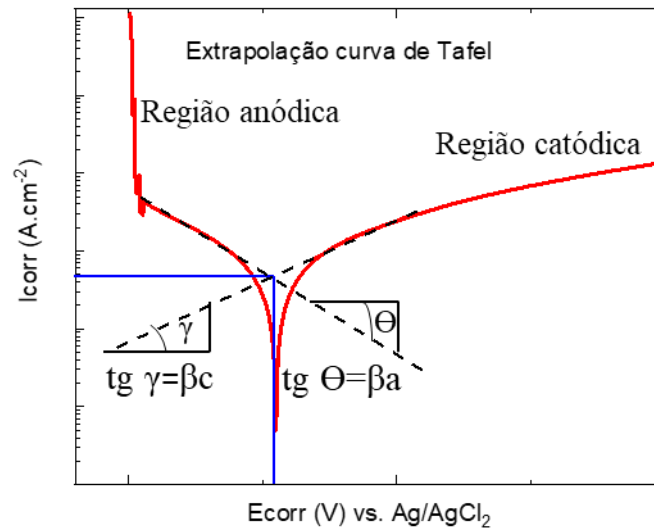


Figura 4 – Extrapolação curva de Tafel. Adaptado de Wolyneec (WOLYNEC, 2003).

Portanto, ao substituir os valores na equação de Stern-Geary (6), é possível determinar a densidade de corrente de corrosão (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006; PRINCETON APPLIED RESEARCH, 2023; RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

$$i_{corr} = \frac{1}{2,303 \cdot R_p} \frac{\beta a \cdot \beta c}{\beta a + \beta c} \quad (6)$$

Onde, R_p é dado por:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (7)$$

Um revestimento do substrato com bom desempenho contra corrosão é caracterizado por um potencial de corrosão mais positivo, menor densidade de corrente de corrosão e maior resistência à polarização (KASEEM et al., 2023). Wang e colaboradores (WANG; JIANG; YAO, 2009) obtiveram um revestimento de PEO em substrato de aço carbono com corrente de corrosão reduzida em duas ordens de grandeza em relação ao material não revestido ($3,0 \times 10^{-7}$ A/cm²). Porém, foi utilizado o pré-tratamento com aluminato de sódio no eletrólito para o tratamento no processo de oxidação eletrolítica por plasma.

O EIS é uma técnica bastante utilizada na análise de processos eletroquímicos em soluções eletrolíticas, além de estudos de cinéticas de reação, baterias, sensores entre outros. Esta técnica é baseada na medição da impedância elétrica de uma célula eletroquímica em função da frequência (BREDAR et al., 2020). A impedância é uma medida da resistência que um sistema oferece a uma corrente elétrica alternada. A resposta de um sistema eletroquímico à EIS pode ser descrita por uma série de equações matemáticas que levam em conta a geometria do eletrodo, as propriedades físicas e químicas do eletrólito e as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do eletrodo (CHINAGLIA et al., 2008; DILIMON; SHIBLI, 2023).

A equação usada na análise de EIS é a lei de Ohm, que relaciona a corrente elétrica (i) com a voltagem (V) e a resistência (R) de um sistema:

$$V = R \cdot i \quad (8)$$

Na EIS, a impedância elétrica é geralmente medida usando uma pequena amplitude de tensão alternada aplicada ao eletrodo em uma faixa de frequência conhecida. A resposta do sistema à tensão alternada é uma impedância complexa (Z), que consiste em uma resistência real (R) e uma impedância imaginária (X):

$$Z = R + i \cdot X \quad (9)$$

onde "i" é a unidade imaginária ($\sqrt{-1}$) e "X" é a parte imaginária da impedância.

As componentes real e imaginária de uma tensão ou corrente alternada são as responsáveis pelo formato da onda gerada. A parte real sempre se mantém em fase com a onda de referência, enquanto a parte imaginária permanece 90° fora de fase, em relação à referência. O emprego da onda de referência possibilita determinar a tensão e a corrente na forma vetorial com suas respectivas coordenadas, facilitando assim a manipulação matemática das grandezas (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 2023). Dessa forma, a impedância é dada por:

$$Z_{total} = \frac{E' + E''j}{i' + i''j} \quad (10)$$

Onde E' e E'' são as tensões real e imaginária.

A expressão vetorial de uma impedância alternada (AC) é dada por:

$$Z' = Z \cos\theta \quad (11)$$

$$Z'' = Z \sin\theta \quad (12)$$

Ou,

$$Z_{total} = Z' + Z''j \quad (13)$$

Tendo Z' como parte real e Z'' como parte imaginária da impedância total.

O ângulo de fase θ é dado por:

$$\tan\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (14)$$

Já a magnitude geral da impedância é dada por:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (15)$$




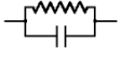
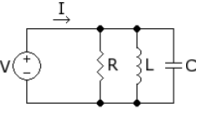
A **Tabela 2** mostra os elementos de circuito e suas respectivas equações de impedância. Para circuitos simples (equação 16), a impedância não tem componente imaginário. Já a impedância do elemento capacitivo (equação 17) não possui parte real, o que está diretamente ligado à sua frequência e capacitância. A impedância de um capacitor é inversamente proporcional a frequência, em regimes de alta frequência, a impedância tende a zero, enquanto para baixas frequências, o capacitor atua como um circuito aberto, onde a impedância tende ao infinito (LAZANAS; PRODROMIDIS, 2023).

Da mesma forma que o capacitor, a corrente de um indutor tende a 90° fora da fase. No entanto, a mudança de fase se dá em direção oposta, enquanto para um capacitor, a corrente conduz o sinal de tensão, para um indutor, a corrente atrasa a tensão do sistema (equação 18) (LAZANAS; PRODROMIDIS, 2023).

Para circuitos em série simples, formado por resistores e capacitores, a impedância é dada pela equação 19 (LAZANAS; PRODROMIDIS, 2023).

Para circuitos mais complexos, com conjunto de componentes em paralelo, a equação 20 apresenta o cálculo da impedância (LAZANAS; PRODROMIDIS, 2023).

Tabela 2. Elementos de circuito e respectivas equações de impedância

Elemento de circuito	Equação de impedância	Número da equação
	$Z = R + 0j$	(16)
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$	(17)
	$Z = 0 + j\omega L$	(18)
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$	(19)
	$Z = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + \left(\omega C - \frac{1}{\omega L}\right)^2}}$	(20)

A impedância elétrica de um sistema eletroquímico pode ser modelada usando uma série de circuitos elétricos equivalentes que representam a resposta do sistema em diferentes faixas de frequência. Para construir um modelo de circuito adequado são necessárias medições de impedância em altas e baixas frequências, bem como as respostas de tensão e corrente da célula eletroquímica (LAZANAS; PRODROMIDIS, 2023).

O circuito elétrico equivalente mais comum usado na EIS é o circuito Randles (**Figura 5**) (PEZZATO et al., 2021), que é composto por uma resistência em série (R_1), que representa a resistência do eletrólito, uma capacitância em paralelo (CPE_1), que representa a capacitância da interface eletrodo-eletrólito (o CPE_1 é usado para indicar comportamento pseu-capacitivo da dupla camada elétrica devido a não-homogeneidade, rugosidade e distribuição de corrente e potencial devido a geometria do eletrodo de trabalho), e uma resistência em paralelo (R_2), que representa a resistência da camada limite de transferência de carga na superfície do eletrodo (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006; RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

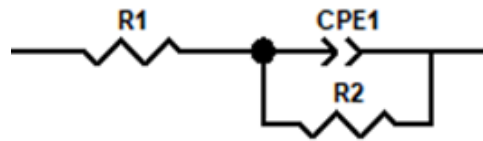


Figura 5 – Circuito esquemático de Randles.

A impedância total do circuito Randles é dada por (MAGAR; HASSAN; MULCHANDANI, 2021):

$$Z = R_1 + \left(\frac{R_2}{1 + i \cdot \omega \cdot R_2 \cdot CPE_1} \right) \quad (21)$$

onde:

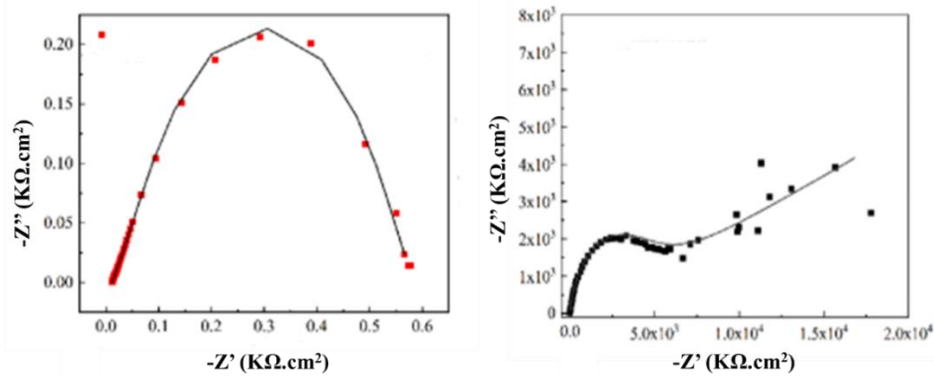
" ω " é a frequência angular da tensão alternada;

$$i = \sqrt{-1};$$

CPE_1 é um modelo de capacitor usado para compensar a não homogeneidade do sistema.

Há várias maneiras de apresentar graficamente os resultados obtidos em uma análise de EIS, os gráficos de Nyquist e Bode são os mais comumente empregados (OLDHAM, K. B; MYLAND, J. C; BOND, 2013).

Uma das vantagens do gráfico de Nyquist é que ele permite uma observação fácil dos efeitos da resistência ôhmica e destaca os componentes conectados ao circuito. No entanto, o gráfico de Nyquist não mostra os valores de frequência de forma explícita, o que pode ser uma desvantagem, uma vez que a determinação da capacitância do eletrodo requer o conhecimento da frequência (GHORBANI et al., 2022). A **Figura 6** mostra um diagrama de Nyquist genérico de um material sem revestimento e revestidos pelo processo PEO. O material não revestido representam um único semicírculo e um semicírculo maior e duplo para o material com revestimento. Dessa forma, o material revestido apresentou uma camada dupla com maior impedância do que o material sem revestimento, composto por uma única camada passiva.



a)

b)

Figura 6 - Gráfico de Nyquist de material sem revestimento (a) e revestido por PEO (b).

Adaptado de Chen e colaboradores (CHEN et al., 2021).

Por sua vez, o diagrama de Bode permite a determinação do módulo de impedância e do ângulo de fase em função da frequência. Em comparação com o Nyquist, o diagrama de Bode possui duas grandes vantagens: (i) exibe toda a faixa de frequência ($\log \omega$) no gráfico, permitindo uma análise fácil da relação entre impedância e frequência; (ii) a magnitude do módulo de impedância é plotada em escala logarítmica, possibilitando a indicação de uma grande faixa de impedância em um único gráfico (WOLYNEC, 2003).

A **Figura 7** mostra um gráfico de Bode e ângulo de fase em função da frequência. Este diagrama indicou que aços revestidos exibem altos valores de módulo de impedância $|Z|$ em baixas frequências e o contrário ocorre para aços sem revestimentos, indicando boas propriedades de barreira contra corrosão para os aços revestidos. Em relação à curva de ângulo de fase observa um pico com máximo em torno de $\sim 55^\circ$ em torno de 10^1 Hz para os aços, enquanto que os aços revestidos exibiram maior ângulo de fase em altas frequências. Este resultado mostra que os aços exibem uma variação do ângulo de fase relacionada a um comportamento capacitivo acentuado que promovem o acúmulo de carga ao longo da superfície e induzem reações corrosivas. Como o ângulo de fase está relacionado aos processos faradaicos que ocorrem na superfície do metal, nota-se que aços revestidos apresentam maior resistência à corrosão quando em comparação a aços sem revestimento (SIDDIQUI et al., 2020; PARFENOV et al., 2020).

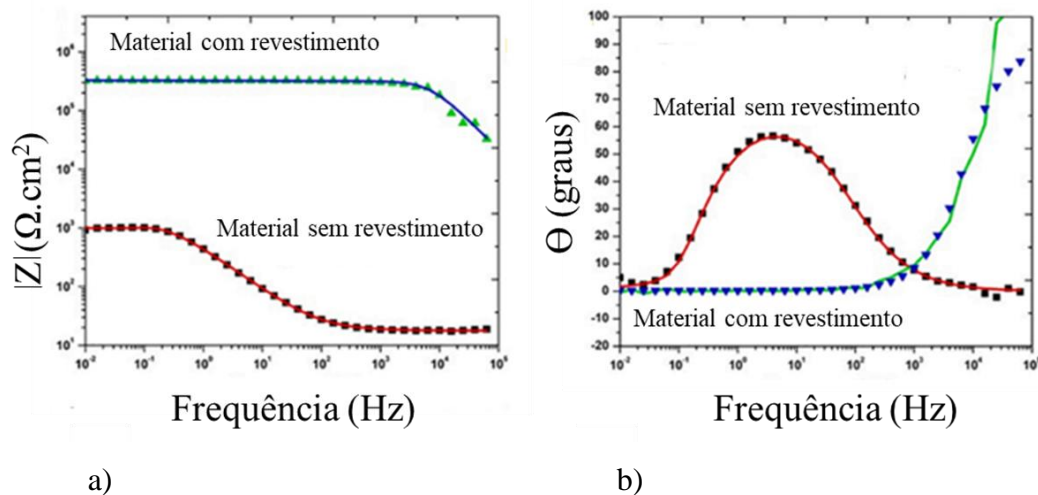


Figura 7 – Gráfico de Bode (a) e ângulo de fase (b) de aços sem revestimento e revestidos.
Adaptado de Siddiqui e colaboradores (SIDDIQUI et al., 2020).

A **Figura 8** apresenta diagramas de Nyquist e Bode para vários circuitos elétricos simples contendo apenas resistor ou capacitor e a combinação deles. Para o circuito contendo apenas um resistor, o diagrama de Nyquist mostra um único ponto situado no eixo real. Ou seja, os valores de impedância em todas as frequências de excitação são exatamente os mesmos e iguais ao valor da resistência do resistor (neste exemplo, $R_1 = 1 \text{ k}\Omega$). Como resultado, o diagrama de Bode mostra uma linha reta que cruza o eixo esquerdo em $|Z| = R_1$. Então, através de um resistor, as formas de onda de tensão e corrente estão em fase.

Para o circuito contendo um capacitor, a parte real é zero, enquanto a parte imaginária é inversamente proporcional à capacitância e frequência. Como resultado, o diagrama de Nyquist mostra uma linha reta no eixo y (a impedância real é zero). Valores próximos a zero correspondem a altas frequências, enquanto em frequências mais baixas os valores de impedância são maiores. O diagrama de Bode mostra uma linha reta com inclinação -1 , enquanto o diagrama de ângulo de fase de Bode mostra uma linha reta que cruza o eixo direito em $\Theta = -90^\circ$, através de um capacitor, as formas de onda de tensão e corrente estão defasadas em $\pi/2$.

Para o circuito contendo resistor e capacitor, o padrão do diagrama de Nyquist é uma combinação dos diagramas de Nyquist quando o circuito contém apenas um resistor ou apenas um capacitor. Este circuito exibe duas constantes de tempo características, τ_1 e τ_2 , correspondendo ao $\omega_{Z_{\max}}$ em cada semicírculo. Dependendo da razão dos valores de τ_1 e τ_2 , o diagrama de Nyquist exibe dois semicírculos bem resolvidos ($\tau_1 \gg 100\tau_2$) ou mal resolvidos ($\tau_1 < 100\tau_2$), enquanto quando $\tau_1 = \tau_2$ um único semicírculo aparece. A razão entre os valores

de τ_1 e τ_2 também molda o padrão dos diagramas de fase de Bode. Quando $\tau_1 \gg 100\tau_2$, a segunda constante de tempo resulta na inclusão de um segundo degrau e pico nos diagramas resultantes.

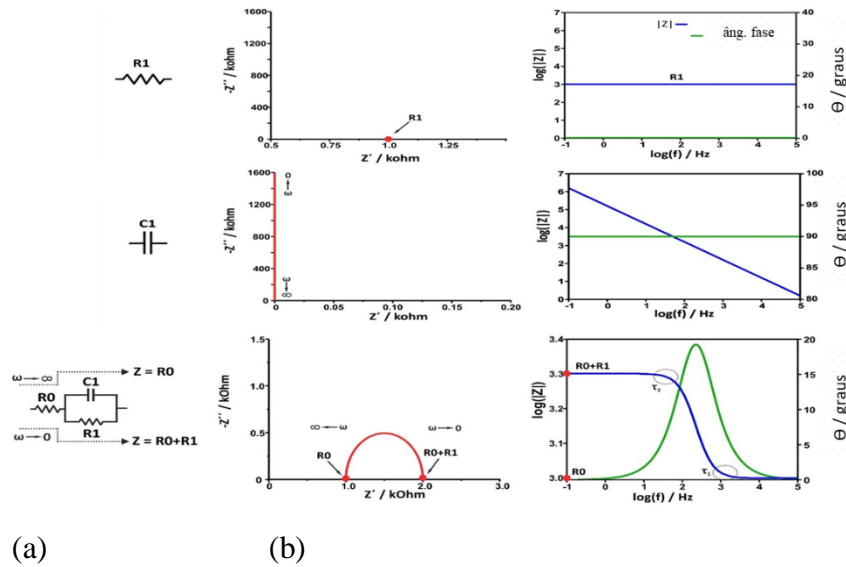


Figura 8 – Gráfico de Nyquist (a) e Bode e ângulo de fase (b). Adaptado de Lazanas e colaboradores (LAZANAS; PRODRONIDIS, 2023 al., 2020).

Os esquemas elétricos apresentados na **Figura 9** descrevem para o aço carbono sem revestimento um elemento resistivo relacionado à solução (R_s) e um elemento de fase constante (CPE) em paralelo com outro elemento resistivo (R_{ct}). O CPE descreve a capacitância elétrica de dupla camada da superfície metálica, enquanto o elemento resistivo é devido à resistência à transferência de carga (R_{ct}) da superfície do aço (circuito típico de Randles, comumente usado para descrever a interface entre metal e ambiente corrosivo, o CPE é empregado para levar em conta o comportamento não ideal da dupla camada elétrica (pseudocapacitor), resultante da não homogeneidade química, rugosidade e topografia da superfície. Para os aços revestidos, o circuito elétrico correspondente é composto por R_s , mais um componente (R_p e C_p) relacionado a camada externa porosa, e C_{dl} e R_{ct} , relacionada à camada interna densa do revestimento (WANG et al., 2010). A impedância do CPE é descrita pela equação 22:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{y_0 (j\omega)^n} \quad (22)$$

Onde $y_0 = F \cdot s^{-1}$, é o parâmetro que contém a informação da capacitância, e n é a constante que varia entre 0 e 1. Se $n = 1$, CPE se comporta como um capacitor ideal ($y_0 = Cdl$), e se $n = 0$, CPE se comporta como um resistor.

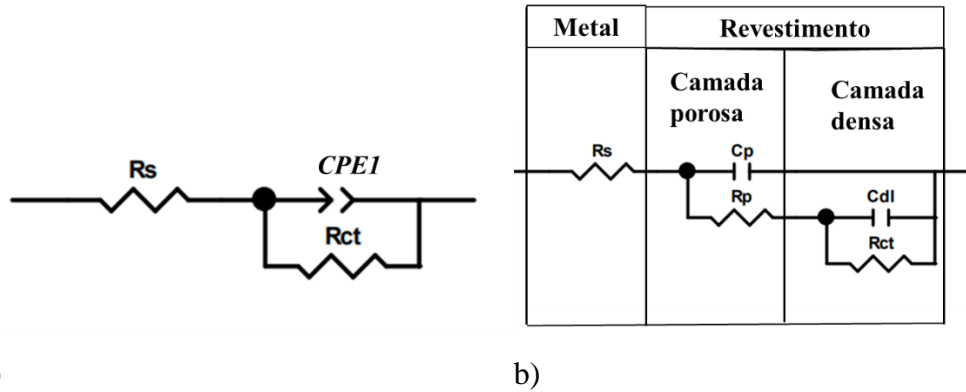


Figura 9 – Circuitos equivalentes (a) aço carbono sem revestimento (b) de aços revestido por PEO. Adaptado de Wang e colaboradores (WANG et al., 2010).

1.6 Óxidos de Ferro

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, compondo 35% da massa total do planeta. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro. A maior parte do ferro da crosta terrestre está presente na forma de Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidada na superfície a Fe^{3+} . Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita (α , Fe_2O_3), 70% em massa de ferro, goethita (α - $FeOOH$), 63% em massa de ferro, e magnetita (Fe_3O_4) que também apresenta altos teores de ferro, 72% em massa. Os óxidos de ferro são compostos químicos que consistem em ferro e oxigênio. Existem três principais óxidos de ferro: a magnetita (Fe_3O_4), que é formada pelos óxidos de ferro (II) (FeO), óxido de ferro (III), como apresenta a equação 23, a hematita (Fe_2O_3) e a maghemita (γ - Fe_2O_3).



Esses óxidos representam uma família de materiais com propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas diversificadas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Ahlström e colaboradores (AHLSTRÖM et al., 2018) estudou as propriedades eletroquímicas dos óxidos de ferro em aço exposto em soluções saturadas de hidróxido de cálcio com e sem cloretos e observou que em soluções contendo cloreto, o aço não tratado teve o

potencial menos nobre seguido por amostras com superfícies de magnetita. O potencial mais nobre foi observado para a amostra com hematita na superfície.

Karpusherkov e colaboradores (KARPUSHENKOV et al., 2010) produziram revestimentos ricos em Al em substratos à base de Fe usando tratamento com PEO. Os autores notaram uma composição multifásica na superfície, composta por óxidos amorfos de Al_2O_3 e Fe_2O_3 e alguns hidróxidos. Os filmes com espessura de 4–15 μm obtidos sob tensão de 320–360 V durante 10 min exibiram a melhor combinação de uniformidade e propriedades mecânicas.

Attarzadeh e colaboradores (ATTARZADEH et al., 2021) detalharam os revestimentos cerâmicos produzidos pelo tratamento PEO em aços, destacando sua importância na proteção contra corrosão e desgaste resultante dos óxidos à base de Fe (Fe_2O_3 e Fe_3O_4). Os revestimentos PEO em aços apresentam muitas estruturas defeituosas, incluindo rachaduras e poros, mas a composição química dos revestimentos (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e Al_2O_3) suportaram sua capacidade anticorrosiva. A presença da fase Fe_3O_4 nos revestimentos provoca o aumento do caráter lubrificante dos revestimentos proporcionando maior resistência ao desgaste.

Nie e colaboradores (NIE et al., 2022) estudaram o tratamento PEO de metais não válvula, como Fe e Cu, e concluíram que esta técnica foi uma ferramenta valiosa para melhorar as propriedades anticorrosivas e de desgaste do substrato e abrir novos horizontes para aplicações em veículos elétricos e motores eletrônicos.

Revestimentos cerâmicos foram preparados em aço carbono Q235 por PEO em eletrólito à base de Al dopado com grafite. Os resultados mostraram que o revestimento formado de FeAl_2O_4 , Fe_3O_4 e grafite apresentaram melhorias razoáveis na resistência à corrosão (WANG et al., 2012).

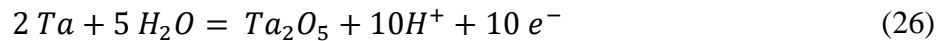
1.7 Óxido de Tântalo

O tântalo (Ta) é um metal de transição quimicamente inerte à temperatura ambiente e forma o óxido estável Ta_2O_5 . Este óxido possui excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade e boa capacidade de osteointegração (adesão, crescimento e diferenciação dos osteoblastos) quando em contato com tecidos ósseos (CHEN, Q.; THOUAS, 2015; HUO et al., 2017; SAGOMONYANTS et al., 2011; SOWA et al., 2013, 2017; TEOH, 2000). Por tais características, o óxido de tântalo vem sendo utilizado para revestir superfícies metálicas através de PEO (KANEKO et al., 2001; RAHMATI et al., 2016).

A presença de Ta₂O₅ na camada de óxido produzida pelo processo PEO pode ser explicada pelas seguintes reações anódicas (PETKOVIĆ et al., 2011; SOWA et al., 2013):



com a reação geral



Entre os óxidos baseados em metais de transição, alguns estudos indicaram que Ta₂O₅ tem boa biocompatibilidade, capacidade antibacteriana e resistência à corrosão e ao desgaste (WANG; JIANG; YAO, 2010; WANG et al., 2012). Além disso, estudos anteriores obtiveram descobertas interessantes para área médica, depositando um revestimento de Ta₂O₅ após o pré-tratamento com PEO, por deposição de camada atômica (*Atomic Layer Deposition* - ALD) (LI et al., 2020), pulverização catódica de magnetron (*Pulsed Magnetron Sputtering* – PMS) (HUANG et al., 2020) e *Spin coating* (ZHANG et al., 2022). No entanto, utilizando o PEO num único passo de deposição poderia ser uma estratégia econômica e inovadora para produzir revestimentos biofuncionais de Ta₂O₅ pois simplificaria o processo.

Rajan e colaboradores (RAJAN; DAS; AROCKIARAJAN, 2022) estudaram a biocompatibilidade e degradação *in vitro* de ligas de magnésio revestidas com óxido de tântalo para aplicação como implantes biodegradáveis. Através do processo de *sputtering* foi depositado um filme de óxido de tântalo sobre a liga AZ31B. Esse estudo trouxe contribuições importantes, tais como melhora da resistência à corrosão e viabilidade celular e melhor desempenho em relação a biocompatibilidade. O ensaio MTT exibiu proliferação celular mais significativa e viabilidade celular de 100% após 7 dias de incubação. O filme fino de óxido de tântalo revestido a 400°C exibiu picos de difração para o Ta₂O₅. Nos ensaios de OCP, a liga de Mg sem revestimento (- 1,42 V) apresentou pior desempenho em relação ao material revestido (- 1,36 V).

Antônio e colaboradores (ANTONIO et al., 2019) estudaram revestimentos de hidroxiapatita produzidos por PEO em substrato de tântalo puro e os resultados indicaram melhores propriedades de superfície em termos de bioatividade. Foi verificado que as características de superfície são fortemente influenciadas pelos parâmetros do tratamento. Os

espectros de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) revelaram uma incorporação crescente de cálcio e fósforo à medida que a voltagem e o tempo de tratamento foram aumentados. Além disso, a Difração de Raios X (DRX) confirmou a formação de hidroxiapatita cristalina em amostras tratadas por 3 minutos a 500 V. Os tratamentos, que resultaram em revestimentos contendo até 80% de hidroxiapatita, resultaram em superfícies com melhor bioatividade.

Almeida e colaboradores (ALMEIDA ALVES et al., 2021) avaliaram a resposta de uma específica linhagem de células às superfícies microporosas de óxido de tântalo enriquecidas com Ca, P e Mg, produzidas por PEO. O teste de citotoxicidade revelou que amostras não eram tóxicas e a diferenciação celular revelou resultados promissores para o revestimento produzido. Como esperado, o aumento da tensão aplicada gerou um aumento do campo elétrico na superfície da camada de óxido, o que elevou a temperatura local, favorecendo a incorporação de Ca. As superfícies se tornaram hidrofílicas, principalmente devido a presença de fósforo. A melhor resposta biológica foi verificada em uma amostra de Ta-CaP, que foi a superfície mais rugosa e com menor molhabilidade, com fosfatos de cálcio amorfos em sua superfície e com razão Ca/P semelhante ao valor natural da hidroxiapatita.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir deste trabalho podemos concluir que:

- O efeito do potencial mostrou que baixas tensões apresentaram revestimentos mais uniformes. Foram produzidas superfícies com óxido de tântalo e com fases cristalinas hematita (Fe_2O_3) e hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) com baixa cristalinidade. Os materiais revestidos apresentaram-se mais rugosos que o substrato e super hidrofílicos;
- O efeito do tempo de tratamento indica que maior tempo não contribui para um revestimento de boa qualidade. Os revestimentos apresentaram superfície irregular, rugosa e com trincas. O maior tempo produz revestimentos mais espessos e amorfos, sem modificação significativa na rugosidade e super hidrofílicas;
- O efeito do ciclo de trabalho demonstrou que ciclos mais altos resultaram na baixa aderência dos revestimentos das amostras e espessuras de revestimentos com baixa cristalinidade e similares entre eles. Os revestimentos apresentaram tendência de aumento da rugosidade e mantiveram super hidrofílicas após o tratamento;
- O efeito da frequência indica que a amostra de frequência de 1000 Hz apresentou revestimento de aspecto mais uniforme. A frequência afeta significativamente os padrões de difração, sendo que menores frequências não cobrem totalmente o substrato. Os revestimentos apresentaram bastante rugosas e mantiveram super hidrofílicas após o tratamento;
- O efeito da concentração de $\text{Ta}(\text{OH})_5$ mostra que conforme aumenta a concentração de tântalo no eletrólito, aumenta-se a porcentagem e incorporação de óxido de tântalo nos revestimentos. Da mesma forma, aumentou a incorporação de tântalo na composição de fase e teve influência significativa nos padrões de difração. Os revestimentos apresentaram tendência de queda na rugosidade e mantiveram-se super hidrofílicos;
- A análise por XPS confirmou a presença de Fe^{3+} (Fe_2O_3), Fe^{2+} ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) e Ta^{5+} (Ta_2O_5), corroborando com as análises por DRX e o tratamento por oxidação eletrolítica a plasma induziu a maior formação da quantidade de Fe^{3+} (Fe_2O_3) e reduziu a formação de Fe^{2+} ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). A maior quantidade de Fe_2O_3 e Ta_2O_5 protegeu a superfície do metal.
- Os ensaios de corrosão de OCP, PP e EIS apresentaram valores mais positivos para o material revestido em relação ao substrato, de forma que a camada de revestimento obtida por PEO protegeu a superfície do processo de corrosão.

- Pelo ensaio de desgaste pino-sobre-disco observou-se o mecanismo de desgaste abrasivo combinado com desgaste adesivo e partículas de desgaste (*debris*). A largura da pista de desgaste do material revestido foi menor que o substrato e o fenômeno de desgaste adesivo (metal com metal), indicaram maior resistência ao desgaste do material revestido. A análise química por EDS da trilha de desgaste por região (mapa) mostra que o material revestido apresentou alta concentração de ferro, oxigênio e tântalo na região da trilha de desgaste. Este fato indica que o revestimento protegeu o substrato ao desgaste.
- Por esses estudos podemos concluir que o aço carbono 1020 revestido com tântalo por PEO apresentou bom comportamento em relação a resistência à corrosão e ao desgaste sendo uma alternativa eficiente e de baixo custo em relação aos materiais tradicionais tais como aços inoxidáveis e ligas de titânio para aplicação em diversas áreas. Novos estudos podem averiguar profundamente a potencialidade de uso deste material na área médica, como por exemplo instrumentais cirúrgicos.
- Um aprofundamento na presença de sub-óxidos de tântalo nos revestimentos, assim como o papel da presença de tântalo na superfície em uma ação antibacteriana, pode ser interessante para estudos futuros na área.

REFERÊNCIAS

AHLSTRÖM, J. et al. Electrochemical Properties of Oxide Scale on Steel Exposed in Saturated Calcium Hydroxide Solutions with or without Chlorides. **International Journal of Corrosion**, v. 2018, p. 1–10, 8 out. 2018.

ALMEIDA ALVES, C. F. et al. MC3T3-E1 cell response to microporous tantalum oxide surfaces enriched with Ca, P and Mg. **Materials Science and Engineering: C**, v. 124, p. 112008, maio 2021.

ALIOFKHAZRAEI, M. et al. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. **Applied Surface Science Advances**, v. 5, p. 100121, set. 2021.

ALVES-JUNIOR, C. et al. Development of Titanium Surfaces Oxidized by Electrolytic Plasma, for Biomedical Application. **Materials Research**, v. 26, n. suppl 1, 2023.

ANDRÉ LUIZ V. DA COSTA E SILVA, P. R. M. **Aços e Ligas Especiais**. 3. ed. Campinas, 2010.

ANTÔNIO, C. A. **Deposição de filmes por plasma eletrolítico em ligas de alumínio**. [s.l.] Unesp, 2011.

ANTONIO, R. F. et al. Growth of hydroxyapatite coatings on tantalum by plasma electrolytic oxidation in a single step. **Surface and Coatings Technology**, v. 357, p. 698–705, jan. 2019.

ARUNNELLAIPPAN, T. et al. Influence of frequency and duty cycle on microstructure of plasma electrolytic oxidized AA7075 and the correlation to its corrosion behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 280, p. 136–147, out. 2015.

ATTARZADEH, N. et al. New Promising Ceramic Coatings for Corrosion and Wear Protection of Steels: A Review. **Surfaces and Interfaces**, v. 23, p. 100997, abr. 2021.

AZOM. **AISI 1020 carbon steel (UNS G10200)**. Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9145>>. Acesso em: 9 mar. 2022.

BABAEI, K.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; MOLAEI, M. The effects of carbon-based additives on corrosion and wear properties of Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Aluminum and its alloys: A review. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100677, dez. 2020.

BARATI DARBAND, G. et al. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 5, n. 1, p. 74–132, mar. 2017.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. (EDS.). **Impedance Spectroscopy**. [s.l.] Wiley, 2005.

BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook, Two Volume Set**. [s.l.] CRC Press, 2000.

BREDAR, A. R. C. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 1, p. 66–98, 27 jan. 2020.

CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, jul. 2006.

CHAHARMAHALI, R.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; BABAEI, K. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 9, n. 1, p. 21–40, jan. 2021.

CHANG, L. et al. Influence of electric parameters on MAO of AZ91D magnesium alloy using alternative square-wave power source. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, n. 2, p. 307–316, fev. 2011.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R**, v. 87, p. 1–57, 2015.

CHEN, J. et al. Corrosion resistance of T-ZnOw/PDMS-MAO composite coating on the sintered NdFeB magnet. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 534, p. 168049, set. 2021.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 5. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1982.

CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504.1-4504.9, dez. 2008.

CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. **International Materials Reviews**, v. 64, n. 3, p. 127–162, 3 abr. 2019.

DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the Basics**. 1^a. ed ed. Ohio: ASM International, 2000.

DILIMON, V. S.; SHIBLI, S. M. A. A Review on the Application-Focused Assessment of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Advanced Engineering Materials**, v. 25, n. 12, 20 jun. 2023.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; CHAHARMAHALI, R. Impressive strides in amelioration of corrosion behavior of Mg-based alloys through the PEO process combined with surface laser process: A review. **Journal of Magnesium and Alloys**, dez. 2023.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; BABAEI, K.; MOLAEI, M. Plasma electrolytic oxidation (PEO) treatment of zinc and its alloys: A review. **Surfaces and Interfaces**, v. 18, p. 100441, mar. 2020.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; CHAHARMAHALI, R.; BABAEI, K. Effect of particles

addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 8, n. 3, p. 799–818, set. 2020.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; MOLAEI, M.; BABAEI, K. The effects of nano- and micro-particles on properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on titanium substrates: A review. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100659, dez. 2020.

FLORENTINO, P. C. et al. Estudo da Tribologia dos Materiais Bioinertes em Aplicações Ortopédicas e Bombas de Sangue. **The Academic Society Journal**, v. 3, p. 261–268, 2019.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara S.A, 1989.

GHORBANI, R. et al. Effect of Molybdate on Corrosion Performance of Oxide Coating Produced on 7075 Al Alloy Using PEO. **Coatings**, v. 12, n. 2, p. 184, 31 jan. 2022.

HALLIDAY, D. **Fundamentos de física**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

HUANG, H.-L. et al. Fabrication of a Novel Ta(Zn)O Thin Film on Titanium by Magnetron Sputtering and Plasma Electrolytic Oxidation for Cell Biocompatibilities and Antibacterial Applications. **Metals**, v. 10, n. 5, p. 649, 18 maio 2020.

HUO, W. T. et al. Significantly enhanced osteoblast response to nano-grained pure tantalum. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 40868, 13 jan. 2017.

HUSSEIN, R. O.; NORTHWOOD, D. O.; NIE, X. The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 237, p. 357–368, dez. 2013.

IBRAM. **Processo de corrosão faz com que 30% da produção do ferro e aço seja desperdiçada**. Disponível em: <<https://ibram.org.br/noticia/processo-de-corrosao-faz-com-que-30-da-producao-mundial-de-ferro-e-aco-seja-desperdicada/>>. Acesso em: 21 out. 2023.

KANEKO, S. et al. In vivo evaluation of bone-bonding of titanium metal chemically treated with a hydrogen peroxide solution containing tantalum chloride. **Biomaterials**, v. 22, n. 9, p. 875–881, maio 2001.

KARPUSHENKOV, S. A. et al. Plasma electrolytic ceramic-like aluminum oxide coatings on iron. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 2, p. 365–374, fev. 2010.

KASEEM, M. et al. Electrochemical response of MgO/Co₃O₄ oxide layers produced by plasma electrolytic oxidation and post treatment using cobalt nitrate. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 11, n. 3, p. 1057–1073, mar. 2023.

KASEEM, M. et al. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. **Progress in Materials Science**, v. 117, p. 100735, abr. 2021.

KOCK, G., J. VARNEY JEFF, N. THOMPSON, OLIVER MOGHISSI, M. GOULD, PAYER, J. **International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study**. NACE International. **Anais...**2016

LAZANAS, A. C.; PRODROMIDIS, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, v. 3, n. 3, p. 162–193, 2023.

LI, C.-Y. et al. In vitro corrosion resistance of a Ta₂O₅ nanofilm on MAO coated magnesium alloy AZ31 by atomic layer deposition. **Bioactive Materials**, v. 5, n. 1, p. 34–43, mar. 2020.

LIN, Z. et al. Functionalization treatment of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys: a review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 879, p. 160453, out. 2021.

LUKÁCS, Z.; KRISTÓF, T. Determination of kinetic parameters from a new quadratic approximation of the Butler-Volmer equation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 918, p. 116443, ago. 2022.

MAGAR, H. S.; HASSAN, R. Y. A.; MULCHANDANI, A. Electrochemical Impedance

Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. **Sensors**, v. 21, n. 19, p. 6578, 1 out. 2021.

MALINOVSKI, V. et al. Preparation and characterization of coatings on carbon steel obtained by PEO in silicate/carbonate electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, v. 296, p. 96–103, jun. 2016.

MALYSHEV, V. N. Oil and gas steels surface hardening investigation by anodic plasma electrolytic treatment. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 179, p. 109055, set. 2022.

MARULANDA CARDONA, D. M. et al. Effects on hardness and microstructure of AISI 1020 low-carbon steel processed by high-pressure torsion. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 4, p. 355–360, out. 2017.

MATTSSON, E. **Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers**. 2^a. ed. ed. Londres: IOM Communications, 2001.

MEROLA, M.; AFFATATO, S. Materials for Hip Prostheses: A Review of Wear and Loading Considerations. **Materials**, v. 12, n. 3, p. 495, 5 fev. 2019.

MONTAZERI, M. et al. Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti–6Al–4V alloy and its corrosion behavior. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 16, p. 7268–7275, jun. 2011.

NAHUM, E. Z. et al. The study of hydroxyapatite growth kinetics on CP – Ti and Ti65Zr treated by Plasma electrolytic oxidation process. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 24, p. 2169–2186, maio 2023.

NIE, X. et al. Advancement of plasma electrolytic oxidation towards non-valve metals. **Surface and Coatings Technology**, v. 442, p. 128403, jul. 2022.

OJE, A. M. et al. A comparative study of the corrosion and ion release behaviour of chromium oxide coatings exposed to saline, Ringer's and Hank's physiological solutions. **Corrosion Science**, v. 167, p. 108533, maio 2020.

OLDHAM, K. B; MYLAND, J. C; BOND, A. M. ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS. **John Wiley & Sons Inc. West Sussex**, 2013.

OLIVEIRA, E. M. D. **Avaliação da corrosão de chapas de aço carbono com e sem revestimento organometálico, em contato com sistemas gasolina/etanol e diesel/biodiesel**. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

ORSETTI, F. R. **Fotocatálise heterogênea em substratos de titânio tratados por oxidação eletrolítica assistida a plasma**. Sorocaba, 2017.

PESODE, P.; BARVE, S. Surface modification of titanium and titanium alloy by plasma electrolytic oxidation process for biomedical applications: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 594–602, 2021.

PETKOVIĆ, M. et al. Characterization of oxide coatings formed on tantalum by plasma electrolytic oxidation in 12-tungstosilicic acid. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10590–10594, out. 2011.

PEZZATO, L. et al. Effect of SiC and borosilicate glass particles on the corrosion and tribological behavior of AZ91D magnesium alloy after PEO process. **Surface and Coatings Technology**, v. 428, p. 127901, dez. 2021.

PEZZATO, L. et al. Tribological and corrosion behavior of PEO coatings with graphite nanoparticles on AZ91 and AZ80 magnesium alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 28, n. 2, p. 259–272, 2018.

PRASAD, K. et al. Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 884, 31 jul. 2017.

PARFENOV, E. V. et al. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy. **Corrosion Science**, v. 163, p. 108303, fev. 2020.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. **APPLICATION NOTE AC-1: BASICS OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY**. Disponível em: <<https://www.gamry.com/assets/Application-Notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2023.

RAHMATI, B. et al. Development of tantalum oxide (Ta-O) thin film coating on biomedical Ti-6Al-4V alloy to enhance mechanical properties and biocompatibility. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 466–480, jan. 2016.

RAJAN, S. T.; DAS, M.; AROCKIARAJAN, A. In vitro biocompatibility and degradation assessment of tantalum oxide coated Mg alloy as biodegradable implants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 905, p. 164272, jun. 2022.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, ago. 2015.

ROKOSZ, K.; HRYNIEWICZ, T.; DUDEK, Ł. Phosphate Porous Coatings Enriched with Selected Elements via PEO Treatment on Titanium and Its Alloys: A Review. **Materials**, v. 13, n. 11, p. 2468, 28 maio 2020.

SAGOMONYANTS, K. B. et al. Porous tantalum stimulates the proliferation and osteogenesis of osteoblasts from elderly female patients. **Journal of Orthopaedic Research**, v. 29, n. 4, p. 609–616, 2011.

SIDDIQUI, A. R. et al. Superhydrophobic, self-cleaning carbon nanofiber CVD coating for corrosion protection of AISI 1020 steel and AZ31 magnesium alloys. **Surface and Coatings**

Technology, v. 404, p. 126421, dez. 2020.

SILVA, M. V. F. et al. CARBON STEEL CORROSION: AN EVERYDAY APPROACH FOR CHEMISTRY TEACHING. **Química Nova**, 2014.

SIKDAR, S. et al. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, p. 1375, 22 maio 2021.

SNIZHKO, L. O. et al. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 13, p. 2085–2095, 2004.

SOWA, M. et al. Modification of tantalum surface via plasma electrolytic oxidation in silicate solutions. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 627–636, dez. 2013.

SOWA, M. et al. Influence of process parameters on plasma electrolytic surface treatment of tantalum for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 407, p. 52–63, jun. 2017.

TALBOT, T; TALBOT, J. **Corrosion Science and Technology**. Third Edit ed. CRC Press, 2018.

TEOH, S. Fatigue of biomaterials: a review. **International Journal of Fatigue**, v. 22, n. 10, p. 825–837, nov. 2000.

TONELLI, L. et al. Effects of graphite nano-particle additions on dry sliding behaviour of plasma-electrolytic-oxidation-treated EV31A magnesium alloy against steel in air. **Wear**, v. 404–405, n. March, p. 122–132, 2018.

WANG, Y. L., JIANG, Z.P. YAO, H. T. Preparation and properties of ceramic coating on Q235 carbon steel by plasma electrolytic oxidation. **Current Applied Physics**, v. 9, 2009.

WANG, Y. et al. Microstructure and corrosion resistance of ceramic coating on carbon steel prepared by plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 11, p. 1685–1688, fev. 2010.

WANG, Y.; JIANG, Z.; YAO, Z. Preparation and properties of ceramic coating on Q235 carbon steel by plasma electrolytic oxidation. **Current Applied Physics**, v. 9, n. 5, p. 1067–1071, set. 2009.

WANG, Y.; JIANG, Z.; YAO, Z. Formation of titania composite coatings on carbon steel by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 20, p. 5818–5823, ago. 2010.

WANG, Y. L. et al. Characterization of Graphite Containing Ceramic Coating Prepared on Carbon Steel by Plasma Electrolytic Oxidation. **Applied Mechanics and Materials**, v. 271–272, p. 46–49, dez. 2012.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo, 2003.

YANG, W. et al. Characterization and properties of plasma electrolytic oxidation coating on low carbon steel fabricated from aluminate electrolyte. **Vacuum**, v. 144, p. 207–216, out. 2017a.

YANG, W. et al. Characterization of plasma electrolytic oxidation coating on low carbon steel prepared from silicate electrolyte with Al nanoparticles. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 16851–16858, dez. 2017b.

YEROKHIN, A. L. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 2–3, p. 73–93, dez. 1999.

ZECCA, L. et al. Iron, brain ageing and neurodegenerative disorders. **Nature Reviews Neuroscience**, v. 5, n. 11, p. 863–873, 2004.

ZHANG, S. et al. In situ preparation of a novel Ta₂O₅/MAO composite coating on magnesium for anti-corrosion protection. **Surface and Coatings Technology**, v. 430, p. 128003, jan. 2022.

ZHANG, X. et al. PEO coating on Mg-Ag alloy: The incorporation and release of Ag species.
Journal of Magnesium and Alloys, v. 11, n. 6, p. 2182–2195, jun. 2023.