

DENER PEDRO DA SILVA PALMA

Variações morfológicas e estruturais nos filmes de TiO_2 formados pela anodização de titânio

DENER PEDRO DA SILVA PALMA

Variações morfológicas e estruturais nos filmes de TiO₂ formados pela anodização de titânio

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Heloisa Andréa Acciari
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

P171v	Palma, Dener Pedro da Silva Variações morfológicas e estruturais nos filmes de TiO₂ formados pela anodização de titânio / Dener Pedro da Silva Palma – Guaratinguetá, 2019. 61 f : il. Bibliografia: f. 56-61 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019. Orientadora: Prof^a Dr^a Heloisa Andrea Acciari Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro 1. Titânio 2. Metais – Oxidação anódica 3. Polimento eletrolítico 4. Materiais biomédicos I. Título. CDU 669.295(043)
-------	--

Ana Cristina Figueiredo Loureiro
Bibliotecária CRB-8/7094

DENER PEDRO DA SILVA PALMA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

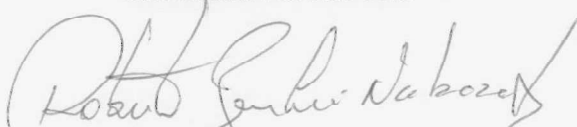


Prof. Dr.ª Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. EDUARDO NORBERTO CODARO
Coorientador / UNESP-FEG



Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP/FEG



Prof. Dr. ROSINEI BATISTA RIBEIRO
UNIFATEA

DADOS CURRICULARES

DENER PEDRO DA SILVA PALMA

NASCIMENTO	13.07.1993 – Pindamonhangaba/ SP
FILIAÇÃO	João Bosco Jesus da Palma Almira Lemes da Silva Palma
2011/2014	Tecnologia em Processos Metalúrgicos, Graduação Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba
2016/2019	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP)

Dedico este trabalho de modo especial, à minha mãe Almira, ao meu pai João, aos meus irmãos Gabriel e Karen, e aos meus amigos Juliene, Diego e Rayana que me incentivaram à realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, fonte de vida e graça. Agradeço pela vida, inteligência, família e amigos.

Aos meus pais *Almira Lemes da Silva Palma* e *João Bosco Jesus da Palma*, e aos meus irmãos *Gabriel Benedito Silva Jesus da Palma* e *Karen Monique da Silva Palma*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre me incentivaram a dar continuidade aos meus estudos.

Aos meus irmãos de coração *Diego Martins Bastos*, *Juliane Osório Lacorte* e *Rayana Marcela Izidoro da Silva Santos* que estiveram ao meu lado nesta jornada, sempre me dando apoio e me incentivando a conquistar meus sonhos.

Sou grato à direção, a cada membro do corpo docente, técnico e administrativo da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Guaratinguetá, por me proporcionar meios e condições para esta realização.

Em especial, agradeço à minha orientadora *Prof.^a Dra. Heloisa Andréa Acciari* e ao meu co-orientador *Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro* pela atenção dispensada na discussão dos resultados, apoio, críticas e incentivos em todas as etapas.

Ao *Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato* e à *Prof.^a Dra. Conceição Aparecida Matsumoto Dutra* por todo o auxílio na parte experimental durante os ensaios de anodização e por compartilharem comigo seus ensinamentos e experiências na pesquisa. Do mesmo modo, ao *Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein* pela imensa colaboração na análise por microscopia eletrônica de varredura.

Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo em especial o técnico *Társis Mendes Germano* pela colaboração muito atenciosa e prestativa na análise por Difratometria de raios X.

Aos pesquisadores *Dra. Célia Aparecida Lino dos Santos*, *Me. André Luiz Nunis da Silva* e aos técnicos *Rogério de Melo* e *Gilmar Vieira Avancini* do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) pela possibilidade concedida de realizar o tratamento térmico das amostras.

O presente trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os materiais e equipamentos utilizados foram adquiridos com apoio da FAPESP por meio de projetos desenvolvidos previamente a esse trabalho, e parte das análises realizadas foram financiadas pela Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Unesp.

O presente trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Por favor, não tente entender o outro, esse não é o caminho. Tente entender você mesmo, pois você é uma miniatura do universo. Em você há todo o mapa da existência.”

Osho

RESUMO

Nas últimas décadas houve um enorme crescimento do uso titânio comercialmente puro nos mais variados setores da economia como por exemplo na indústria petrolífera, aeroespacial e biomédica. Na indústria biomédica o uso desse metal se caracteriza por ter propriedades mecânicas semelhantes às do osso do corpo humano, por apresentar excelente resistência à corrosão quando comparado com outros metais, e também por ser biocompatível. A biocompatibilidade do titânio ocorre em função da camada de óxido que é formada sobre a superfície deste metal quando exposto a uma atmosfera em que há a presença de oxigênio. Esta camada pode ser amorfa ou cristalina, geralmente quando formada espontaneamente os filmes são amorfos, porém para o uso biomédico é interessante que a fase cristalina anatase se forme sobre a superfície do titânio, pois de acordo com a literatura esta fase favorece a osseointegração. Sendo assim várias técnicas de modificação de superfície, como por exemplo, anodização, tratamento térmico, eletrodeposição, são estudadas para melhorar as propriedades da camada de TiO_2 . Por tanto, o objetivo desse trabalho foi investigar como os parâmetros de anodização e características de filmes anódicos estão relacionados. Os filmes foram obtidos por anodização em soluções de 0,25 e 2,5 mol L^{-1} de H_3PO_4 em três tempos de anodização (3, 6 e 12 horas), comparando dois tipos de substratos: superfícies de titânio eletropolidas e polidas com alumina, com a finalidade de obter uma superfície mais biocompatível por meio da formação de anatase. A fim de verificar os efeitos do tratamento térmico na camada de óxido, as amostras anodizadas em 3 horas foram submetidas à temperatura de 450 °C por uma hora em atmosfera inerte. Para a caracterização da camada de óxido formada utilizou-se micrografias via MEV, espectros Raman e DRX. Estas técnicas mostraram o efeito do polimento superficial sobre o crescimento do filme, ou seja, verificou-se que o filme se formou mais rapidamente na superfície polida com alumina, em comparação aos substratos de titânio eletropolidos.

PALAVRAS-CHAVE: Titânio. Anodização. Eletropolimento. Biomateriais. Anatase. Técnicas de modificação de superfície.

ABSTRACT

In the last decades, there has been a great growth in the use of commercially pure titanium in the most varied sectors of the economy, such as in the aerospace and biomedical industries. In the biomedical industry the use of this metal is due to its properties, such as mechanical strength, which is similar to human bone, as well as its excellent corrosion resistance compared to other metals, and also because of it is a biocompatible element. The biocompatibility of titanium occurs as a function of the oxide layer formed on the surface of this metal when it is exposed to an atmosphere where there is the presence of oxygen. This layer can be amorphous or crystalline, usually when it is formed spontaneously the films are amorphous, but for biomedical use it is interesting that the morphology of the anodic film is composed by the Crystalline phase of the anatase, because according to the literature this phase favors osseointegration. In order to improve the properties of the titanium oxide layer, various surface modification techniques have been studied, such as anodizing, heat treatment and electrodeposition. Thus, the proposal of this work was to investigate how the anodization parameters and the characteristics of anodic films are related. The films were obtained by anodization in 0.25 and 2.5 mol L⁻¹ H₃PO₄ solutions in three anodization times (3, 6 and 12 hours), comparing two types of substrates: electropolished and non-electropolished titanium surfaces, aimed to create a more biocompatible surface through anatase formation. In order to verify the effects of the heat treatment on the oxide layer, the samples anodized after 3 hours were subjected to a temperature of 450 °C for one hour in an inert atmosphere. The characterization of the anodic oxide layer was performed using SEM, Raman and XRD analysis. The obtained results showed the effect of the surface polishing on the growth of the films, that is, the films were found to have formed more rapidly on the polished surface using alumina compared to the electropolished substrates.

KEYWORDS: Titanium. Anodizing. Electropolish. Biomaterials. Anatase. Surface modification techniques.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de transformação de fases do titânio	18
Figura 2 - Mecanismo de formação do dióxido de titânio.....	21
Figura 3 - Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) rutilo (b) anatase (c) broquita.....	22
Figura 4 - Sistema de anodização	24
Figura 5 - Diferentes morfologias obtidas após a anodização.....	26
Figura 6 - Densidade de corrente x tempo durante a anodização do titânio comercialmente puro.....	28
Figura 7 Fluxograma das etapas de anodização	29
Figura 8 - Sistema de anodização	31
Figura 9 - Forno com atmosfera controlada e disposição das amostras antes do tratamento térmico.....	32
Figura 10 - Micrografia obtida por meio de MEV-SE da amostra 0,25 PE 12 h	34
Figura 11 - Espectros Raman das amostras anodizadas	35
Figura 12 - Imagens de MEV das amostras antes da anodização com magnificação de 5000 x: (a) eletropolida (b) polida com alumina	36
Figura 13 Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x: a) 0,25 PE 3 h; b) 0,25 PE 6 h; c) 0,25 PE 12 h; d) 2,5 PE 3 h; e) 2,5 PE 6 h; f) 2,5 PE 12	37
Figura 14 - Análise quantitativa dos grãos cristalinos das micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x: a) 0,25 PE 3 h; b) 0,25 PE 6 h; c) 0,25 PE 12 h; d) 2,5 PE 3 h; e) 2,5 PE 6 h; f) 2,5 PE 12	39
Figura 15 - Micrografia obtidas por MEV com magnificação de 500x: G) 0,25 PA 3h; H) 0,25 PA 6h; I) 0,25 PA 12h; J) 2,5 PA 3h; K) 2,5 PA 6h; L) 2,5 PA 12h.....	40
Figura 16 - análise quantitativa dos grãos cristalinos das micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x: (a) 0,25 PA 3h; (b) 0,25 PA 6h; (c) 0,25 PA 12h; (d) 2,5 PA 3h; (e) 2,5 PA 6h; (f) 2,5 PA 12h.....	41
Figura 17 - Micrografias obtidas via MEV da 0,25 PE 12 h com magnificação de: A) 500X; B)5000 X; C) 20000X; D) 40000X.	42
Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 20000x: (A) 2,5 PE 03 h; (B) 2,5 PE 06 h; (C) 2,5 PE 12 h; (D) 0,25 PE 03 h; (E)) 0,25 PE 06 h; (F) 0,25 PE 12 h; (G) 2,5 PA 03 h; (H) 2,5 PA 06 h; (I) 2,5 PA 12 h; (J) 0,25 PA 03 h; (K) 0,25 PA 06 h; (L) 0,25 PA 12 h;.....	43
Figura 19 - Gráfico da anodização do titânio das amostras eletropolidas anodizadas em solução de H_3PO_4 0,25 M.....	45
Figura 20 - Gráfico da anodização do titânio das amostras eletropolidas anodizadas em solução de H_3PO_4 2,5 M.....	45
Figura 21 - Gráfico da anodização do titânio das amostras polidas com alumina anodizadas em solução de H_3PO_4 0,25 M.....	46
Figura 22 - Gráfico da anodização do titânio das amostras polidas com alumina anodizadas em solução de H_3PO_4 2,5 M.....	47
Figura 23 - Gráfico da anodização do titânio das amostras anodizadas em 12h.....	48
Figura 24 - Difratoograma da amostra 0,25 PE em 03, 06 e 12 h	49
Figura 25 - Difratoograma da amostra 2,5 PE em 03, 06 e 12 h	50
Figura 26 - Difratoograma da amostra 0,25 PE 12 h após a anodização.....	51
Figura 27 - Difratoograma dos quatro grupos de amostras anodizadas em 3h.....	51
Figura 28 - Difratoograma dos quatro grupos de amostras anodizadas em 3h após o tratamento térmico.....	52
Figura 29 – Micrografia da secção transversal da amostra 2,5 PA 12 h	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas e físicas do titânio.....	17
Tabela 2 - Classificação do titânio comercialmente puro	19
Tabela 3 - Estrutura cristalina e parâmetros de rede do TiO_2	22
Tabela 4 - Espessura do filme anódico calculado pela lei de Faraday	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
HC	Hexagonal compacta
CCC	Cúbica de corpo centrado

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivo	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Titânio.....	17
2.2	Titânio comercialmente puro.....	19
2.3	Dióxido de titânio	19
2.4	Anodização	23
2.4.1	Mecanismo de formação dos filmes	23
2.4.2	Eletrólito	25
2.4.3	Tensão aplicada e tempo de anodização	26
3	MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1	Titânio grau 2	29
3.2	Preparo dos corpos de prova.....	29
3.2.1	Lixamento.....	29
3.2.2	Polimento	30
3.3	Anodização	30
3.3.1	Eletrólito.....	31
3.3.2	Potencial aplicado	31
3.4	Espessura do filme.....	31
3.5	Tratamento Térmico	32
3.6	Caracterização das amostras.....	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	Espectroscopia Raman	34
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Processamento de imagem	36
4.3	Curvas de anodização	44
4.4	Difratometria de Raios-X (DRX)	49
4.5	Espessura do Filme.....	53
5	CONCLUSÃO.....	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a utilização do titânio cresceu amplamente nos mais variados setores da engenharia de materiais como, por exemplo, na indústria biomédica, petroquímica e aeroespacial. O crescimento ocorre em função de que este metal apresenta propriedades como excelente biocompatibilidade, baixa massa específica, elevada resistência à corrosão e mecânica, entre outras (MOHAMMED, 2017; KANG et al., 2017; SORO et al., 2018).

Muitas das propriedades conferidas ao titânio ocorrem em função da camada de dióxido de titânio (TiO_2) que é formada sobre a superfície deste metal quando é exposto a uma atmosfera onde há a presença de oxigênio. O TiO_2 pode apresentar morfologia amorfa ou cristalina, sendo que as principais estruturas cristalinas apresentadas são, o rutilo, a anatase e a bruquita (YAZDANYAR; ASCHAUER; BOWEN et al. 2018).

De acordo com Domínguez-Trujillo et al. (2018) quando o titânio é aplicado no segmento biomédico, é muito importante que ocorra uma rápida osseointegração do implante ou da prótese, para que se obtenha um resultado positivo. Porém por ser um material inerte ao corpo humano, e também pela camada de TiO_2 formada espontaneamente geralmente ser amorfa há certa dificuldade da prótese se conectar ao tecido ósseo. Por este motivo diversas técnicas como a anodização, eletrodeposição, tratamento térmico, entre outras, vêm sendo desenvolvidas com o intuito de aumentar a cristalinidade da camada de óxido e melhorar as suas propriedades superficiais (SHAH et al. 2018).

Dentre as várias técnicas de modificação de superfície existentes, a anodização surge como uma importante técnica eletroquímica que consiste em crescer sobre a superfície do substrato de titânio uma camada fina e aderente de TiO_2 , aplicando-se uma corrente anódica no substrato imerso em um eletrólito adequado (CHOUDHARY et al. 2015). As vantagens em utilizar a anodização é que por meio desta técnica é possível controlar a espessura e a cristalinidade do filme, e também é possível anodizar peças de quaisquer dimensões e espessuras (KANG et al. 2017).

Nos últimos anos tem-se buscado aprimorar metodologias para favorecer o crescimento de filmes de TiO_2 a potenciais entre 20 e 60 V. Estes trabalhos visam alterar os parâmetros da anodização para produzir filmes finos ou espessos, compactos ou porosos e amorfos ou cristalinos (SI et al. 2009; OLIVEIRA et al., 2015).

1.1 Objetivo

Investigar as relações existentes entre os parâmetros da anodização e as características morfológicas e estruturais dos filmes de TiO_2 . Com o intuito de executar este projeto foram traçados objetivos específicos, a saber: avaliar a influência do polimento final, do tempo de anodização e da concentração do eletrólito na formação do filme de TiO_2 , bem como os efeitos do tratamento térmico após a anodização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Titânio

O titânio é o nono elemento químico de maior abundância na natureza, e se destaca por suas propriedades químicas e físicas como, por exemplo, elevada resistência à corrosão, baixa densidade e elevada resistência mecânica, algumas dessas propriedades estão relacionadas na Tabela 1. Devido a sua reatividade com o oxigênio, o titânio é encontrado na natureza na forma de óxidos, em minerais como: o rutilo, a ilmenita, titanita, anatase e a perovskita (GALVIS et al., 2015; QUINTERO et al. 2017).

Tabela 1 – Propriedades mecânicas e físicas do titânio

Propriedades do titânio	
Densidade	4,51 g/cm ³
Ponto de fusão	1668 °C
Dureza	315 a 660 HV
Resistência à tração	240 a 690 MPa
Tensão de escoamento	215 a 530 MPa

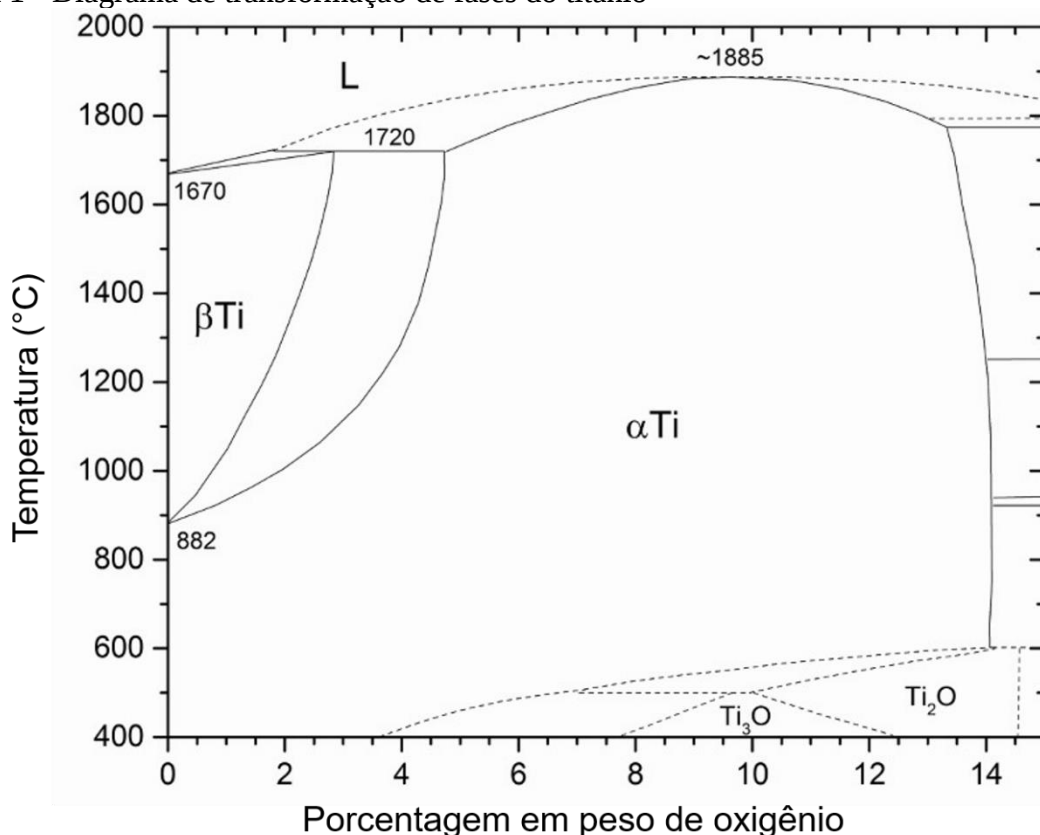
Fonte: Metals Handbook (1990).

A descoberta do titânio ocorreu em 1790 na Inglaterra pelo mineralogista e químico Willian Gregor. Por meio da análise da areia do rio Helford na Alemanha, ele conseguiu obter o óxido de titânio conhecido nos dias atuais como ilmenita. Quatro anos depois, o químico alemão Martin Heinrich Klaproth isolou o óxido de titânio de um mineral originário da Hungria, hoje conhecido como rutilo. Klaproth denominou este novo elemento como titânio, em homenagem aos “Titans” da mitologia grega. (LEYENS; PETERS, 2003; WOODRUFF; BEDINGER, 2013).

Segundo Boyer, Welsch e Collings (2007) em 1910 M. Hunter conseguiu desenvolver um processo no qual conseguiu isolar o metal por meio do aquecimento do dióxido com cloreto de sódio obtendo então o tetracloreto de titânio. Porém, somente em 1932 Wilhelm Justin Kroll na cidade de Luxemburgo conseguiu produzir quantidades significativas de titânio metálico a partir da combinação do TiCl₄ com magnésio. Este método de produção foi então denominado “Processo Kroll que até hoje é uma das principais técnicas utilizadas para produzir titânio metálico (CHEN; FRAY; FARTHING, 2000).

O titânio é um metal alotrópico, ou seja, pode cristalizar-se com diferentes estruturas cristalinas, dependendo de sua composição química e da forma como é processado. Este metal possui duas formas alotrópicas distintas, Figura 1, o titânio α , que possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) estável até a temperatura de transformação de fases conhecida como β *transus* (aproximadamente a 882 °C), o titânio β que apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) formado a partir de 882 °C e é estável até o titânio atingir o seu ponto de fusão (PRASAD et al. 2015).

Figura 1 - Diagrama de transformação de fases do titânio



Fonte: Prasad et al. (2015).

As propriedades do titânio e suas ligas podem ser determinadas por meio de dois fatores: por meio do controle da composição química e também de sua microestrutura. A composição química se dá pela adição de elementos de liga, que conseguem alterar as temperaturas de transformações de fases, estabilizando então na temperatura ambiente tanto a fase α quanto a fase β (CORDEIRO; BARÃO, 2017).

2.2 Titânio comercialmente puro

O titânio comercialmente puro e as ligas que apresentam na temperatura ambiente estrutura cristalina hexagonal compacta, são classificados como Ti α . Conforme a ASTM (2017) ele pode ser subdividido em quatro graus diferentes, de acordo com o teor de impurezas presentes em sua estrutura cristalina, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação do titânio comercialmente puro

Elemento	Composição (% massa)			
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrogênio	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40

Fonte: ASTM (2017).

As principais aplicações do titânio comercialmente puro ocorrem na indústria biomédica, aeronáutica e de componentes do segmento de geração de energia. O uso do titânio nesses segmentos da economia decorre de suas propriedades como melhor resistência à corrosão quando comparado com ligas que apresentam a fase β , elevada ductilidade, excelente resistência mecânica, boa conformabilidade, excelente biocompatibilidade, e também por não apresentar comportamento dúctil-frágil quando submetido a baixas temperaturas.

2.3 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio apresenta grande importância na indústria e na economia mundial (ZAPAROLLI, 2012), em decorrência de suas propriedades físico-químicas, que faz com que este material tenha uma vasta gama de aplicações, podendo ser aplicado nos mais variados setores da economia. É um material que apresenta elevada resistência à corrosão, é atóxico, biocompatível e apresenta boas propriedades fotocatalíticas (FANG; XING; ZANG, 2017; MONFARDINI, 2017).

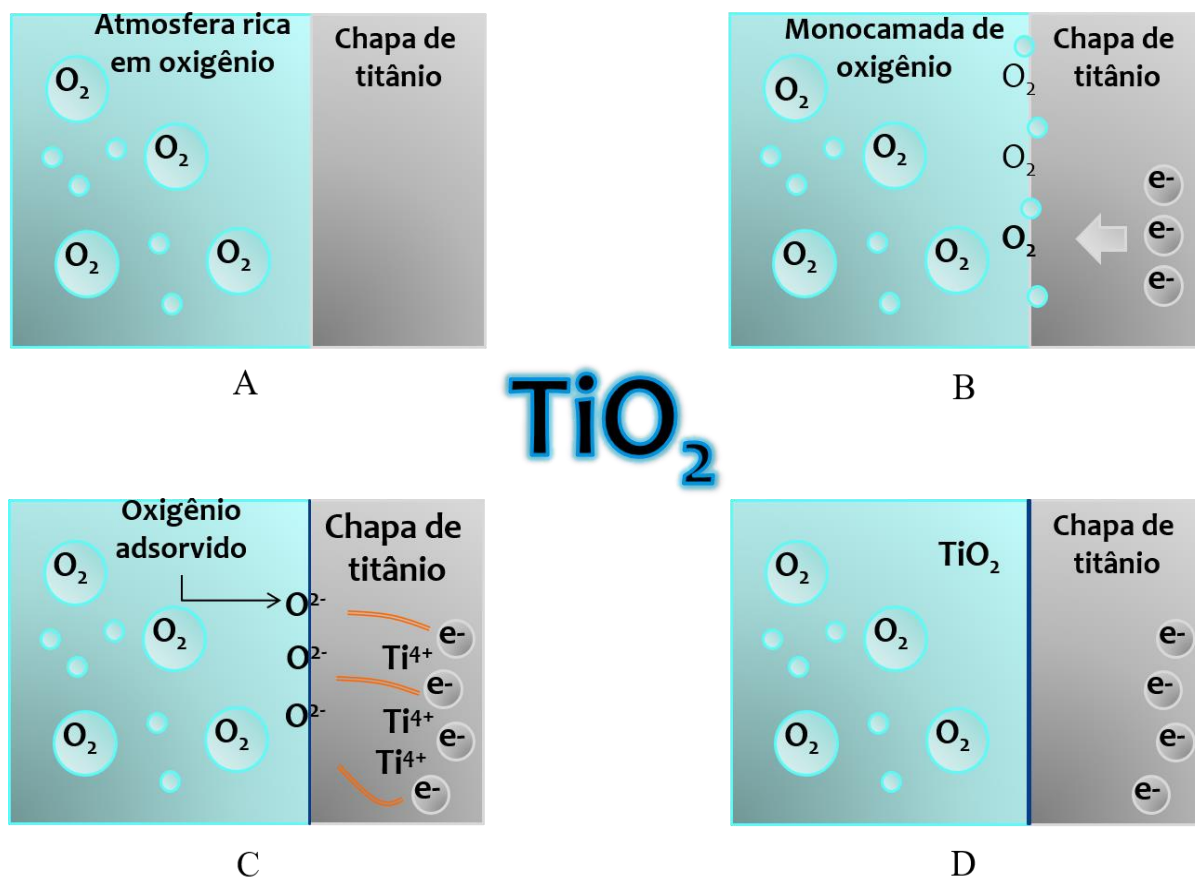
Na natureza o dióxido de titânio pode ser encontrado em minerais como o rutilo, bruquita e anatase na forma de uma substância sólida inorgânica branca (pó), que é termicamente estável,

pouco solúvel e altamente resistente à corrosão, e é também encontrado na superfície do titânio metálico (ABDULLAH; KAMARUDIN, 2015). O titânio, assim como a maioria dos metais de transição, quando exposto ao ar, ou a eletrólitos aquosos, reage com o oxigênio presente no ambiente, formando espontaneamente em sua superfície, uma fina camada de dióxido, com espessura de aproximadamente 4 a 5 nanômetros (ANIOLEK, 2017; EKOI et al., 2017).

De acordo com Ohtsu, Komiya e Kodama (2013) o processo de formação do dióxido de titânio pode ser explicado a partir de princípios eletroquímicos básicos. Cabrera e Mott (1949) descreveram uma teoria de formação e crescimento do óxido, segundo eles a camada passiva inicia-se quando o metal é exposto a um meio onde há a presença de oxigênio (Figura 2A), ocorre então a adsorção do oxigênio e forma-se uma monocamada de óxido sobre a superfície do metal conforme apresentado na Figura 2 B.

Os átomos de oxigênio são relativamente mais eletronegativos, logo se ligam aos elétrons da camada de valência do titânio e formam-se então os íons óxido, Figura 2 C. Estes íons acumulam-se na superfície do metal e geram um campo elétrico que faz com que os elétrons da camada de valência do metal sejam repelidos da superfície, Figura 2 D. O processo repete-se, mas a velocidade das reações diminui devido à formação da camada de óxido na superfície.

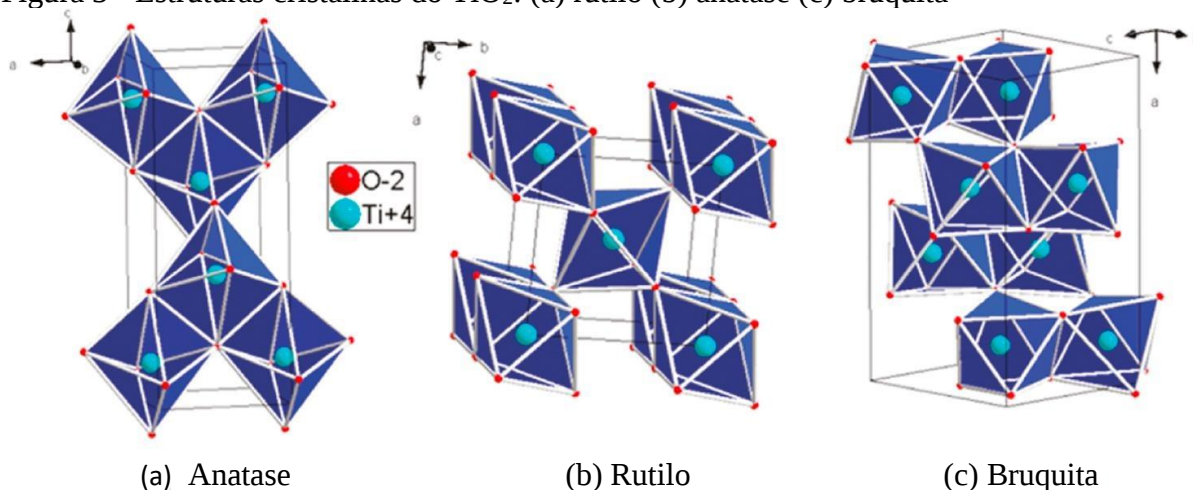
Figura 2 - Mecanismo de formação do dióxido de titânio



Fonte: Ciências dos materiais multimídia (2018).

Segundo Yazdanyar et al. (2018) a camada de dióxido de titânio (TiO_2) pode ser amorfa ou cristalina. Quando o dióxido apresenta estrutura cristalina, as três fases polimórficas mais comuns são: o rutilo, a bruquita e a anatase, conforme mostrado na Figura 3 (EKOI et al. 2017)

Figura 3 - Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) rutilo (b) anatase (c) bruquita



Fonte: Dambournet et al. (2010).

De acordo com Blanco et al. (2018) o rutilo apresenta estrutura cristalina tetragonal e é a forma de óxido de titânio mais estável. A anatase e a bruquita são fases metaestáveis, ou seja, quando aquecidas se transformam em rutilo. A anatase apresenta estabilidade até aproximadamente $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que, a bruquita só é estável em baixas temperaturas, o que faz com que esta fase não tenha muitas aplicações. A anatase assim como o rutilo apresentam estrutura cristalina tetragonal, o que muda de uma estrutura para outra são os parâmetros de rede conforme mostrado na Tabela 3. Por outro lado, a bruquita apresenta estrutura cristalina ortorrômbica (YAZDANYAR et al. 2018).

Tabela 3 - Estrutura cristalina e parâmetros de rede do TiO_2

Estrutura Cristalina		Eixo a (Å)	Eixo b (Å)	Eixo c (Å)
Anatase	tetragonal	3,785	3,785	9,514
Rutilo	tetragonal	4,593	4,593	2,959
Bruquita	ortorrômbica	5,456	9,182	5,143

Fonte: Adaptado de Marcello (2015)

As diferentes maneiras dos átomos se organizarem alteram suas propriedades e consequentemente suas aplicações. Estudos sobre a anatase na área biomédica têm indicado que esta fase quando presente em próteses interage melhor com osteoblastos, em comparação ao rutilo (LV et al., 2017).

Segundo Blanco et al. (2018) e Alagarasi et al. (2018) a anatase quando aplicada em fotocatalisadores também apresenta melhor atividade fotocatalítica do que as outras formas polimórficas do TiO_2 .

2.4 Anodização

A anodização é uma importante técnica eletroquímica de modificação de superfície que promove o aumento da cristalinidade, da espessura, e melhora as propriedades da camada de óxido que se forma com metais como o titânio, alumínio, vanádio, entre outros (MINAGAR et al. 2012).

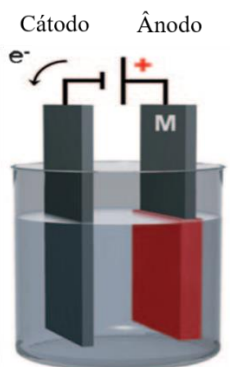
Esta técnica começou a ser difundida a partir de 1953, quando Keller et al. (1953) apresentou um estudo com alumínio comercialmente puro, no qual conseguiu crescer sobre o substrato uma camada compacta isenta de poros com estrutura cristalina hexagonal compacta. Os estudos foram avançando conforme o passar dos anos, e Masuda e Fukuda (1995) otimizaram ainda mais a técnica e conseguiram obter uma nanocamada de óxido de alumínio altamente organizada, com estrutura semelhante a um favo de mel. Esta estrutura ocorreu em duas etapas, primeiramente houve a formação dos poros e depois o crescimento das paredes ao redor dos tubos, sendo que possuíam cerca de 70 nm de diâmetro e espessura 1 a 3 μm .

De acordo com Regonini et al. (2013) as primeiras contribuições sobre anodização de titânio ocorreram em 1984 a partir de um estudo realizado por Assefpour-Dezfuly et al. (1984) onde os autores realizaram a anodização do titânio utilizando ácido crômico como eletrólito. Os estudos sobre nanotubos e nanoporos foram difundidos por meio dos trabalhos de Zwillling et al. (1999), em que analisou os efeitos da anodização utilizando eletrólitos de ácido crômico com e sem a presença de ácido fluorídrico HF. Os estudos sobre a anodização do titânio continuam sendo investigados até os dias atuais.

2.4.1 Mecanismo de formação dos filmes

O mecanismo de anodização consiste em impor um fluxo de corrente por meio de uma fonte externa em um sistema de dois eletrodos conforme apresentado na Figura 4, em que o anodo é o metal a ser anodizado e o catodo corresponde a um eletrodo inerte, ambos imersos em uma solução eletrolítica adequada (PEDEFERRI, 2016).

Figura 4 - Sistema de anodização



Fonte: Patil et al. (2017).

Quando a anodização é realizada em meio aquoso, supõe-se um gradiente de hidratação entre a camada externa e interna do substrato. Isso ocorre porque a camada externa está em contato com o eletrólito, portanto, esta possui um excesso de íons hidroxila Ti(OH)_4 quando comparada com a camada interna de TiO_2 (REGONINI et al., 2012).

A reação que rege o anodo é a de oxidação do metal que libera íons de Ti^{4+} e elétrons conforme apresentado na equação 1, estes quando em contato com o eletrólito se recombina rapidamente com os íons de OH^- e O^{2-} , que são gerados a partir da dissociação da água, que é facilitada por meio do campo elétrico gerado durante a anodização. Este processo gera a formação do óxido hidratado que ocorre em várias etapas, porém as reações podem ser simplificadas nas equações 2 e 3. Após esta etapa, a equação 4 representa o crescimento da camada de óxido onde a molécula de água é liberada por meio de reações de condensação que ocorre na superfície do óxido hidratado (REGONINI et al., 2012; REGONINI et al., 2013).



No catodo ocorre a formação de hidrogênio conforme representado pela equação 5. O processo global de formação do óxido pode ser representado pela equação 6.



De acordo com Liao et al., (2017) os filmes anódicos de TiO_2 podem ser micro ou nano estruturados, compactos ou porosos. Segundo Liu, Chu e Ding (2004), as propriedades químicas e estruturais dos filmes anódicos irão depender dos parâmetros eletroquímicos de

anodização, como por exemplo, o eletrólito, a tensão aplicada, o tempo de anodização e a temperatura do eletrólito.

2.4.2 Eletrólito

A escolha do eletrólito a ser utilizado durante a anodização é extremamente importante porque ele pode ou não interferir na cristalinidade e na reatividade da camada de óxido dependendo da tendência dos ânions do mesmo serem incorporados ao filme.

Quando a oxidação anódica é realizada em soluções que contêm íons F^- , frequentemente a camada de TiO_2 é composta por nanoporos ou nanotubos (Figura 5), e quando não há a presença destes íons, como por exemplo em solução de ácido fosfórico, normalmente são produzidos filmes compactos ou porosos de TiO_2 (HUANG; LIU, 2013).

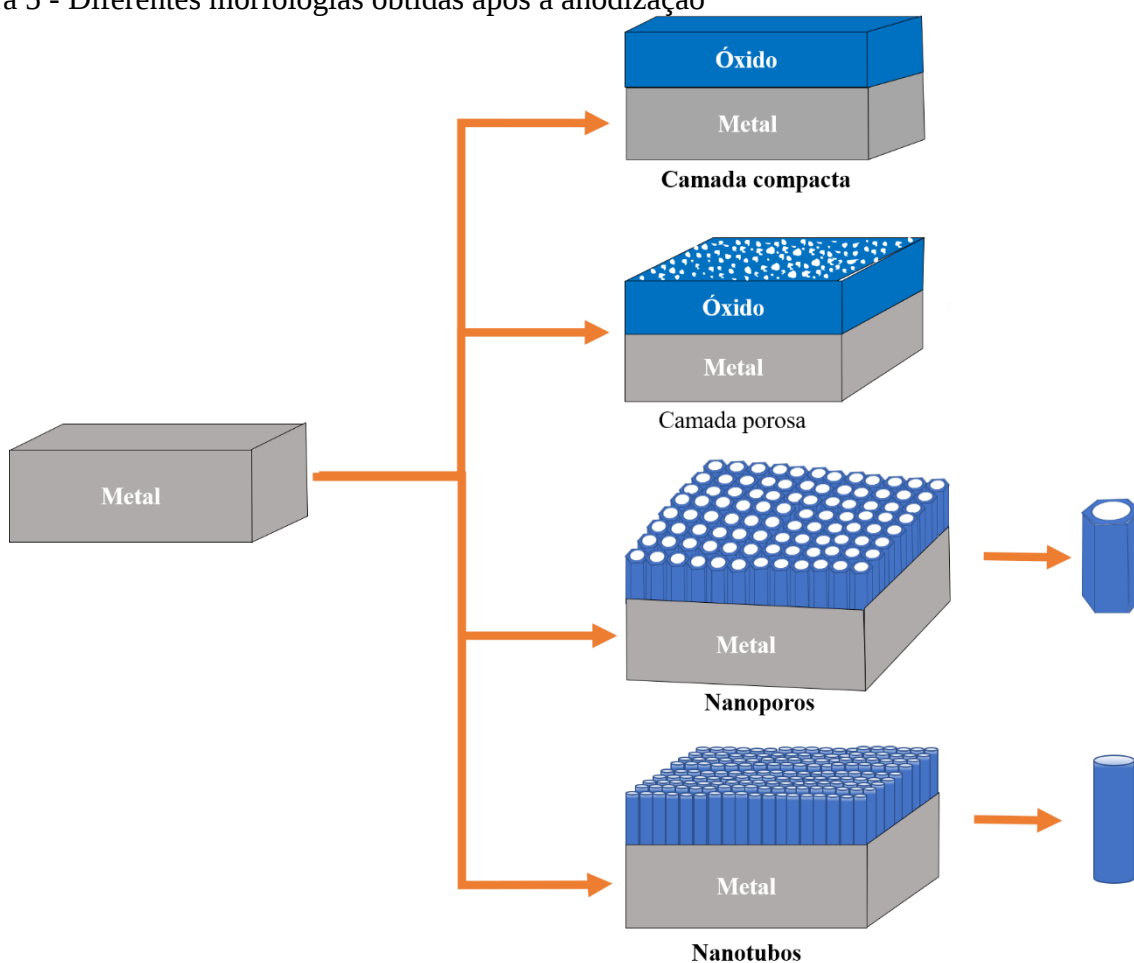
De acordo com Gao et al. (2018), os eletrólitos utilizados na anodização do titânio podem ser tanto ácidos quanto básicos, entretanto verificou-se que eletrólitos ácidos são melhores para a formação da camada de óxido. Os eletrólitos mais utilizados são: H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 , $NaOH$, and $Ca(OH)_2$, NH_4F , CH_3COOH , $Ca(OH)_2$, $Na(OH)$ (KANG et al., 2017).

Para a indústria biomédica conforme apresentado por Kaluđerović et al., (2016) e Simka et al. (2011) os filmes porosos apresentam grande importância, pois favorecem a ancoragem dos osteoblastos que são células ósseas, o que faz com que o implante tenha uma osseointegração mais rápida. Com isso vários estudos vêm sendo desenvolvidos para compreender melhor o mecanismo de formação e crescimento destes filmes.

Quando o titânio é aplicado em componentes da indústria biomédica a anodização com H_3PO_4 apresenta algumas vantagens quando comparado com outros eletrólitos, pois este favorece o crescimento de camadas compactas tubulares ou porosas de dióxido de titânio, é menos corrosivo do que a maioria dos outros ácidos utilizados para anodizar o titânio, e também melhora consideravelmente a biocompatibilidade do componente, devido a incorporação de íons de fosfato na camada de dióxido de titânio (KRASICKA-CYDZIK, 2012; SIMKA et al., 2011).

Segundo Hatamleh et al. (2018) estudos na área de implantes indicam que a modificação superficial da camada de dióxido de titânio favorece o desempenho dos implantes, desde o processo de osseointegração até a integridade do mesmo a longo tempo.

Figura 5 - Diferentes morfologias obtidas após a anodização



Fonte: Adaptado de Kowalski, Kim e Schmuki (2013).

Prida et al. (2007) analisou o efeito da temperatura na formação e crescimento dos filmes anódicos, e verificou que a quando a anodização é realizada com eletrólitos em temperatura abaixo de 2 °C ou superior a 40 °C não favorece o crescimento dos filmes cristalinos, e que a temperatura ambiente de 20 a 25 °C é a ideal para realizar anodização.

2.4.3 Tensão aplicada e tempo de anodização

A anodização pode ser realizada tanto no modo potenciostático quanto galvanostático. De acordo com Pedferri (2018) quando a anodização é realizada no modo potenciostático, na qual há a aplicação de um potencial constante, o monitoramento da corrente é feito durante todo o processo. O potencial aplicado determina a intensidade do campo elétrico gerado através da camada de óxido, afetando a migração de íons e consequentemente a espessura e morfologia do filme anódico.

Kapusta-Kołodziej et al., (2017) analisou o efeito da variação da tensão aplicada durante a anodização, e constatou que o potencial de anodização é um dos principais parâmetros que afetam a morfologia e a cristalinidade do filme. Em seu estudo variou o potencial de anodização de 20 a 70 V e percebeu que conforme a tensão era aumentada, um aumento no tamanho dos poros do filme anódico era observado.

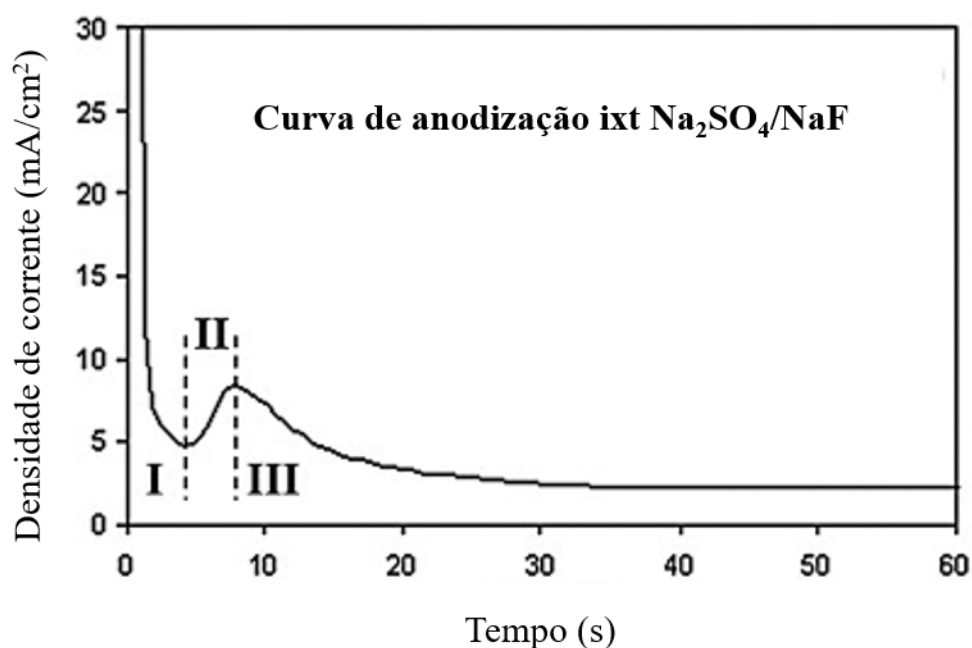
A tensão aplicada diminui gradualmente conforme o aumento da espessura do filme anódico, sendo assim, o crescimento da camada de óxido é auto limitante onde a espessura do filme é proporcional à tensão.

Na Figura 6 pode ser visualizada a curva da densidade de corrente em função do tempo para uma amostra de titânio comercialmente puro anodizada em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaF}$ com potencial de 20 V. De acordo com Regonini et al. (2007) quando o filme anódico é compacto a corrente diminui até um valor constante.

Para os filmes porosos a curva da densidade de corrente versus tempo pode ser dividida em três estágios:

- I- No primeiro estágio ocorre uma queda rápida na densidade de corrente devido à ruptura da camada de óxido existente na superfície, e para manter o processo de oxidação, os íons precisam atravessar essa barreira, onde então é induzida a porosidade no filme;
- II- No segundo estágio a corrente aumenta até um valor máximo devido a nucleação e crescimento dos poros. Isso ocorre em função da ruptura do filme na etapa I, ou seja, há mais caminhos livres para a difusão iônica. Esta etapa representa a transição de um filme compacto fino para um filme compacto poroso, que cresce para diminuir a tensão entre a superfície do metal e a camada de óxido;
- III- No terceiro estágio a densidade de corrente atinge um valor constante ou diminui devido ao estado estacionário atingido, isso acontece quando se estabelece uma condição de equilíbrio, ou seja, a velocidade de formação de óxido na interface metal-óxido torna-se igual à velocidade de sua dissolução.

Figura 6 - Densidade de corrente x tempo durante a anodização do titânio comercialmente puro



Fonte: Regonini et al. (2007).

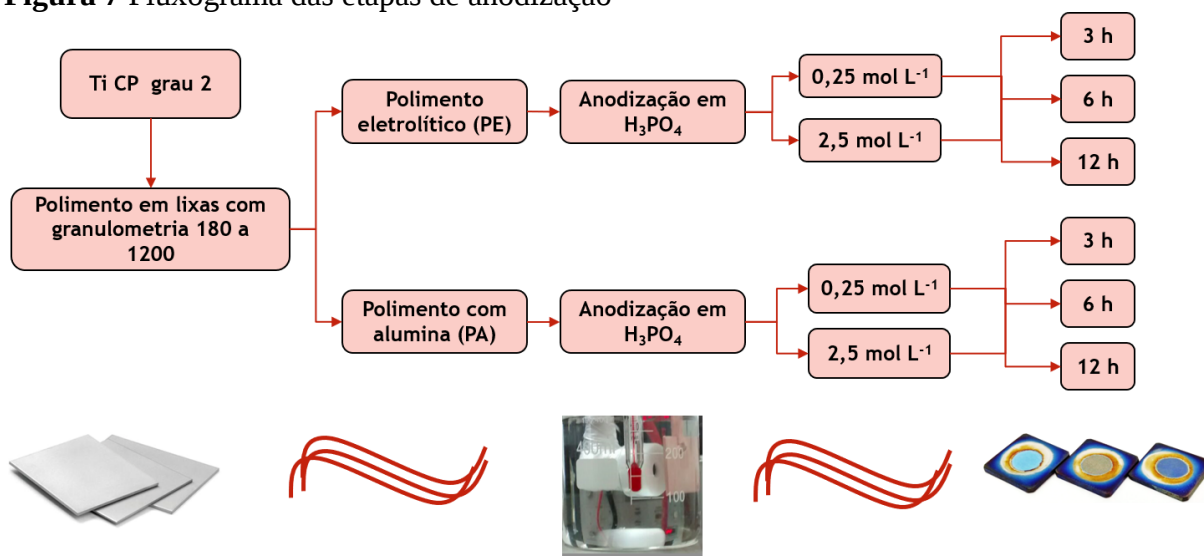
Cummings et al., (2015) estudaram o efeito do tempo de anodização, e concluíram que aumentar o tempo de anodização altera a morfologia e a rugosidade da superfície do filme anódico. De acordo com Wu et al., (2014) quanto maior o tempo de anodização, maior a porcentagem de rutilo e anatase nos filmes de TiO_2 , o que indica maior cristalinidade com o aumento do tempo.

3 MATERIAL E METÓDOS

O preparo e a anodização das amostras foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Guaratinguerá (FEG/UNESP).

A Figura 7 ilustra as etapas experimentais deste trabalho.

Figura 7 Fluxograma das etapas de anodização



Fonte: Autoria própria.

3.1 Titânio grau 2

Para a realização deste trabalho utilizou-se chapas de titânio comercialmente puro grau 2 com dimensões de 10 mm × 10 mm × 2 mm, com composição química conforme mostrado na Tabela 2, de acordo com a norma ASTM F-67.

3.2 Preparo dos corpos de prova

3.2.1 Lixamento

Os corpos de prova foram polidos em lixas de carbetto de silício com granulometrias de 180, 320, 400, 600 e 1200 *mesh* em uma lixadeira metalográfica manual. A cada troca de lixa as amostras eram rotacionadas em 90°.

3.2.2 Polimento

Após o lixamento, duas técnicas de polimento final foram utilizadas com o intuito de melhorar o acabamento superficial das amostras sendo: polimento eletrolítico (PE) e polimento com alumina (PA).

O polimento eletrolítico foi realizado em um sistema de polimento eletrolítico (PE) Buehler electromet 4 com solução de 940 mL de ácido acético e 60 mL de ácido perclórico. Aplicou-se um potencial de 45 V por 90s a cada amostra.

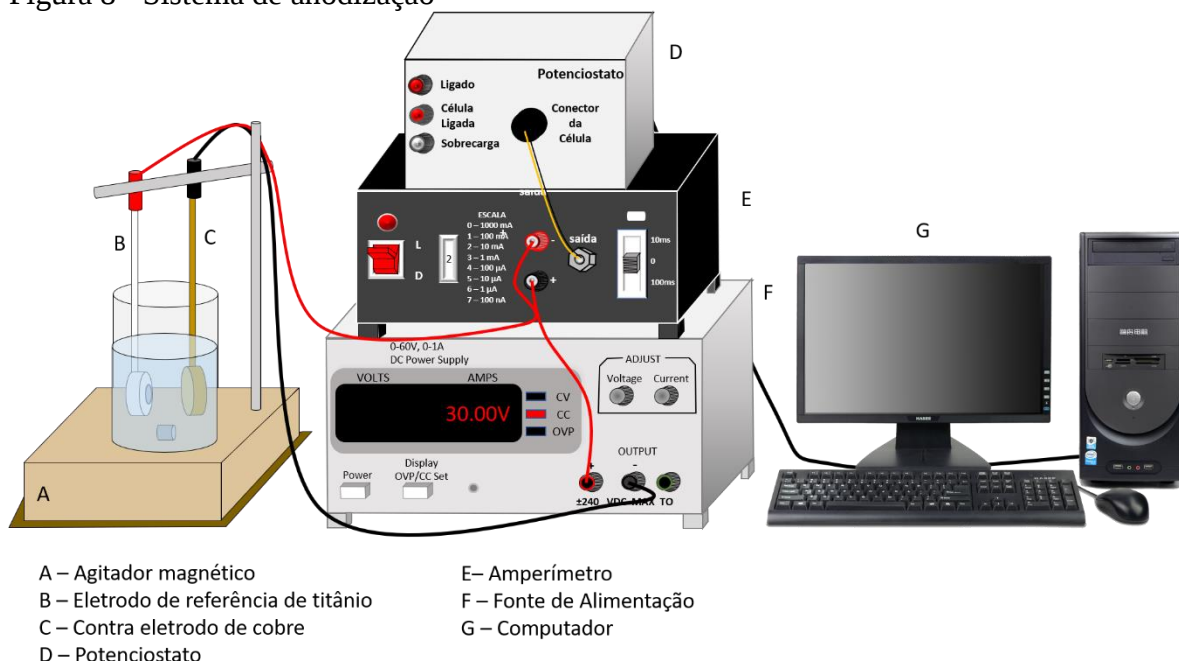
O polimento mecânico foi realizado com o auxílio de uma politriz da Arotec modelo Aropol VV com um pano de feltro para alumina 1 μ m, em baixa rotação e o agente polidor utilizado foi alumina 1 μ m suspensa em água destilada na proporção de 1:1 em volume.

Após ambos os polimentos, com o intuito de eliminar os resíduos remanescentes do processo, as amostras foram lavadas e colocadas em um banho de ultrassom com água ultra pura por 30 minutos.

3.3 Anodização

Para a anodização do titânio utilizou-se um sistema conforme apresentado na Figura 8. Este sistema é composto por um cátodo (de cobre), um ânodo (de titânio), H_3PO_4 como eletrólito, uma fonte de alimentação Agilent modelo E 3617 A, um potenciostato Microquímica modelo MQPG-01 com um amperímetro acoplado para registrar as medidas em tempo real do potencial aplicado em função do tempo.

Figura 8 - Sistema de anodização



Fonte: Autoria própria.

3.3.1 Eletrólito

O eletrólito utilizado foi uma solução de H_3PO_4 em duas concentrações distintas: H_3PO_4 0,25 e 2,5 mol L^{-1} , a fim de investigar a influência da concentração do eletrólito na camada de óxido.

3.3.2 Potencial aplicado

Para realizar um estudo da influência do tempo de anodização, o potencial aplicado foi fixado em 30 V, variando o tempo de anodização em 3, 6 e 12 h.

3.4 Espessura do filme

O cálculo teórico da espessura do filme foi realizado por meio da lei de Faraday. Este cálculo foi realizado assumindo-se que todo óxido formado é cristalino, e este óxido cristalino é composto por anatase.

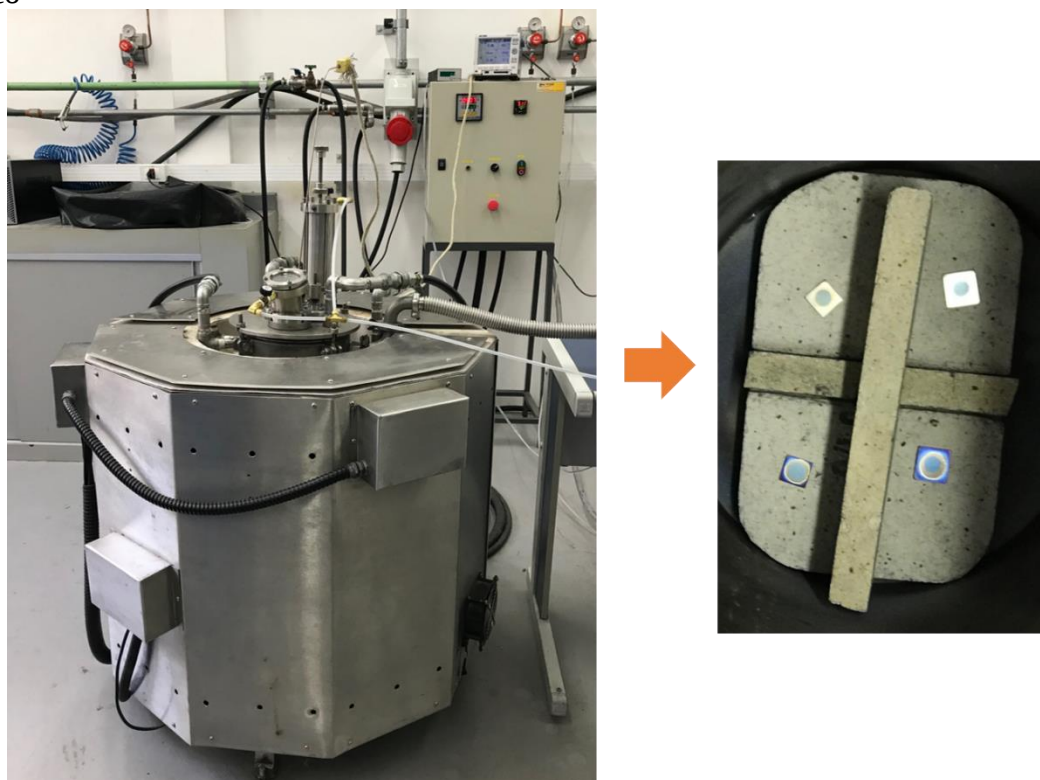
As medições da espessura do filme foram realizadas por meio de técnica de microscopia óptica. As amostras foram seccionadas utilizando um disco de corte próprio para metais não ferrosos. Após seccionar as amostras, as mesmas foram embutidas, lixadas e polidas com pasta de diamante. A medida da espessura das amostras foi realizada com auxílio de um microscópio

óptico ZEISS, utilizando um filtro DIC (que facilita o contraste das diferentes fases presentes na estrutura) para facilitar a medida da espessura do filme.

3.5 Tratamento térmico

As amostras anodizadas por 3 h foram submetidas ao tratamento térmico na temperatura de 450 °C por 1 h em atmosfera de argônio ultrapuro, em um forno Grion (Figura 9), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), a fim de verificar os efeitos do tratamento térmico na camada de óxido.

Figura 9 - Forno com atmosfera controlada e disposição das amostras antes do tratamento térmico



Fonte: Autoria própria.

3.6 Caracterização das amostras

Para realizar a caracterização das amostras anodizadas utilizou-se as seguintes técnicas: Espectroscopia Raman, a qual permitiu identificar pontualmente o tipo de óxido formado; Microscopia Eletrônica de Varredura, onde utilizou-se o modo de elétrons secundários (SE) para obter informações da topografia e morfologia das amostras; Por meio das micrografias de MEV foi possível fazer a contagem do número de grãos através do processamento digital de imagens utilizando o software image j; Durante a anodização mediu-se a densidade de corrente

em função do tempo para avaliar o seu comportamento conforme o crescimento do filme anódico; A técnica de DRX foi utilizada para analisar o tipo de óxido formado na superfície das amostras de titânio; E por fim, a espessura do filme formado foi medida por meio de técnicas de microscopia óptica.

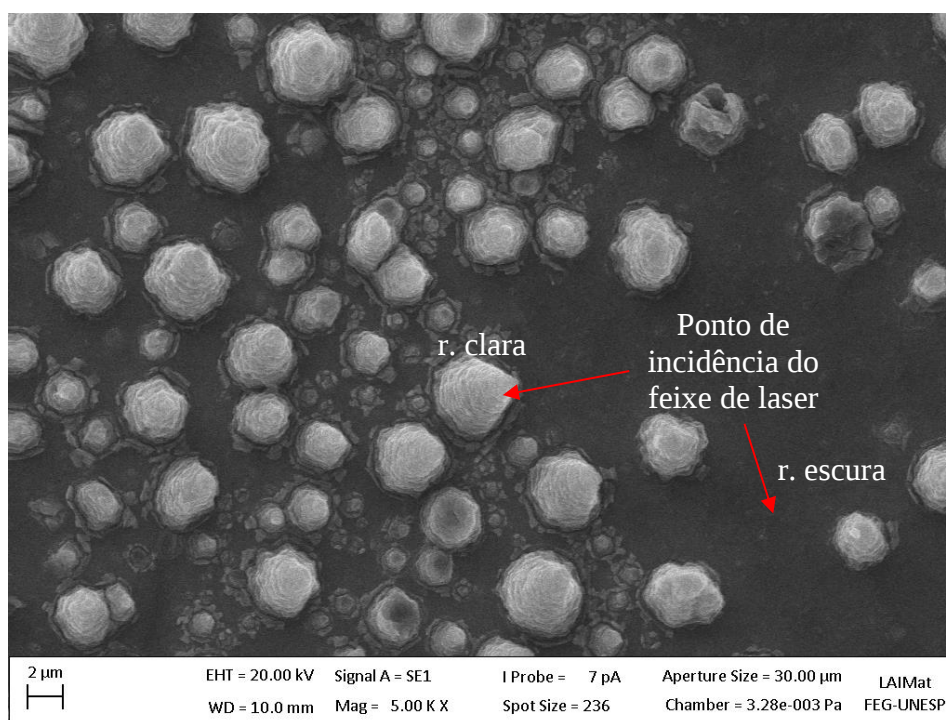
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é utilizada na caracterização de materiais, no caso do TiO_2 foi possível obter informações acerca do filme formado.

Em todas as condições estudadas com as amostras eletropolidas e polidas foram obtidas imagens com morfologia semelhantes à da Figura 10, representada pela micrografia da amostra 0,25 PE 12 h. Para as análises Raman, o laser incidente foi posicionado sobre a região em tom de cinza claro da superfície, e sobre a região em tom de cinza escuro, conforme indicado pelas setas na Figura 10.

Figura 10 - Micrografia obtida por meio de MEV-SE da amostra 0,25 PE 12 h

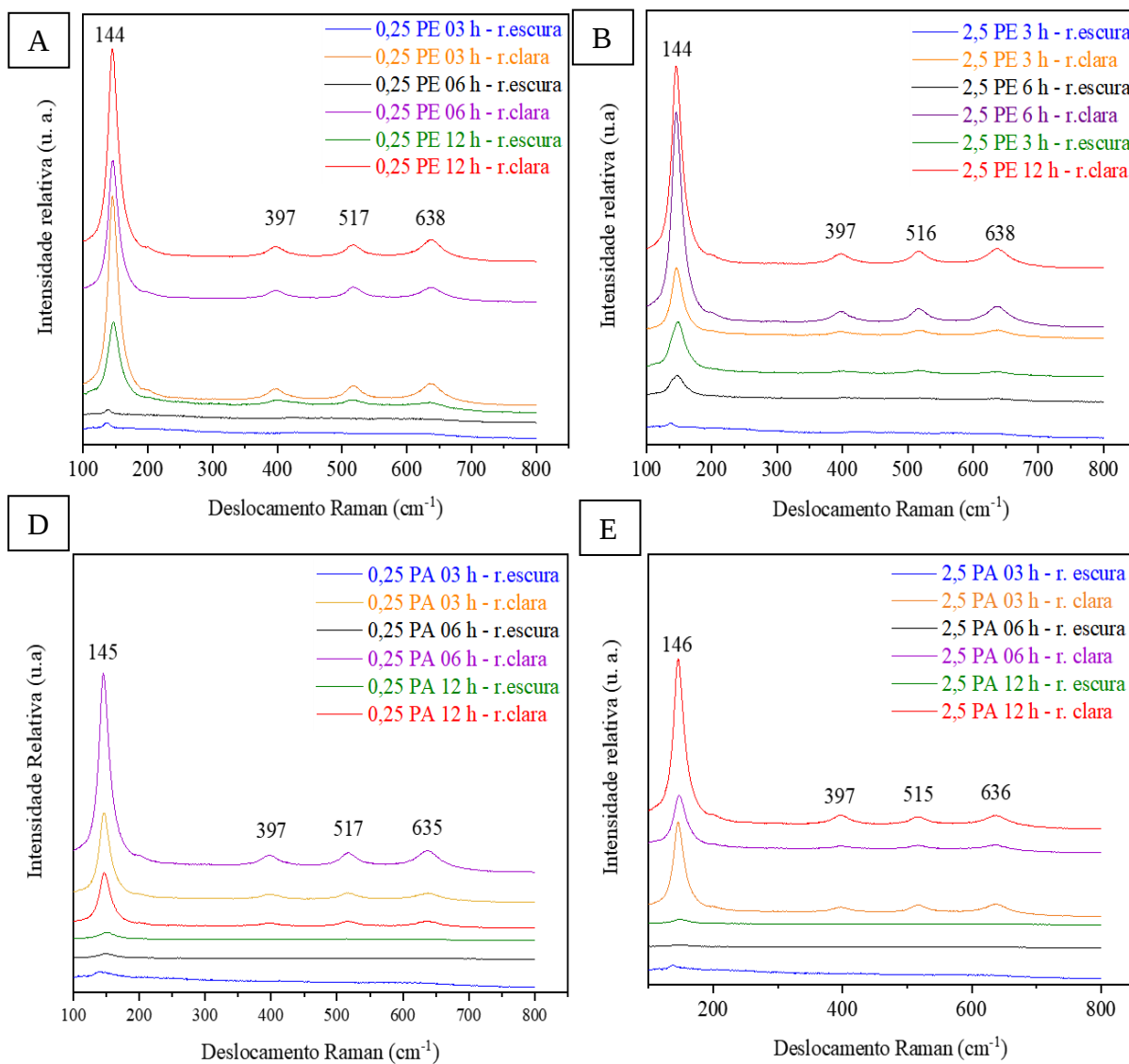


Fonte: Autoria própria.

Os espectros Raman das regiões em tom de cinza claro, Figura 11, apresentaram as seguintes frequências de bandas: $144(\pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $397(\pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $516(\pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $638(\pm 1) \text{ cm}^{-1}$. Em estudos prévios realizados por outros autores, como Marba et al. (2018), Bear et al. (2015) e Xing et al. (2013), estas bandas são características da anatase, em especial o pico intenso em 144 cm^{-1} que indica que o óxido possui uma morfologia bem definida.

Quando o feixe de laser foi posicionado sobre a região em tom de cinza escuro (Figura 10), as bandas foram muito fracas (Figura 11). De acordo com Marba et al. (2018) a falta de picos fortes e bem definidos indicam que o filme pode ser amorfo ou nanocristalino nesta região.

Figura 11 - Espectros Raman das amostras anodizadas

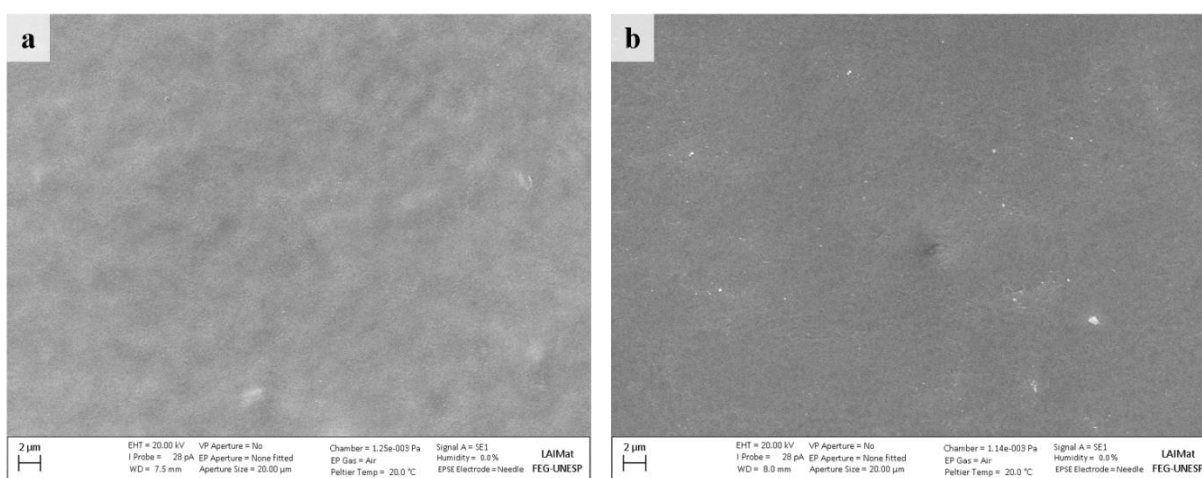


Fonte: Autoria própria.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Processamento de imagem

Por meio da análise da Figura 12 que representa em (a) a superfície eletropolida e em (b) a superfície polida com alumina, foi possível observar que a superfície da amostra eletropolida tem um aspecto ondulado, enquanto que, na superfície polida com alumina a amostra apresentou uma superfície mais lisa.

Figura 12 - Imagens de MEV das amostras antes da anodização com magnificação de 5000 x: (a) eletropolida (b) polida com alumina



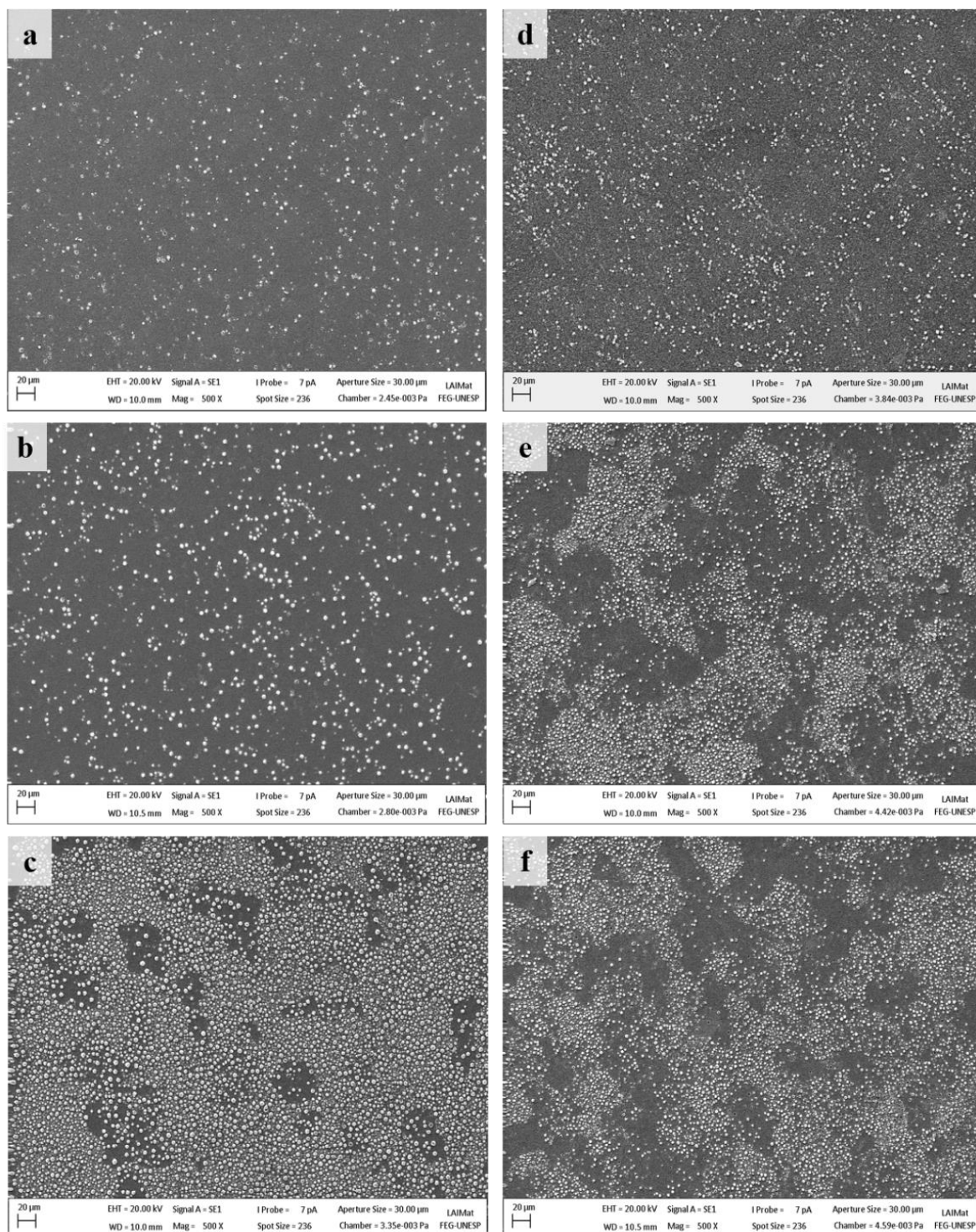
Fonte: Autoria própria.

Por meio das imagens de MEV apresentadas na Figura 13, observa-se que as mesmas apresentam duas tonalidades de cinza distintos, um tom de cinza escuro (que conforme as análises Raman esta região pode ser amorfa) e pontos em tons de cinza claro (que por meio das análises Raman indicam que esta região seja cristalina).

Comparando as imagens a, b e c (0,25 PE 3 h; 0,25 PE 6 h; 0,25 PE 12 h) e d, e, f (2,5 PE 3 h; 2,5 PE 6 h; 2,5 PE 12) verifica-se que em ambas as condições há um aumento significativo dos pontos em tons de cinza claro conforme o aumento do tempo de anodização.

Verifica-se também que a diminuição da concentração do eletrólito utilizado na anodização das amostras eletropolidas contribui de alguma forma para o aumento do número desses grãos, porém o mecanismo que conduz a essa diferença ainda não está completamente claro.

Figura 13 Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x: a) 0,25 PE 3 h; b) 0,25 PE 6 h; c) 0,25 PE 12 h; d) 2,5 PE 3 h; e) 2,5 PE 6 h; f) 2,5 PE 12



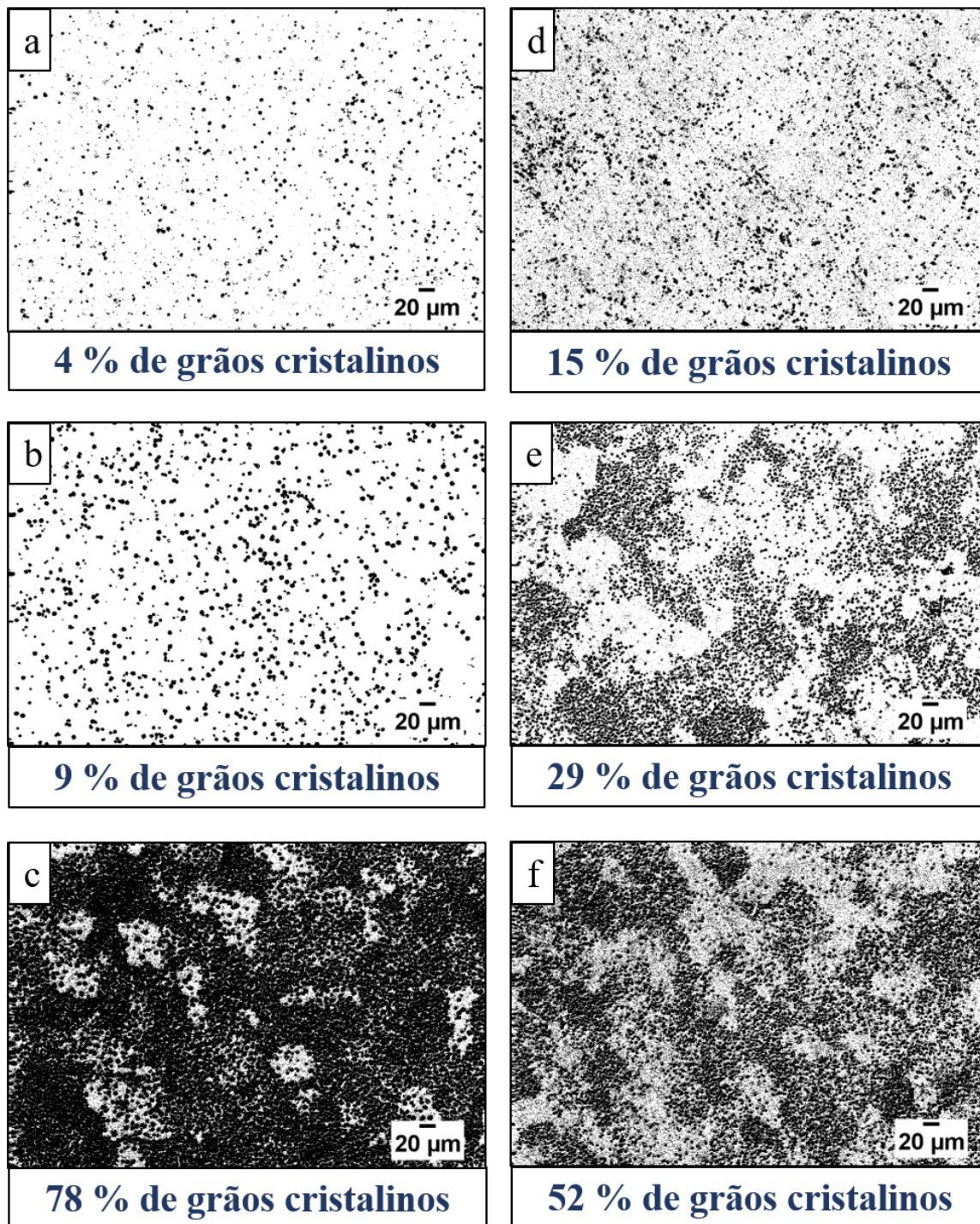
Fonte: Autoria própria.

Por meio da Figura 14 é possível fazer uma análise quantitativa dos grãos cristalinos da Figura 13, obtidos por meio do processamento digital de imagens, onde aplicou-se uma técnica

de contraste nas micrografias, que distingue as diferentes tonalidades apresentadas e contabiliza a porcentagem de área recoberta por determinado tom. Como as micrografias apresentaram duas tonalidades distintas, o software contabilizou os grãos de óxido (cinza claro) e a região em cinza escuro. Após a técnica de contraste ser aplicada as imagens aparecem com cores invertidas, ou seja, o que aparece em tom de cinza claro na Figura 13 fica preto na Figura 14, e o que aparece em tom de cinza escuro muda para branco.

Os resultados desta análise mostram que para as amostras eletropolidas anodizadas em solução de H_3PO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 14 a-c) o número de pontos cristalinos entre 6 e 12 h aumenta significativamente, após 12 h estes pontos recobrem cerca de 72% da superfície da amostra. Por outro lado, para as amostras eletropolidas anodizadas em solução de H_3PO_4 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ o aumento dos pontos cristalinos ocorre de forma gradual ao longo das 12 h de anodização, porém para esta concentração do eletrólito a taxa de recobrimento de pontos cristalinos sobre a superfície da amostra foi de 52%.

Figura 14 - Análise quantitativa dos grãos cristalinos das micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x: a) 0,25 PE 3 h; b) 0,25 PE 6 h; c) 0,25 PE 12 h; d) 2,5 PE 3 h; e) 2,5 PE 6 h; f) 2,5 PE 12



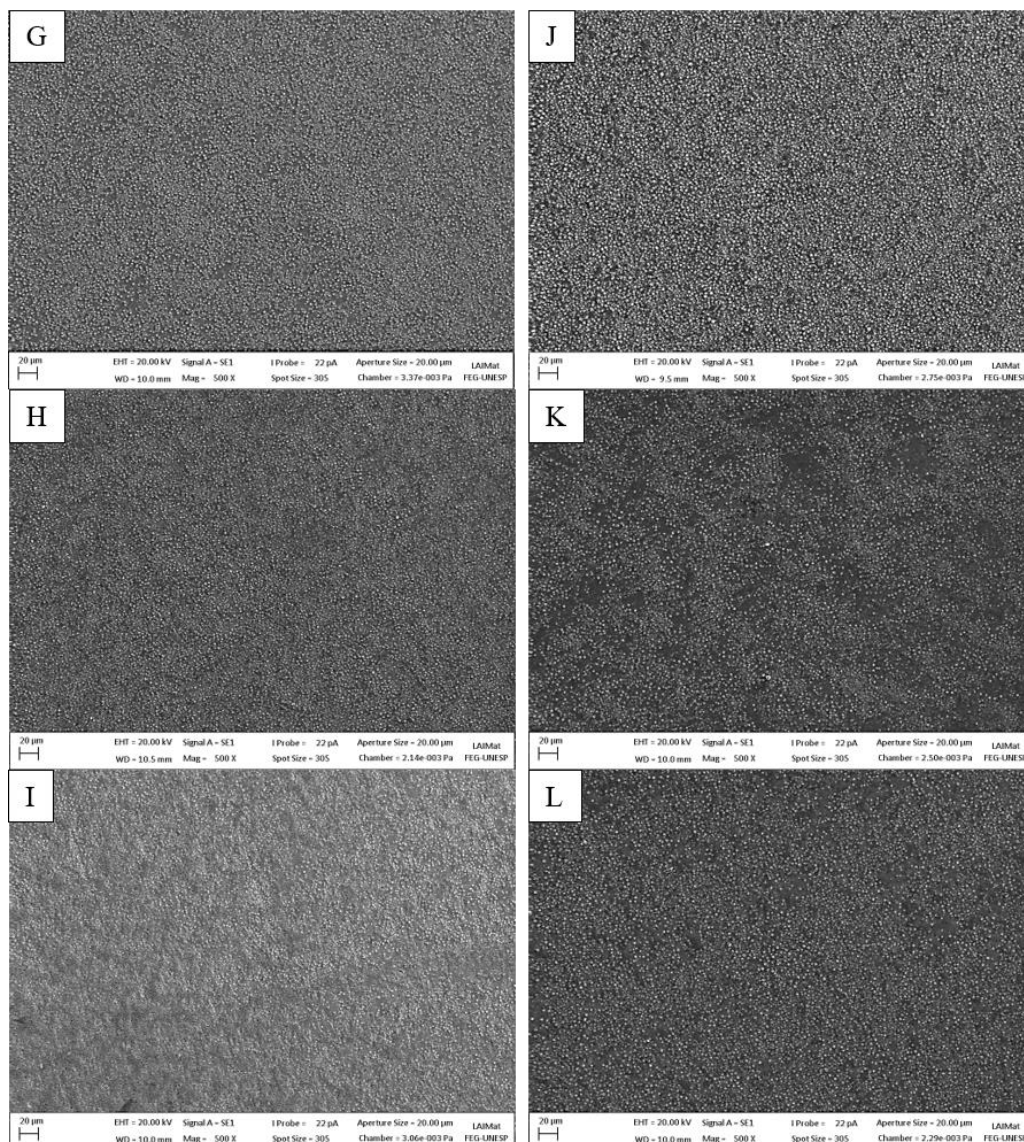
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 15 estão representadas imagens obtidas por MEV das amostras polidas com alumina anodizadas em solução de H_3PO_4 0,25 e 2,5 mol L^{-1} . As imagens desta condição de

anodização também apresentam dois tons de cinzas, uma região em cinza escuro (que pode ser amorfa) e outra região em cinza claro (considerada cristalina conforme as bandas bem definidas pelos espectros Raman).

Por meio da análise das imagens observa-se que as amostras polidas com alumina e anodizadas com H_3PO_4 em 0,25 e 2,5 mol L^{-1} em 3, 6 e 12 h foram recobertas com pontos em tom de cinza claro ao longo de toda sua extensão, indicando que a distribuição dos pontos cristalinos ocorreu de maneira uniforme. Para estas amostras, não foi observada alteração na morfologia do filme com o aumento do tempo de anodização, nem com a variação da concentração do eletrólito.

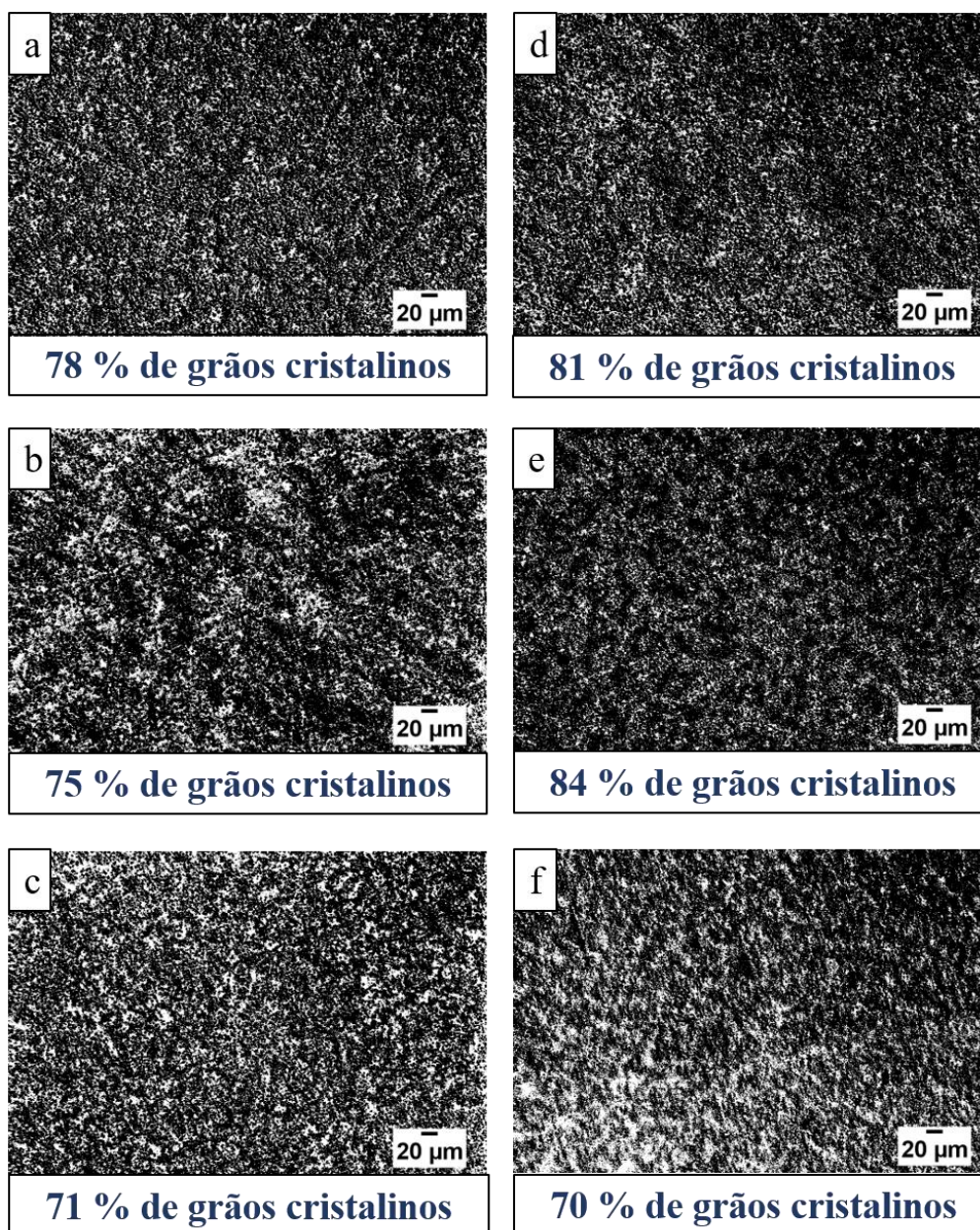
Figura 15 - Micrografia obtidas por MEV com magnificação de 500x: G) 0,25 PA 3h; H) 0,25 PA 6h; I) 0,25 PA 12h; J) 2,5 PA 3h; K) 2,5 PA 6h; L) 2,5 PA 12h.



Fonte: Autoria própria.

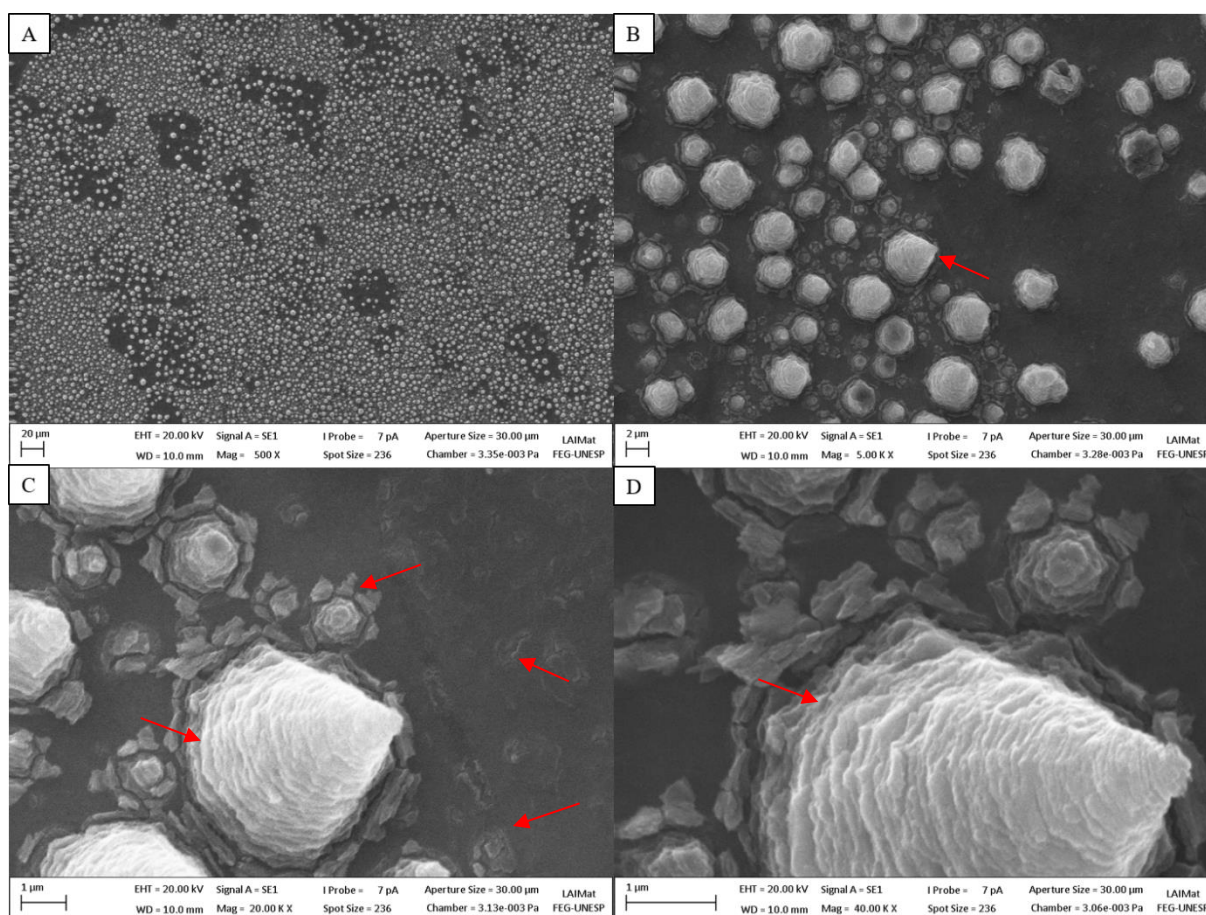
A Figura 16 corresponde a análise quantitativa dos grãos cristalinos obtidos por meio do processamento digital de imagem da Figura 15. Para todas as condições apresentadas na Figura 16 obteve-se uma taxa de recobrimento da superfície com pontos cristalinos faixa de 70 e 84%. Por meio desta análise verifica-se que para as amostras polidas com alumina o tempo de formação de pontos cristalinos é bem menor, e a distribuição dos mesmos é mais uniforme do que a anodização realizada nas amostras eletropolidas.

Figura 16 - análise quantitativa dos grãos cristalinos das micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x: (a) 0,25 PA 3h; (b) 0,25 PA 6h; (c) 0,25 PA 12h; (d) 2,5 PA 3h; (e) 2,5 PA 6h; (f) 2,5 PA 12h.



Na Figura 17 (A-D) observa-se que os grãos crescem em camadas no formato de cone conforme indicado pelas setas vermelhas. De acordo com Xing et al. (2013) a formação desta morfologia ocorre a partir da formação de microcristais sobre as imperfeições da superfície do titânio logo no início da anodização. Depois de formados, os grãos continuam crescendo até atingir um ponto máximo, isso ocorre porque provavelmente à medida que os grãos aumentam de tamanho forma-se uma barreira contra a passagem de corrente elétrica.

Figura 17 - Micrografias obtidas via MEV da 0,25 PE 12 h com magnificação de: A) 500X; B) 5000 X; C) 20000X; D) 40000X.

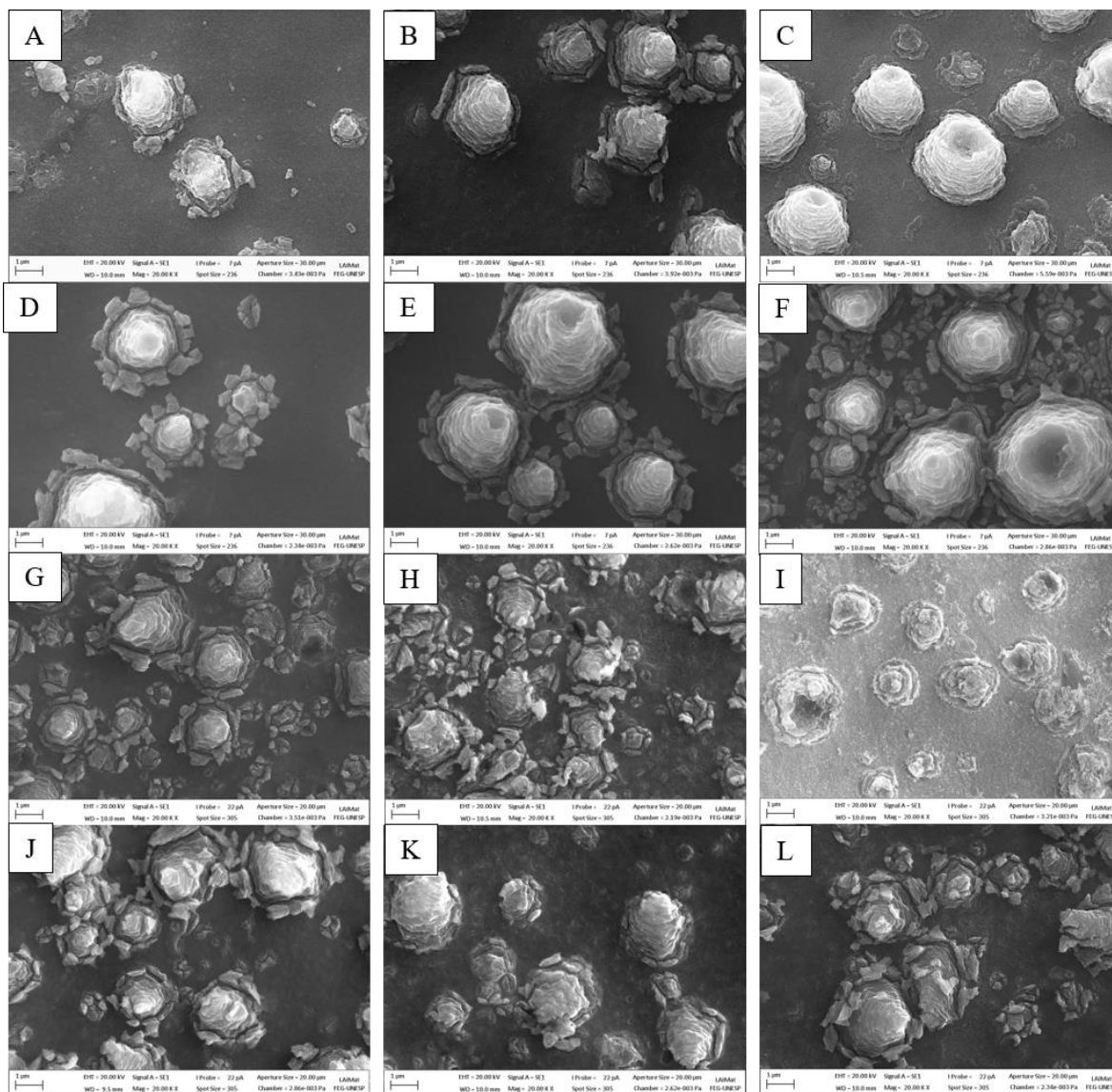


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 18 são mostradas as micrografias das amostras anodizadas em maior ampliação. Observa-se que nas amostras eletropolidas (A-F) os grãos cristalinos crescem em camadas e de maneira uniforme, enquanto que, nas amostras polidas com alumina (G-L) os grãos apresentam diâmetros menores, e as camadas não aparecem bem definidas. Desse modo,

pode-se concluir que o tipo de polimento utilizado interfere diretamente na morfologia do filme anódico.

Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 20000x: (A) 2,5 PE 03 h; (B) 2,5 PE 06 h; (C) 2,5 PE 12 h; (D) 0,25 PE 03 h; (E)) 0,25 PE 06 h; (F) 0,25 PE 12 h; (G) 2,5 PA 03 h; (H) 2,5 PA 06 h; (I) 2,5 PA 12 h; (J) 0,25 PA 03 h; (K) 0,25 PA 06 h; (L) 0,25 PA 12 h;



Fonte: Autoria própria.

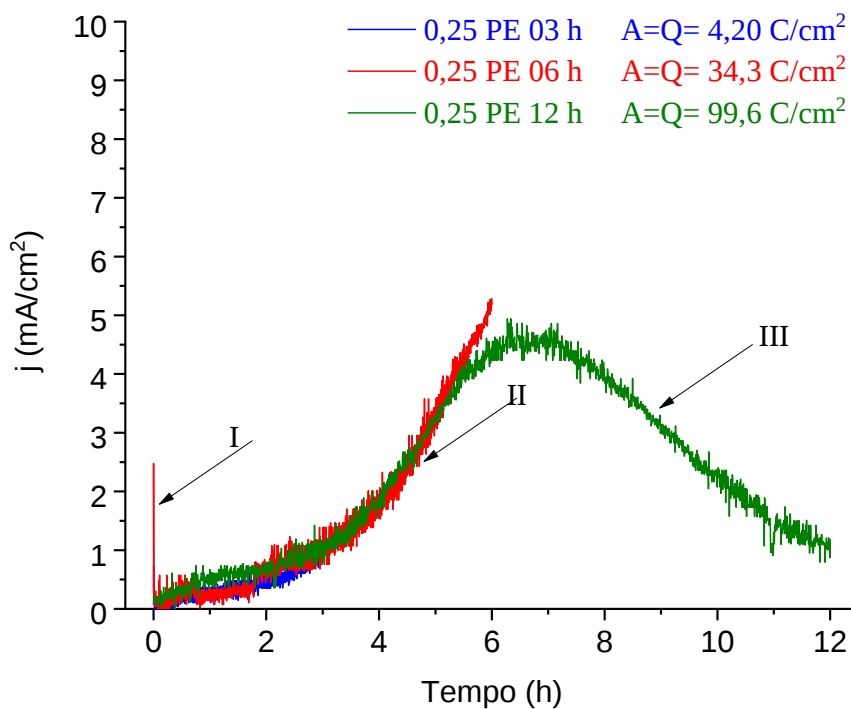
4.3 Curvas de anodização

Nas Figuras 19 e 20 têm-se os gráficos das amostras eletropolidas anodizadas em H_3PO_4 0,25 e 2,5 mol L^{-1} respectivamente. Por meio da análise das curvas obtidas durante a anodização observa-se que: (I) logo no início há uma queda na densidade de corrente a um valor mínimo próximo de zero, (II) e então a mesma começa a aumentar gradativamente conforme o aumento do tempo de anodização, até atingir um ponto máximo (entre 3 e 6 mA/cm^2) (III) onde ocorre uma inversão do comportamento da curva, na qual a densidade de corrente começa a diminuir até um valor próximo de 1 mA/cm^2 e tende a se manter constante.

De acordo com Wang (2011) e Xing (2013), a queda inicial na densidade de corrente está relacionada a um processo não faradaico, ou seja, ocorre devido a ruptura da camada de óxido que se forma espontaneamente na interface do substrato. Após esta etapa, o aumento da corrente (j) é devido ao crescimento do filme anódico por meio da reação com o oxigênio presente, acompanhado da conversão de óxidos e hidróxidos, e no terceiro estágio, em que a densidade de corrente tende a se manter constante a um valor entre 0 e 1 mA/cm^2 . Este valor indica que o filme já está completamente formado, ou seja, o aumento da corrente está relacionado à área ativa do eletrodo, enquanto que, a sua diminuição pode indicar que a superfície se encontra praticamente recoberta pela camada de óxido.

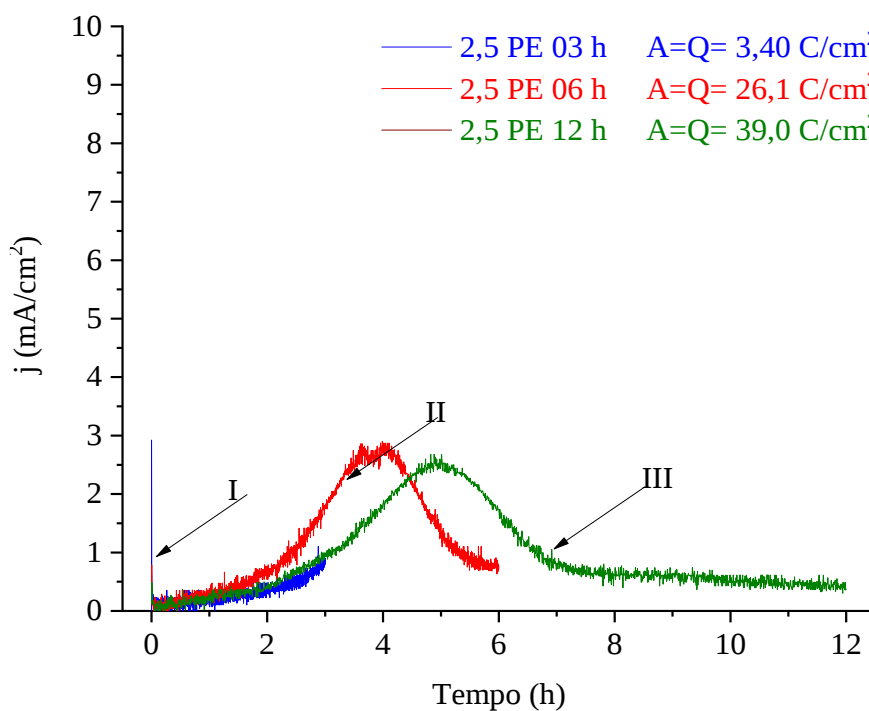
A partir da análise das cargas sobre as curvas de anodização, verifica-se que as amostras 2,5 PE (3, 6 e 12 h), apresentaram cargas menores do que as amostras anodizadas na condição mais diluída 0,25 PE (3, 6 e 12 h). Isso ocorre, pois, a concentração do ácido mais elevada acelera as reações que ocorrem na superfície do metal, como consequência, o tempo de crescimento dos grãos cristalinos diminui.

Figura 19 - Gráfico da anodização do titânio das amostras eletropolidas anodizadas em solução de H_3PO_4 0,25 M



Fonte: Autoria própria.

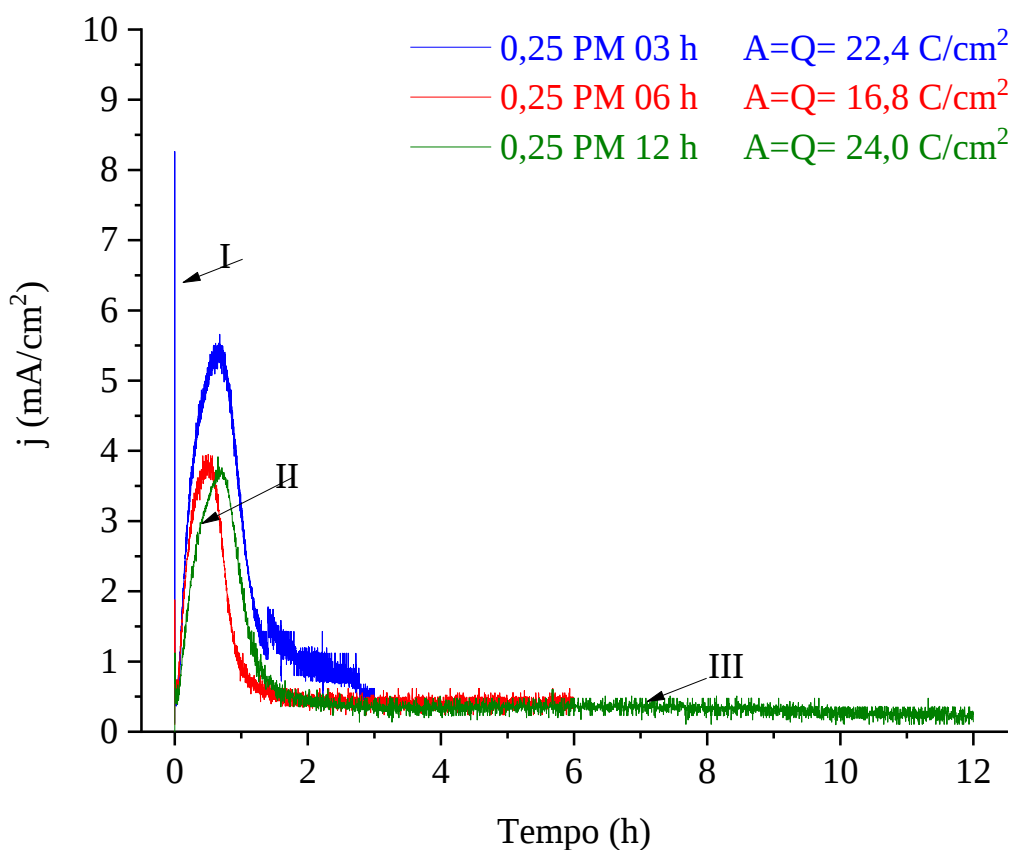
Figura 20 - Gráfico da anodização do titânio das amostras eletropolidas anodizadas em solução de H_3PO_4 2,5 M



Fonte: Autoria própria.

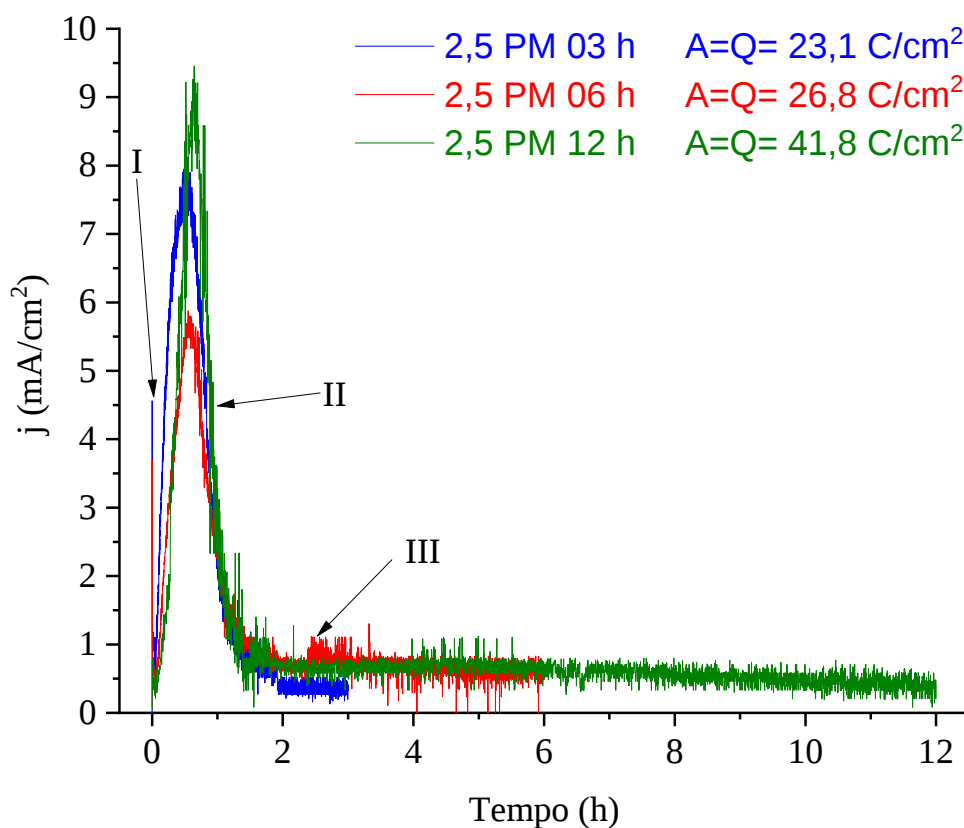
As Figuras 21 e 22 representam os gráficos de anodização das amostras polidas com alumina anodizadas em solução de H_3PO_4 0,25 e 2,5 mol L^{-1} . O comportamento da curva de anodização das amostras polidas com alumina, assim como, nas amostras eletropolidas apresenta três estágios da densidade de corrente: I- queda da densidade de corrente; II-aumento e queda gradativa de j ; III- densidade de corrente constante.

Figura 21 - Gráfico da anodização do titânio das amostras polidas com alumina anodizadas em solução de H_3PO_4 0,25 M



Fonte: Autoria própria.

Figura 22 - Gráfico da anodização do titânio das amostras polidas com alumina anodizadas em solução de H_3PO_4 2,5 M



Fonte: Autoria própria.

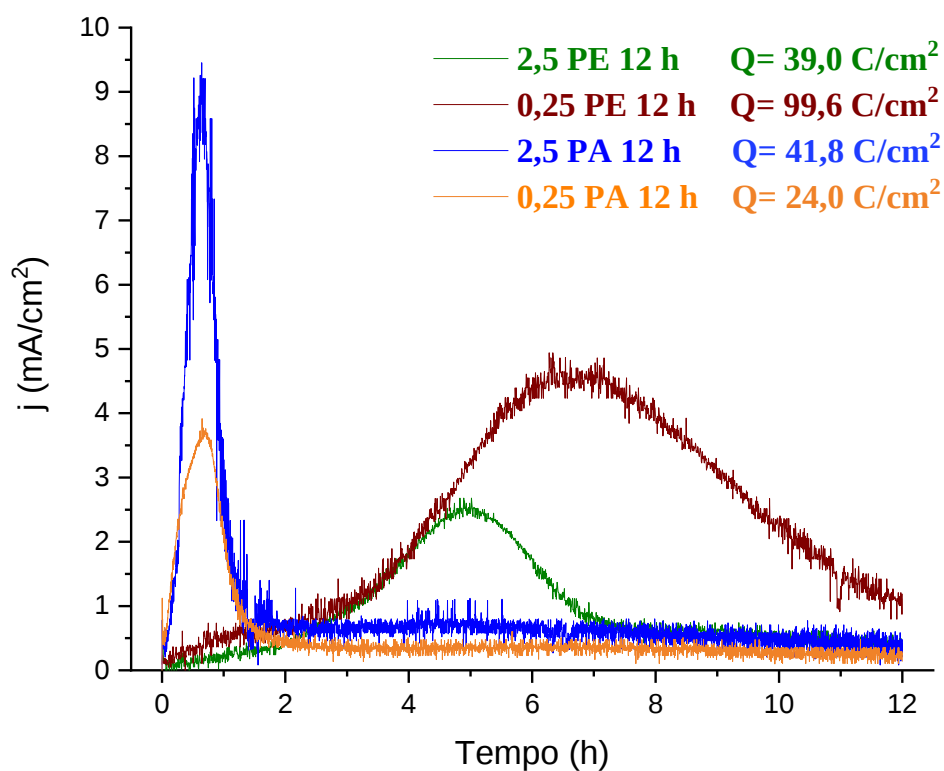
Na Figura 23 foram agrupadas as curvas de anodização das amostras eletropolidas (0,25 EP 12 h e 2,5 EP 12h) e polidas com alumina (0,25 PA 12 h e 2,5 PA 12 h) anodizadas em 12 h. Comparando-se as curvas observa-se que o tipo de polimento e a concentração do eletrólito utilizados interferem na cinética de crescimento do filme anódico.

Para a amostra eletropolida anodizada no meio mais concentrado (2,5 EP 12 h) o filme levou cerca de 7 h para se formar e apresentou carga de 39 C/cm^2 . Quando se relaciona a carga calculada, com as imagens de MEV (Figura 13 a- f), verifica-se que há regiões da superfície que não foram recobertas por pontos cristalinos. Entretanto para a amostra 0,25 EP 12 h, após 12 h de anodização, o filme ainda não estava completamente formado, a carga foi de $99,6 \text{ C/cm}^2$ e o recobrimento por pontos cristalinos sobre a superfície da amostra foi maior.

Nas amostras polidas com alumina 0,25 PA 12 h e 2,5 PA 12 h, os pontos cristalinos (cones) formados apresentaram morfologia diferente da anodização realizada com as amostras eletropolidas, conforme mostreado na Figura 15 G-L. Em ambas as condições em 3h de anodização as amostras já estavam completamente recobertas por pontos cristalinos. Esse efeito pode estar associado à presença de microdefeitos remanescentes do processo de polimento,

considerando que estes defeitos podem atuar como sítios preferenciais para a nucleação e crescimento do filme anódico. Isso explica o fato da anodização levar menos tempo para as amostras polidas mecanicamente. Quando se comparam as cargas durante a anodização o comportamento foi diferente da amostra eletropolida, porque para estas condições houve um aumento da carga e do número de pontos cristalinos, conforme o aumento da concentração do eletrólito.

Figura 23 - Gráfico da anodização do titânio das amostras anodizadas em 12h



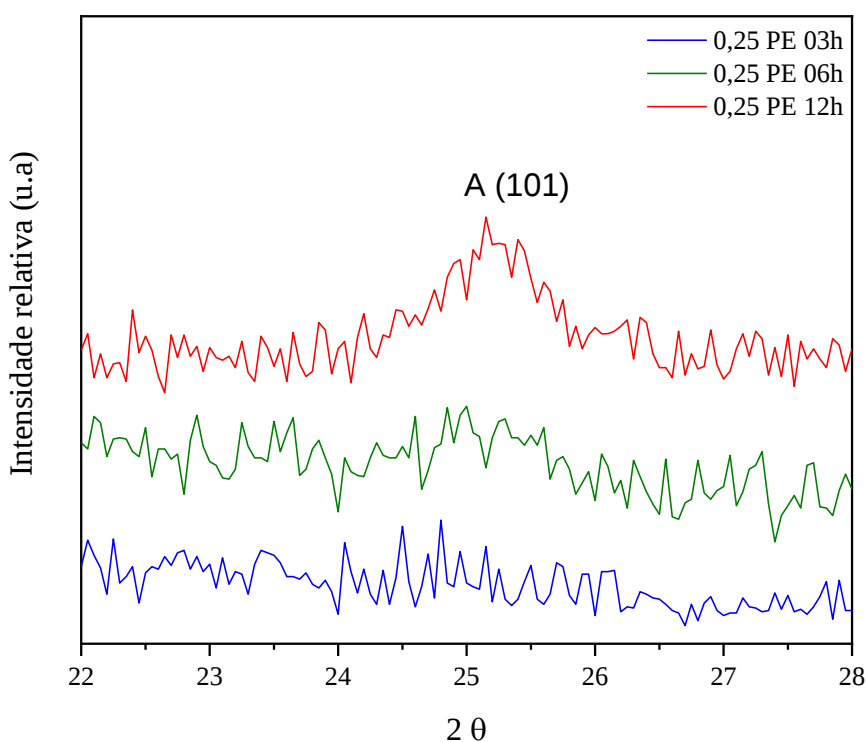
Fonte: Autoria própria.

4.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

Nos difratogramas das Figuras 24 e 25 foi feita a varredura de 22 à 28°, para verificar se houve a presença de anatase nas amostras eletropolidas anodizadas, tendo em vista que de acordo com Su et al. (2013) o principal pico da anatase apresenta-se em 25°. De todas as amostras eletropolidas anodizadas a única que apresentou um pico acentuado em 25° foi a amostra 0,25 EP 12 h, que também foi a que teve maior porcentagem de grãos cristalinos conforme apresentado na Figura 14, maior carga e espessura do filme anódico, ou seja, entre as amostras eletropolidas esta condição é a mais favorável para a formação de anatase.

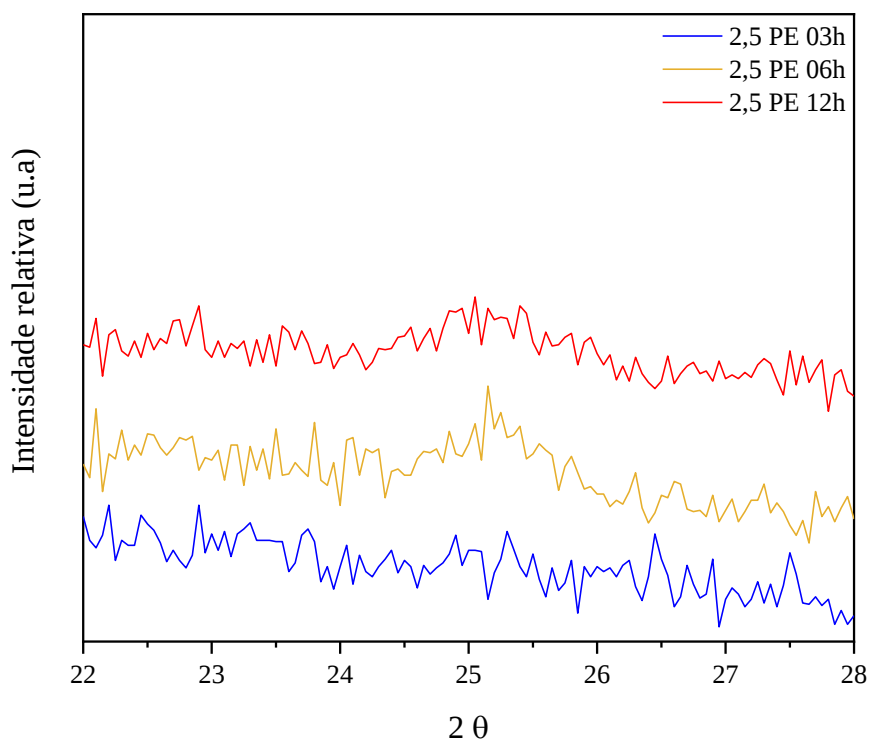
O fato da maior parte das amostras não apresentar picos de fase cristalina nos difratogramas pode estar relacionado à presença de uma camada compacta amorfa com grãos cristalinos em forma de cone. Provavelmente por esse motivo, a fase identificada por espectrometria Raman não aparece em todos os difratogramas das amostras analisadas .

Figura 24 - Difrátograma da amostra 0,25 PE em 03, 06 e 12 h



Fonte: Autoria própria.

Figura 25 - Difratoograma da amostra 2,5 PE em 03, 06 e 12 h

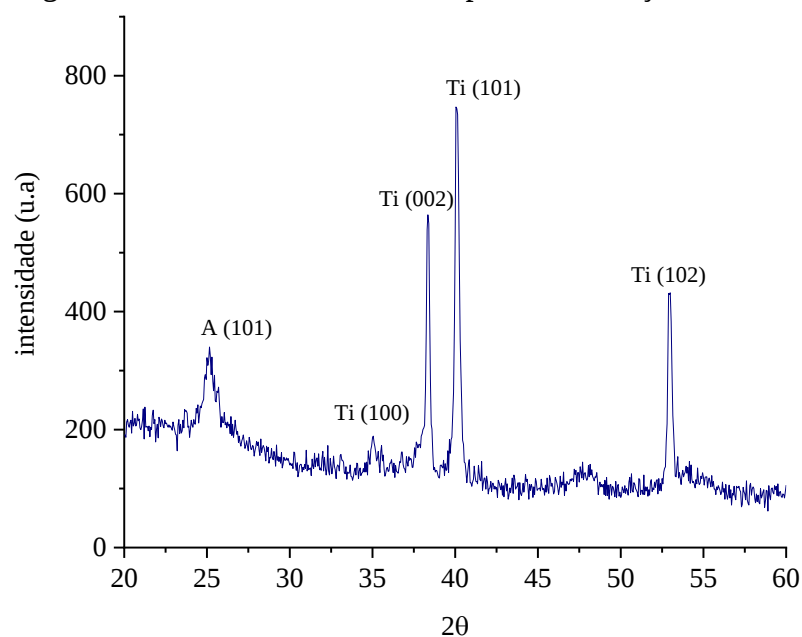


Fonte: Autoria própria.

Como a amostra 0,25 EP 12 h, apresentou o pico em 25°, foi realizado uma varredura mais ampla de 20 a 60° conforme apresentado no difratograma da Figura 26. Por meio desta varredura foi possível identificar os seguintes picos: 25° 35° 38° 40° 53°.

De acordo com Marba et al. (2018), Su et al. (2013) e Song et al (2009) o pico a 25° do difratograma corresponde anatase, fase cristalina do TiO_2 , enquanto os outros picos foram identificados como titânio (substrato), o fato de aparecer picos de Ti pode indicar que o filme seja predominantemente amorfo.

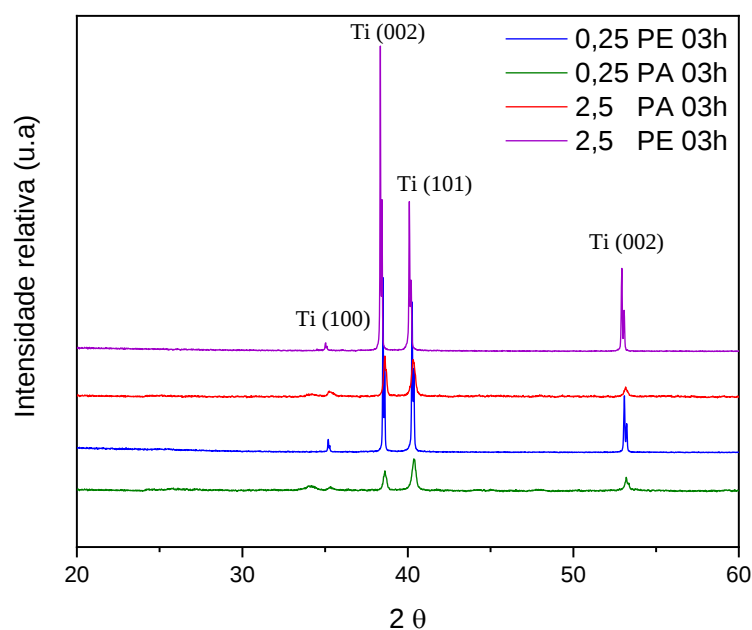
Figura 26 - Difratoograma da amostra 0,25 PE 12 h após a anodização



Fonte: Autoria própria.

As amostras anodizadas em 3h nas quatro condições estudadas foram submetidas ao ensaio de difratometria de raios X para avaliar a cristalinidade da camada passiva (Figura 27), entretanto para estas condições só apresentaram picos referentes ao titânio (substrato) .

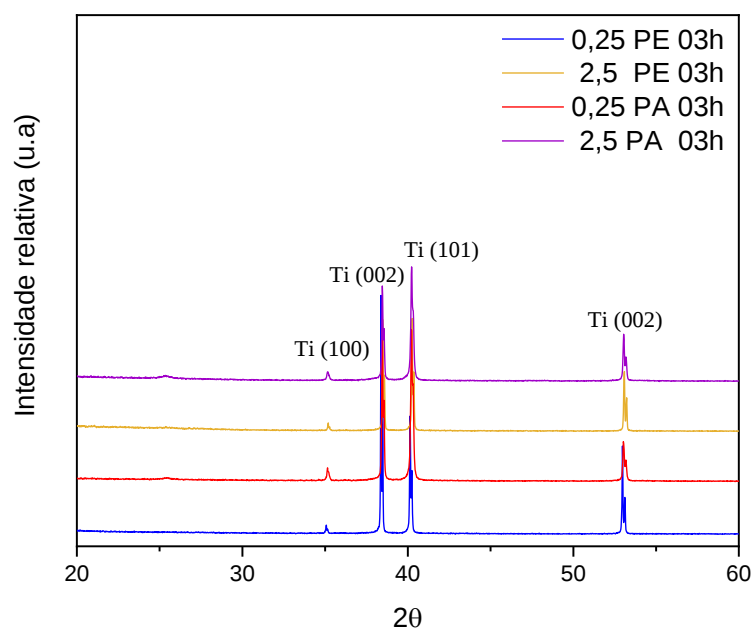
Figura 27 - Difratoograma dos quatro grupos de amostras anodizadas em 3h



Fonte: Autoria própria.

O grupo de amostras da Figura 27 foi submetido a tratamento térmico em atmosfera controlada com argônio ultrapuro, e novamente realizou-se o DRX das 4 condições analisadas. Por meio do ensaio de DRX foi possível perceber uma pequena alteração na cristalinidade do filme, pois houve a formação de picos com pouca intensidade em 25° conforme apresentado no difratograma da Figura 28.

Figura 28 - Difratograma dos quatro grupos de amostras anodizadas em 3h após o tratamento térmico



Fonte: Autoria própria.

Para as amostras polidas com alumina não foi possível realizar o ensaio de DRX em todas as condições analisadas por falta de recursos, uma vez que o equipamento disponível da faculdade ficou quebrado por alguns meses e também não tem o dispositivo para filmes finos.

4.5 Espessura do Filme

Como o comportamento da curva obedece às Leis de Faraday, foi calculado teoricamente a espessura média do filme Tabela 4. De acordo com o cálculo teórico, para as amostras eletropolidas o filme mais espesso foi o da amostra 0,25 EP 12 h com cerca de 51,9 μm , já para as polidas com alumina o filme mais espesso foi das amostras 2,5 PA 12 h que apresentou 21,7 μm .

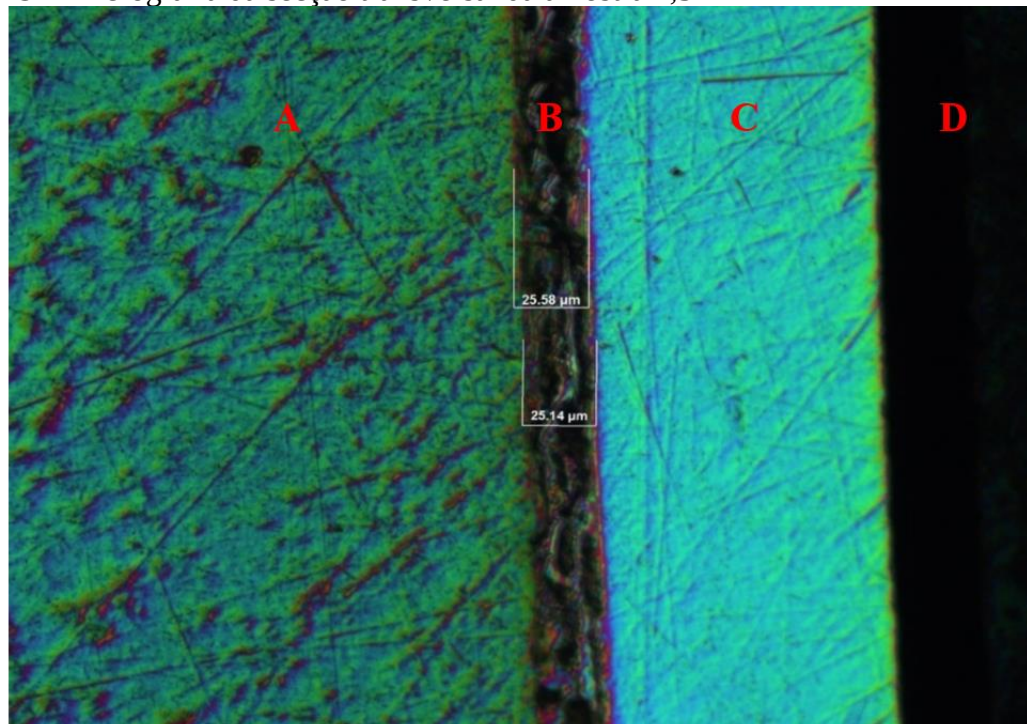
Tabela 4 - Espessura do filme anódico calculado pela lei de Faraday

Amostra Tempo	Espessura do filme (μm)			
	0,25 PE	2,5 PE	0,25 PA	2,5 PA
3 h	2,2	1,7	11,6	12,1
6 h	17,8	13,6	8,75	13,8
12 h	51,9	20,3	12,5	21,7

Fonte: Autoria própria.

A Figura 29 representa uma micrografia da secção transversal da amostra 2,5 PA 12 h, em foi medida a espessura da camada de TiO_2 formada durante a anodização. A espessura obtida para essa amostra foi de 25,5 μm . Os valores obtidos por meio do cálculo teórico (Tabela 4) e prático laboratorial (Figura 29) realizado na amostra 2,5 PA 12 h são semelhantes, o que leva a concluir que para este sistema o cálculo teórico é uma ferramenta eficaz para determinar a espessura do filme de TiO_2 .

Figura 29 – Micrografia da secção transversal da amostra 2,5 PA 12 h



A – Substrato (Ti)

B – Camada de óxido de TiO₂

C – Presilha

D – Baquelite

Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÃO

Foram crescidos filmes de TiO_2 sobre a superfície do titânio por meio da anodização, utilizando-se corrente contínua, com H_3PO_4 como eletrólito. De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

1. O polimento final está diretamente relacionado com o tempo de anodização. O tempo de anodização para as amostras polidas com alumina foi cerca de quatro vezes menor do que o tempo utilizado para anodizar as amostras eletropolidas.
2. Na análise do efeito da concentração do eletrólito nas características do filme verificou-se que este parâmetro torna-se preponderante no caso da superfície eletropolida. Já para as amostras polidas com alumina não foi possível verificar influência da concentração do eletrólito na formação do filme. Provavelmente fatores cinéticos dirigem esse processo na descrição de um mecanismo que não está completamente elucidado na literatura.
3. De acordo com os difratogramas obtidos foi possível observar que o tratamento térmico de uma hora produziu uma leve mudança na cristalinidade da camada de óxido.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N.; KAMARUDIN, S. K. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. **Journal Of Power Sources**, Amsterdam, v. 278, p.109-118, mar. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.014>>. Acesso em: 02 abr. 2018.
- ALAGARASI, A. et al. Ordered mesoporous nanocrystalline titania: A promising new class of photocatalytic materials. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 309, p.202-211, jul. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.001>>. Acesso em: 02 ago. 2018.
- ANIOŁEK, Krzysztof. The influence of thermal oxidation parameters on the growth of oxide layers on titanium. **Vacuum**, Oxford, v. 144, p.94-100, out. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.023>>. Acesso em: 03 abr. 2018.
- ASSEFPOUR-DEZFULY, M.; VLACHOS, C.; ANDREWS, E. H. Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces. **Journal Of Materials Science**, Nova York, v. 19, n. 11, p.3626-3639, nov. 1984.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F67-13(2017)**: Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). 13 ed. West Conshohocken: Astm International, 2017. 6 p.
- BLANCO, E. et al. Insights into the annealing process of sol-gel TiO₂ films leading to anatase development: The interrelationship between microstructure and optical properties. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 439, p.736-748, maio 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.058>>. Acesso em: 08 out. 2018.
- BOYER, Rodney. WELSCH, Gerhard. COLLINGS, E. W. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys**. Ohio: ASM International, 2007. 788 p.
- CABRERA, N; MOTT, N. F. Theory of the oxidation of metals. **Reports On Progress In Physics**, Bristol, v. 12, n. 1, p.163-184, 1 jan. 1949. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/308>>. Acesso em: 03 abr. 2017.
- CHEN, G. Z.; FRAY, D. J.; FARTHING, T. W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. **Nature**, Londres, v. 2590, n. 1989, p. 361–364, 2000.
- CHOUDHARY, R. K. et al. Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 283, p.135-147, dez. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.042>>. Acesso em: 05 jun. 2017.
- CIÊNCIAS DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA. **Oxidação-mecanismos de crescimento**. CETEC (LMDM) - Laboratório de Material Didático Multimídia – FINEP. Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=23&top=182> Acesso em: 20 jan. 2018.

CORDEIRO, J. M.; BARÃO, V. A. R. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants?. **Materials Science & Engineering C**, Amsterdam, v. 71, p. 1201–1215, fev. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.025>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

CUMMINGS, F. R. et al. Investigation of the growth and local stoichiometric point group symmetry of titania nanotubes during potentiostatic anodization of titanium in phosphate electrolytes. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, Oxford, v. 85, p.278-286, out. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.06.009>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties. **Chemistry Of Materials**, Washington, v. 22, n. 3, p.1173-1179, fev. 2010. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/cm902613h>>. Acesso em: 17 mar. 2018.

DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M.P. The anodic oxidation of titanium and its alloys. **Reference Module In Chemistry, Molecular Sciences And Chemical Engineering**, [s.l.], p.41-54, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11717-2>>. Acesso em: 09 ago. 2018.

DOMÍNGUEZ-TRUJILLO, C. et al. Bioactive coatings on porous titanium for biomedical applications. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 349, p.584-592, set. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.037>>. Acesso em: 13 out. 2018.

EKOI, E. J. et al. Tailoring oxide-layer formation on titanium substrates using microwave plasma treatments. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 325, p.299-307, set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.046>>. Acesso em: 11 jan. 2018.

FANG, W.; XING, M.; ZHANG, J. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Amsterdam, v. 32, p.21-39, set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.003>>. Acesso em: 12 jan. 2018.

GALVIS, O. A. et al. Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H₂SO₄/H₃PO₄ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 269, p.238-249, mai. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.036>>. Acesso em: 14 jan. 2018.

GAO, A. et al. Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 271, p.699-718, mai. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.180>>. Acesso em: 16 nov. 2018.

HATAMLEH, M. M. et al. Surface characteristics and biocompatibility of cranioplasty titanium implants following different surface treatments. **Dental Materials**, Oxford, v. 34, n. 4, p.676-683, abr. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.01.016>>. Acesso em: 26 nov. 2018.

HUANG, Xinwen; LIU, Zongjian. Growth of titanium oxide or titanate nanostructured thin films on Ti substrates by anodic oxidation in alkali solutions. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 232, p.224-233, out. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.015>>. Acesso em: 21 jan. 2018.

KALUDEROVIC, M. R.; SCHRECKENBACH, J. P.; GRAF, H. Titanium dental implant surfaces obtained by anodic spark deposition – From the past to the future. **Materials Science And Engineering: C**, Amsterdam, v. 69, p.1429-1441, dez. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.068>>. Acesso em: 20 jan 2018.

KANG, K. W. et al. Thickness determination of anodic titanium oxide films by electron probe microanalysis. **Materials Characterization**, Nova York, v. 130, p.50-55, ago. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.027>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

KAPUSTA-KOŁODZIEJ, J. et al. Effects of anodizing potential and temperature on the growth of anodic TiO₂ and its photoelectrochemical properties. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 396, p.1119-1129, fev. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.097>>. Acesso em: 28 jan. 2018

KELLER, F.; HUNTER, M. S.; ROBINSON, D. L. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 100, n. 9, p.411, 1953.

KRASICKA-CYDZIK, E. Anodic layer formation on titanium and its alloys for biomedical applications. **IntechOpen**, Londres, p.175-200, 16 mar. 2012. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/titanium-alloys-towards-achieving-enhanced-properties-for-diversified-applications/anodic-layer-formation-on-titanium-and-its-alloys-for-biomedical-applications>>. Acesso em: 18 jan 2018.

KOWALSKI, Damian; KIM, Doohun; SCHMUKI, Patrik. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. **Nano Today**, Oxford, v. 8, n. 3, p.235-264, jun. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.04.010>>. Acesso em: 13 jan. 2018.

LEYENS, Christoph. PETERS, Manfred. **Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications**. Darmstadt: WILEY-VCH, 2003. 527 p.

LIAO, M. et al. Formation mechanism of anodic titanium oxide in mixed electrolytes. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 95, p.539-545, nov. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.041>>. Acesso em: 02 fev. 2018.

LIU, X; CHU, P; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science And Engineering: R**, Amsterdam, v. 47, n. 3-4, p.49-121, 24 dez. 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X0400124X>>. Acesso em: 03 fev. 2018.

LV, L. et al. Enhanced osteogenic activity of anatase TiO₂ film: Surface hydroxyl groups induce conformational changes in fibronectin. **Materials Science And Engineering: C**, Amsterdam, v. 78, p.96-104, set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.056>>. Acesso em: 03 fev. 2018.

MARBA, V. C. et al. Effect of pulsed current frequency and anodisation time on surface properties of electropolished and nonelectropolished titanium substrates. **International Journal Of Corrosion**, [s.l.], v. 2018, p.1-8, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2018/3204301>>. Acesso em: 27 nov. 2018.

MARCELLO, B. A. **Caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor**. 2015. 99 f. Dissertação de mestrado (Tecnologia nuclear-materiais). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2015.

MASUDA, H.; FUKUDA, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. **Science**, Washington, v. 268, n. 5216, p.1466-1468, 9 jun. 1995.

METALS HANDBOOK. **Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials**. ASM International, p. 3199-3200, 1990.

MINAGAR, S. et al. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta Biomaterialia**, Oxford, v. 8, n. 8, p.2875-2888, ago. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.005>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

MOHAMMED, M. T. Development of a new metastable beta titanium alloy for biomedical applications. **Karbala International Journal Of Modern Science**, [s.l.], v.3, n.4, p.224-230, dez. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2017.08.005>>. Acesso em: 20 fev. 2018

MONFARDINI, Lucélia. Dióxido de Titânio. **PAINT & PINTURA**, São Paulo, v. 22, n. 219, p. 26 – 36, mar 2017.

OHTSU, N.; HIRANO, Y.; TAKIGUCHI, K. Comparison of NiTi alloy surfaces formed by anodization in nitric, phosphoric, and sulfuric acid electrolytes. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 335, p.306-313, fev. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.12.050>>. Acesso em: 26 out. 2018.

OHTSU, N.; KOMIYA, S.; KODAMA, K. Effect of electrolytes on anodic oxidation of titanium for fabricating titanium dioxide photocatalyst. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 534, p.70-75, maio 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.106>>. Acesso em: 12 jul. 2017.

OLIVEIRA, N. C. M. et al. Effects of titanium surface anodization with CaP incorporation on human osteoblastic response. **Materials Science And Engineering: C**, Amsterdam, v. 33, n. 4, p.1958-1962, mai. 2013.

PATIL, J. V. et al. Structural, morphological, and wettability study of electrochemically anodized 1D TiO₂ nanotube arrays. **Applied Physics A**, Nova York, v. 123, n. 10, p.610:1-8, 4 set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-017-1197-6>>. Acesso em: 26 nov 2018

PEDEFERRI, M. Titanium Anodic Oxidation: A Powerful Technique for Tailoring Surfaces Properties for Biomedical Applications. **Tms 2015 144th Annual Meeting & Exhibition**, [s.l.], p.515-520, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48127-2_65>. Acesso em: 20 jul. 2017.

PRASAD, S. et al. Biomaterial properties of titanium in dentistry. **Journal Of Oral Biosciences**, Amsterdam, v. 57, n. 4, p.192-199, nov. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.job.2015.08.001>>. Acesso em: 22 jul. 2017.

PRIDA, V. M. et al. Temperature influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 316, n. 2, p.110-113, set. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.021>>. Acesso em: 23 jul. 2017.

QUINTERO, D. et al. Anodic films obtained on Ti6Al4V in aluminate solutions by spark anodizing: Effect of OH^- and WO_4^{2-} additions on the tribological properties. **Surface And Coatings Technology**, Lausanne, v. 310, p.180-189, jan. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.063>>. Acesso em: 25 ago. 2017.

REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO_2 nanotubes. **Materials Science And Engineering: R**, Amsterdam, v. 74, n. 12, p.377-406, dez. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>>. Acesso em: 18 nov. 2017.

REGONINI, D. et al. Factors influencing surface morphology of anodized TiO_2 nanotubes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 74, p.244-253, jul. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.076>>. Acesso em: 19 ago. 2018.

REGONINI, D. et al. Anodised TiO_2 nano-tubes: voltage ramp influence on the nano-structured oxide and investigation of phase changes promoted by thermal treatments. **Physica Status Solidi (a)**, Nova York, v. 204, n. 6, p.1814-1819, jun. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pssa.200675326>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

SHAH, A. et al. Surface Modification on Titanium Alloy for Biomedical Application. **Reference Module In Materials Science And Materials Engineering**, [s.l.], p.1-11, 2018.

SI, H. et al. Voltage-dependent morphology, wettability and photocurrent response of anodic porous titanium dioxide films. **Microporous And Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 119, n. 1-3, p.75-81, mar. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.09.042>>. Acesso em: 25 nov. 2018.

SIMKA, W. et al. Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 24, p.8962-8968, out. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.129>>. Acesso em 22 fev. 2017.

SORO, N. et al. Finite element analysis of porous commercially pure titanium for biomedical implant application. **Materials Science And Engineering: A**, Amsterdam, v. 725, p.43-50, maio 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.009>>. Acesso em: 18 nov. 2018.

SU, Zi. et al. Formation of crystalline TiO₂ by anodic oxidation of titanium. **Progress In Natural Science: Materials International**, Nova York, v. 23, n. 3, p.294-301, jun. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.04.004>>. Acesso em: 26 nov 2018

WOODRUFF, L. BEDINGER, G. Titanium-light, strong, and white. **U.S. Geological Survey Fact Sheet**. p. 3059-3060, ago. 2013. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/fs/2013/3059/>. Acesso em: 26 jan 2018.

WU, L.; LIU, J.; YU, M.; et al. Effect of anodization time on morphology and electrochemical impedance of anodic oxide films on titanium alloy in tartate solution. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 9, p. 5012–5024, jun. 2014. Disponível em: <<http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/90905012.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

XING, J. et al. Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode. **Corrosion Science**, Oxford, v. 75, p.212-219, out. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.004>>. Acesso em: 13 out. 2018.

YAZDANYAR, A.; ASCHAUER, U.; BOWEN, P. Interaction of biologically relevant ions and organic molecules with titanium oxide (rutile) surfaces: A review on molecular dynamics studies. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 161, p.563-577, jan. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.11.004>>. Acesso em: 13 jul. 2018.

ZWILLING, V. et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. **Surface And Interface Analysis**, Chichester, v. 27, n. 7, p.629-637, jul. 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199907\)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0)>. Acesso em: 28 jan. 2018.