

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO Ti GRAU 2 E
DA LIGA Ti6Al4V EM TAMPÕES CITRATO E
TAMPÕES MCLL VAINA CONTENDO HALETOS**

Anelise Marlene Schmidt

**Tese de Doutorado
Porto Alegre, RS
26 de Setembro de 2003**

Declaração de Autoria

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre maio de 1999 e abril de 2003, no Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Profa. Dra. Denise Schermann Azambuja e co-orientação da Profa. Dra. Emilse M. Agostini Martini, inteiramente pela autora, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho – IQ – USP

Profa. Dra. Esther Rieder - ULBRA

Profa. Dra. Clarisse M. Sartori Piatnicki – IQ – UFRGS

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves – IQ – UFRGS

Agradecimentos

Aos meus queridos pais pelo seu eterno amor e preocupação com meu trabalho.

A Profa. Dra. Denise S. Schermann pela orientação, compreensão e apoio constantes.

A Profa. Dra. Emilse A Martini pela preciosa colaboração a minha tese.

A minha querida Profa. Dra. Sílvia M. L. Agostinho, pela amizade desde os tempos de graduação, pelo apoio e incentivo constantes ao meu doutorado.

A minha eterna amiga Vânia M. Selbach por sua eterna amizade, carinho, incentivo e apoio constantes ao meu doutorado.

Ao meu eterno amigo Luís R. B. Hozle pela amizade, apoio e compreensão, e pela ajuda nos trabalhos ao computador.

A minha eterna amiga Rosângela Jacques pela amizade, incentivo e apoio constantes ao meu trabalho.

Ao meu amigo Wolmir Boeckel pela amizade, carinho e por sua preciosa ajuda nos trabalhos ao computador.

A minha querida amiga Sílvia M. Takeuchi pela amizade, apoio e incentivo ao meu doutorado.

Ao meu querido mestre Koshun Iha, do ITA, por sua curta, mas brilhante orientação em 1998.

Ao Prof. Dr. Carlos Nelson Elias, da UFRJ, por sua preciosa colaboração com o fornecimento de amostras.

A Profa. Dra. Elina Caramão, por seu apoio constante ao meu trabalho..

A Profa. Dra. Iduvirges L. Müller, por sua preciosa colaboração ao participar da banca do meu exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Reinaldo S. Gonçalves, por participar da banca examinadora da defesa de tese.

A Profa. Dra. Clarisse M. Piatinicki, por participar da banca examinadora, e por suas contribuições desde os tempos de mestrado.

A Profa. Dra. Esther Rieder, da ULBRA, por participar da banca examinadora.

A secretária do PGQ, Elga Valéria de Lima, por sua atenção desde o mestrado.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a execução e sucesso deste trabalho.

Trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na presente Tese

Congressos

20° CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 2000

Efeito da Adição de Haletos na Passivação da liga Ti6Al4V em Tampão Ácido Cítrico pH 2

XII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2001

Efeito do Íon Fluoreto na Passivação da liga Ti6Al4V em Tampões Citrato

24^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2001

Estudo da Passivação da liga Ti6Al4V em Soro Ringer Lactato

21° CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 2001

Efeito do Íon Fluoreto na Passivação da liga Ti6Al4V em Soro Ringer Lactato

SULMAT 2002, CONGRESSO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS DA REGIÃO SUL

Estudo da Passivação da liga Ti6Al4V em Tampão McIl Vaine pH 2 contendo Haletos

15th INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 2002

Effect of pH in Electrochemical Behaviour of Ti6Al4V Alloy in Citrate Buffers containing Fluoride

INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF ELECTROCHEMISTRY, 2003

Electrochemical Behavior of Ti and Ti6Al4V alloy in Iodide Media

22° CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 2003

Efeito do Fosfato na Corrosão do Ti grau 2 e da liga Ti6Al4V em meio de Brometo

Artigos

Fluoride Ion Effect on the Passive Behaviour of Ti6Al4V in Lactated Ringer's Serum

Materials Research, vol. 6, n. 2, 227-231, 2003.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	
2.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE O Ti.....	3
2.2 PASSIVAÇÃO DO Ti	7
2.3 CORROSÃO DO Ti	8
2.4 LIGAS DE Ti	9
2.5 Ti E SUAS LIGAS EM HALETOS	11
2.6 POLARIZAÇÃO CATÓDICA DO Ti E SUAS LIGAS	14
2.7 PROPRIEDADES SEMICONDUTIVAS DOS FILMES DE ÓXIDO DE Ti...16	
2.8 LIGAS DE Ti PARA IMPLANTES BIOMÉDICOS	18
3. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1 MATERIAIS	22
3.2 ELETRÓLITOS	22
3.3 EQUIPAMENTOS	23
3.4 TÉCNICAS	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 TAMPÕES CITRATO	
4.1.1 Potencial de Corrosão	24
4.1.2 Estudos Voltamétricos	
4.1.2.1 Tampões Citrato	27
4.1.2.2 Tampões Citrato e Brometo	33
4.1.2.3 Tampões Citrato e Fluoreto	37
4.1.2.4 Tampões Citrato e Iodeto	43
4.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	
4.1.3.1 Potencial de Corosão	49
4.1.3.2 Passos de Potencial	62
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	67

4.2 TAMPÕES MCLL VAINE	
4.2.1 Potencial de Corrosão	71
4.2.2 Estudos Voltamétricos	
4.2.2.1 Tampões Mcll Vaine	73
4.2.2.2 Tampões Mcll Vaine e Brometo	77
4.2.2.3 Tampões Mcll Vaine e Fluoreto	79
4.2.2.4 Tampões Mcll Vaine e Iodeto	82
4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	
4.2.3.1 Potencial de Corrosão	85
4.2.3.2 Passos de Potencial Anódicos	95
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	100
4.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO FILME DE TiO₂ POR ANÁLISE MOTT-SCHOTTKY	103
5. CONCLUSÕES	117
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

Lista de Símbolos

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

ENH – Eletrodo Normal de Hidrogênio

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

VC – Voltametria Cíclica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

E_{corr} – Potencial de Corrosão

E – Potencial

e – elétron

v - Velocidade de varredura de potencial

ω - Velocidade de rotação do eletrodo

E_{BP} – Potencial de Banda Plana

N_{D} – Número de Doadores

l - Espessura

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama potencial-pH do sistema Ti-H ₂ O a 298 K, excluindo Ti ²⁺ e considerando TiO ₂ , TiO ₃ e Ti ₂ O ₃ como as fases em equilíbrio com o Ti [3].....	4
Figura 2: Diagrama potencial-pH do sistema Ti-H ₂ O a 298 K, excluindo Ti ²⁺ e considerando TiO ₂ e Ti ₂ O ₃ como as fases em equilíbrio com o Ti [3]	5
Figura 3: Variação do E _{corr} com o tempo de imersão: Ti grau 2 no ác. Cítrico pH 2 e citrato pH 7,6; Ti6Al4V no ác. Cítrico e citrato pH 7,6.	25
Figura 4: Variação do E _{corr} do Ti6Al4V com o tempo no ácido cítrico contendo brometo, cloreto, fluoreto e iodeto.	25
Figura 5: Efeito do pH no E _{corr} do Ti6Al4V nos tampões citrato contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaF: pH 2, pH 5, pH 7,6.	26
Figura 6: Curvas voltamétricas do Ti grau 2 e Ti6Al4V no ácido cítrico pH 2, entre -1 e 4 V, com v = 0,02 V.s ⁻¹	29
Figura 7: Voltametria cíclica do Ti grau 2 no ácido cítrico pH 2, entre -1 e 3 V, com v = 0,05 V.s ⁻¹	29
Figura 8: Curvas voltamétricas obtidas para o Ti6Al4V no ácido cítrico e no citrato de sódio pH 7,6, entre -1 e 4 V, com v = 0,02 V.s ⁻¹	30
Figura 9: Efeito da velocidade de varredura de potencial na voltametria do Ti grau 2 no ácido cítrico pH 2, entre -1,0 e 4,0 V; v = 0,02 V.s ⁻¹ e v = 0,05 V.s ⁻¹	30
Figura 10: Ciclos sucessivos do Ti grau 2 no ácido cítrico pH 2, entre -1,0 e 4,0 V, com v = 0,02 V.s ⁻¹ ; 1º ciclo, 3º ciclo.	32
Figura 11: Ciclos sucessivos do Ti6Al4V no ácido cítrico pH 2, entre -1,0 e 1,0V, com v = 0,05 V.s ⁻¹ , após pré-tratamento por 5 min. Em -1 V; 1º ciclo, 4º ciclo.	32
Figura 12: Curvas voltamétricas obtidas para o Ti6Al4V no ácido cítrico contendo cloretos, entre -1 e 4 V, com v = 0,02 V.s ⁻¹ e v = 0,05 V.s ⁻¹	33
Figura 13: Curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 no ácido cítrico contendo brometo, entre -1,0 e 5,0 V com v = 0,05 V.s ⁻¹	34
Figura 14: Curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 no ácido cítrico contendo brometo, entre -1,0 e 4,0V com v = 0,02 V.s ⁻¹	34
Figura 15: Voltametria cíclica do Ti grau 2 no citrato de sódio contendo brometo, entre -1,0 e 4,0 V, com v = 0,05 V.s ⁻¹	35
Figura 16: Curva voltamétrica obtida para o Ti6Al4V em ácido cítrico contendo brometo, entre -1,0 e 3,0V, com v = 0,05 V.s ⁻¹	36
Figura 17: Voltametria cíclica do Ti6Al4V no citrato de sódio contendo brometo, entre -1,0 e 4,0 V com v = 0,05 V.s ⁻¹	36
Figura 18: Curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 em ácido cítrico contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre -1,5 e 4,0 V com v = 0,05 V.s ⁻¹	38
Figura 19: Curva voltamétrica do Ti6Al4V em ácido cítrico contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre -1,5 e 4,0 V com v = 0,05 V.s ⁻¹	38
Figura 20: Efeito do pH nas curvas voltamétricas do Ti grau 2 nos tampões citrato contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre 1,3 e 1,0 V, v = 0,05 V.s ⁻¹ ; pH 2, pH 4, pH 5.	40
Figura 21: Efeito da rotação do eletrodo nas curvas voltamétricas do Ti6Al4V no citrato pH 4 contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre -1,2 e 1,0 V, com v = 0,05 V.s ⁻¹ , ω = 0 e 1000 rpm.	40

Figura 22: Efeito da velocidade de varredura de potencial na voltametria do Ti6Al4V em ácido cítrico com 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre -1,0 e 4,0 V, $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$ e $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$	41
Figura 23: Efeito da concentração do NaF na voltametria cíclica do Ti grau 2, no citrato pH 4, entre -1,0 e 4,0 V $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$: 0,01 mol.L ⁻¹ ; 0,025 mol.L ⁻¹ ; 0,05 mol.L ⁻¹	41
Figura 24: Curva voltamétrica obtida para o Ti6Al4V no citrato pH 5 contendo 0,1 mol.L ⁻¹ , entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$	42
Figura 25: Curva voltamétrica obtida para o Ti6Al4V no citrato pH 7,6 contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$	43
Figura 26: Curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 no ácido cítrico com 0,1 mol.L ⁻¹ NaI, entre -1,0 e 4,0 V, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$	44
Figura 27: Curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 no citrato pH 7,6 contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaI, entre -1,0 e 4,0 V, com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$	44
Figura 28: Efeito do pH nas curvas voltamétricas do Ti6Al4V em 0,1 mol.L ⁻¹ NaI, entre -1,0 e 4,0 V, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; ácido cítrico pH 2 e citrato de sódio pH 7,6	46
Figura 29: Efeito da velocidade de varredura de potencial na voltametria cíclica do Ti6Al4V no citrato pH 7,6 contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaI, entre -1,0 e 4,0 V; $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$ e $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$	46
Figura 30: Curva voltamétrica obtida para o Ti6Al4V no citrato pH 4 com 0,1 mol.L ⁻¹ NaI, entre -0,5 e 2,0 V, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$	47
Figura 31: Efeito da concentração do NaI na voltametria cíclica do Ti6Al4V em ácido cítrico, entre -0,5 e 2,0 V, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; 0,01 mol.L ⁻¹ e 0,1 mol.L ⁻¹	47
Figura 32: Ciclos sucessivos do Ti6Al4V no citrato pH 7,6 contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaI, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; 1º ciclo, 4º ciclo	48
Figura 33: Ciclos sucessivos do Ti grau 2 no citrato pH 7,6 entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$; 1º ciclo, sem iodeto, com 0,1 mol.L ⁻¹ NaI	48
Figura 34: Diagramas de Nyquist obtidos no E_{corr} após 1 h de imersão no ácido cítrico, Ti grau 2 e Ti6Al4V	50
Figura 35: Efeito do pH dos tampões citrato nos diagramas de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após 1 h de imersão; ácido cít. pH 2 e citrato pH 7,6	50
Figura 36: Gráficos de Nyquist e Bode, obtidos por simulação de circuito para o Ti grau 2 no ácido cítrico. Circuito equivalente $R_s(C_{CE}[R_{CE}(R_{CI}C_{CI})])$	52
Figura 37: Gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} após 1 h de imersão, no ácido cítrico e na presença de 0,1 mol.L ⁻¹ NaBr	53
Figura 38: Gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} após 1 h de imersão, no ácido cítrico e na presença de 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	54
Figura 39: Gráficos de Bode obtidos no E_{corr} para o Ti6Al4V após 1 h de imersão, no ácido cítrico e na presença de 0,1 mol.L ⁻¹ NaI	54
Figura 40: Diagramas de Bode obtidos para o Ti grau 2 no E_{corr} , após 24 h de imersão no ácido cítrico, contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaBr e contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	56
Figura 42: Diagramas de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após 1 h de imersão nos tampões citrato contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaF; pH 4, pH 5 e pH 7,6	57
Figura 43: Diagramas de Nyquist obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após 1 h de imersão nos tampões citrato contendo 0,1 mol.L ⁻¹ ; pH 4 e pH 5	57
Figura 44: Efeito da concentração do fluoreto nos gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após 1 h de imersão no citrato pH 4: 0,01 mol.L ⁻¹ ; 0,025 mol.L ⁻¹ ; 0,05 mol.L ⁻¹ ; 0,1 mol.L ⁻¹	58

Figura 45: Diagramas de Nyquist obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , no citrato pH 4 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, após diferentes tempos de imersão; 24 h e 7 dias.....	59
Figura 46: Gráficos de Nyquist obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após diferentes tempos de imersão no citrato pH 5 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF; 24 h, 7 dias.....	59
Figura 47: Gráficos de Bode, obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após diferentes tempos de imersão no citrato pH 7,6 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF; 1 h, 24 h, 7 dias.....	61
Figura 48: Diagramas de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} ; após 3 dias de imersão no citrato pH 4, 1 h após a adição de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF e 24 h após a adição do NaF.....	61
Figura 49: Diagramas de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após 3 dias de imersão no citrato pH 5, 3 h após a adição de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF e 24 h após a adição do fluoreto.....	62
Figura 50: Gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no ácido cítrico em diferentes potenciais; 0 V, 0,5 V e 1 V.....	63
Figura 51: Gráficos de Nyquist obtidos para o Ti6Al4V no ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr em diferentes potenciais; 0 V, 1 V e 2,5 V.....	64
Figura 52: Diagramas de Bode obtidos para o Ti grau 2 no ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl em diferentes potenciais; 0 V, 0,5 V e 1 V.....	64
Figura 53: Diagramas de Nyquist obtidos para o Ti grau 2 no ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF em diferentes potenciais; 0 V, 0,5 V e 1 V.....	65
Figura 54: Diagramas de Bode obtidos para o Ti6Al4V no ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI em diferentes potenciais; 0 V, 0,5 V e 1 V.....	66
Figura 55: Micrografia do Ti grau 2 após 7 dias de imersão no ácido cítrico e brometo....	68
Figura 56: Micrografia do Ti grau 2 após 7 dias de imersão no ácido cítrico e iodeto.....	68
Figura 57: Micrografia do Ti grau 2 após 7 dias de imersão no ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF	69
Figura 58: Micrografia do Ti grau 2 após 4 dias de imersão no citrato pH 5 e fluoreto....	69
Figura 59: Micrografia do Ti grau 2 após 7 dias de imersão no citrato pH 7,6 e fluoreto..	70
Figura 60: Micrografias do Ti6Al4V no citrato pH 7,6 com brometo, após polarização entre -1 e 4 V	70
Figura 61: Variação do E_{corr} do Ti grau 2 com o tempo de imersão nos tampões McIl Vaine pH 2 e pH 5.	72
Figura 62: Variação do E_{corr} do Ti6Al4V com o tempo de imersão no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, NaCl, NaF e NaI	72
Figura 63: Variação do E_{corr} com o tempo do Ti6Al4V nos tampões McIl Vaine contendo NaF; pH 4, pH 5 e pH 7.	73
Figura 64: Curvas voltamétricas obtidas no tampão McIl Vaine pH 2 entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$; Ti grau 2, Ti6Al4V.	74
Figura 65: Curvas voltamétricas obtidas para o Ti6Al4V, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, nos tampões McIl Vaine pH 2 e pH 5.	75
Figura 66: Efeito da velocidade de varredura na voltametria cíclica do Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 4, entre -1,0 e 4,0 V; $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$ e $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$	75
Figura 67: Efeito da rotação do eletrodo na voltametria cíclica do Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2 entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; $\omega = 0$ e $\omega = 1000 \text{ rpm}$	76
Figura 68: Curvas voltamétricas obtidas no tampão McIl Vaine pH 2 e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, para o Ti grau 2 e Ti6Al4V.	76
Figura 69: Voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$	77

Figura 70: Voltametria cíclica do Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 2 e 0,1 mol.L ⁻¹ NaBr, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.	78
Figura 71: Voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 4 e 0,1 mol.L ⁻¹ NaBr, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.	78
Figura 72: Curvas voltamétricas obtidas para o Ti6Al4V nos tampões Mcll Vaine contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre -1,5 e 4,0 V e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; pH 2, pH 4 e pH 5 .	80
Figura 73: Curvas voltamétricas do Ti6Al4V nos tampões Mcll Vaine pH 5 e pH 7 contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.	80
Figura 74: Curvas voltamétricas do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 contendo 0,01 mol.L ⁻¹ e 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre -1,5 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.	81
Figura 75: Efeito da velocidade de varredura na voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 contendo 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre -1,5 e 4,0 V; $v = 0,02$ e $0,1 \text{ V.s}^{-1}$.	81
Figura 76: Efeito da rotação do eletrodo na voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 e 0,1 mol.L ⁻¹ NaF, entre -1,5 e 4,0 V, $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$; $\omega = 0$ e 1000 rpm.	82
Figura 77: Curvas voltamétricas obtidas no tampão Mcll Vaine pH 2 e 0,1 mol.L ⁻¹ NaI, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, para o Ti grau 2 e Ti6Al4V.	83
Figura 78: Curvas voltamétricas do Ti grau 2 nos tampões Mcll Vaine pH 2 e pH 5 e 0,1 mol.L ⁻¹ NaI, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.	83
Figura 79: Efeito da velocidade de varredura na voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 e 0,1 mol.L ⁻¹ NaI, de -1 a 4 V; $v = 0,02$ e $0,05 \text{ V.s}^{-1}$.	84
Figura 80: Efeito da rotação do eletrodo na voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 5 e 0,1 mol.L ⁻¹ NaI, de -1 a 4 V, $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; $\omega = 0$ e 1000 rpm.	85
Figura 81: Diagramas de EIS obtidos no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão Mcll Vaine pH 2; a) Nyquist, Ti grau 2 e Ti6Al4V; b) Bode, Ti grau 2 e Ti6Al4V.	86
Figura 82: Diagramas de EIS obtidos por simulação para o Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 2; Circuito $R_s(C_{CE}[R_{CE}(C_{CI}[R_{CI}W]])$.	87
Figura 83: Diagramas de Bode obtidos para o Ti grau 2 no E_{corr} após 1 h de imersão nos tampões Mcll Vaine pH 2 e pH 5.	89
Figura 84: Efeito da rotação do eletrodo nos gráficos de Bode obtidos para o Ti grau 2 no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão Mcll Vaine pH 2; $\omega = 0$ e $\omega = 1000 \text{ rpm}$.	89
Figura 85: Efeito da rotação do eletrodo nos gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão Mcll Vaine pH 2; $\omega = 0$ e $\omega = 1000 \text{ rpm}$.	90
Figura 86: Diagramas de Bode obtidos no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão Mcll Vaine pH 2 com 0,1 mol.L ⁻¹ NaBr; Ti grau 2 e Ti6Al4V.	90
Figura 87: Diagramas de Bode obtidos no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão Mcll Vaine com 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl.	91
Figura 88: Diagramas de Bode obtidos no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão Mcll Vaine pH 2 com 0,1 mol.L ⁻¹ NaI; Ti grau 2 e Ti6Al4V.	91
Figura 89: Diagramas de Nyquist do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 e 0,1 mol.L ⁻¹ NaBr obtidos no E_{corr} , após 24 h e 7 dias de imersão.	92
Figura 90: Diagramas de Nyquist do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 e 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl obtidos no E_{corr} , após 24 h e 7 dias de imersão.	92
Figura 91: Diagramas de Bode obtidos no E_{corr} após 30 minutos de imersão no tampão Mcll Vaine pH 4 com 0,1 mol.L ⁻¹ NaF; a) Nyquist para o Ti grau 2 e Ti6Al4V; b) Bode para o Ti grau 2 e Ti6Al4V.	93

Figura 92: Diagramas de Bode obtidos para o Ti grau 2 no E_{corr} após 1 h de imersão nos tampões Mcll Vaine com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF pH 5 e pH 7.	94
Figura 93: Gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 em 0 V 0,5 V e 1,0 V.	96
Figura 94: Gráficos de Bode do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl em 0 V 0,5 V e 1,0 V.	96
Figura 95: Gráficos de Bode obtidos para o Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 2 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, em 0 V 1,0 2,0 V e 3,0 V.	97
Figura 96: Gráficos de Bode do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, em 0, 1,0 V 2,0 V e 2,5 V.	97
Figura 97: Gráficos de Bode do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 5 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, em 0, 1,0 V 2,0 V e 2,5 V.	99
Figura 98: Gráficos de Bode obtidos para o Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 5 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, em 0 V 0,5 V e 1,0 V.	99
Figura 99: Diagramas de Nyquist do Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 2 e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF; 0 V 0,5 V e 1,0 V.	100
Figura 100: Micrografias do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr após polarização entre -1 e 4 V.	101
Figura 101: Micrografia do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr após voltametria entre -1 e 4 V, obtida na varredura reversa em 1 V.	101
Figura 102: Micrografia do Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 2 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, após 4 dias de imersão.	102
Figura 103: Micrografia do Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 5 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, após 7 dias de imersão.	102
Figura 104: Diagramas de Nyquist do Ti grau 2 após 1 h de polarização em 1 V nos tampões Mcll Vaine pH 2, 4 e 5.	104
Figura 105: Diagramas de Nyquit do Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 2, após polarização de 1 h em 2 V, obtidos em diferentes potenciais anódicos.	104
Figura 106: Gráficos de Mott-Schotkky do Ti grau 2 nos tampões Mcll Vaine pH 2 e 5.	106
Figura 107: Potencial de banda plana em função da espessura do filme, para o Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 5.	111
Figura 108: Espessura do filme de óxido formado sobre o Ti grau 2 nos tampões Mcll Vaine em função do potencial aplicado.	111
Figura 109: Número de doadores em função da espesura do filme sobre o Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 2.	112
Figura 110: Número de doadores em função do potencial aplicado para o Ti grau 2 nos tampões Mcll Vaine.	112

Lista de Tabelas

Tabela 1. Potenciais padrão do Ti em soluções aquosas.	6
Tabela 2 Composição máxima (%) do Ti graus comercialmente puros. Norma ASTM F67-95 (Standard Specification for Unalloyed Ti for Surgical Implant Applications).	10
Tabela 3. Composição máxima (%) do Ti6Al4V. Fonte ASTM F136-98 (Standard Specification for Wrought Ti6Al4V ELI, Extra Low Interstitial Alloy for Surgical Implant Applications).	10
Tabela 4. Composição química das amostras em % (valores máximos).	22
Tabela 5. Composição dos tampões McIl Vaine em % [70].	22
Tabela 6. Valores obtidos por simulação de circuito para o Ti grau 2 e Ti6Al4V, no ácido cítrico pH 2 e no citrato pH 7,6. Circuito equivalente $R_s(C_{CE}[R_{CE}(R_{CI}C_{CI})])$	51
Tabela 7. Valores obtidos por simulação do circuito $R_s(Q[R_{CE}(R_{CI}C_{CI})])$ para o Ti6Al4V após 1 h de imersão no ácido cítrico contendo haletos.	53
Tabela 8. Valores obtidos por simulação do circuito equivalente $R_s(C_{CE}[R_{CE}(C_{CI}[R_{CI}W])])$ para o Ti grau 2 e Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2.....	87
Tabela 9. Valores dos elementos de circuito obtidos por simulação para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2.	107
Tabela 10. Valores dos elementos de circuito obtidos por simulação para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 4.	108
Tabela 11. Valores dos elementos de circuito obtidos por simulação para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 5.	109
Tabela 12. Valores do potencial de banda plana, carga, espessura e número de doadores para o Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine e diferentes potenciais de formação.	110

RESUMO

Estudou-se o comportamento eletroquímico do Ti grau 2 e da liga Ti6Al4V em tampões citrato e tampões McIl Vaine, na presença de haletos, em uma faixa de pH entre 2 e 7,6. O potencial de corrosão do Ti grau 2 e da liga Ti6Al4V, quando imersos nos tampões, apresenta valores relativos à formação de um filme de óxido passivo, que não se alteram na presença de brometo, cloreto e iodeto. No entanto, com a adição de fluoreto aos tampões com $\text{pH} < 5$, observa-se um deslocamento do potencial de corrosão para valores correspondentes à dissolução do filme passivo previamente formado. Curvas voltamétricas obtidas para o Ti grau 2 e para a liga, em todos os tampões, indicam um comportamento ativo-passivo com o crescimento de um filme cuja espessura aumenta com o potencial aplicado. Um processo de pites é observado para o Ti grau 2 quando brometo é adicionado ao ácido cítrico $\text{pH} 2$ e em potenciais acima de 3 V/ECS . O Ti6Al4V apresenta o mesmo processo de corrosão, nos tampões citrato contendo brometo e em potenciais acima de 2 V/ECS . Este processo corrosivo desaparece nos tampões McIl Vaine $\text{pH} 2, 4$ e 5 , evidenciando o efeito inibidor do ânion hidrogeno fosfato. Em presença de fluoreto, um intenso processo de dissolução em torno de -1 V/ECS seguido de passivação da superfície foi detectado para ambos eletrodos em $\text{pH} < 5$. Durante os experimentos de voltametria cíclica do Ti grau 2 e do Ti6Al4V nos tampões estudados contendo iodeto foi observada a oxidação deste ânion através do filme passivo, em aproximadamente 1 V/ECS . Em presença de cloreto os materiais estudados foram passivos em todos os tampões, independente do pH e na faixa de potenciais entre -1 e 4 V/ECS . Ensaio de impedância eletroquímica do Ti grau 2 e Ti6Al4V no potencial de corrosão, após 1 hora de imersão nos tampões, mostram a formação de um filme passivo com uma camada interna compacta e outra externa mais porosa. A adição de brometo, cloreto ou iodeto, não altera este perfil, evidenciando em todos os casos a estabilidade do filme formado, no entanto, os diagramas alteram-se significativamente, na presença de fluoreto e $\text{pH} \leq 5$, revelando um intenso ataque ao filme previamente formado. Estudos de impedância realizados em diferentes potenciais anódicos, para ambos eletrodos, mostram que os filmes tornam-se mais estáveis nos tampões e na presença de cloreto. A quebra do filme passivo, observada anteriormente na presença de brometo, foi confirmada em potenciais acima de 2 V/ECS . O filme formado sobre os eletrodos, em ácido cítrico contendo fluoreto, apresentou um processo de reforma na faixa de potenciais anódicos dentro da região passiva. Uma investigação das propriedades semicondutoras do filme anodicamente formado sobre o Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine, mostraram que o filme se comporta como um semicondutor tipo n. O número de doadores e o potencial de banda plana diminuem com o aumento da espessura do filme. Os estudos foram complementados com algumas micrografias obtidas para o Ti grau 2 e Ti6Al4V nos tampões estudados contendo haletos.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of Ti grade 2 and Ti6Al4V alloy in citrate and McIl Vaine buffers with halide ions addition in a pH range from 2 to 7,6 was investigated. The corrosion potential of these materials in the buffers present values related to a thin passive oxide film formation, even in bromide, chloride or iodide presence. However, the fluoride ions addition to the buffers with $\text{pH} < 5$ shifts the corrosion potential do more negative values indicating the primary oxide film dissolution. Voltammetric curves obtained for Ti grade 2 and the alloy in the buffers show an active-passive process followed by the film growth and its thickness increases with the potential. A pitting process is observed for Ti grade 2 when bromide ions are added to citric acid at potentials above 3 V/SCE. Ti6Al4V presents the same corrosion process in the bromide containing citrate buffers at potentials above 2 V/SCE. The pitting process disappears in the bromid containing McIl Vaine buffers indicating an inhibitor effect of HPO_4^{2-} ion. A dissolution process was detected at potentials close to -1 V/SCE followed by a passive region for both electrodes when fluoride ions are added to the buffers with $\text{pH} < 5$. The iodide ions oxidation was observed across the passive film formed on Ti grade 2 and Ti6Al4V at potentials close to 1 V/SCE. In chloride presence, Ti grade 2 and Ti6Al4V were passive in all buffers at potentials range from -1 to 4 V/SCE. Electrochemical impedance spectroscopy of both electrodes at the corrosion potential, after one hour immersion in the buffers, show a passive film formation with a compact inner layer and a porous outer layer. The same behavior was observed in bromide, chloride or iodide presence. However, the EIS plots significantly change in fluoride contaning buffers with $\text{pH} < 5$ where the film dissolution process is confirmed. EIS studies of Ti grade 2 and Ti6Al4V in the buffers at different anodic potentials show that the passive film becomes more stable even in chloride presence. The film breakdown in the bromide containing citrate buffers was confirmed at potentials above 2 V/SCE for both electrodes. The film reform was observed for Ti grade 2 and the alloy in the fluoride containing citric acid at anodic potentials related to the passive region. Mott-Schottky analysis of the anodic films formed on Ti grade 2 in the McIl Vaine buffers show a type n semiconducting behavior wher the donor concentration and the flat band potential decrease with the film thickness increase. Some micrographs were obtained for Ti grade 2 and Ti6Al4V in the halide containing buffers to improve the studies.

1.INTRODUÇÃO

O Ti e suas ligas são materiais de ampla aplicabilidade na medicina em implantes ortopédicos e dentários e também na indústria aeroespacial. A alta resistência à corrosão com formação de filmes finos e compactos de TiO_2 é o que confere a estas ligas a capacidade de resistir por longos períodos de tempo em sistemas biológicos. De certa forma, por ser também um metal válvula, o Ti é resistente à corrosão mesmo em temperaturas mais altas, o que garante uma boa qualidade na aplicação em materiais na aeronáutica.

As propriedades físico-químicas e eletroquímicas do filme de óxido de titânio e sua estabilidade em meios biológicos são fatores predominantes para a compatibilidade biológica de implantes de Ti. Muitos trabalhos têm mostrado que este tipo de filme é formado essencialmente de uma camada fina de TiO_2 muito estável o que confere a alta resistência à corrosão de ligas de Ti cirúrgicas. Portanto, o uso de ligas de Ti em cirurgia tem sido crescente desde as últimas décadas.

O Ti pode ser resistente à corrosão ou sofrer dissolução dependendo da natureza do meio. Como o aço inoxidável, a resistência à corrosão do Ti depende da formação de um filme de óxido superficial. Este filme, predominantemente TiO_2 , forma-se instantaneamente quando a superfície do metal é exposta ao ar, e, mesmo danificado, o filme de óxido pode recuperar-se quando traços de oxigênio estão presentes no meio.

A bibliografia mostra que os filmes, anodicamente formados sobre o Ti em diferentes meios, apresentam propriedades de um semicondutor do tipo n, onde as espécies dopantes são cátions de Ti de menor valência e vacâncias de ânion oxigênio. É importante o conhecimento das propriedades eletrônicas destes filmes, pois elas determinam possíveis reações de transferência de carga através dos mesmos, podendo haver a formação de pares redox.

Meios que são compatíveis com o Ti incluem ácidos minerais, soluções de cloreto oxidantes, soluções alcalinas, alguns orgânicos e cloro hidratado. O Ti mostra excelente resistência à corrosão por fissura e pites, superior à do aço inoxidável em água do mar. O Ti tem sido utilizado para tubulações em plantas de dessalinização e para trocadores de calor e condensadores em meios marinhos, devido a sua superior resistência à corrosão em meios contendo cloretos em uma ampla faixa de pH.

O fluoreto é bem conhecido por provocar corrosão generalizada sobre superfícies de Ti, bem como a fragilização destes materiais. Como o fluoreto é utilizado na composição das pastas dentais e na aplicação de flúor para prevenção de cáries, o estudo das ligas de Ti para implantes dentários em presença deste haleto é de fundamental importância para a odontologia.

O Ti comercialmente puro apresenta 4 graus comerciais utilizados na manufatura de implantes cirúrgicos. As ligas de Ti são geralmente os materiais preferidos para aplicações ortopédicas, devido a sua superior compatibilidade em relação às ligas Co-Cr. A liga Ti6Al4V tem sido empregada com sucesso em implantes que entram em contato com tecidos e ossos humanos por mais de uma década. A experiência clínica mostra um nível aceitável de resposta biológica deste material se ele é usado em condições apropriadas no corpo humano.

Muitos trabalhos na literatura referem-se ao estudo do Ti e suas ligas em meios que simulam fluidos biológicos, no entanto, não se tem conhecimento, até o presente momento, de algum trabalho que mencione o comportamento destes materiais em tampões citrato contendo haletos. O ácido cítrico, bem como os citratos, estão presentes em alguns alimentos, como as frutas e também em alguns industrializados como conservantes ou acidulantes.

O presente trabalho tem por objetivos:

- avaliar o comportamento eletroquímico do Ti comercialmente puro grau 2 e da liga Ti6Al4V em tampões ácido cítrico/citrato de sódio, com e sem haletos, através de medidas de potencial de circuito aberto e estudos voltamétricos;
- analisar as características do filme formado nos tampões ácido cítrico/citrato de sódio, com e sem haletos, através de espectroscopia de impedância eletroquímica;
- avaliar o comportamento eletroquímico do Ti grau 2 e da liga Ti6Al4V em tampões McIl Vaine, com e sem haletos, através de medidas do potencial de corrosão e voltametria cíclica;
- analisar as características dos filmes formados nos tampões McIl Vaine, com e sem haletos, através da espectroscopia de impedância eletroquímica;
- avaliar as propriedades semicondutoras dos filmes formados sobre o Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine sem a adição de haletos, através da análise de Mott-Schottky.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE O TITÂNIO

O Ti é um metal de transição que possui 4 elétrons de valência $3d^24s^2$ sendo o Ti(IV) o estado de oxidação mais estável. Compostos de estados de oxidação mais baixos, II e III, são prontamente oxidados ao Ti(IV) pelo ar, água ou outros reagentes [1]. A energia para a remoção dos 4 elétrons é tão alta que o íon Ti^{4+} não existe e os compostos TiX_4 são geralmente covalentes. Estes compostos podem sofrer hidrólise a espécies com ligações Ti-O ou Ti-O-C, onde a coordenação é octaédrica com o oxigênio [1]. O Ti não é atacado por ácidos minerais em temperatura ambiente, ou soluções alcalinas quentes. Os melhores solventes são o HF ou ácidos contendo fluoretos, onde o Ti dissolve-se e forma fluoro complexos [1]. As soluções obtidas pela dissolução do Ti ou dos óxidos hidratados em HF aquoso contêm vários íons fluoro-complexos mas, predominantemente, o íon muito estável TiF_6^{2-} , que pode ser isolado como um sal cristalino, que é um octaedro distorcido. Nenhum sal de Ti^{4+} aquoso pode ser isolado, mas o Ti^{4+} possivelmente existe em solução embora as espécies principais estejam hidrolisadas. Os haletos, prontamente, formam aductos TiX_4L ou TiX_4L_2 com moléculas doadoras e muitos são sólidos cristalinos e solúveis em solventes orgânicos, como por exemplo, o $TiCl_4(Ome_2)_2$. Muitos aductos contêm Ti com coordenação octaédrica e podem ser dimerizados através de pontes de halogêneos [1].

O titânio é um metal extremamente passivo devido a sua alta resistência à corrosão. De acordo com Pourbaix [2] o Ti não é um metal nobre mas é facilmente passivável em meios não complexantes, exceção feita às soluções ácidas redutoras e as muito oxidantes. Os ácidos concentrados não oxidantes provocam um abaixamento do potencial de eletrodo do Ti, provavelmente devido à alta solubilidade de seus óxidos e hidróxidos neste meio. O diagrama de estabilidade termodinâmica potencial-pH do sistema titânio-água indica que o metal possui um potencial de eletrodo elevado e que se forma uma película de óxido passivante sobre sua superfície. As fases sólidas envolvidas no diagrama de Pourbaix são o Ti e seus três óxidos estáveis TiO , Ti_2O_3 e TiO_2 que estão em equilíbrio com soluções 10^{-6} M dos íons bi e trivalentes. O diagrama potencial-pH de Pourbaix considera o Ti^{2+} como espécie solúvel, no entanto, em um estudo mais recente, Kelsall e Robins[3] mostraram que este íon é instável em soluções aquosas. O diagrama potencial-pH, obtido por estes autores,

apresenta como espécies menos estáveis o Ti_2O_3 e o íon Ti^{3+} que só aparece em pHs inferiores a 2 (Figura 1). O TiO_2 hidratado é mais estável e mais provável que o TiO_2 anidro. O TiO_3 é um peróxido, amarelo, estável, que é formado acima de 1,5 V/ENH e dissolve-se em ácidos para formar TiO_2^{2+} . Kelsall e Robins também consideraram o TiH_2 como uma espécie que resulta da redução do Ti_2O_3 em pHs inferiores a 5 e potenciais menores do que $-0,5$ V/ENH (Figura 2). Outras espécies, menos importantes, são os óxidos não estequiométricos tais como Ti_3O_5 e Ti_4O_7 , cuja formação é mais provável em altas temperaturas.

A corrosão só é mensurável através de parâmetros cinéticos, e cumpre lembrar que estes diagramas são baseados em dados puramente termodinâmicos. Se a passividade (fase sólida estável) impedirá a corrosão ou permitirá o crescimento contínuo da camada de óxido, dependerá da natureza da camada formada. No caso do Ti, forma-se uma camada protetora e compacta o que previne a posterior corrosão em diversos meios.

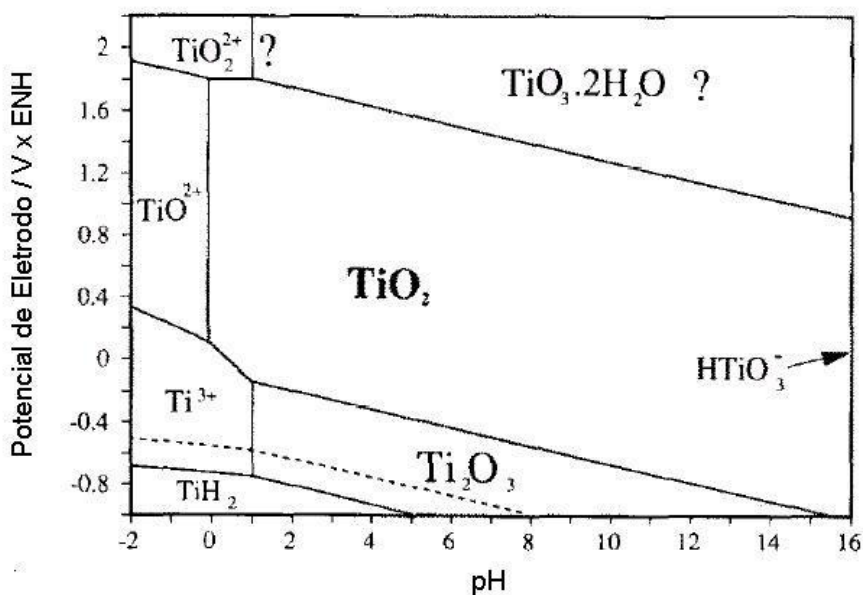


Figura 1: Diagrama potencial-pH do sistema Ti- H_2O a 298 K, excluindo Ti^{2+} e considerando TiO_2 , TiO_3 e Ti_2O_3 como as fases em equilíbrio com o Ti dissolvido [3].

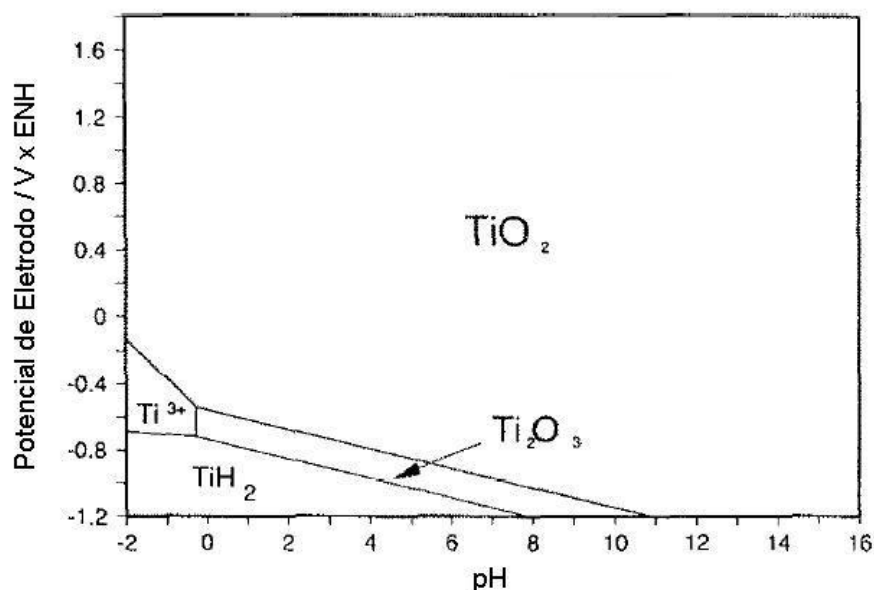


Figura 2: Diagrama potencial-pH do sistema Ti-H₂O a 298 K, excluindo Ti²⁺ e considerando TiO₂ e Ti₂O₃ como as fases em equilíbrio com o Ti dissolvido [3].

O Ti forma óxidos de estados +2, +3 e +4, mas apenas o TiO₂ é estável em contato com a água. O TiO e o Ti₂O₃ são óxidos básicos e o TiO₂ é anfótero. O TiO₂ anidro não é solúvel em ácidos ou bases, mas a forma hidratada do óxido pode dissolver-se em ambos. Em soluções ácidas saturadas (1 mol.L⁻¹) o principal íon formado é o TiO²⁺ (E^o = -0,88 V/ENH). O potencial de oxidação do Ti é muito positivo (E^o = 1,63 V/ENH) o que indica que o Ti não pode ser precipitado por redução catódica em soluções aquosas [4].

Em potenciais muito negativos ocorre desprendimento de H₂ sobre o Ti, o gás dissolve-se parcialmente no metal e um filme cinza de TiH₂ é formado sobre a superfície do metal [5]. O filme de hidreto passiva parcialmente o metal em soluções ácidas de concentrações menores do que 0,5 N. Em potenciais mais positivos, formam-se camadas de TiO₂ com resistência crescente ao ataque de agentes corrosivos. A verdadeira passividade é alcançada quando densas e aderentes camadas protetoras de TiO₂ formam-se sobre o metal [5]. A tabela 1 mostra os potenciais padrão do Ti em soluções aquosas [6].

Tabela 1. Potenciais padrão do Ti em soluções aquosas [6].

Potencial Padrão (V)	Reação de Redução
- 1,630	$Ti^{2+} + 2e = Ti$
- 1,210	$Ti^{3+} + 3e = Ti$
- 1,306	$TiO + 2H^+ + 2e = Ti + H_2O$
- 0,882	$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e = Ti + H_2O$
- 0,666	$TiO_2 + 4H^+ + e = Ti^{3+} + 2H_2O$
- 0,502	$TiO_2 + 4H^+ + 2e = Ti^{2+} + 2H_2O$
- 0,368	$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$
+0,100	$TiO^{2+} + 2H^+ + e = Ti^{3+} + H_2O$

O TiO_2 tem uma estrutura cristalina tetragonal na qual pares de átomos de O são associados com um átomo de Ti, e esta estrutura é conhecida como rutilo. Anatásio e brookita são fases de equilíbrio do sistema binário Ti-O e só são encontradas em condições muito especiais. O TiO tem uma estrutura cúbica de face centrada e pode existir em sítios vacantes na rede em ambas posições do Ti e do O. O Ti_2O_3 , por sua vez, tem uma estrutura hexagonal compacta [7].

De acordo com alguns autores [8-13], a presença de rutilo e anatásio só é possível em altas voltagens, acima de 80 V/ECS, sendo que os filmes superficiais formados até 20 V/ECS são amorfos. Panckuch e Bell [8], através de medidas de espectroscopia Raman, determinaram que em potenciais de até 20 V/ECS o filme superficial sobre o Ti tem uma estrutura amorfa que pode ser atribuída ao TiO_2 desordenado com alguma presença de Ti_2O_3 . Análises de difração de raios X, realizadas por Clement e Capellades [9], dos filmes de TiO_2 obtidos até 100 V/ECS mostraram a presença de anatásio, e o rutilo só foi observado em 150 V/ECS. Por outro lado, espectros Raman obtidos por Felske e Plieth [10], mostraram que as camadas de TiO_2 formadas em H_2SO_4 em potenciais de até 10 V/ECS apresentaram uma estrutura de rutilo. De acordo com Birch e Burleich [11], o TiO_2 , formado sob polarização anódica até 2 V/ECS, apresenta uma estrutura amorfa, enquanto que o rutilo só foi obtido por oxidação térmica a 500°C. Dolata e col. [12] também obtiveram rutilo a anatase após a oxidação térmica de superfícies de Ti em temperaturas acima de 500°C. Shibata e Zhu [13] determinaram que a cristalização dos filmes de óxido

anódicos sobre o Ti ocorre em potenciais acima de 7,0 V/ECS e a presença de moléculas de água pode promover uma melhor estabilização destes filmes.

2.2 PASSIVAÇÃO DO Ti

A excelente resistência à corrosão do Ti e suas ligas resulta da formação de filmes de óxido muito estáveis, aderentes e protetoras sobre a superfície do metal. Como o Ti é um metal muito reativo e possui uma alta afinidade por oxigênio, estes óxidos superficiais formam-se espontaneamente e instantaneamente quando o metal é exposto ao ar. Um filme de óxido danificado pode recuperar-se instantaneamente quando traços de mínimo de oxigênio ou água estão presentes no meio [14].

Meios que são compatíveis com o Ti incluem ácidos minerais contendo inibidores, soluções de cloreto oxidantes, soluções alcalinas inibidas e alguns orgânicos. O Ti mostra marcante resistência à corrosão por fresta, pitting e ataque localizado em água do mar. O Ti não pode ser manuseado com HF ou compostos clorados secos [15].

As camadas finas, protetoras, aderentes e regenerativas formadas sobre o Ti, dependem da composição do eletrólito, da presença de água, da atmosfera e do grau de pureza do Ti [14]. A passivação do Ti pode ser imposta por uma corrente anódica, pela adição de um elemento nobre como solução sólida ou por polarização catódica com a formação de hidretos. Sabe-se que o Ti possui uma alta afinidade por O_2 , N_2 e H_2 [5]. O oxigênio pode ser adsorvido sobre a superfície e incorporado na camada superficial, primeiro como óxidos de valência mais baixa e então como um excesso de O_2 e TiO_2 . Se a mistura ($O_2 + N_2 + H_2$) está presente, hidretos e óxidos podem ser formados simultaneamente por reação química direta. Estes óxidos podem também ser formados pela reação direta com o O_2 e a H_2O presentes no ar. O H_2 reage prontamente com o Ti para formar TiH_x sobre a superfície, especialmente se o metal for impuro. É provável que a monocamada não cubra uniformemente a superfície inteira do Ti deixando áreas expostas, embora estas regiões possam estar cobertas à medida que o filme cresce. Acredita-se que íons de Ti difundem para a solução enquanto que o íon H^+ é descarregado sobre áreas catódicas de metais mais nobres (impurezas), ou sobre a camada de óxido recém formada que é condutora, ou ainda sobre outros sítios onde o sobrepotencial do H_2 é mais baixo devido à difusão através de possíveis poros no filme [5].

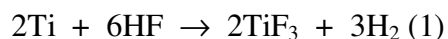
De acordo com Sibert [16] os filmes formados sobre titânio em ácidos muito fracos, tais como os orgânicos, são aderentes, translúcidos e de espessuras limitadas. Já os ácidos fortes, tais como o H_2SO_4 , produzem filmes densos, opacos e amorfos, e de estrutura porosa com características isolantes. Dos eletrólitos ácidos testados, Sibert verificou que aqueles baseados em fosfato deram os melhores resultados, com crescimento de filmes com um mínimo de porosidade. Eletrólitos mais neutros, tipo salinos, produziram apenas filmes muito finos e translúcidos, isolantes e com baixo valor protetivo. Sais de fosfato produziram os melhores filmes e Sibert observou que o pH influencia significativamente a efetividade de um eletrólito salino. De acordo com Sibert, as resistências das camadas de óxido formadas sobre o Ti são da ordem de $10^6 \Omega$.

2.3 CORROSÃO DO Ti

Condições anóxicas na ausência de uma fonte de oxigênio podem resultar na corrosão do Ti, porque o filme protetor não se recupera mais, se danificado [15]. A corrosão uniforme do Ti é, normalmente, o único problema em meio ácidos muito agressivos ou em condições redutoras.

Os ácidos minerais HF, HCl, H_2SO_4 e H_3PO_4 são capazes de causar ataque severo ao Ti e, sob certas condições, ácidos orgânicos como o fórmico, oxálico, tri-fluoroacético e cítrico. Estas substâncias atacam o filme protetor, e a extensão deste ataque pode ser reduzida pela adição de um agente oxidante como, por exemplo, o HNO_3 . Qualquer pré-tratamento que seja conveniente para produzir um filme de óxido fino antes do experimento, aumentará a resistência do Ti à corrosão [5]. A natureza do filme anodizado é diferente daquele formado na superfície por oxidação ao ar. Em soluções aquosas, o Ti forma camadas de óxido finas sob polarização anódica, e a espessura destas camadas é proporcional ao potencial aplicado. Os filmes produzidos pelas duas maneiras são aparentemente translúcidos dando surgimento a uma série de cores interferentes conforme aumenta a espessura do filme [5].

Sabe-se, de estudos prévios [17], que o HF é um dos principais ingredientes das soluções decapantes para o Ti e suas ligas, de acordo com a reação:



O HF dissolve a camada de óxido e o metal assume valores de potencial muito negativos. O processo é eletroquímico e a velocidade de ataque é determinada pela atividade de células localizadas sobre a superfície do metal. Durante a reação um filme poroso é formado sobre o metal, e a dissolução do Ti ocorre através dos poros deste filme [17].

As ligas de Ti geralmente são muito resistentes aos ácidos orgânicos. Nenhuma corrosão é verificada em ácidos muito fracos, tais como acético, tartárico e benzóico, em temperaturas de até 100°C [14]. As velocidades de corrosão podem se tornar significativas nos ácidos orgânicos mais fortes e desoxigenados, tais como o fórmico, láctico, oxálico e cítrico, principalmente quando a concentração e a temperatura aumentam. No entanto, a oxigenação da solução é suficiente para inibir a corrosão do Ti nestes ácidos [14].

O Ti é extremamente resistente à corrosão por pites induzida por cloreto, mas pode sofrer severa corrosão por fresta em Cl₂ anidro [15]. O Ti é muito mais sensível em outros haletos como brometo e fluoreto.

O Ti é susceptível a decapagem por hidrogênio, principalmente quando o TiO₂ protetor está danificado. O hidrogênio freqüentemente resultará do processo de corrosão, e a evolução de H₂ no Ti pode ser acelerada por acoplamento galvânico com um metal mais nobre [14]. Camadas de hidreto podem ser observadas no Ti grau 2 quando a concentração de hidrogênio alcança aproximadamente 100 ppm e se é aplicado um potencial catódico de cerca de -1,0 V/ECS. No entanto, óxidos térmicos superficiais sobre o Ti podem inibir a adsorção de hidrogênio sob carregamento catódico moderado [14].

2.4 LIGAS DE Ti

Pequenas adições de elementos de liga geralmente têm pouco ou nenhum efeito sobre a resistência à corrosão em meios passivos normais. A adição de Al e V nos Ti graus 5 e 9 tem praticamente pouco efeito sobre sua resistência à corrosão em meios ácidos oxidantes ou fortemente redutores, particularmente quando a temperatura aumenta. As ligas de Ti classificam-se em três categorias: α , β e α/β . A estrutura cristalina do Ti sofre uma transformação de uma fase α (hexagonal compacta) para uma fase β (cúbica de corpo centrado) a 882°C. As ligas α usualmente contêm estabilizadores de fase α e têm a resistência mecânica mais baixa, entretanto elas são dúcteis e maleáveis. Estas ligas são obtidas geralmente por têmpera após aquecimento a 675-790°C por 1 ou 2 h. As ligas β são

usualmente metaestáveis, dúcteis quando temperadas e podem ser envelhecidas à resistência mais altas, mas então perdem a ductilidade. Ligas β necessitam grandes quantias de estabilizadores e são, portanto, muito densas [15].

A resistência do Ti pode ser aumentada por ligamento embora com um custo na resistência à corrosão. Os tipos comerciais de Ti e suas ligas são mais conhecidos como graus ASTM e seus números [18,19]. Os Ti graus 1, 2, 3 e 4 são essencialmente Ti não ligado (tabela 2). Os graus 7 e 11 contêm 0,15 % de Pd para promover resistência à corrosão por fresta e a ácidos redutores. O Ti grau 12 contém 0,3 % Mo e 0,8 % Ni e é conhecido por sua resistência à corrosão por fresta e seu mais alto design que os graus não ligados. Outros elementos (Al e V) são usados para aumentar a resistência à corrosão das ligas graus 5 e 9 (tabela 3).

Tabela 2 Composição máxima (%) do Ti graus comercialmente puros. Norma ASTM F67-95 (Standard Specification for Unalloyed Ti for Surgical Implant Applications)[18]

	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
N	0,03	0,03	0,05	0,05
C	0,10	0,10	0,10	0,10
H	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50
O	0,18	0,25	0,35	0,40

Tabela 3. Composição máxima (%) do Ti6Al4V. Fonte ASTM F136-98 (Standard Specification for Wrought Ti6Al4V ELI, Extra Low Interstitial Alloy for Surgical Implant Applications) [19]

N	C	H	Fe	O	Al	V
0,05	0,08	0,012	0,25	0,13	5,5-6,5	3,5-4,5

De acordo com Tomashov e Chernova [20], o efeito dos elementos de liga no Ti é determinado pela mudança nos defeitos do filme de óxido ou alterações na sua condutividade iônica. Estes autores determinaram que adições de Al e V aumentaram a velocidade de dissolução anódica das ligas em uma solução 40% H₂SO₄ a 40°C. A estrutura do filme passivo sobre as ligas α -Ti (Ti6Al4V) mostrou ser idêntica àquela do filme

passivo sobre o Ti puro. Tomashov mostrou que os filmes passivos apresentam uma dupla camada com uma camada barreira perto do metal, com estrutura de anatase, e uma camada externa porosa, com estrutura de rutilo.

As ligas normalmente usadas sob condições corrosivas são as ligas de fase α , Ti comercialmente puro graus 7 e 12, Ti-25% Cu e a liga α/β Ti6Al4V. A liga mais resistente é usualmente Ti comercialmente puro, mas as ligas Ti-Mo-Ni e Ti-Pd têm promovido resistência à corrosão ao ataque por fresta. As ligas Ti-Pd são especialmente resistentes aos ácidos não oxidantes [15].

2.5 Ti E SUAS LIGAS EM HALETOS

Enquanto que o Ti não apresenta corrosão localizada em Cl^- , em potenciais abaixo de 10 V/ECS, a corrosão por pites pode ser observada em potenciais menores na presença de Br^- e I^- [14].

Raetzer-Scheibe [21] estudou a relação entre o pite e a repassivação do Ti e sua liga Ti6Al4V em haletos de sódio 1 molL^{-1} e observou que os potenciais de pite para o metal puro são muito mais nobres que aqueles para a liga. Os testes potencioestáticos (corrente *versus* tempo) demonstraram que apenas o NaF exerce um efeito dissolutivo sobre o filme de óxido primário. Na realidade, o autor verificou que a formação de um filme passivo não pode ocorrer completamente na presença dos íons Cl^- , Br^- e I^- , em determinados potenciais, sendo, portanto, o filme menos protetor. Este processo dissolutivo foi associado ao fato que o ataque por estes íons não ocorre sobre a superfície metálica, mas sobre o filme passivo, onde os íons haleto quimicamente adsorvidos formariam complexos dissolvendo o filme de óxido. Lohmann [22], por sua vez, mostrou que a tendência relativa para a adsorção química dos haletos na interface óxido/eletrólito pode ser o oposto da mesma tendência sobre a interface metal/eletrólito, sendo os fluoretos mais fortemente adsorvidos sobre a interface TiO_2 /eletrólito.

Beck [23], através de diversos estudos, determinou o potencial de pites de folhas de titânio em meio de brometo, cloreto e iodeto. A corrosão por pites foi observada em soluções de HBr e KBr $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ em potenciais acima de 1,5 V/ECS. As curvas voltamétricas evidenciaram um comportamento oscilatório que foi atribuído ao processo de formação de pites. Os potenciais de pite nas soluções de brometo foram menores do que

aqueles em meio de cloretos (10 V/ECS) e iodetos (2 V/ECS). Micrografias obtidas por Beck [24], para o Ti em uma solução $4,4 \text{ mol.L}^{-1}$ HBr e potencial de 1,5 V, mostraram uma superfície muito porosa e um precipitado alaranjado foi encontrado no fundo dos pites. Este material viscoso laranja foi consistente com a cor do TiBr_4 ou do TiOBr , que poderia ser um intermediário. Beck também observou um precipitado branco na parte externa dos pites que foi atribuído ao crescimento do filme de TiO_2 .

Casillas e col.[25] demonstraram, através de estudos de superfície, que a oxidação do brometo sobre o Ti ocorre em sítios microscópicos ativos e a quebra do óxido inicia em potenciais acima de 3 V/ECS. Estes autores realizaram experimentos de SECM em folhas de Ti onde filmes finos de TiO_2 foram crescidos anodicamente em uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 . De acordo com Casillas, o íon brometo é oxidado à Br_2 em um potencial de cerca de 1,3 V/ECS, antes da nucleação de pites que ocorre a partir de 3,0 V/ECS. A rápida transferência de elétrons na oxidação do brometo foi explicada em termos de um aumento na condutividade eletrônica do filme de óxido, provocada pela mudança nas propriedades eletrônicas deste filme [26]. Em trabalho mais recente, Casillas e col. [27] mostraram que a quebra do óxido do Ti em meio de brometo ocorre quando o campo elétrico dentro do filme alcança uma força crítica ou quando o potencial na interface filme/solução excede um valor crítico. O aumento da espessura do óxido sugere também um processo de dissolução química da camada mais externa que é dependente do potencial aplicado. Sendo assim, os autores propuseram o seguinte mecanismo:

- O Br^- é oxidado à Br_2 nos sítios microscópicos em potenciais acima de 1,2 V/ECS;
- A condutividade destes sítios é reduzida com o aumento do potencial para 2,0 V/ECS, devido ao espessamento do óxido;
- A partir de 3,0 V/ECS ocorre a dissolução do filme e inicia-se a nucleação dos pites.

Análises de superfície foram realizadas por Garfias-Messias [28] sobre Ti comercialmente puro em soluções de brometo, onde os sítios ativos foram associados com partículas (inclusões) contendo principalmente Al e Si.

Diversos trabalhos na literatura têm reportado o comportamento do Ti e suas ligas em meio de cloretos. O estudo da polarização anódica da liga Ti6Al4V , realizado por Levy e Sklover [29], mostrou uma transição ativo-passiva em HCl a 35°C em potenciais próximos de $-0,5$ V/ECS, cuja densidade de corrente aumentou com o aumento da

concentração do ácido. O Ti comercialmente puro mostrou ser mais passivo que as ligas estudadas (Ti6Al6V2Sn e Ti13V11Cr3Al).

Frayet e Caprani [30,31], por sua vez, mostraram que o potencial de transição ativo-passiva para o Ti aumenta com o aumento da concentração de uma solução de HCl desoxigenada de 1,0 para 8,0 N. Os diagramas de EIE obtidos para o Ti em 8,0 N HCl, com velocidade de rotação de 1000 rpm, em potenciais negativos, mostraram dois arcos capacitivos o que foi relacionado a um modelo com intermediários adsorvidos no mecanismo de dissolução do metal.

Curvas de polarização anódica, obtidas por Nishimura e Kudo [32], para o Ti em solução de HCl pH 2 mostraram uma região ativo-passiva que praticamente desaparece em soluções de NaCl neutras ou alcalinas. A quantidade de íons de Ti dissolvidos na solução, determinada quimicamente, diminuiu significativamente com o aumento do pH. A espessura dos filmes, calculada pela carga elétrica acumulada, aumentou linearmente com o aumento do potencial e do pH.

Kolman e Scully [33,34] realizaram diversos estudos eletroquímicos da passividade do Ti grau 2 e das ligas β Ti15Mo3Nb3Al e Ti15V3Cr3Al3Sn, em soluções aquosas de cloreto. Todas as ligas estudadas foram espontaneamente passivas em soluções 0,6 mol.L⁻¹ NaCl arejadas e desoxigenadas, sem apresentar pites em potenciais até 2,0 V/ECS. Já os experimentos realizados em solução 5 mol.L⁻¹ HCl desoxigenada revelaram uma transição ativo-passiva. Medidas de EIE, em diferentes potenciais, revelaram duas constantes de tempo, nas altas e baixas frequências, atribuídas ao óxido e à interface óxido/solução, respectivamente. O sistema foi descrito por um circuito equivalente com a resistência e a capacitância do óxido em paralelo e em combinação com a resistência de transferência de carga e capacitância da dupla camada.

Ramires e Guastaldi [35] realizaram ensaios eletroquímicos da liga Ti6Al4V em uma solução 0,15 mol.L⁻¹ NaCl, e as curvas de polarização mostraram que o material não sofreu corrosão em potenciais até 4,0 V. Testes de espectroscopia fotoeletrônica de raios X mostraram que o filme formado naturalmente sobre a superfície da liga é constituído de uma variedade de óxidos que não cobrem a superfície totalmente e, portanto, Ti, Al e V podem ser encontrados sobre as áreas descobertas.

Jesuino e col. [36], estudaram a resistência à corrosão da liga Ti4Al4V, obtida da reciclagem da liga Ti6Al4V, em solução 0,1 % NaCl + 0,1 % NaF pH 6. Os corpos de prova, após 4 meses de imersão, mostraram um ataque localizado por pites que foi atribuído aos seguintes fatos: dissolução preferencial de um dos componentes da liga; formação e crescimento de pites devido aos haletos; dissolução do filme protetor por complexação do fluoreto com o Ti para formar TiF_6^{-1} .

Rossi e col. [37] observaram a quebra do filme passivo quando a liga Ti6Al4V ficou imersa por 20 dias em uma solução 3,5 % NaCl + HCl pH 2, fato que foi confirmado por EIE e MEV que mostraram pites no material. O potencial de corrosão desta liga em 5 % HCl decresceu rapidamente para $-0,7$ V/ECS, após 10 dias, indicando que a camada de óxido protetora não resistiu neste meio, fato confirmado por EIE.

Poucos trabalhos têm reportado o comportamento do Ti e suas ligas em meio de iodeto. De acordo com Beck [22], as folhas de Ti em soluções $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ HI e KI e temperaturas de 20 à 50°C, apresentaram potenciais de pite entre 2,0 e 5,0 V/ECS, que foram relacionados ao decréscimo da espessura da camada de difusão. Beck verificou que o aparecimento dos pites foi acompanhado pela oxidação do iodeto sobre as faces da folha de Ti.

Raetzer-Sheibe [21] não conseguiu determinar exatamente o potencial de pite para a liga Ti6Al4V nas curvas de polarização em 1 N NaI. Entretanto, curvas corrente x tempo obtidas para a liga em diferentes potenciais, indicaram um aumento de corrente em 2,4 V/ECS.

Laser e col. [38], por sua vez, observaram a oxidação do iodeto sobre um eletrodo de Ti coberto com TiO_2 , em uma solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI. De acordo com estes autores, o efeito da espessura do filme tem um papel importante nos processos de transferência de carga e a oxidação de espécies, normalmente, só é observada sobre filmes finos de TiO_2 que são semicondutores.

2.6 POLARIZAÇÃO CATÓDICA DO Ti E SUAS LIGAS

Muitos estudos têm investigado a redução catódica de filmes formados sobre Ti e a sua relação com a adsorção de hidrogênio. Alguns autores, como Tomashov [39], encontraram filmes de hidreto após polarização catódica do Ti em soluções de H_2SO_4 . A

intensa adsorção de hidrogênio, observada durante a polarização catódica, afetou as propriedades mecânicas do Ti e suas ligas.

Owen e col. [40] verificaram a formação de hidretos sobre a liga Ti6Al4V quando exposta por 10 h em 5 N HCl, que foi favorecida quando a liga foi polarizada em um potencial de $-0,74$ V/ECS por 2 h. No entanto, estas camadas de hidretos podem dar início à corrosão por pites e frestas. Em potenciais mais negativos ($-1,0$ V/ECS), a camada de hidretos pode cobrir totalmente a superfície prevenindo a corrosão localizada e os autores também verificaram que a formação de hidretos é favorecida sobre o Ti puro.

De acordo com Wang e Briant [41], o Ti grau 2 é menos susceptível à fragilização por hidrogênio do que o Ti grau 3, devido ao teor de oxigênio mais alto. Estes autores investigaram a fragilização destes materiais em 6 % NaCl pH 1 a 70°C e sob polarização catódica. Camadas de hidretos de Ti foram detectadas por difração de raios X após polarização do Ti grau 3 em potenciais de $-0,4$ a $-0,8$ V/ECS, por 24 h. Os hidretos também foram observados no interior do metal após polarização em $-1,4$ V/ECS por 5 dias. Estes hidretos, que causaram fragilização do material, não foram observados no Ti grau 2.

Em um trabalho seguinte, Wang e Briant [42] observaram que o E_{corr} do Ti grau 2 na solução descrita acima aumentou com o tempo de imersão (2 h), o que foi atribuído ao crescimento e espessamento de um filme de óxido. Os hidretos não foram detectados quando o metal foi polarizado em $-0,2$ V ou $-0,4$ V/ECS. A maioria dos autores reporta um potencial limite para a adsorção de hidrogênio de cerca de $-0,75$ V/ECS.

Ohtsuka e col [43] verificaram que o filme de óxido anódico sobre Ti dissolve redutivamente em uma solução de H_2SO_4 como Ti^{3+} . Em uma solução de fosfato neutra (pH 6,9) eles observaram a adsorção de hidrogênio a partir de cerca de $-0,25$ V/ECS e o filme anódico muda sua composição de TiO_2 para TiOOH em $-0,9$ V/ECS.

As curvas voltamétricas obtidas por Pauli e Giordano [44] para o Ti em uma solução de Na_2SO_4 pH 4, mostraram uma corrente catódica em $-0,65$ V/ECS, antes da eletroformação do óxido, que foi associada à evolução de hidrogênio e à incorporação de espécies hydrogenadas, tais como TiOOH , dentro do filme. Os autores sugeriram que a espessura do óxido diminui após ciclos catódicos entre $-0,65$ e 0 V/ECS, devido à acumulação de hidrogênio dentro do filme.

Os resultados obtidos para o Ti em H_2SO_4 e HClO_4 , por Torresi e col. [45], foram descritos por um mecanismo que consiste de dois passos consecutivos para a reação de evolução de hidrogênio. Um passo envolve a redução do H^+ solvatado e o outro, considerado o passo determinante, a recombinação das espécies de hidrogênio adsorvido. Na escala de potenciais estudada, de -0,35 a 8 V/ECS, os autores observaram a despolarização da reação de evolução de hidrogênio que foi atribuída a um aumento na condutividade do filme de óxido.

De acordo com Azumi e Seo [46], a corrente catódica observada quando a curva voltamétrica do Ti em borato pH 9,84 foi iniciada em -0,5 V/ECS, é devido à redução do H^+ e formação de uma camada externa contendo TiOOH .

2.7 PROPRIEDADES SEMICONDUTIVAS DOS FILMES DE ÓXIDO DE TI

Diversos trabalhos na literatura têm reportado o comportamento semicondutivo dos filmes passivos formados sobre o Ti. Honda e Fujishima [47] verificaram a decomposição eletroquímica da água em um eletrodo semicondutor de TiO_2 . A corrente anódica associada com a reação de evolução de oxigênio começa a surgir em -0,5 V/ECS quando o semicondutor é irradiado com luz de comprimento de onda de 415 nm. A célula construída por Honda constituiu-se de um eletrodo de TiO_2 e eletrodo de negro de platina. Com a irradiação da luz a oxidação da água foi observada sobre o TiO_2 e a sua redução sobre a platina.

De acordo com Paleolog e col, [48] os filmes de óxido finos sobre o Ti mostram características específicas de um semicondutor tipo n, e um comportamento passivo que depende da distribuição de potencial na interface metal/solução.

Gráficos de Mott-Schottky não lineares foram obtidos por Lee e Pyun [49] para filmes de TiO_2 passivados anodicamente em solução de H_2SO_4 . Os filmes crescidos em potenciais de 2, 3 e 5 V/ECS foram amorfos, enquanto que aqueles crescidos em 20 e 30 V/ECS mostraram uma estrutura policristalina. Através do estudo de Mott-Schottky, os autores verificaram que a concentração de doadores aumentou com o aumento do potencial aplicado, e foi determinada pela espessura do filme e pela frequência de medição.

Medidas de capacitância com o potencial dos filmes formados sobre o Ti entre 0,2 e 2,0 V/ECS mostraram um comportamento Mott-Schottky dependente da frequência, de

acordo com Fonseca e col. [50]. Os autores atribuíram este comportamento à presença de Ti^{3+} como o elemento dopante. Para filmes formados em potenciais acima de 3,0 V/ECS, os gráficos Mott-Schottky foram não lineares o que indica um comportamento de semicondutor amorfo[50].

As propriedades semicondutivas dos filmes crescidos sobre o Ti em H_2SO_4 , com várias velocidades de varredura de potencial, foram investigadas por Ohtsuka e Otsuki [51], através de EIE. Estes autores verificaram que, com o aumento da velocidade de varredura de potencial, a constante dielétrica do filme aumenta e a densidade de doadores diminui o que foi atribuído ao grau de hidratação do filme. O alto teor de água como pontes de OH no filme pode induzir a alta constante dielétrica e a baixa densidade de doadores.

Blackwood e Peter [52], realizaram diversos experimentos para investigar o crescimento de filmes anódicos sobre o Ti em solução $3mol.L^{-1} H_2SO_4$. Voltametrias de reforma foram obtidas indicando que o filme é crescido após um período no potencial de circuito aberto seguido pela varredura de potencial até 3,0 V/ECS. O patamar de corrente observado nas varreduras de reforma indicam que a quebra, em circuito aberto, do filme passivo resulta da lenta e uniforme dissolução do óxido. Aplicando uma corrente catódica, Blackwood observou o decréscimo uniforme da espessura do filme. Em outro trabalho, Blackwood e col. [53], realizaram estudos elipsométricos do Ti no mesmo meio, que confirmaram os resultados obtidos anteriormente e indicaram uma nova evidência para a formação de uma camada fina e não-estequiométrica entre o metal e o óxido. Esta camada cresce por um mecanismo de estado sólido conforme o campo elétrico diminui no final de uma varredura de potencial. Diagramas de Mott-Schottky, obtidos por EIE, e estudos fotoeletroquímicos mostraram que as propriedades do estado sólido dependem da velocidade com a qual o filme é formado [54]. A presença de altas densidades de defeitos nos filmes de óxido crescidos rapidamente, é indicada pela resposta fotoelétrica dos mesmos. A impedância obtida para eletrodos de Ti passivados no H_2SO_4 desarejado, por Blackwood [55], tanto galvanostaticamente como potenciostaticamente, mostrou ser dominada pela capacitância da camada de carga espacial. Blackwood concluiu que nem a espessura do filme e nem a velocidade de corrosão podem ser determinadas corretamente por EIE.

Azumi e Seo [46], através de medidas de EIE, determinaram que a camada mais externa do filme de óxido de Ti anódico muda de um semicondutor tipo n para um

dielétrico em potenciais acima de 3,0 V/ECS, e converte-se novamente para o semicondutor tipo n em potenciais abaixo de 0,5 V/ECS. Os gráficos de Mott-Schottky mostraram uma dependência quase linear do inverso do quadrado da capacitância com o potencial e uma alteração na inclinação da curva em 4,0 V/ECS. A conversão do semicondutor tipo n para o dielétrico causa uma mudança na distribuição de potencial no filme. Os autores especularam que a camada do dielétrico forma-se pelo alto campo elétrico dentro do filme em potenciais acima de 3,0 V/ECS.

De acordo com Shibata e Zu [13], o filme de óxido anódico sobre o Ti pode conter pontes de água, o que indica que a camada mais externa é hidratada. A dissociação das moléculas de água pode causar a desidratação do filme sob o efeito de um alto campo elétrico dentro do filme.

Laser e col. [38] observaram mudanças nas propriedades ópticas no filme fino crescido sobre o Ti em Na_2SO_4 , o que indica uma dependência linear da espessura do filme com o potencial aplicado. Laser também observou a redução e a oxidação de algumas espécies sobre os filmes finos de óxido de Ti que foram atribuídas às propriedades semicondutoras dos mesmos.

Foster e col. [56], verificaram a foto-oxidação da metil-hidroquinona sobre um disco coberto com TiO_2 , que depende da intensidade e do tempo de iluminação. Altas velocidades de foto-oxidação foram mantidas por vários segundos com altas intensidades de luz.

2.8 LIGAS DE Ti PARA IMPLANTES BIOMÉDICOS

Pan et al [57] estudaram as características do filme de óxido passivo formado sobre ligas de Ti para aplicação em implantes, através de espectroscopia de impedância eletroquímica. O filme de óxido formado em solução salina tampão de fosfato exibiu uma alta resistência à corrosão e o espectro obtido foi interpretado em termos de um modelo de dupla camada, que consiste de uma camada interna compacta e uma camada externa porosa. Adicionando-se H_2O_2 à solução, os autores observaram um decréscimo da espessura da camada interna e um espessamento da camada externa. Aumentando o tempo de exposição para 30 dias, o filme pode reformar-se devido a algum processo de preenchimento dos poros com compostos hidratados ou precipitados.

Fonseca e col. [58] realizaram estudos de EIE e MEV do Ti grau 2 em uma solução de fosfato, com e sem H_2O_2 , após diferentes tempos de imersão. A resistência à corrosão do material diminuiu com a adição de H_2O_2 e as micrografias obtidas mostraram uma superfície porosa. O circuito equivalente proposto para descrever o sistema consiste de uma impedância de Warburg e um elemento de fase constante em série com a capacitância e a resistência da camada interfacial.

Okasaki e Tateishi [59] verificaram que o filme passivo formado sobre a liga Ti6Al4V, em um meio fisiológico simulado, consiste principalmente de TiO_2 , Al_2O_3 e pequenas quantidades de óxido de vanádio. Como o V é considerado um elemento citotóxico, os autores determinaram que a compatibilidade biológica desta liga tornou-se menor após longos tempos no corpo humano.

Ciolac e col. [60] realizaram estudos eletroquímicos do Ti e das ligas binárias e ternárias, Ti-Mo e Ti-Al-Mo, em solução Ringer a $37^\circ C$, com pH de 2,67 a 6,38. Os diagramas do potencial de corrosão versus pH mostraram que o E_{corr} , após 2 h de imersão, foi maior para o Ti e aumentou com o aumento do pH, indicando que a estabilidade dos materiais depende de sua composição. As densidades de corrente com a polarização em +0,8 V/ECS foram maiores para as ligas, mostrando que a resistência à corrosão é controlada pela composição das mesmas e pelo grau de hidratação dos filmes superficiais.

Yu e Scully [61] estudaram a passivação e a corrosão do Ti grau 2, da liga Ti6Al4V e outras ligas contendo Nb, Zr e Mo, em solução Ringer com lactato a $37^\circ C$. Medidas do potencial de corrosão e curvas de polarização anódica mostraram que o Ti grau 2 e a liga Ti6Al4V foram espontaneamente passivos no meio estudado.

Gonzalez e Mirza-Rosca [62] estudaram o comportamento de algumas ligas de Ti utilizadas em implantes biomédicos e dentários, sob condições fisiológicas simuladas, através de medidas de impedância eletroquímica. No potencial de circuito aberto um comportamento puramente capacitivo foi observado para o Ti e para as ligas Ti15Mo5Al e Ti7Al4.5V, verificando-se que o aumento do teor de Mo aumenta a resistência do filme passivo. Os diagramas para as ligas Ti10Mo10Al e Ti5Al2.5Fe mostraram um processo difusional sugerindo um filme poroso. Medidas comparativas, em uma escala de potencial de -0,65 a 0,40 V/ECS, mostram alterações nos diagramas de Bode associadas com modificações nas características e espessura da camada de óxido. Na região de alta

frequência (1 a 100 kHz) o diagrama exibe uma resposta da resistência do eletrólito com um ângulo de fase próximo de zero. Nas médias e baixas frequências, o espectro mostra uma resposta característica de uma capacitância de filme passivo com um ângulo de fase próximo de 90°.

De acordo com Reclaru e Meyer [63] a presença de íons fluoreto em eletrólitos contendo NaCl pode dar início à corrosão localizada por pites e fresta para o Ti e algumas ligas para implantes dentários. O efeito dissolutivo do fluoreto sobre o Ti grau 4 em uma saliva artificial contendo 0,1 % NaF e com pH inferiores a 4, foi observado através de medidas de E_{corr} , curvas de polarização anódica e MEV.

Fernandez et al [64] estudaram o efeito do fluoreto sobre o comportamento eletroquímico do Ti em soluções de saliva artificial com pH de 6,5 a 7 e verificaram que a velocidade de crescimento de camadas de óxido sobre o Ti é influenciada pela concentração de fluoreto e pelo número de imperfeições na superfície do metal.

De acordo com Sirila [65], a presença de 0,1 % de Na_2SiF_6 nas pastas dentais é suficiente para causar a descoloração de implantes dentários de Ti. A imersão do Ti grau 2 em um gel contendo 1,25 % de íons fluoreto por vários dias causou a corrosão por pites no material.

Através de medidas de EIS, Frateur et al [66] estudaram as características das camadas de óxido formadas sobre Ti em soluções ácidas de fluoreto com pH 2 e 3 e observaram um efeito dissolutivo do fluoreto sobre o TiO_2 assim como uma relação linear entre a espessura do óxido e o potencial aplicado.

Schiff e col. [67] estudaram o efeito do pH e da concentração de fluoreto sobre o Ti grau 2 e algumas ligas em soluções de saliva artificial, baseando-se no fato que os géis fluoretados possuem pH 4 e que o pH da cavidade bucal pode baixar a 2,5. Tanto as medidas do E_{corr} como as curvas de polarização anódica, mostraram que a resistência à corrosão do Ti grau 2 e da liga Ti6Al4V reduziu significativamente no pH 2,5. As micrografias obtidas para as ligas Ni-Ti neste meio foram caracterizadas por um processo de pites.

O comportamento eletroquímico do Ti e das ligas Ti7Al4,5V e Ti5Al2,5Fe, foi avaliado em salivas artificiais contendo fluoretos [68]. Os diagramas de EIE obtidos em uma solução de Hank, em passos de potencial anódicos, foram caracterizados por duas

constantes de tempo para o Ti grau 2 associadas a um filme duplex, e uma constante de tempo para as ligas, indicando a existência de apenas uma camada. A adição de 0,1 % NaF nas salivas mostrou um processo dissolutivo. Os diagramas de Nyquist obtidos nestas condições apresentam um arco indutivo relacionado à adsorção de complexos tais como $[\text{TiF}_6]^{2-}$ e $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-]$ sobre a superfície do Ti. Estudos de capacitância foram também realizados mostrando que o óxido é um semicondutor tipo n e que obedece a equação de Mott-Schottky.

O uso crescente de ligas de Ti como biomateriais se deve a sua superior compatibilidade biológica e maior resistência à corrosão quando comparadas com os aços convencionais e as ligas de cobalto [69]. Estas propriedades foram o ponto de partida para a introdução de ligas α (Ti comercialmente puro) e $\alpha + \beta$ (Ti6Al4V) assim como para o mais recente desenvolvimento de novas composições de ligas de Ti β metaestáveis para uso ortopédico. Entretanto, a pobre resistência ao cisalhamento e a fraca resistência ao desgaste das ligas de Ti têm limitado seu uso na medicina. A resistência ao desgaste de ligas β é maior se comparada com as ligas $\alpha + \beta$. A composição das ligas, que controla a composição do óxido superficial e a deformação, é um fator crítico na resistência ao desgaste das ligas β .

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula convencional de três eletrodos. Os eletrodos de trabalho foram eletrodos rotatórios de disco de Ti grau 2 e Ti grau 5 (tabela 4), procedência Brodene Dahla, embutidos em Teflon e com áreas expostas de 0,0177 e 0,0314 cm², respectivamente. Estes eletrodos foram polidos mecanicamente com lixas 600 e 1000, desengraxados em acetona p.a. e enxaguados com água bi-destilada antes de cada ensaio. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi o eletrodo de referência, sendo todos os potenciais relacionados a ele, e um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar.

Tabela 4. Composição química das amostras em % (valores máximos)

Amostra	N	C	H	Fe	O	Al	V
Ti grau 2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	-	-
Ti grau 5	0,05	0,10	0,0125	0,40	0,20	5,5-6,5	3,5-4,5

3.2 ELETRÓLITOS

Todos os eletrólitos foram preparados com reagentes p.a. e água purificada em aparelho Easy-Pure. Os tampões McIl Vaine [70] foram preparados com soluções aquosas de ácido cítrico e monohidrogeno fosfato de sódio de acordo com a tabela 5.

Tabela 5. Composição dos tampões McIl Vaine em % [70].

pH	Ác. Cítrico 0,1 mol.L ⁻¹	Na ₂ HPO ₄ 0,2 mol.L ⁻¹
2,2	98,0	2,00
4,0	61,45	38,55
5,0	48,50	51,50
7,0	17,6	82,4

Os tampões citrato foram preparados com soluções aquosas de ácido cítrico 0,1 mol.L⁻¹ (pH 2) e citrato de sódio 0,1 mol.L⁻¹ (pH 7,6). Os demais tampões tiveram seu pH ajustado com o auxílio de um pH-metro digital DM-20 da Digimed.

Os eletrólitos, contendo brometo e cloreto, foram preparados adicionando-se NaBr e NaCl, na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aos tampões. Os eletrólitos contendo iodeto foram preparados com a adição de NaI aos tampões, nas concentrações de $0,01$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O NaF, por sua vez, foi adicionado nas concentrações de $0,01$; $0,025$; $0,05$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ aos tampões, para obter os eletrólitos contendo fluoreto.

Os experimentos foram realizados em presença de ar e temperaturas de $20 \pm 5^\circ \text{C}$.

3.3 EQUIPAMENTOS

Para as medidas do potencial de corrosão utilizou-se multímetro digital modelo ET-2020, da Minipa, e as curvas voltamétricas foram obtidas em aparelho PG-STAT 30 da Autolab. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizados no mesmo equipamento, em uma faixa de frequências de 100 kHz a 10 mHz , com amplitude de voltagem senoidal de $0,01 \text{ V}$.

3.4 TÉCNICAS

As técnicas utilizadas foram medidas do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo de imersão, voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Algumas micrografias foram obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização de superfícies após os ensaios eletroquímicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TAMPÕES CITRATO

4.1.1 Potencial de Corrosão

A Figura 3 apresenta a variação do E_{corr} com o tempo do Ti grau 2 e do Ti6Al4V, após imersão de 1 h no ácido cítrico pH 2 e citrato de sódio pH 7,6. Observa-se que o E_{corr} , para ambos eletrodos após 1 h no ácido cítrico, apresenta valores correspondentes à região de estabilidade termodinâmica de um óxido passivo [2,3]. Com o aumento do pH para 7,6 o E_{corr} desloca-se para valores mais negativos, mas após 30 min permanece na região passiva para o metal e para a liga. De acordo com o diagrama de estabilidade potencial-pH do sistema Ti-H₂O, obtido por Kelsall e Robins [3], os potenciais de eletrodo de formação do TiO₂ hidratado e Ti₂O₃ deslocam-se para valores mais negativos com o aumento do pH.

O E_{corr} da liga no ácido cítrico contendo brometo, cloreto e iodeto, da Figura 4, não sofre alterações significativas, indicando uma vez mais a formação de um filme passivo. Mesmo comportamento foi observado por outros autores para o Ti e suas ligas em outros meios [41,61,71,72]. Entretanto, com a adição do fluoreto ao ácido cítrico, o E_{corr} da liga desloca-se para -1,0 V após 5 minutos de imersão, permanecendo neste potencial. Este fato indica que os íons fluoreto atacam o filme previamente formado sobre a superfície da liga provocando a sua dissolução ou a formação de uma camada porosa. De acordo com o diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Ti-F, obtido por Kelsall e Robins [3], o complexo TiF_6^{2-} pode ser formado, neste pH e potencial, pela dissolução química do TiO₂ ou pela redução eletroquímica do Ti₂O₃. Outra espécie que pode se formar em pH 2 e em potenciais inferiores a -0,6V é o TiH₂ [3]. Considerando que um filme de cor cinza foi visualizado após o experimento acredita-se que hidretos possam ter sido formados sobre a superfície da liga. Comportamento similar foi obtido para o Ti grau 2 em ácido cítrico contendo haletos. Schiff e col. [67] também observaram um decréscimo significativo do E_{corr} do Ti grau 2 e da liga Ti6Al4V quando 0,1 % NaF foi adicionado a uma saliva artificial pH 2,5.

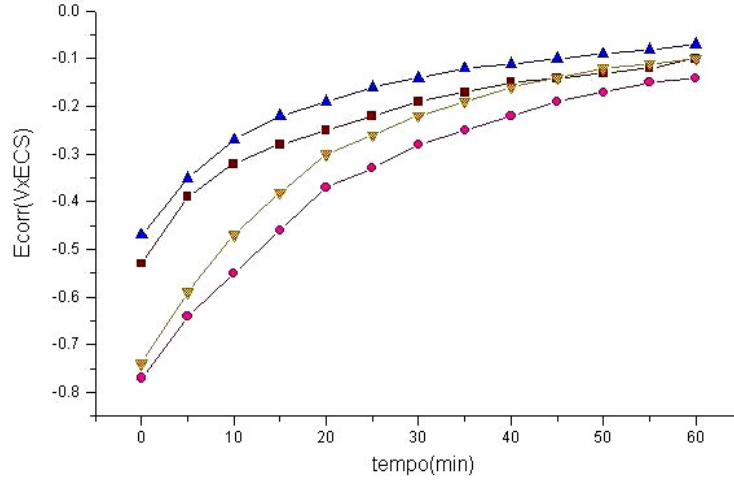


Figura 3: Variação do E_{corr} com o tempo de imersão: Ti grau 2 no ácido cítrico pH 2 (▲) e citrato pH 7,6 (▼); Ti6Al4V no ácido cítrico pH 2 (■) e citrato pH 7,6 (●).

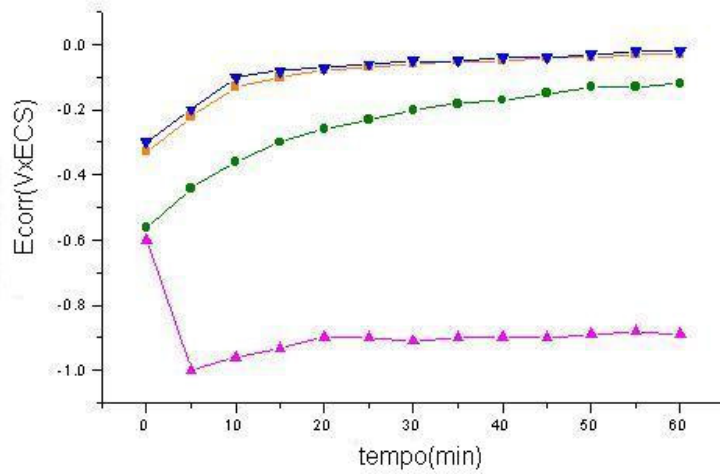


Figura 4: Variação do E_{corr} do Ti6Al4V com o tempo no ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr (■), NaCl (●), NaF (▲) e NaI (▼).

Com o aumento do pH dos citratos o E_{corr} do Ti grau 2 e do Ti6Al4V na presença de brometo, cloreto e iodeto, permanece na região passiva. O efeito do pH é mais pronunciado quando o fluoreto é adicionado aos tampões citrato. A Figura 5 mostra que o E_{corr} da liga no citrato pH 5, contendo fluoreto, desloca-se para potenciais próximos de $-0,6$ V e permanece neste valor após 1 h de imersão, indicando que, neste pH, já existe a formação de um filme de óxido estável, mesmo na presença de fluoreto. Em citrato pH 7,6 contendo fluoreto, o E_{corr} da liga retorna à região de potenciais relativos à zona passiva [3]. Estes fatos indicam que o efeito dissolutivo do fluoreto sobre o filme de óxido só é significativo em pHs inferiores a 6. Novamente, o Ti grau 2 apresentou comportamento igual ao do Ti6Al4V. De acordo com Fernandez e col [64], o E_{corr} do Ti permaneceu instável em valores próximos de $-0,3$ V, em uma saliva sintética pH 6,5 contendo fluoreto. Schif e col. [67] observaram que o E_{corr} do Ti grau 2 e da liga Ti6Al4V, em uma saliva artificial pH 5,3 contendo fluoreto, permaneceu em $-0,3$ V após 24 h de imersão, sugerindo um decréscimo na resistência do filme passivo.

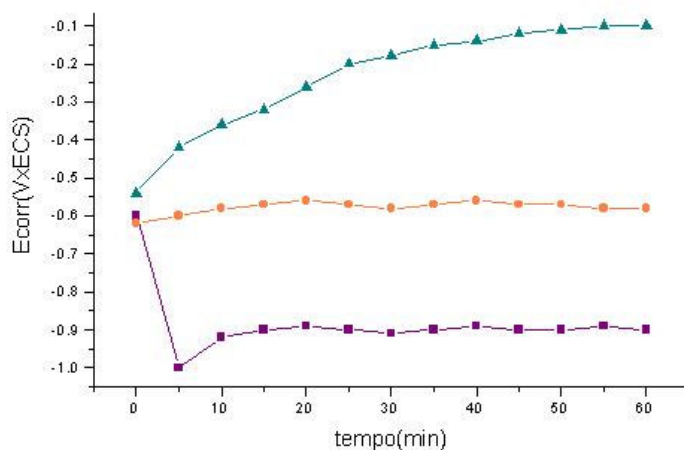


Figura 5: Efeito do pH no E_{corr} do Ti6Al4V nos tampões citrato contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaF}$: pH 2 (■), pH 5 (●), pH 7,6 (▲).

Conclusões: tanto a liga como o Ti grau 2 se mantêm passivos após 1 hora de imersão nos tampões citrato. Entre os haletos adicionados, apenas o fluoreto provoca a dissolução do filme prévio formado ao ar em pH inferiores ≤ 5 .

4.1.2 Estudos Voltamétricos

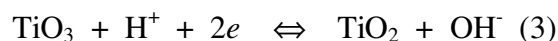
4.1.2.1 Tampões Citrato

As curvas voltamétricas obtidas para o Ti grau 2 e para o Ti6Al4V no ácido cítrico, entre $-1,0$ e $4,0$ V com $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, são apresentadas na Figura 6. Observa-se uma zona de ativação em torno de 0 V seguida por uma extensa região passiva onde a corrente permanece praticamente constante ($\sim 0,12 \text{ mA.cm}^{-2}$), indicando o crescimento do filme. De acordo com Vetter [73], a corrente passiva constante indica a existência de um campo elétrico constante dentro do filme cuja espessura aumenta linearmente com o potencial aplicado. Diversos autores verificaram o mesmo perfil voltamétrico para o Ti e suas ligas, em outros meios, e a maioria parece concordar que este patamar de corrente corresponde ao crescimento de uma camada de óxido tipo barreira e que a espessura deste filme aumenta linearmente com o potencial aplicado [44-46]. A elevação de corrente observada a partir de $3,0$ e $2,0$ V para o metal e para a liga, respectivamente, sugere a formação do peróxido amarelo TiO_3 de acordo com Pourbaix [2] e Kelsall [3]. Após o experimento, a superfície dos eletrodos apresentou uma coloração amarela, que poderia confirmar a formação do peróxido TiO_3 . De acordo com Azumi e Seo [46], o filme de TiO_2 pode sofrer oxidação parcial à TiO_3 em potenciais maiores do que $3,0$ V, onde ocorre a formação de uma camada dielétrica devido ao alto campo elétrico aplicado. Termodinamicamente, o TiO_3 pode ser formado na parte hidratada do filme, de acordo com a seguinte reação:



Presume-se que, no TiO_3 , a valência do Ti ainda seja 4^+ , considerando o peróxido como $\text{Ti}^{4+}\text{O}^{2-}\text{O}_2^{2-}$, portanto o próton é extraído do filme devido ao campo elétrico [46]. Ramires e Guastaldi [35] observaram um segundo pico anódico em aproximadamente $2,5$ V, na curva do Ti6Al4V em $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl, que foi atribuído ao aumento de espessura da camada de óxido. No entanto, Torresi e col [45], atribuíram a elevação de corrente observada em $3,0$ V para o Ti em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 , a eletroformação simultânea de oxigênio sobre o eletrodo. A evolução de oxigênio não está totalmente descartada se moléculas de água estão presentes na parte mais externa do filme, conforme o modelo proposto por Shibata e Zhu [13]. De acordo com estes autores, o campo elétrico alto dentro do filme pode causar a dissociação destas moléculas de água em potenciais acima de $3,0$ V.

A histerese verificada na inversão da varredura nas curvas da Fig. 6 pode ser atribuída ao decréscimo do campo elétrico dentro do filme, de acordo com Piazza e col. [74]. Um pequeno pico catódico é observado para ambos eletrodos em aproximadamente $-0,5$ V que pode estar associado a um processo de redução parcial do filme de óxido, de acordo com outros autores [35,38,44,46]. No entanto, o pico catódico só é observado se a varredura de potencial for estendida até $4,0$ V. A Figura 7, obtida para o Ti grau 2 no ácido cítrico entre $-1,0$ e $3,0$ V com $v = 0,05$ Vs⁻¹, confirma este fato, o que sugere a redução do TiO₃. Cumpre lembrar que, de acordo com Kelsall [3], o TiO₃ é formado em potenciais acima de $3,0$ V. Os resultados aqui obtidos concordam com Azumi e Seo [46] que também verificaram o aparecimento de um pico catódico em 0 V, na curva voltamétrica do Ti em borato pH 9,84, quando o limite do potencial anódico foi expandido para $4,0$ V. De acordo com estes autores, a redução do TiO₃ ocorre com a penetração do H⁺ no filme, devido ao abaixamento do campo elétrico, o que promove a formação do pico catódico, conforme a reação:



Com o aumento do pH do tampão para $7,6$ observa-se a antecipação do pico ativo-passivo para $-0,5$ V, na curva obtida para o Ti6Al4V entre $-1,0$ e $4,0$ V com $v = 0,02$ Vs⁻¹ (Figura 8). Mesmo comportamento foi obtido para o Ti grau 2, indicando que a formação do filme de óxido passivo é antecipada com o aumento do pH, o que concorda uma vez mais com os diagramas de equilíbrio obtidos por Kelsall e Robins [3].

As curvas obtidas para o Ti grau 2 e para a liga, nos tampões citrato, não se alteram com a rotação do eletrodo, sugerindo a formação de um filme passivo compacto e aderente (dados não mostrados).

Com o aumento da velocidade de varredura para $0,05$ V.s⁻¹, as correntes para o Ti grau 2, no ácido cítrico, aumentam e observa-se um pequeno deslocamento do pico ativo-passivo para potenciais mais positivos (Fig. 9). Efeito similar foi observado por Gudié e col [75] para um eletrodo de alumínio em meio ácido com o aumento da velocidade de varredura. Este comportamento pode ser explicado pelo crescimento do filme passivo com aumento de espessura proporcional ao aumento do potencial aplicado [76].

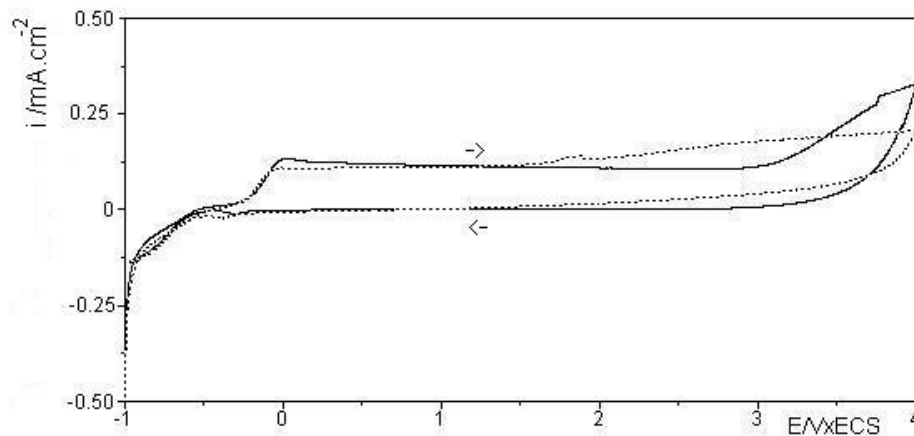


Figura 6: Curvas voltamétricas do Ti grau 2 (—) e Ti6Al4V (···) no ácido cítrico pH 2, entre -1 e 4 V, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

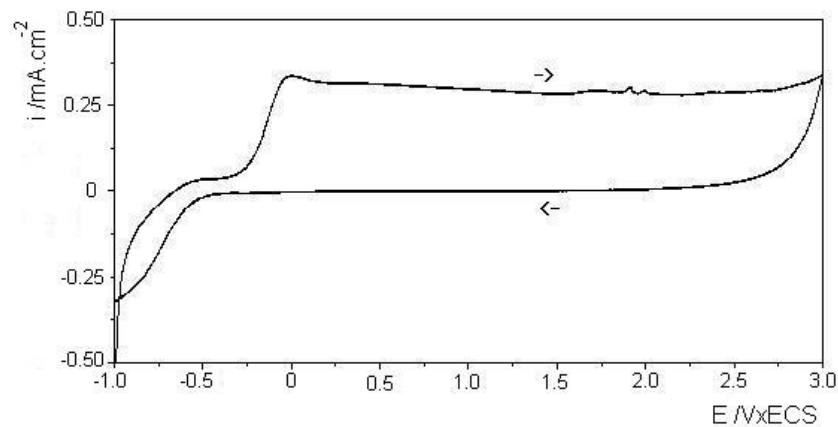


Figura 7: Voltametria cíclica do Ti grau 2 no ácido cítrico pH 2, entre -1 e 3 V, com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

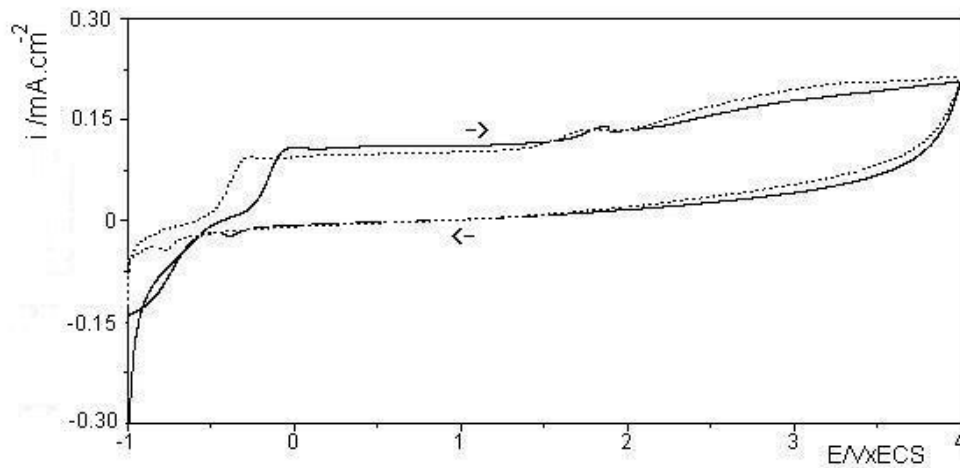


Figura 8: Curvas voltamétricas obtidas para o Ti6Al4V no ácido cítrico pH 2 (—) e no citrato de sódio pH 7,6 (⋯), entre -1 e 4 V, com $v = 0,02$ V.s⁻¹.

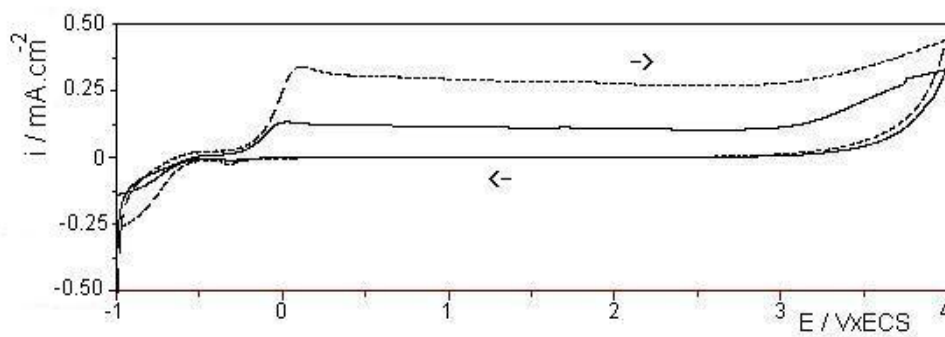


Figura 9: Efeito da velocidade de varredura de potencial na voltametria do Ti grau 2 no ácido cítrico pH 2, entre -1 e 4 V; $v = 0,02$ V.s⁻¹ (—) e $v = 0,05$ V.s⁻¹ (⋯).

Se ciclos sucessivos são realizados para o Ti grau 2 no ácido cítrico (Figura 10), entre $-1,0$ e $4,0$ V com $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, as correntes anódicas diminuem indicando que o filme permanece passivo. Um ombro anódico é observado em $-0,6$ V que pode ser atribuído à oxidação do hidrogênio adsorvido sobre o filme de óxido. Comportamento similar foi observado por outros autores [38,44,46] nos ciclos sucessivos do Ti em outros meios. O Ti6Al4V apresentou comportamento idêntico ao do Ti grau 2 após 3 ciclos no mesmo meio e na mesma faixa de potenciais. De acordo com Pauli e Giordano [44], se um pré-tratamento catódico for aplicado ao Ti antes da eletroformação do óxido, entre $-0,65$ e 0 V, o eletrodo pode ser reativado devido ao afinamento do óxido. No entanto, as correntes permanecem inalteradas no 4º ciclo do Ti6Al4V em ácido cítrico após pré-tratamento por 5 minutos em $-1,0$ V. A Fig. 11 apresenta novamente o ombro anódico em aproximadamente $-0,65$ V, nos ciclos da liga entre $-1,0$ e $1,0$ V indicando, uma vez mais, a oxidação do H_2 adsorvido sobre o filme. Ohtsuka e col. [43] observaram uma mudança na composição do filme anódico de TiO_2 para TiOOH , em tampão fosfato pH 6,9 e potencial de $-0,7$ V após a adsorção do hidrogênio, sem causar o afinamento do óxido. De acordo com estes autores, a redução catódica do filme de óxido em meio ácido ($0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) pode causar a sua dissolução como espécies Ti^{3+} . Todos estes fatos podem ser explicados pela mudança nas propriedades semicondutivas do filme de óxido de Ti o que será discutido num capítulo mais adiante.

Com a adição do cloreto aos tampões citrato não se observam alterações no perfil voltamétrico do Ti grau 2 e da liga. A Figura 12 mostra a curva voltamétrica obtida para o Ti6Al4V no ácido cítrico contendo cloreto, entre $-1,0$ V e $4,0$ V e com diferentes velocidades de varredura. As correntes anódicas e catódicas aumentam com o aumento da velocidade de varredura, a transição ativo-passiva desloca-se para potenciais mais positivos, e o pico catódico para potenciais levemente mais negativos. Mesmo perfil voltamétrico foi obtido por Kolman e Scully [33] para o Ti grau 2 e algumas ligas em soluções de NaCl acidificadas. Torresi e col. [45] também observaram o mesmo aumento das correntes catódicas do Ti em meio ácido, com o aumento da velocidade de varredura, que foi atribuído ao aumento na condutividade do óxido.

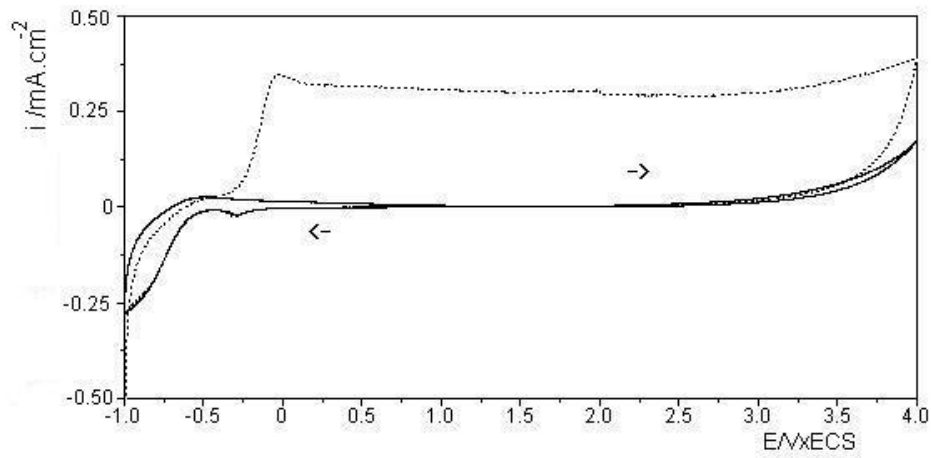


Figura 10: Ciclos sucessivos do Ti grau 2 no ácido cítrico pH 2, entre $-1,0$ e $4,0$ V, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; 1º ciclo (---), 3º ciclo (—).

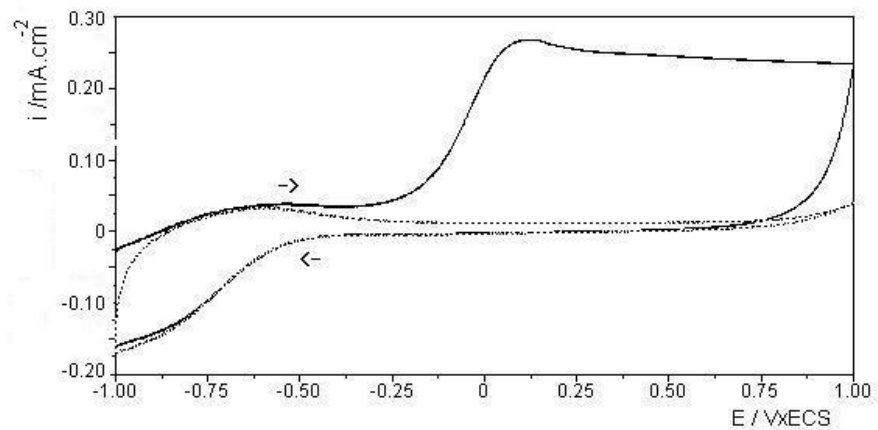


Figura 11: Ciclos sucessivos do Ti6Al4V no ácido cítrico pH 2, entre $-1,0$ e $1,0$ V, com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, após pré-tratamento por 5 minutos em -1 V; 1º ciclo (—), 4º ciclo (---).

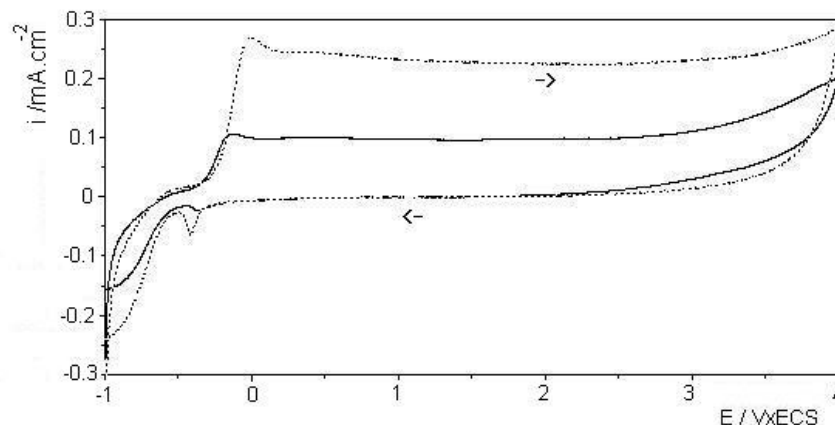


Figura 12: Curvas voltaméticas obtidas para o Ti6Al4V no ácido cítrico pH contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaCl, entre -1 e 4 V, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$ (—) e $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$ (···).

4.1.2.2 Tampões Citrato e Brometo

A curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 em ácido cítrico contendo brometo, entre -1,0 e 5,0 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, é apresentada na Figura 13. Observa-se um aumento significativo de corrente acima de 3,5 V acompanhado de comportamento oscilatório que persiste na varredura reversa até aproximadamente 1,0 V quando a corrente decresce. Estes fatos indicam que ocorre a quebra do filme passivo seguido por um processo de pite e a posterior repassivação em aproximadamente 0,7 V. Após o experimento alguns pites com um precipitado marrom foram observados, com um microscópio óptico (4X), sobre a superfície do metal. Beck [23] observou o mesmo perfil voltamétrico para o Ti em uma solução 0,6 mol.L⁻¹ KBr com início do processo de pite em 1,5 V e com velocidade de varredura de 0,052 V.s⁻¹. Após os ensaios, Beck observou um precipitado laranja no fundo dos pites que foi atribuído à formação de TiBr₄. Casillas e col. [25], por sua vez, observaram um pico de oxidação do brometo em 1,5 V com posterior quebra do filme sobre um eletrodo de Ti/TiO₂ em solução 1 mol.L⁻¹ KBr pH 1,05 a partir de 3,0 V. Se a velocidade de varredura é diminuída para 0,02 V.s⁻¹ o processo de pite para o Ti grau 2, no mesmo meio, é antecipado para 3,0 V (Figura 14). Beck [23] também observou a intensificação do comportamento oscilatório quando a velocidade de varredura foi diminuída de 0,52 para 0,005 V.s⁻¹.

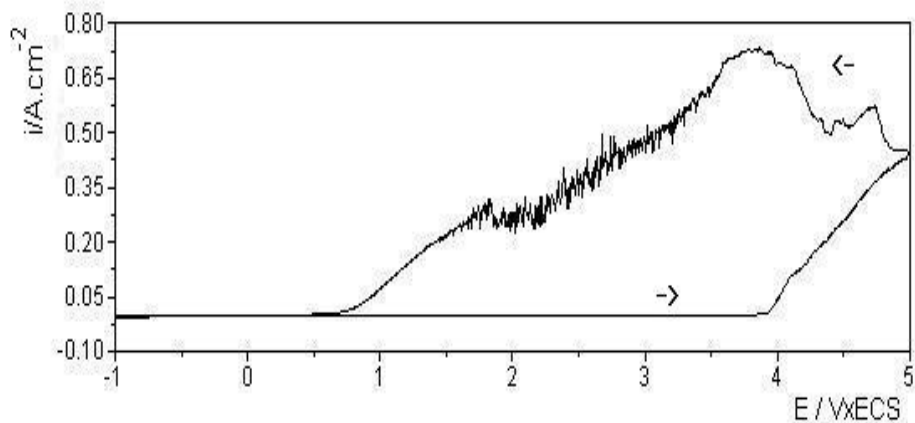


Figura 13: Curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 no ácido cítrico pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, entre $-1,0$ e $5,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

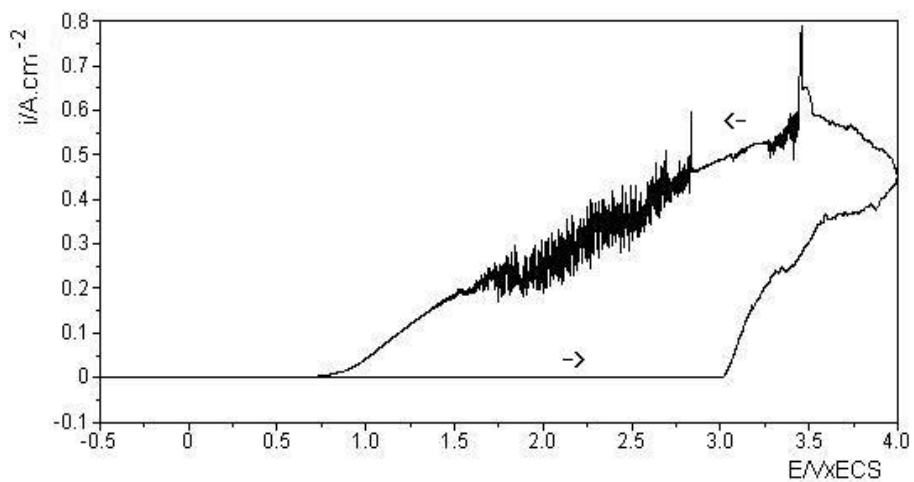


Figura 14: Curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 no ácido cítrico com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, entre $-0,5$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

No entanto, o processo de pite para o Ti grau 2 em meio de brometo não é mais observado se a voltametria é efetuada em citrato pH 7,6 com diferentes velocidades de varredura (Figura 15). Beck [23] também verificou este efeito do pH, onde o processo de pite para o Ti foi mais intenso em $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ HBr do que em $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ KBr. Outro fato é que na solução neutra Beck observou um precipitado branco crescendo na região dos pites, o que foi atribuído ao TiO_2 . No presente trabalho, observou-se também o crescimento de cristais brancos sobre a região dos pites no tampão citrato pH 7,6.

A curva voltamétrica obtida para o Ti6Al4V no ácido cítrico contendo brometo, entre $-1,0$ e $3,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$, apresenta a quebra do filme passivo em aproximadamente $2,5 \text{ V}$ (Figura 16). Uma vez mais, o comportamento oscilatório é observado na varredura reversa até aproximadamente $0,7 \text{ V}$ quando ocorre a repassivação dos pites. Este potencial, igual ao da Fig.14, indica que a espécie passivante é a mesma para os dois eletrodos. Mesmo com o aumento do pH do tampão, a curva da liga no citrato pH 7,6 da Fig. 17 ainda apresenta o processo de pite iniciado em aproximadamente $3,0 \text{ V}$. Raetzer-Sheibe [21] verificou que o potencial de pite para a liga Ti6Al4V foi menor, em torno de $1,2 \text{ VxECS}$ que para o Ti, em torno de $1,4 \text{ V}$ em solução 1 mol.L^{-1} NaBr.

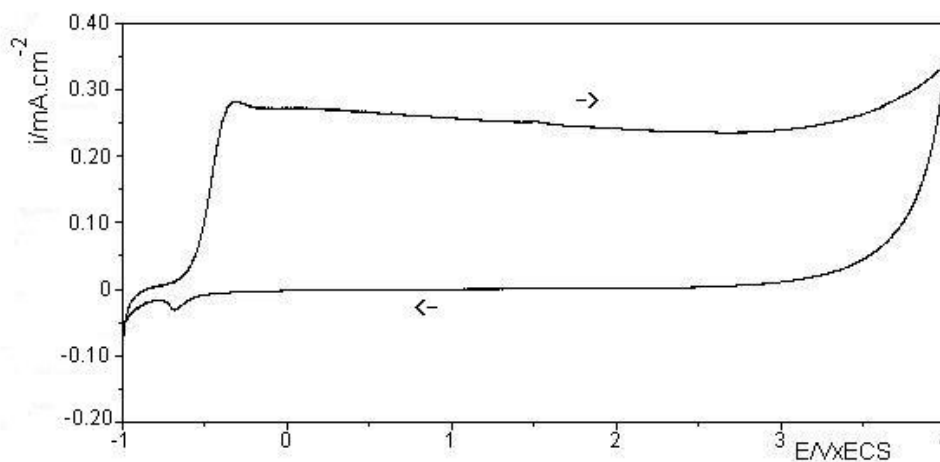


Figura 15: Voltametria cíclica do Ti grau 2 no citrato de sódio contendo brometo, entre -1 e 4 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

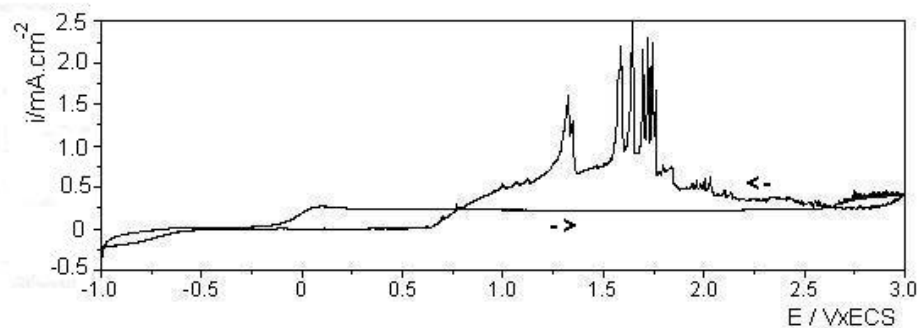


Figura 16: Curva voltamétrica obtida para o Ti6Al4V em ácido cítrico contendo brometo, entre $-1,0$ e $3,0\text{V}$, com $v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

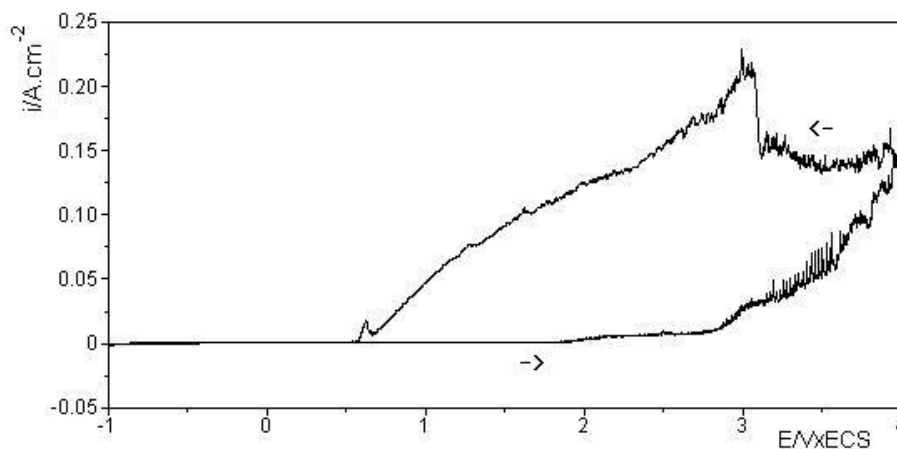


Figura 17: Voltametria cíclica do Ti6Al4V no citrato de sódio contendo brometo, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Com a rotação do eletrodo não se observou alteração nas curvas voltamétricas do Ti grau 2 e do Ti6Al4V nos tampões citrato contendo brometo (dados não mostrados).

4.1.2.3 Tampões Citrato e Fluoreto

A curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 no ácido cítrico e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,5$ e $4,0$ V com $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$, é apresentada na Fig. 18. Observa-se um pico de dissolução em $-1,0$ V seguido por extensa região passiva onde a corrente praticamente não se altera. Correntes anódicas ainda são observadas na varredura reversa e um pico de reativação anódica aparece em $-1,0$ V. Estes fatos indicam que o fluoreto dissolve o filme previamente formado e o patamar de corrente, a partir de 0 V, sugere a passivação da superfície. No entanto, o pico de reativação anódica mostra que o filme ainda é instável e provavelmente contém poros cujo diâmetro aumenta quando o potencial se aproxima de $-1,0$ V. De acordo com Straumanis e Chen [17], o Ti imerso em uma solução $0,2 \text{ N HF}$ é coberto com um filme poroso cuja espessura diminui e os poros alargam-se simultaneamente. Reclaru e Meyer [63] observaram o mesmo pico de dissolução para a curva de polarização anódica do Ti grau 4 em saliva artificial contendo fluoreto pH 3. Schiff e col. [67] observaram o mesmo perfil voltamétrico nas curvas de polarização anódica do Ti grau 2 e da liga Ti6Al4V na saliva acidificada contendo $0,1 \%$ NaF. A curva de polarização anódica obtida por Ibris e col.[68], para a liga Ti7Al4,5V em saliva artificial + $0,1 \%$ fluoreto, apresentou uma região ativa em $-0,7$ V seguida de uma região passiva até $1,2$ V. A transição ativo-passiva foi caracterizada por oscilações de corrente que foram atribuídas à um processo de competição entre a formação e a dissolução do filme [68]. Foi proposto que a camada de óxido ainda está instável e pode ser dissolvida em meio de fluoreto, mas com o aumento do potencial o filme estabiliza e a região passiva aparece na curva. No entanto, estes autores não realizaram experimentos de voltametria cíclica os quais poderiam confirmar se o filme se mantém estável na inversão da varredura de potencial. Os dados obtidos no presente trabalho, portanto, discordam do modelo proposto por Ibris e col. [68], uma vez que o processo de reativação anódica na curva da Figura 18 indica a não estabilidade do filme passivo que, provavelmente contém poros ou defeitos.

Em condições experimentais análogas, o Ti6Al4V apresenta o mesmo perfil voltamétrico, no entanto o processo de reativação é mais intenso, sugerindo que para a liga o filme é mais poroso (Figura 19).

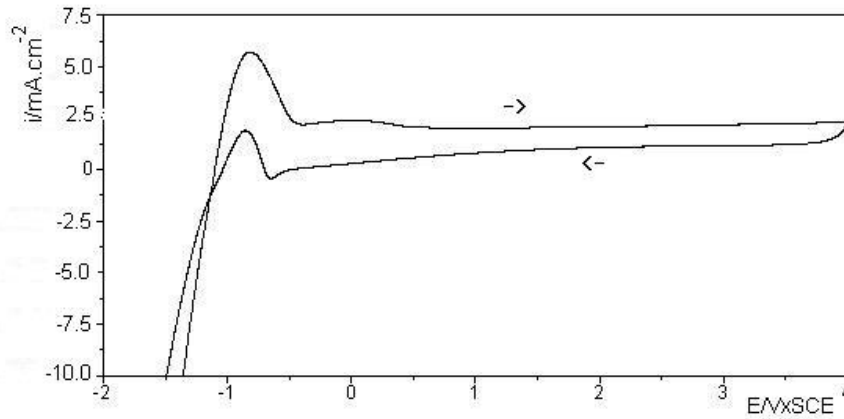


Figura 18: Curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 em ácido cítrico com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,5$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

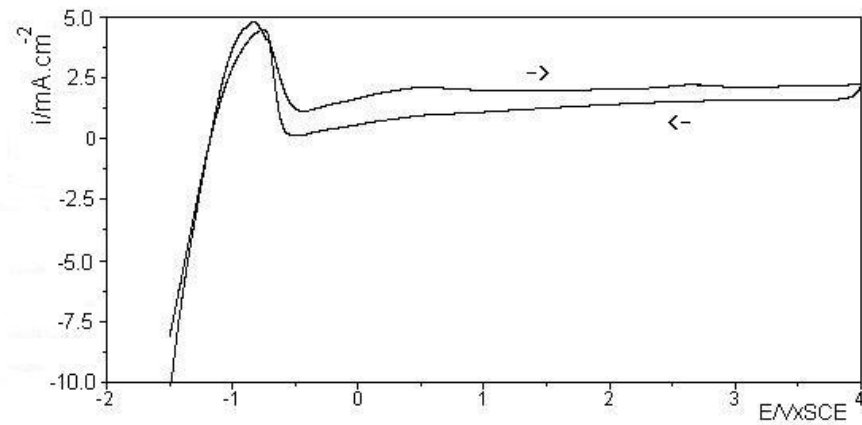


Figura 19: Curva voltamétrica do Ti6Al4V em ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,5$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

A Figura 20 apresenta o efeito do pH nas curvas obtidas para o Ti grau 2 nos tampões citrato contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,3$ e $1,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$. Observa-se que, com o aumento do pH para 4, as correntes diminuem, o pico de dissolução permanece, no entanto, a reativação anódica desaparece. A curva obtida no citrato pH 5, contendo fluoreto, não apresenta mais o pico de dissolução em $-1,0 \text{ V}$ e o perfil voltamétrico apresenta o comportamento ativo-passivo em aproximadamente $-0,5 \text{ V}$. Estes fatos mostram, uma vez mais, que o processo dissolutivo do filme de óxido de Ti passivo, nos tampões citrato contendo fluoreto, depende do pH do meio. Mesmo comportamento foi observado para a liga, em presença de fluoreto, quando o pH do tampão foi aumentado.

O efeito da rotação do eletrodo, $\omega = 1000 \text{ rpm}$, na voltametria do Ti6Al4V em citrato pH 4 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,3$ e $1,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$, é mostrado na Figura. 21. Observa-se que as correntes do pico e da reativação em $-1,0 \text{ V}$ aumentam significativamente, mostrando o efeito do transporte de massa no processo dissolutivo da liga em meio de fluoreto. Frateur [66], verificou que o efeito da rotação do eletrodo, no caso do Ti em uma solução $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ NH_4F , é significativo apenas no pico, não na região passiva, e sugeriu que a dissolução química do TiO_2 está sob controle cinético. Mesmo comportamento foi observado para o Ti grau 2 com a rotação do eletrodo.

Com o aumento da velocidade de varredura de $0,02$ para $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, as correntes aumentam e o perfil das curvas se mantém, como se pode observar para o Ti6Al4V no ácido cítrico contendo fluoreto da Fig. 22.

A Figura 23 mostra o efeito da concentração dos íons fluoreto na voltametria da liga em citrato pH 4, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$. Observa-se densidades de corrente anódicas em torno de $0,3$ e $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ para as concentrações de $0,01$ e $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, respectivamente. A antecipação da zona de ativação e o aumento das correntes anódicas mostram que a dissolução do filme sobre o Ti em citratos contendo fluoreto, é significativo em concentrações $\geq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF e pHs inferiores a 5. Mesmo efeito da concentração do fluoreto foi observado para o Ti6Al4V em citrato pH 4. Fernandez e col. [64] observaram o aumento nas densidades de corrente do Ti quando a concentração de NaF foi aumentada de $0,02$ para $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ em saliva artificial pH 6,5.

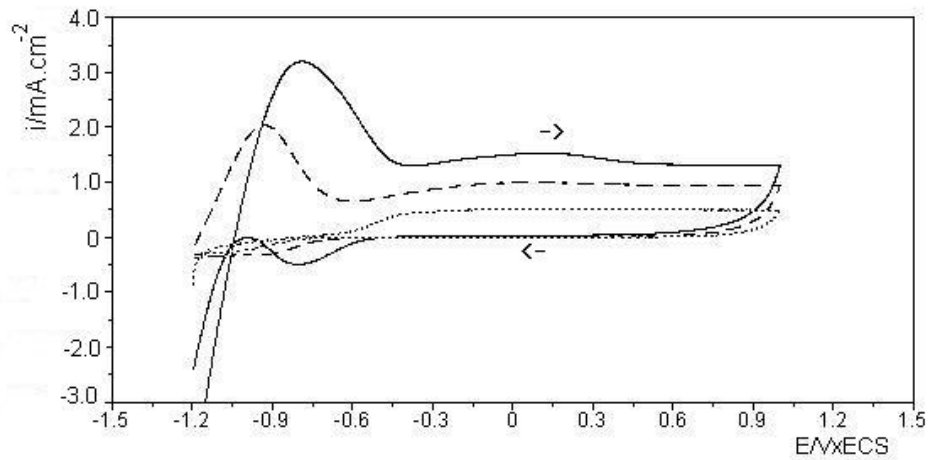


Figura 20: Efeito do pH nas curvas voltamétricas do Ti grau 2 nos tampões citrato com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre 1,3 e 1,0 V, com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$; pH 2 (—), pH 4 (---), pH 5 (···).

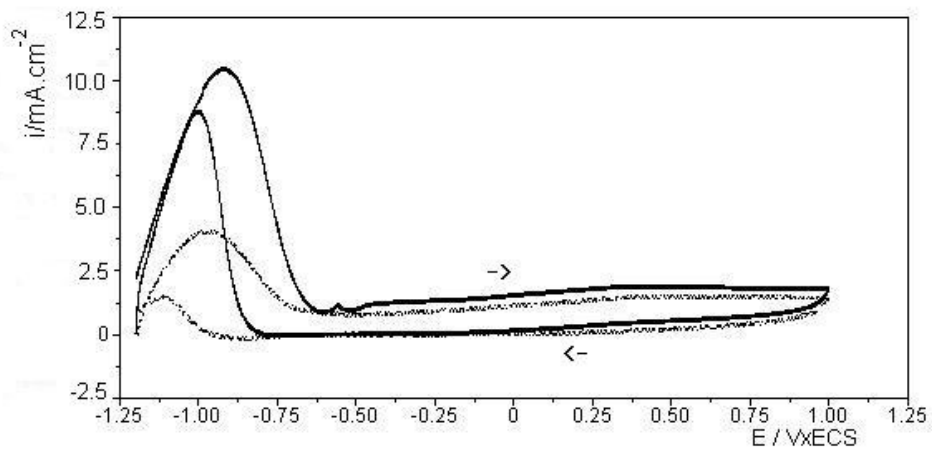


Figura 21: Efeito da rotação do eletrodo nas curvas voltamétricas do Ti6Al4V no citrato pH 4 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,2$ e $1,0 \text{ V}$, com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, $\omega = 0$ (···), $\omega = 1000 \text{ rpm}$ (—).

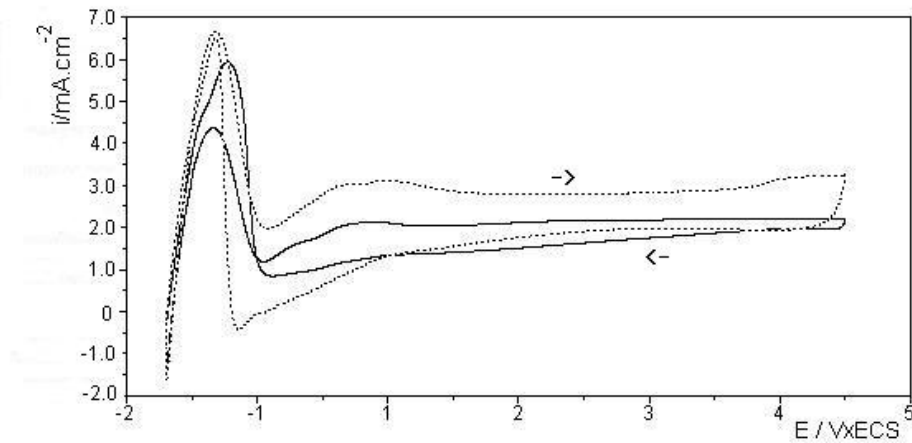


Figura 22: Efeito da velocidade de varredura de potencial na voltametria do Ti6Al4V em ácido cítrico com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$, $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$ (—) $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ (···).

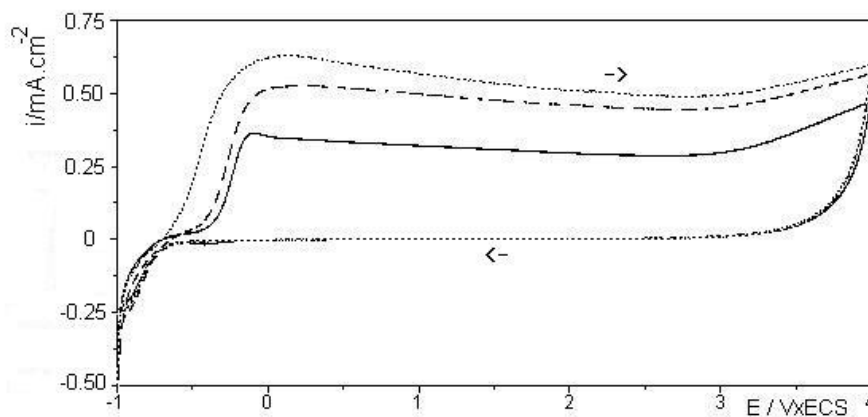


Figura 23: Efeito da concentração do NaF na voltametria cíclica do Ti grau 2, no citrato pH 4, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$: $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (—); $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (---); $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (···).

Com o aumento do pH do citrato para 5, a curva obtida para a liga em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF da Fig. 24, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, apresenta uma zona de ativação que inicia em $-0,5 \text{ V}$. As correntes anódicas da região passiva estão em torno de $0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ e observa-se um aumento de corrente após $2,5 \text{ V}$, no entanto, a histerese na inversão da varredura indica que o filme permanece estável neste pH, mesmo em presença de fluoreto.

A curva obtida para o Ti6Al4V em citrato pH 7,6 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$, é mostrada na Figura 25. Mesmo comportamento ativo-passivo, observado anteriormente na ausência do fluoreto, é verificado nesta curva mostrando que o processo dissolutivo em meio de fluoreto não ocorre neste pH. Os dados aqui obtidos concordam com aqueles da literatura indicando que o pH é parâmetro significativo para o efeito do fluoreto na passivação do Ti e suas ligas.

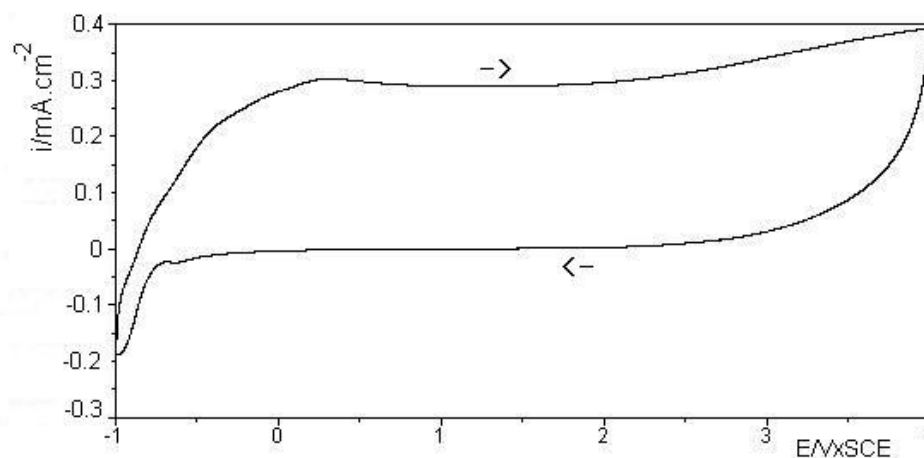


Figura 24: Curva voltamétrica obtida para o Ti6Al4V no citrato pH 5 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

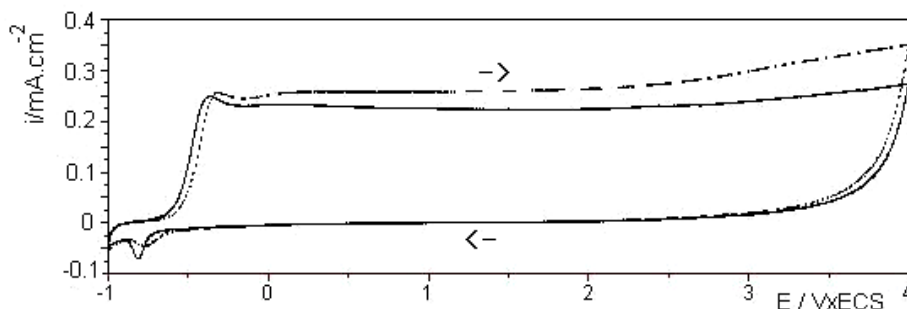


Figura 25: Curvas voltamétricas do Ti6Al4V no citrato pH 7,6 (—) e contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaF (---) entre -1,0 e 4,0 V com $\nu = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

4.1.2.4 Tampões Citrato e Iodeto

A curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 em ácido cítrico contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaI, entre -1,0 e 4,0 V com $\nu = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$, é apresentada na Figura 26. Observa-se o aparecimento de um segundo pico anódico em aproximadamente 1,0 V após a transição ativo-passiva, que poderia estar associado com a oxidação do iodeto sobre o filme passivo seguido pela região passiva. Outros autores também observaram a oxidação do iodeto sobre o Ti [21,23,38]. O Ti6Al4V apresentou comportamento idêntico ao do Ti grau 2 no mesmo meio e nas mesmas condições.

O pico anódico observado em 1,0 V poderia indicar um processo de corrosão, no entanto, a curva voltamétrica do Ti grau 2 obtida em citrato pH 7,6 e 0,1 mol.L⁻¹ NaI, entre -1,0 e 1,0 V descarta esta hipótese. A Fig. 27 mostra que a inversão da varredura em 1,0 V, após o início da oxidação do iodeto, é acompanhada por um abrupto decréscimo de corrente. Cumpre lembrar que após o pico anódico em 1,0 V a corrente se estabiliza novamente indicando o crescimento do filme passivo até 4,0 V, como foi observado na Fig. 26.

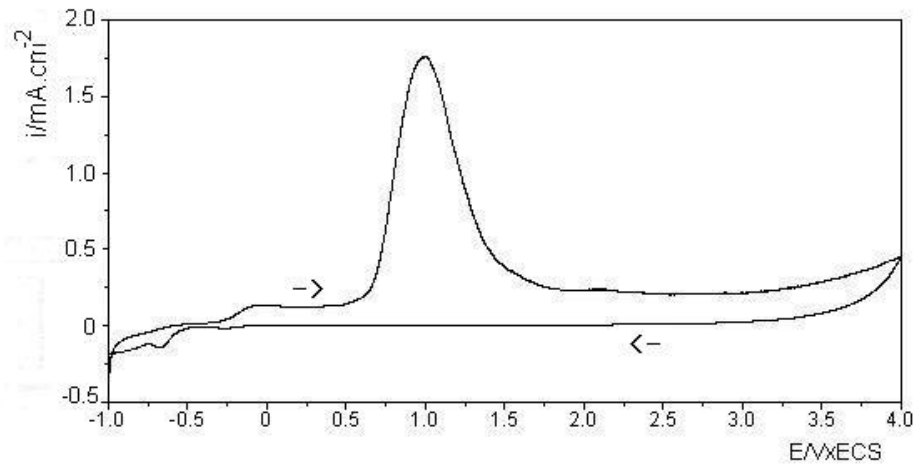


Figura 26: Curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 no ácido cítrico com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

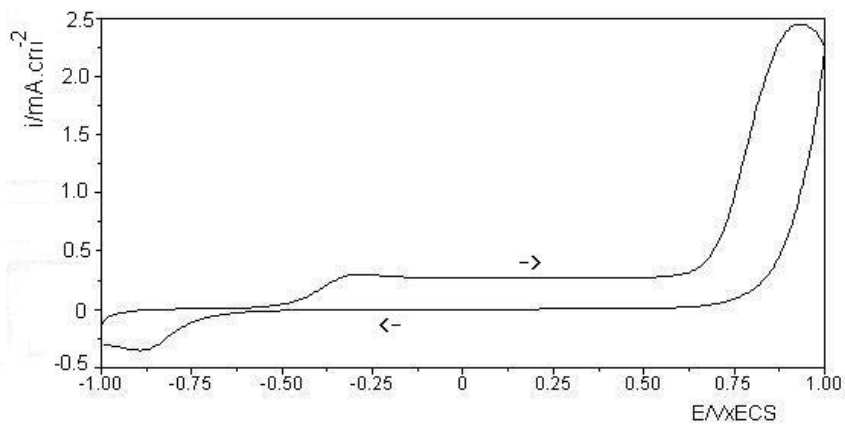


Figura 27: Curva voltamétrica obtida para o Ti grau 2 no citrato pH 7,6 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$, com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

A Fig. 28 apresenta o efeito do pH nas curvas obtidas para o Ti6Al4V nos tampões citrato contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Verifica-se que as correntes do pico anódico em $1,0 \text{ V}$ diminuem significativamente no citrato pH 7,6. Este comportamento está de acordo com dados da literatura indicando que a oxidação do iodeto, em solução ácida contendo oxigênio dissolvido, é favorecida [77].

O efeito da velocidade de varredura na voltametria do Ti6Al4V no citrato pH 7,6 contendo iodeto, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$, é mostrado na Fig. 29. Com o aumento da velocidade de varredura de $0,02$ para $0,05 \text{ V.s}^{-1}$, as correntes do pico em $1,0 \text{ V}$ aumentam e o ombro observado em aproximadamente $2,0 \text{ V}$ sugere duas etapas para a oxidação do iodeto sobre o filme de óxido de Ti passivo.

A curva obtida para a liga em citrato pH 4 contendo iodeto, entre $-0,5$ e $2,0 \text{ V}$ com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$, apresenta um ombro acoplado ao pico anódico em $1,0 \text{ V}$ (Fig. 30), o que pode ser atribuído, uma vez mais, à oxidação do iodeto em duas etapas sobre o filme de óxido de Ti, conforme dados da literatura [78].

A Figura 31 apresenta o efeito da concentração do NaI na voltametria do Ti6Al4V em ácido cítrico, entre $-0,5$ e $2,0 \text{ V}$ e com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Com o aumento da concentração do iodeto de $0,01$ para $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ observa-se um aumento na densidade de corrente de $0,25$ para $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, respectivamente, no pico anódico em $1,0 \text{ V}$. Este fato sugere, uma vez mais, que o iodeto sofre oxidação sobre o filme passivo de óxido de Ti.

No entanto, a oxidação do iodeto não é mais observada em um segundo ciclo após a voltametria da liga em citrato pH 7,6 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$ (Fig. 32). O pico de oxidação também não é observado, no segundo ciclo, se o NaI é adicionado ao citrato após a voltametria do Ti grau 2 no citrato pH 7,6 (Fig. 33). De acordo com Laser [38], o efeito da espessura do filme tem um papel importante nos processos de transferência de carga que parecem envolver o tunelamento de um elétron através do filme fino de óxido de Ti. No entanto, Laser observou a oxidação do iodeto ainda sobre um filme de TiO_2 mais espesso, pois tal oxidação ocorreu em potenciais mais positivos conforme a espessura do filme aumentou. Tais fatos serão discutidos mais adiante em um capítulo (4.3) que avaliará as propriedades semicondutivas dos filmes formados sobre o Ti grau 2 e Ti6Al4V nos tampões estudados.

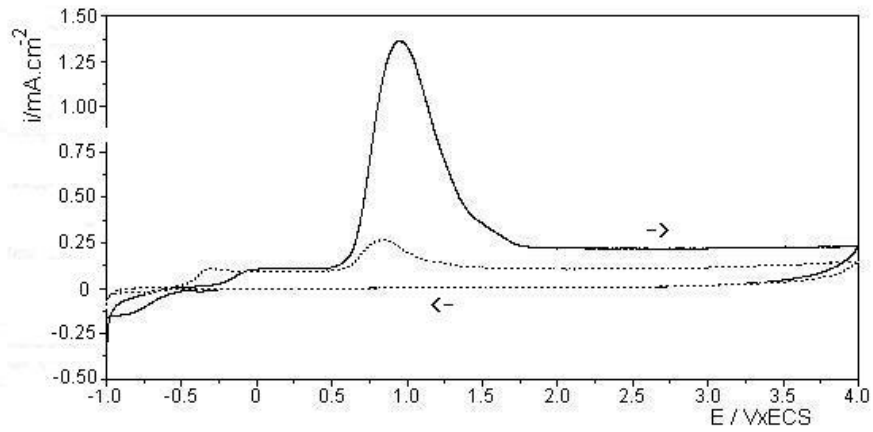


Figura 28: Efeito do pH nas curvas voltamétricas do Ti6Al4V em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, entre $-1,0$ e $4,0$ V, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; ácido cítrico pH 2 (—) e citrato de sódio pH 7,6 (⋯).

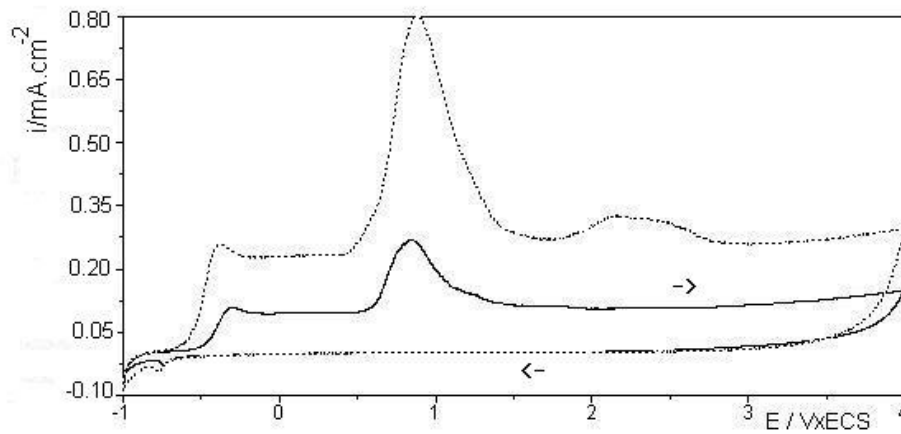


Figura 29: Efeito da velocidade de varredura de potencial na voltametria cíclica do Ti6Al4V no citrato pH 7,6 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, entre $-1,0$ e $4,0$ V; $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$ e $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$ (⋯).

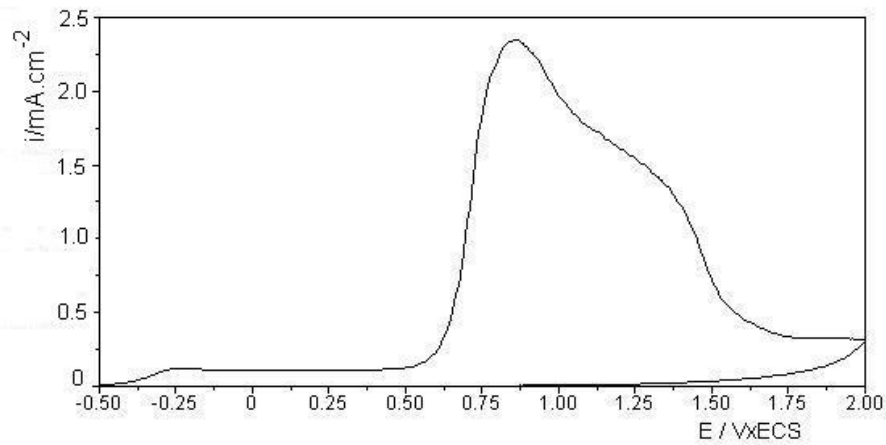


Figura 30: Curva voltamétrica obtida para o Ti6Al4V no citrato pH 4 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, entre $-0,5$ e $2,0 \text{ V}$, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

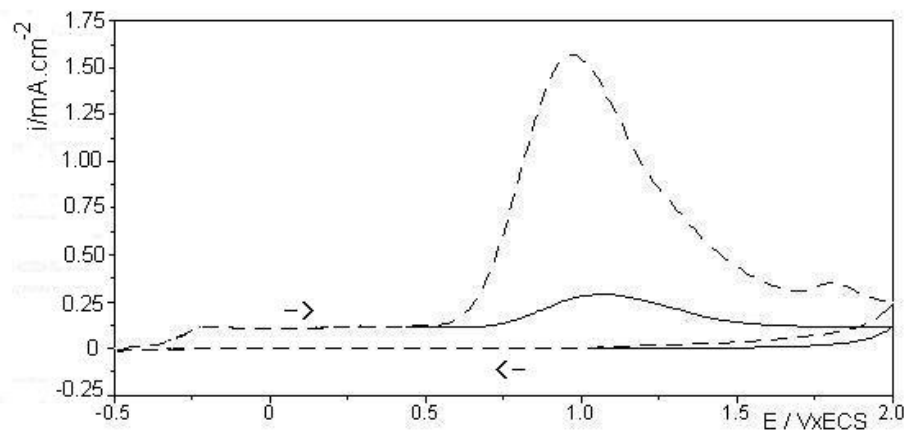


Figura 31: Efeito da concentração do NaI na voltametria cíclica do Ti6Al4V em ácido cítrico pH 2, entre $-0,5$ e $2,0 \text{ V}$, com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (—) e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (---).

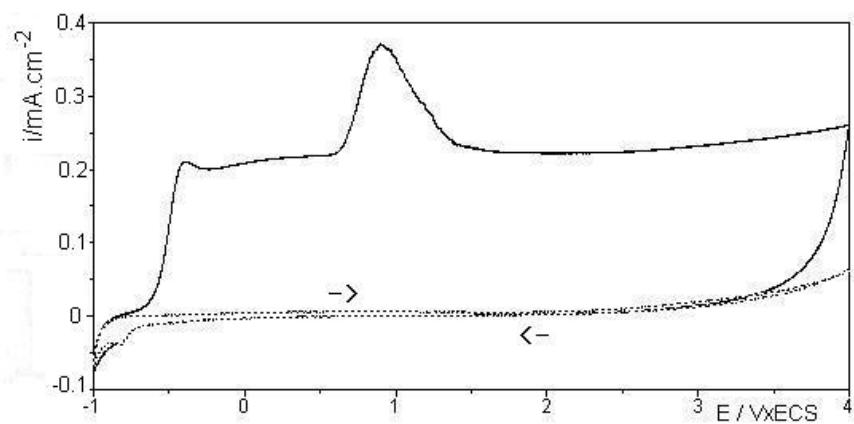


Figura 32: Ciclos sucessivos do Ti6Al4V no citrato pH 7,6 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, entre $-1,0$ e $4,0$ V com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; 1º ciclo (—), 4º ciclo (⋯).

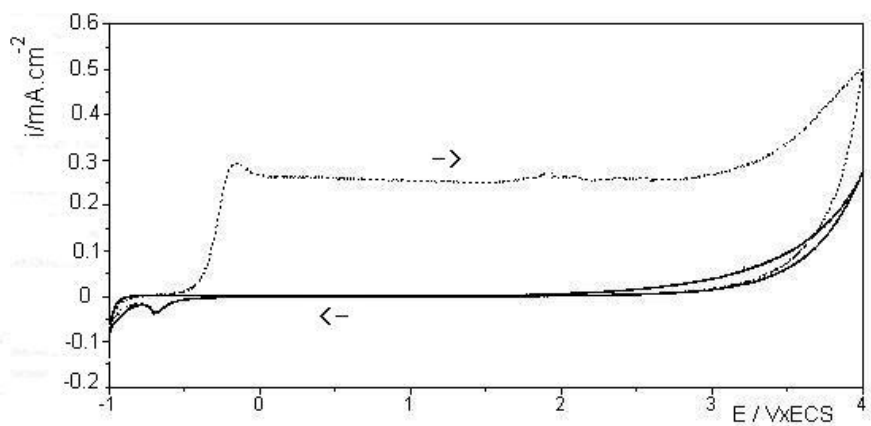


Figura 33: Ciclos sucessivos do Ti grau 2 no citrato pH 7,6 entre $-1,0$ e $4,0$ V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$; 1º ciclo, sem iodeto (⋯), com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI (—).

Conclusões: o perfil voltamétrico do Ti grau 2 e Ti6Al4V nos tampões citrato apresenta um comportamento ativo-passivo seguido pela redução parcial do filme de óxido na varredura reversa. A presença do brometo no ácido cítrico provoca o aparecimento de pites com intenso comportamento oscilatório das correntes anódicas para ambos eletrodos. O iodeto sofre um processo de oxidação através do filme de óxido passivo em potenciais próximos de 1,0 V. O fluoreto dissolve o filme previamente formado sobre o metal e a liga, com a formação de poros, o que permite a reativação anódica na varredura reversa em pH menores do que 5.

4.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE

4.1.3.1 Potencial de Corrosão

A Figura 34 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o Ti grau 2 e Ti6Al4V no E_{corr} , após 1 h de imersão no ácido cítrico. Observa-se um comportamento capacitivo sendo a impedância total maior para a liga. Diagramas semelhantes foram obtidos por outros autores [57,62,68] e que foram associados a um filme com duas camadas, uma interna fina e compacta e outra externa mais porosa. Em ácido cítrico a resistência no limite de baixa frequência, $R_{10\text{mHz}}$, apresenta valores de $1,24 \times 10^5$ e $8,204 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para a liga e o Ti grau 2, respectivamente.

O diagrama de Bode obtido para a liga após 1 h de imersão no tampão citrato (Fig. 35) mostra um aumento na $R_{10\text{mHz}}$, e o alargamento da curva do ângulo de fase indica a existência de duas constantes de tempo acopladas o que pode estar associado ao processo de adsorção da espécie orgânica sobre o filme passivo o que concorda com Kolman e Scully [33] que obtiveram diagramas similares para a liga Ti15V3Cr3Al imersa em uma solução $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl. Verifica-se, neste caso, que a resistência $R_{10\text{mHz}}$ apresenta valores semelhantes para o Ti grau 2 e para a liga, próximos de $1,4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

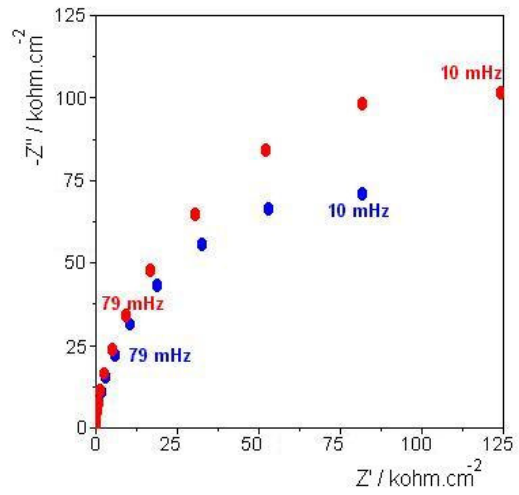


Figura 34: Diagramas de Nyquist obtidos no E_{corr} após 1 h de imersão no ácido cítrico pH 2: Ti grau 2 (●) e Ti6Al4V (●).

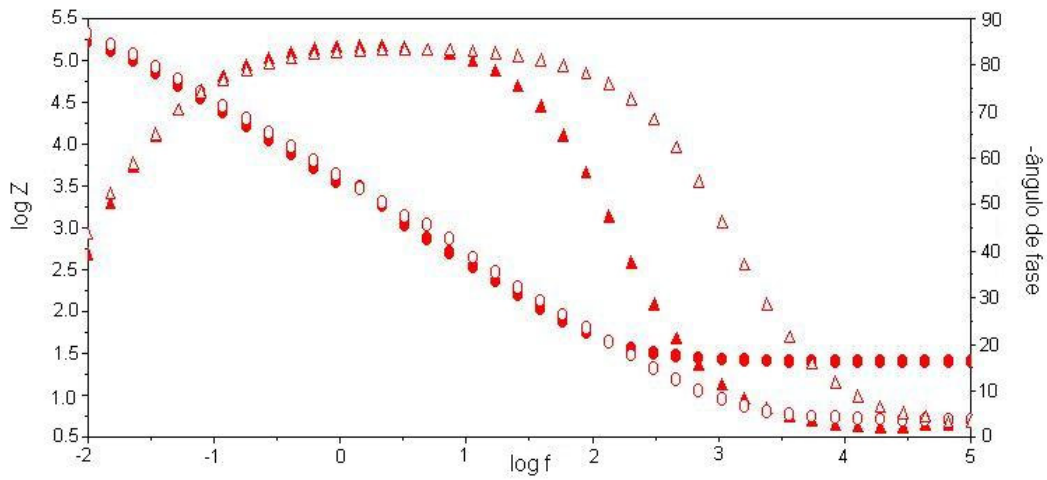


Figura 35: Efeito do pH dos tampões citrato nos diagramas de Bode do Ti6Al4V no E_{corr} após 1 h de imersão no ácido cítrico pH 2 (●▲) e citrato pH 7,6 (○△).

A simulação dos diagramas das Figuras 34 e 35 foi realizada usando um circuito equivalente composto pela resistência da solução em série com duas combinações em paralelo de resistências e capacitâncias. O circuito, mostrado na Fig. 36, é composto pela resistência da solução R_s , resistências das camadas externa e interna R_{CE} e R_{CI} , e capacitância das camadas interna C_{CI} e externa C_{CE} . Os valores obtidos nesta simulação são apresentados na tabela 6. Modelos semelhantes foram apresentados na literatura [57,68], levando em consideração a formação de uma camada dupla na superfície do eletrodo, onde a camada interna tem características de camada barreira e a externa uma camada porosa. O modelo proposto por Kolman e Scully [33], difere deste por apresentar uma combinação em série das resistências e capacitâncias das duas camadas. A aplicação desse circuito equivalente aos dados experimentais obtidos mostrou-se inadequada, pois não descreve satisfatoriamente o acoplamento das duas constantes de tempo.

Tabela 6. Valores obtidos por simulação de circuito para o Ti grau 2 e Ti6Al4V, no ácido cítrico pH 2 e no citrato pH 7,6. Circuito equivalente $R_s(C_{CE}[R_{CE}(R_{CI}C_{CI})])$.

Sistema	E_{corr} (V)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{CI} ($k\Omega.cm^2$)	C_{CI} ($\mu F.cm^2$)	R_{CE} ($k\Omega.cm^2$)	C_{CE} ($\mu F.cm^2$)
Ti grau 2/ Ác. Cítrico	-0,288	20,16	142,8	30,9	9,29	59,9
Ti6Al4V/Ác. Cítrico	-0,325	25,87	176,6	19,3	18,8	40,9
Ti g. 2/Citrato	-0,424	4,14	200,9	21,1	12,6	34,5
Ti6Al4V/Citrato	-0,593	5,33	233,2	18,2	5,19	28,9

Os valores da tabela 6 mostram que a camada interna apresenta uma resistência superior a camada externa atribuído à presença de poros e/ou imperfeições no filme. Cumpre ressaltar que os filmes formados sobre estes materiais, quando em meios quimicamente não agressivos, sofrem um aumento da resistência em prolongados tempos de imersão, como observado anteriormente em soro Ringer [79] devido a um processo de selamento dos poros. A partir dos valores obtidos na simulação, foi estimada a resistividade aparente da camada de óxido interna ($\rho_{\acute{o}x}$), usando um valor de 56 [11] para a constante dielétrica do óxido e $8,9 \times 10^{-14} F.cm^{-1}$ para a permissividade elétrica no vácuo, de acordo com a equação:

$$\rho_{\acute{o}x} = R_{CI} \cdot C_{CI} / \epsilon \cdot \epsilon_0 \quad (4)$$

Os valores obtidos de ρ_{ox} nos dois meios, para o Ti grau 2 e para o Ti6Al4V, são semelhantes e próximos de $8 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$, o que concorda com dados encontrados usualmente na literatura [33,34].

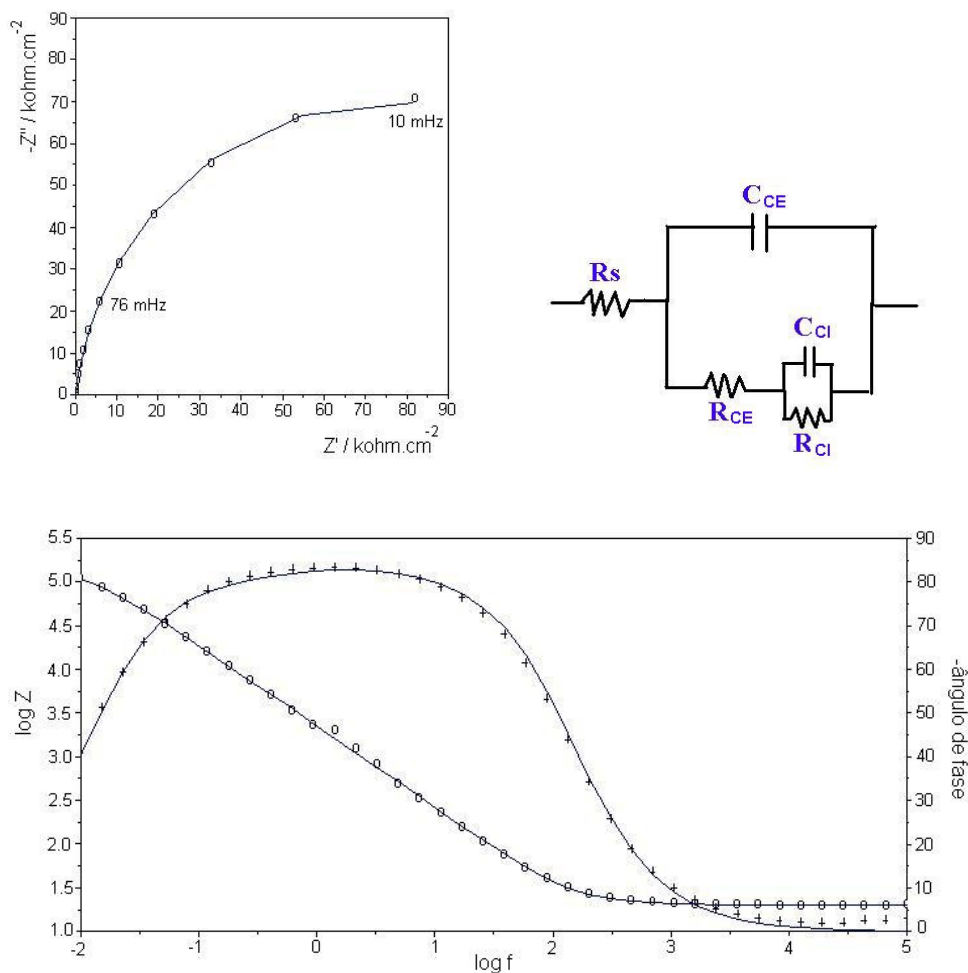


Figura 36: Gráficos de Nyquist e Bode, obtidos por simulação de circuito para o Ti grau 2 no E_{corr} , no ácido cítrico pH 2: experimental (\circ), simulado (—).
Circuito equivalente $R_s(C_{CE}[R_{CE}(R_{CI}C_{CI})])$

Os gráficos de Bode das Fig. 37, 38 e 39 foram obtidos na presença do brometo, cloreto e iodeto na impedância da liga após 1 h de imersão no ácido cítrico. Observa-se um alargamento na região do máximo do ângulo de fase com a adição destes haletos, o que está associado à adsorção dos mesmos sobre a superfície em condições de circuito aberto. A

tabela 7 apresenta os parâmetros determinados por simulação de um circuito equivalente que inclui um elemento de fase constante Q para corrigir a resposta do sistema que não pode ser descrito por um capacitor puro. Este elemento leva em consideração a presença de efeitos de rugosidade e heterogeneidade na superfície, bem como processos difusionais [80]. A impedância do elemento de fase constante Z_Q é dada por:

$$Z_Q = K.(j\omega)^{-\alpha} \quad (5)$$

Onde K é uma constante com unidade $F.cm^{-2}.s^{n-1}$, $j = \sqrt{-1}$, sendo α um parâmetro de ajuste com valores entre 0,5 (eletrodos porosos) e 1,0 (eletrodos idealmente planos).

Tabela 7. Valores obtidos por simulação do circuito $R_s(Q[R_{CE}(R_{CI}C_{CI})])$ para o Ti6Al4V após 1 h de imersão no ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ haletos.

Meio	E_{corr} (V)	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q ($\mu F.cm^{-2}$)	α	R_{CE} ($k\Omega.cm^2$)	R_{CI} ($k\Omega.cm^2$)	C_{CI} ($\mu F.cm^{-2}$)
Ác. Cít. + Br ⁻	-0,22	6,03	36,0	0,94	95,3	194,1	20,7
Ác. Cít. + Cl ⁻	-0,28	5,91	35,5	0,94	188,5	78,3	59,6
Ác. Cít. + I ⁻	-0,18	6,42	36,8	0,94	232,2	56,4	93,1

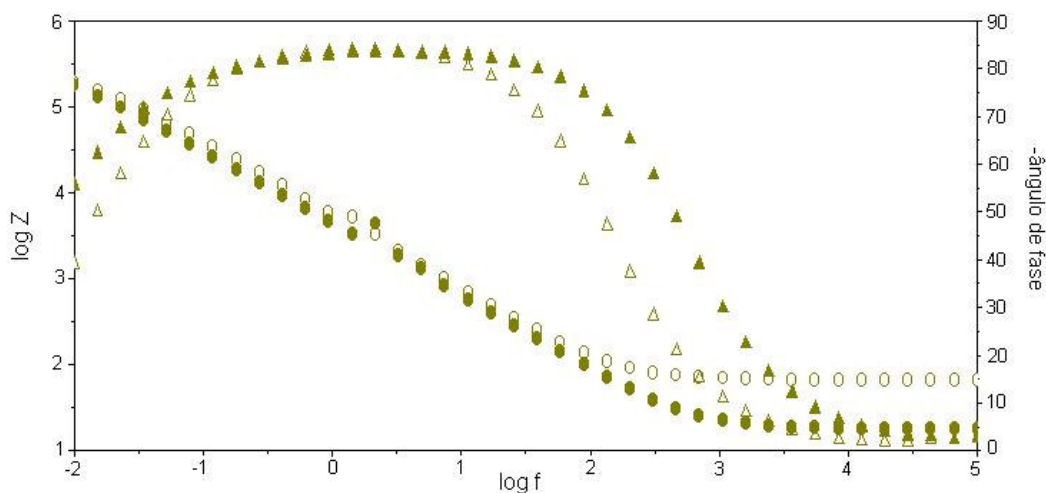


Figura 37: Gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} após 1 h de imersão, no ácido cítrico pH 2 ($\circ\Delta$) e na presença de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr ($\bullet\blacktriangle$).

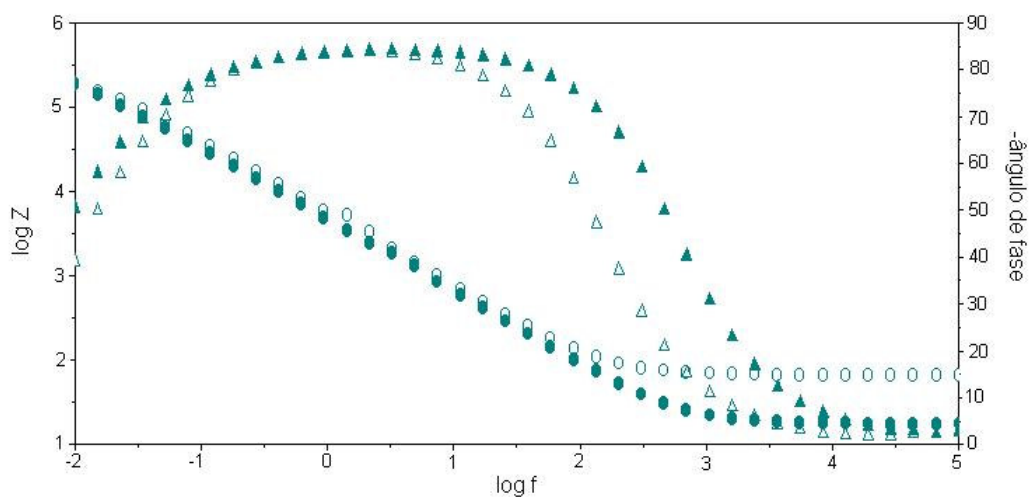


Figura 38: Gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} após 1 h de imersão, no ácido cítrico pH 2 ($\circ\Delta$) e na presença de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl ($\bullet\blacktriangle$).

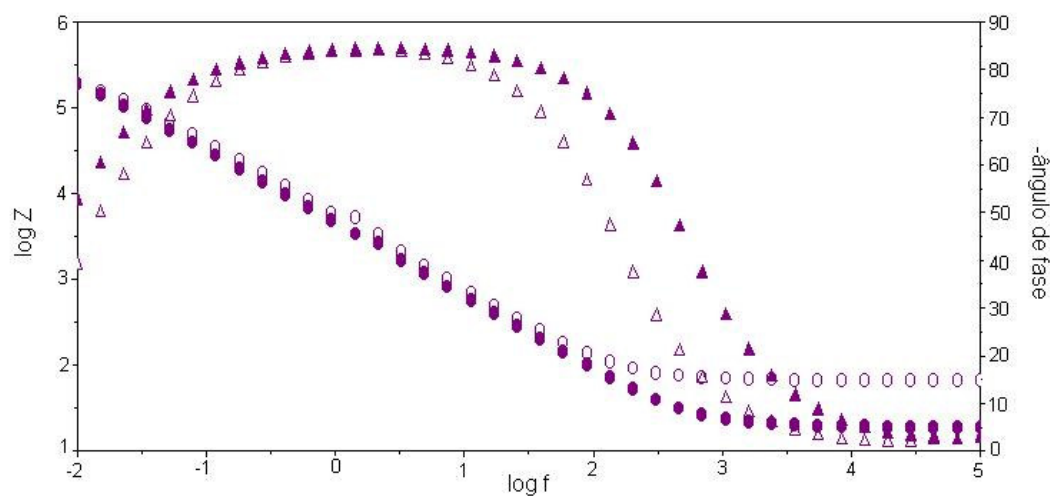


Figura 39: Gráficos de Bode obtidos no E_{corr} para o Ti6Al4V após 1 h de imersão, no ácido cítrico pH 2 ($\circ\Delta$) e na presença de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI ($\bullet\blacktriangle$).

Medidas de impedância efetuadas após 24 h de imersão do Ti grau 2 no ácido cítrico em presença de cloreto e brometo são apresentadas na Figura 40. Observa-se ângulos de fase máximos em torno de 85° e nas baixas frequências ângulos de fase próximos de 70° , indicando a predominância do caráter capacitivo, em todos os casos. Após 7 dias de imersão do metal nos dois eletrólitos, o filme torna-se mais protetor como se observa no diagrama de Nyquist do Ti grau 2 quando imerso no ácido cítrico em presença de cloreto (Fig.41). Comportamento similar foi obtido para a liga nas medidas de impedância sob idênticas condições experimentais.

A Figura 42 mostra os gráficos de Bode do Ti6Al4V no E_{corr} , após 1 h de imersão nos citratos pH 4,5 e 7,6 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF. Em citrato pH 7,6 o gráfico de Bode apresenta o mesmo perfil observado anteriormente na ausência do fluoreto. Em pH 5 o ângulo de fase máximo se aproxima de -60° decrescendo para -40° no citrato pH 4, apresentando em ambos os casos um comportamento indutivo nas baixas frequências. Para efeito de comparação, os diagramas de Nyquist da liga nos citratos pH 4 e 5 contendo fluoreto da Fig. 43, mostram a corrosão do material com um arco capacitivo achatado seguido de um arco indutivo nas baixas frequências. Estes fatos mostram, uma vez mais, o efeito deletério do fluoreto em $\text{pH} \leq 5$, confirmado pelas baixas resistências do filme e os ângulos de fase negativos nas baixas frequências.

Não foi possível a realização de ensaios de impedância em ácido cítrico contendo fluoreto devido à alta instabilidade do sistema, que não permite que a condição de linearização seja cumprida.

O efeito da concentração do fluoreto nos espectros de impedâncias da liga após 1 h de imersão no citrato pH 4 é apresentado na Figura 44. O diagrama de Bode, para a concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, mostra um comportamento capacitivo e uma sobreposição de constantes de tempo, na região das médias frequências, característica de processos de adsorção. Com o aumento da concentração para $0,025$ e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, a resistência do filme reduz significativamente, e um processo de difusão é detectado, sugerindo a presença de poros ou defeitos. Estes fatos confirmam que o processo dissolutivo do filme, neste meio, já é significativo na concentração de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, confirmando o que foi observado nas curvas voltamétricas.

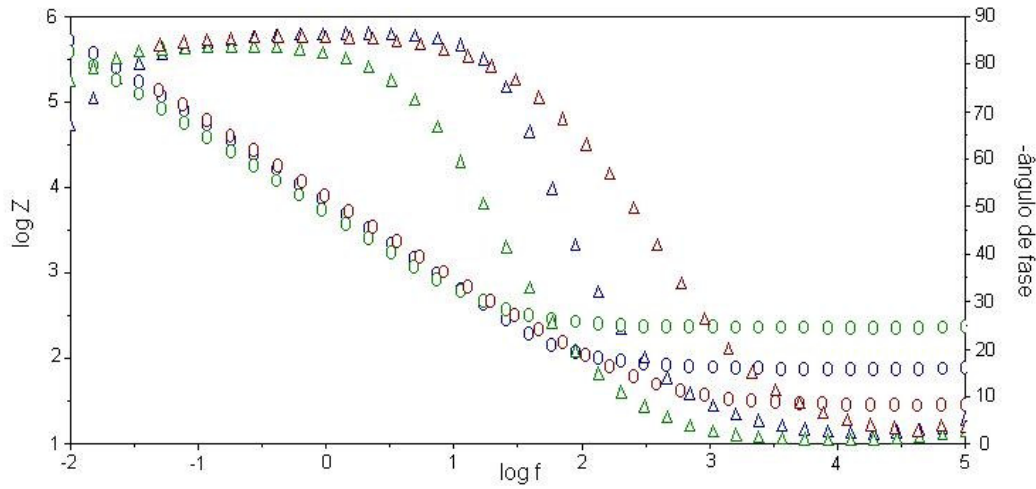


Figura 40: Diagramas de Bode obtidos para o Ti grau 2 no E_{corr} , após 24 h de imersão no ácido cítrico pH 2 (○△), contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr (○△), e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl (○△).

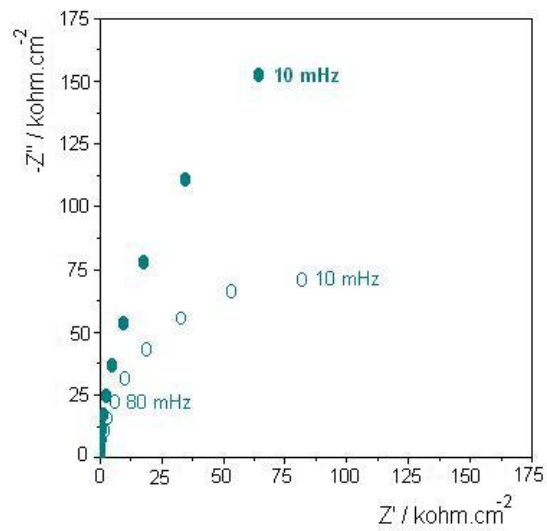


Figura 41: Diagramas de Nyquist obtidos para o Ti grau 2 no ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl, após 24 h (○) e 7 dias de imersão (●).

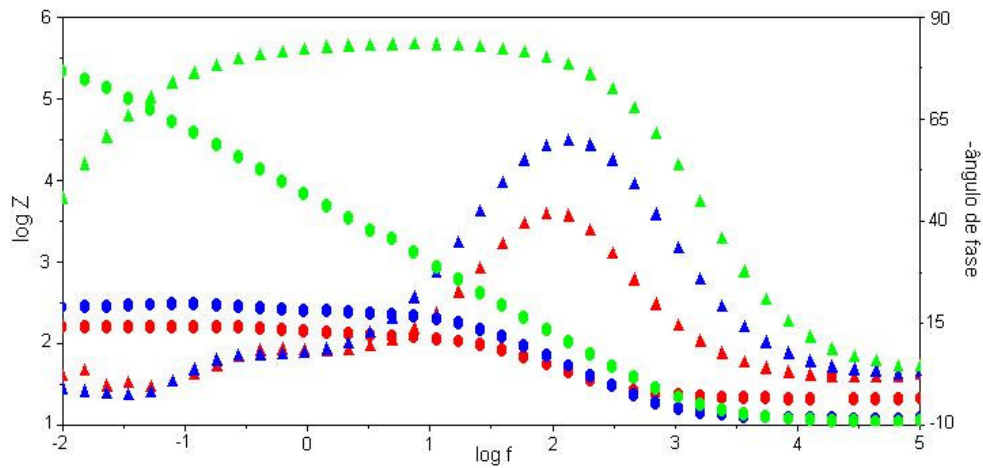


Figura 42: Diagramas de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após 1 h de imersão nos tampões citrato contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF; pH 4 (●▲), pH 5 (●▲) e pH 7,6 (●▲).

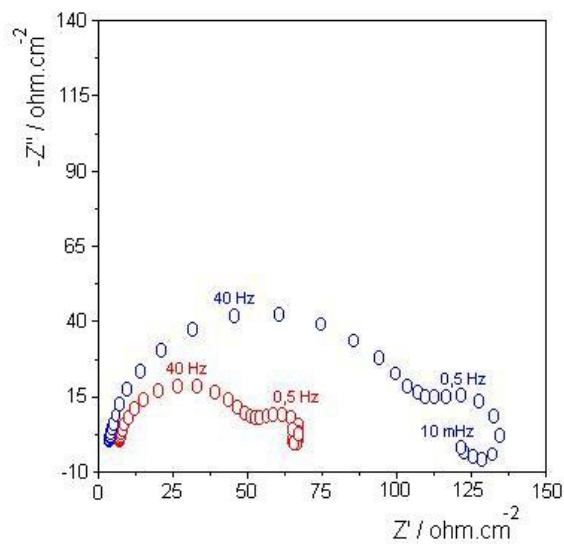


Figura 43: Diagramas de Nyquist obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após 1 h de imersão nos tampões citrato contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF; pH 4 (○) e pH 5 (○).

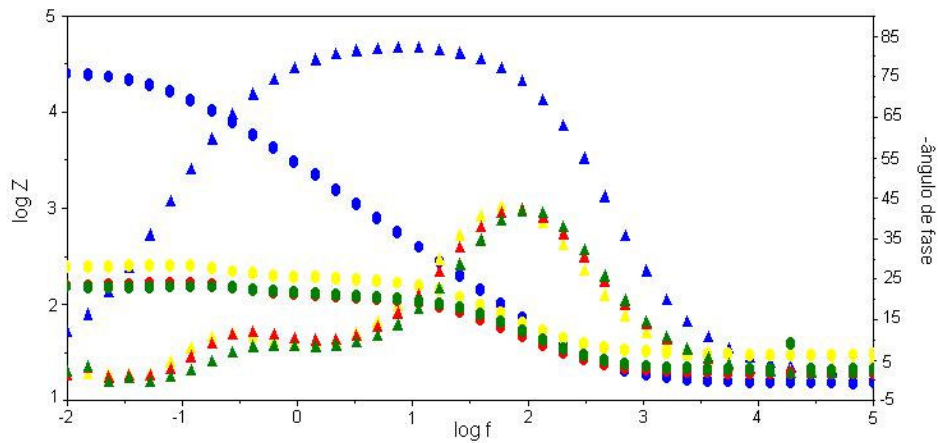


Figura 44: Efeito da concentração do NaF nos gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após 1 h de imersão no citrato pH 4: 0,01 mol.L⁻¹ (●▲); 0,025 mol.L⁻¹ (●▲); 0,05 mol.L⁻¹ (●▲); 0,1 mol.L⁻¹ (●▲).

Com o aumento do tempo de imersão da liga no citrato pH 4 contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaF, para 24 h, observa-se um aumento significativo da resistência do filme (Fig. 45). O diagrama de Nyquist, após 7 dias de imersão, mostra que a terceira constante de tempo, nas baixas frequências, corresponde a um arco capacitivo mostrando a reforma do filme. Bonora e col. [81] observaram o mesmo perfil para o diagrama de Nyquist de um aço galvanizado em meio de cloreto, onde três constantes de tempo foram associadas a um filme com duas camadas, barreira e porosa, e um processo de difusão causado pela presença de produtos de corrosão.

Em solução de citrato pH 5 contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaF (Fig. 46) observa-se um aumento significativo da resistência do filme após 24 h de imersão em relação aos dados obtidos após 1 h de imersão. Entretanto, se o tempo de imersão é aumentado para 7 dias, a resistência do filme diminui e observa-se o surgimento de um arco indutivo, nas baixas frequências, mostrando que o fluoreto ataca novamente o filme.

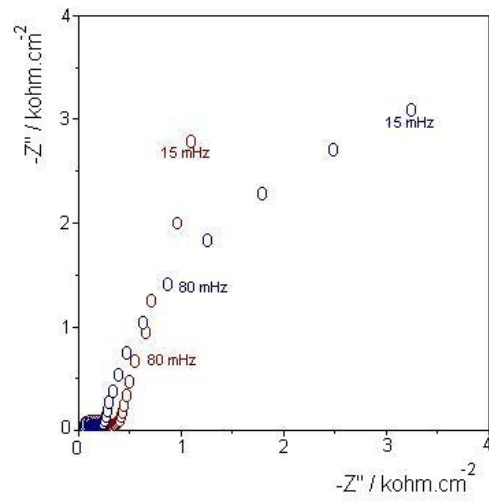


Figura 45: Diagramas de Nyquist obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , no citrato pH 4 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, após 24 h (○) e 7 dias (○) de imersão.

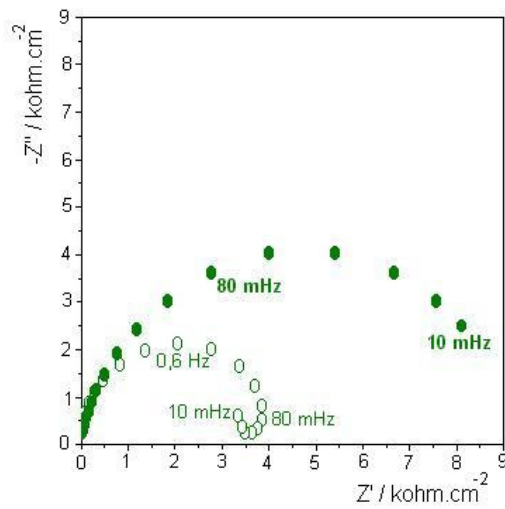


Figura 46: Gráficos de Nyquist obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após diferentes tempos de imersão no citrato pH 5 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF; 24 h (●), 7 dias (○).

A Fig. 47 apresenta os diagramas de Nyquist do Ti6Al4V no E_{corr} , após diferentes tempos de imersão, em citrato pH 7,6 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF. Verifica-se que os diagramas são semelhantes com a predominância do caráter capacitivo sendo a impedância total menor após 7 dias de imersão sem, no entanto, ocorrer o ataque do filme.

Para avaliar a estabilidade do filme, o fluoreto foi adicionado após a imersão do Ti6Al4V por 3 dias no citrato pH 4. O gráfico de Bode da Fig. 48 mostra um comportamento capacitivo para a liga após 3 dias no citrato pH 4, com ângulos de fase próximos de 80° indicando a formação de um filme passivo compacto. Com a adição de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF observa-se um decréscimo significativo da resistência do filme, com diminuição dos ângulos de fase para 40° e 0° , nas médias e baixas frequências, respectivamente, indicando a dissolução do filme passivo. No entanto o gráfico de Bode, obtido após 24 h, mostra um aumento na resistência do filme e o ângulo de fase, nas baixas frequências, aumenta para 55° mostrando a reforma do filme. O E_{corr} da liga, inicialmente em $-0,125 \text{ V}$ no tampão, decresce para $-1,19 \text{ V}$ após a adição do fluoreto, e aumenta para $-0,75 \text{ V}$ após 24 h de imersão. Fernandez e col. [64] observaram o decréscimo abrupto do E_{corr} do Ti grau 1 quando $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF foi adicionado à saliva artificial, após 100 h de imersão, indicando que o fluoreto interfere na formação do óxido de Ti passivo.

Mesmo estudo foi efetuado para a liga no citrato pH 5 (Fig. 49). O gráfico de Nyquist, após 3 dias de imersão no citrato pH 5 indica a formação de um filme passivo e compacto. Com a adição de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF a resistência do filme diminui e duas constantes de tempo bem definidas são observadas, com ângulos de fase próximos de 70° e 30° nas médias e baixas frequências, respectivamente. O diagrama de Bode, obtido após 24 h da adição do fluoreto, mostra um aumento na resistência do filme e do ângulo de fase máximo para 80° . Estes fatos indicam que ocorre um ataque do fluoreto no filme passivo formado sobre a liga em citrato pH 5, mas o filme se reforma após 24 h da adição do NaF.

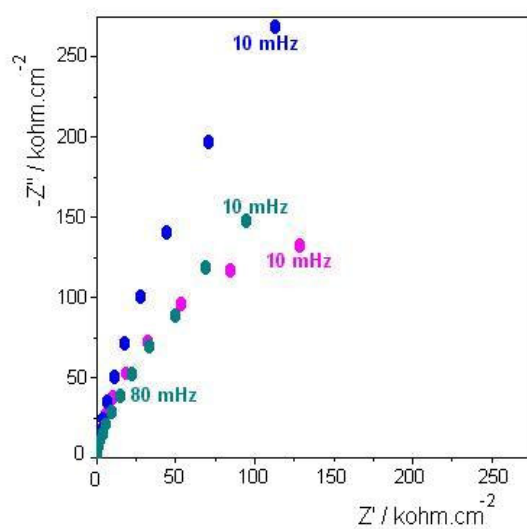


Figura 47: Gráficos de Nyquist, obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após diferentes tempos de imersão no citrato pH 7,6 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaF}$; 1 h (●), 24 h (●), 7 dias (●).

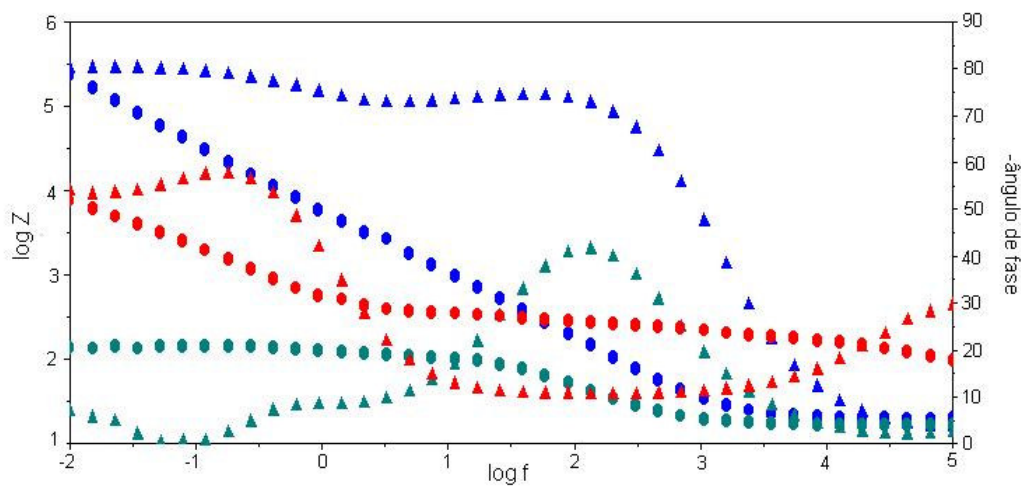


Figura 48: Diagramas de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} ; após 3 dias de imersão no citrato pH 4 (●▲), 1 h após a adição de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaF}$ (●▲) e 24 h após a adição do fluoreto (●▲).

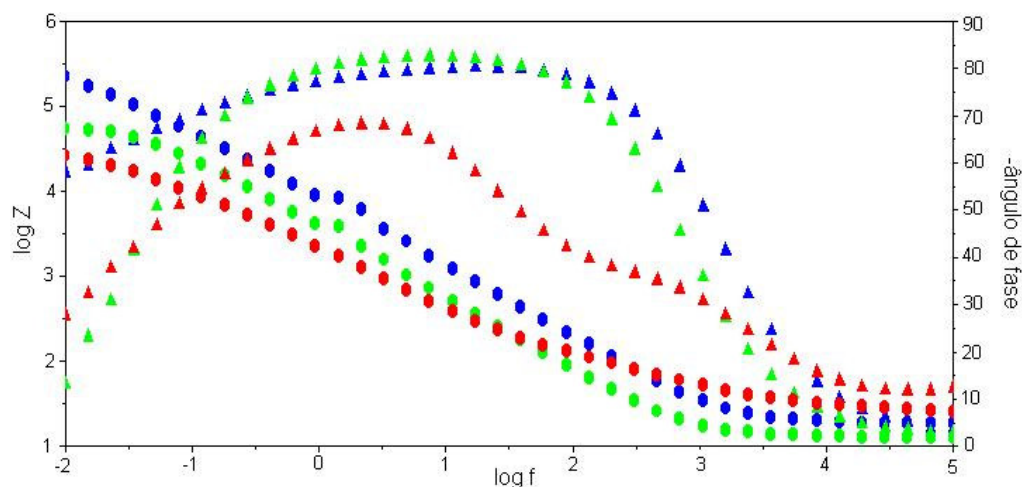


Figura 49: Diagramas de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} , após 3 dias de imersão no citrato pH 5 (●▲), 3 h após a adição de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF (●▲) e 24 h após a adição do fluoreto (●▲).

4.1.3.2 Passos de Potencial

Medidas de impedância eletroquímica foram efetuadas para o Ti grau 2 e para o Ti6Al4V nos tampões citrato, com e sem haletos, em diferentes potenciais anódicos. O eletrodo permaneceu durante 10 min no potencial de circuito aberto sendo a seguir polarizado por 5 min em cada potencial anódico. A Fig. 50 apresenta os gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no ácido cítrico em 0, 0,5 e 1,0 V. Observa-se que, com o aumento do potencial, a resistência do filme aumenta e o ângulo de fase máximo aproxima-se de 80° . Nas baixas frequências o ângulo de fase está em torno de 30° indicando que a camada externa do filme é porosa.

Os gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no ácido cítrico contendo brometo, em diferentes potenciais, são mostrados na Fig. 51. A resistência do filme aumenta com o aumento do potencial de 0 para 1 V e os ângulos de fase em torno de 80° , em uma ampla faixa de frequências, indica o crescimento de um filme passivo e compacto. No entanto, em 2,5 V um comportamento indutivo é detectado, nas baixas frequências, acompanhado de diminuição na resistência do filme, confirmando o processo de corrosão observado

anteriormente nas curvas voltamétricas. Mesmo comportamento foi observado para o Ti grau 2.

A Fig. 52 apresenta os diagramas de Bode do Ti grau 2 no ácido cítrico contendo cloreto, em diferentes potenciais. O alargamento da curva do ângulo de fase indica a presença de duas constantes de tempo acopladas, o que pode estar associado a um processo de adsorção do cloreto sobre o filme passivo. Com o aumento do potencial a resistência do filme aumenta, no entanto, o ângulo de fase nas baixas frequências diminui para 10° indicando o aumento de poros na camada mais externa do filme.

A Fig. 53 apresenta os diagramas de Nyquist, obtidos para o Ti grau 2 no ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF. Na região de alta frequência observa-se um arco capacitivo e na média frequência um arco indutivo seguido por um arco capacitivo, na baixa frequência, compatível com um processo de passivação do filme em potenciais acima de 0 V. Os resultados obtidos concordam com alguns autores [68,82,83] que atribuíram o mesmo arco indutivo à adsorção de complexos tais como $[\text{TiF}_6]^{2-}$ sobre a superfície do Ti., e à relaxação superficial de espécies no filme.

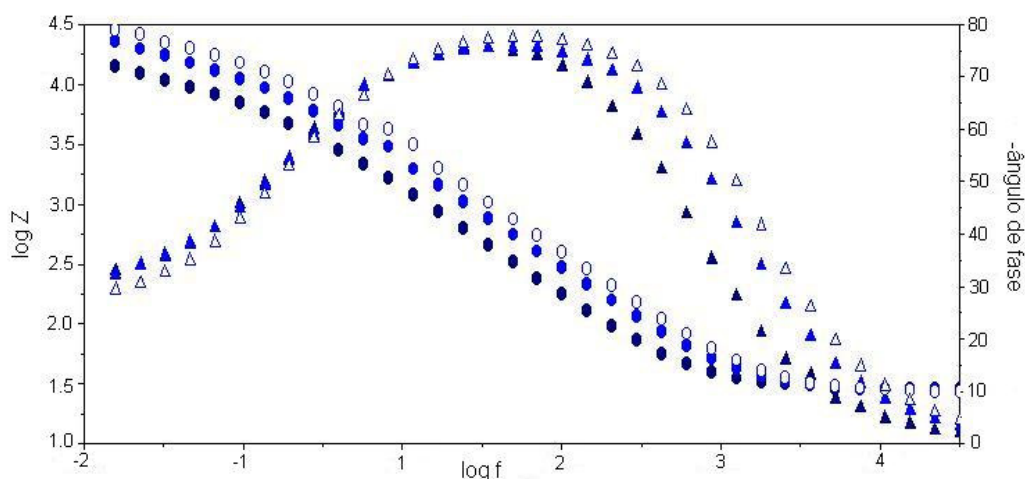


Figura 50: Gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no ácido cítrico pH 2 em diferentes potenciais; 0 V (●▲), 0,5 V (●▲) e 1 V (○△).

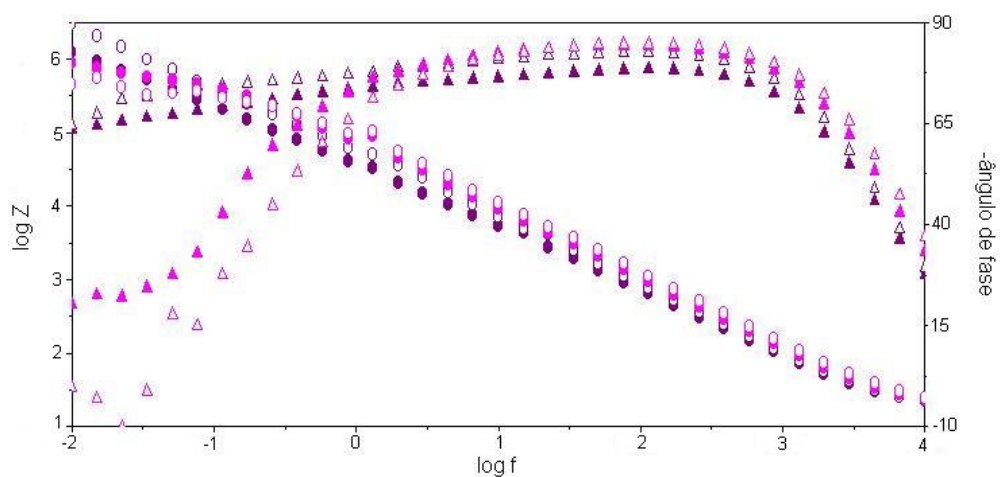


Figura 51: Gráficos de Nyquist obtidos para o Ti6Al4V no ácido cítrico pH 2 contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaBr em diferentes potenciais; 0 V (●▲), 1 V (●▲) e 2,5 V (○△).

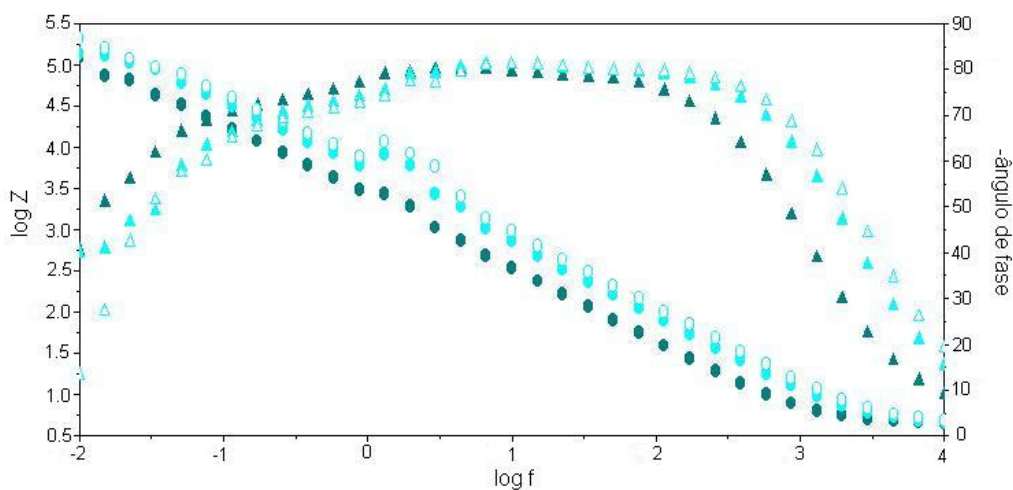


Figura 52: Diagramas de Bode obtidos para o Ti grau 2 no ácido cítrico pH 2 contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaCl em diferentes potenciais; 0 V (●▲) 0,5 V (●▲) e 1 V (○△).

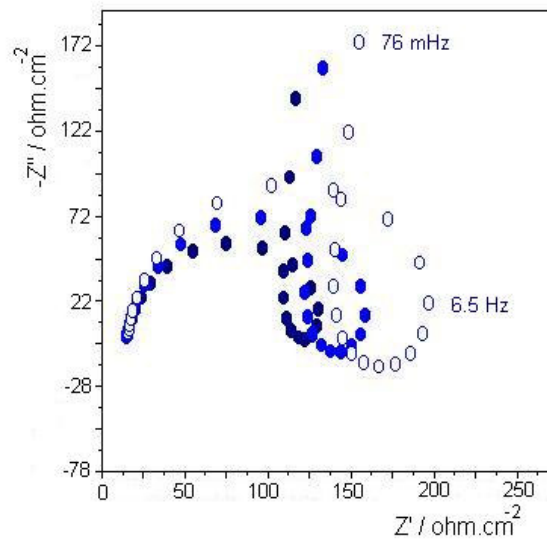


Figura 53: Diagramas de Nyquist obtidos para o Ti grau 2 no ácido cítrico contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaF em diferentes potenciais; 0 V (●▲) 0,5 V (●▲) e 1 V (○△).

Os diagramas de Bode obtidos para o Ti6Al4V no ácido cítrico contendo NaI, em diferentes potenciais, são apresentados na Fig. 54. O diagrama de Bode, em 0 V, mostra um ângulo de fase próximo de 45°, nas baixas frequências, o que pode ser atribuído ao transporte de massa, provavelmente em estado sólido. Com o aumento do potencial a $R_{10\text{mHz}}$ diminui significativamente apresentando valores de $1,425 \cdot 10^5$; $2,199 \cdot 10^4$ e $4,746 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente, em 0, 0,5 e 1,0 V. Verifica-se um deslocamento brusco do máximo do ângulo de fase para valores maiores de frequência a medida que o potencial aumenta, sendo que, nas baixas frequências, o ângulo alcança valores próximos de 0°. Estes fatos parecem indicar que ocorre uma mudança na condutividade do óxido, o que possibilita a oxidação do iodeto sobre o mesmo, uma vez que a impedância do sistema, nas baixas frequências, é inteiramente resistiva sendo relacionada à transferência de carga na interface filme/solução.

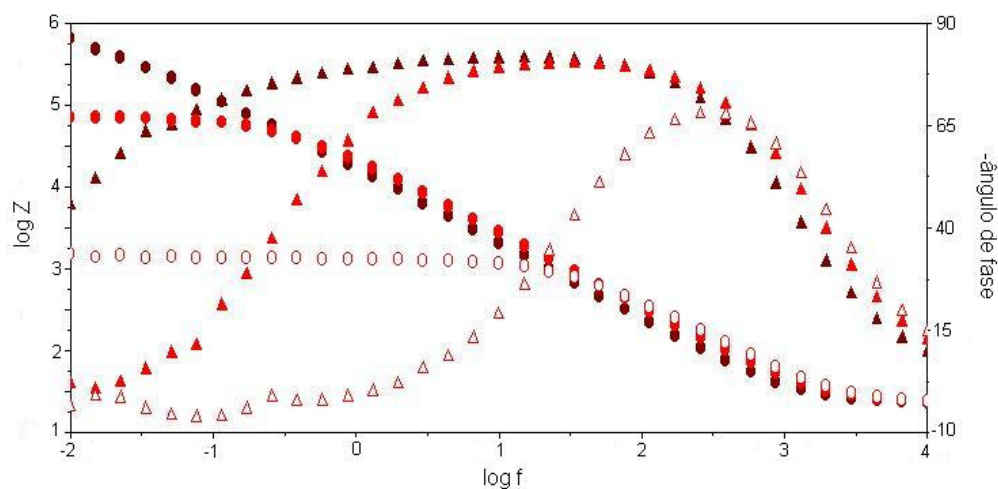


Figura 54: Diagramas de Bode obtidos para o Ti6Al4V no ácido cítrico contendo iodeto em diferentes potenciais; 0 V (●▲) 0,5 V (●▲) e 1 V (○△).

Conclusões: Os ensaios de impedância eletroquímica revelaram que os filmes formados sobre o Ti grau 2 e a liga Ti6Al4V são passivos e estáveis nos tampões citrato e em condições de circuito aberto, mesmo na presença de brometo, cloreto e iodeto e após tempos de imersão mais prolongados. O efeito deletério do fluoreto sobre a estabilidade do filme passivo mostrou-se dependente do pH e da concentração deste ânion bem como do tempo de imersão. Os filmes passivos sobre os eletrodos mostraram-se mais estáveis nos tampões e na presença de cloreto, após a polarização em uma faixa de potenciais anódicos de 0 a 1,0 V. Na presença de brometo confirmou-se a quebra do filme passivo observada anteriormente nas curvas voltamétricas. O filme formado sobre os eletrodos na presença do fluoreto em ácido cítrico apresentou um processo de reforma quando os mesmos foram polarizados na faixa de potenciais da região passiva. A condutividade do óxido passivo formado sobre os dois eletrodos em potenciais acima de 0,5 V altera-se, o que possibilita a oxidação do iodeto..

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas para o Ti grau 2, após 7 dias de imersão no ácido cítrico e contendo brometo, cloreto e iodeto, mostram a presença de um filme contendo poros (Figuras 55 e 56). No entanto, a micrografia do Ti grau 2, após 7 dias de imersão no ácido cítrico contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, apresenta uma superfície com corrosão generalizada, confirmando a dissolução do filme prévio formado em meio ácido contendo fluoreto (Figura 57).

Com o aumento do pH do tampão citrato para 5, a micrografia do Ti grau 2 em presença de fluoreto, após 4 dias de imersão, ainda apresenta um processo de corrosão, no entanto, menos acentuado neste pH (Figura 58). A micrografia obtida para o Ti grau 2, após 7 dias de imersão no citrato pH 7,6 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF (Figura 59), não apresenta mais o processo de corrosão confirmando o que foi observado anteriormente nos estudos voltamétricos e nos ensaios de EIE.

As micrografias obtidas para o Ti6Al4V no citrato pH 7,6 contendo brometo, após a polarização da liga entre -1 e 4 V , são apresentadas na Figura 60. A superfície do eletrodo mostra a presença de pites e o crescimento de um filme dentro dos mesmos, confirmando o que foi observado nos estudos voltamétricos.

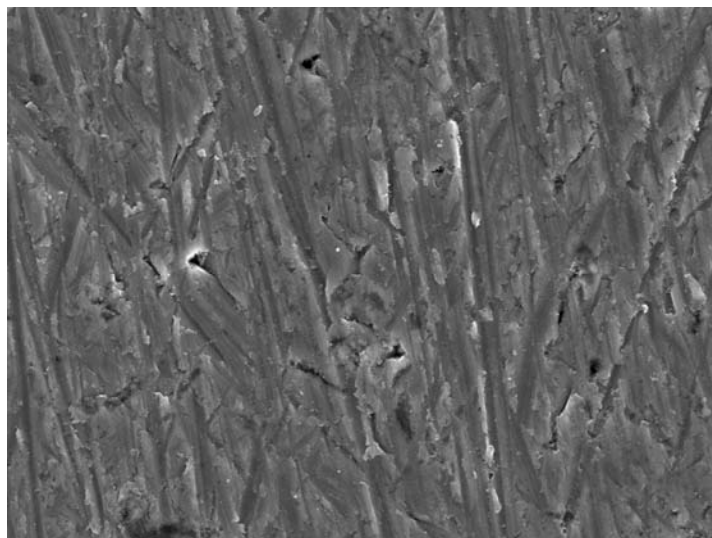


Figura 55: Micrografia do Ti grau 2 após 7 dias de imersão no ácido cítrico pH 2 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl.

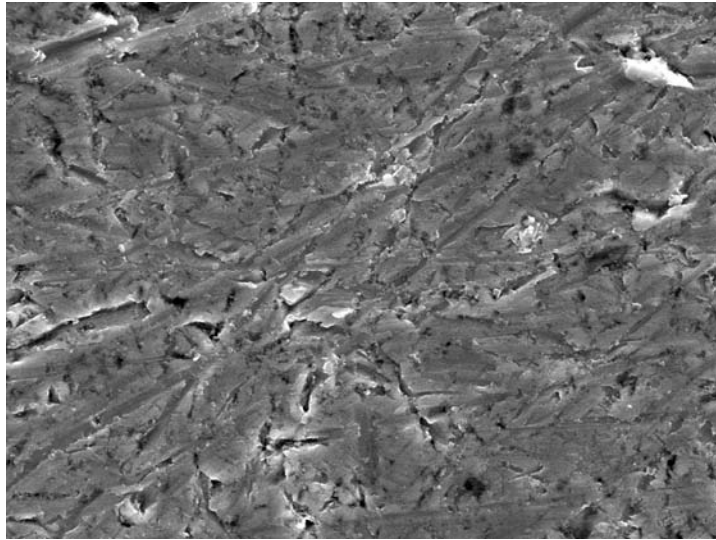


Figura 56: Micrografia do Ti grau 2 após 7 dias de imersão no ácido cítrico pH 2 com 0,1 mol.L⁻¹ NaI.

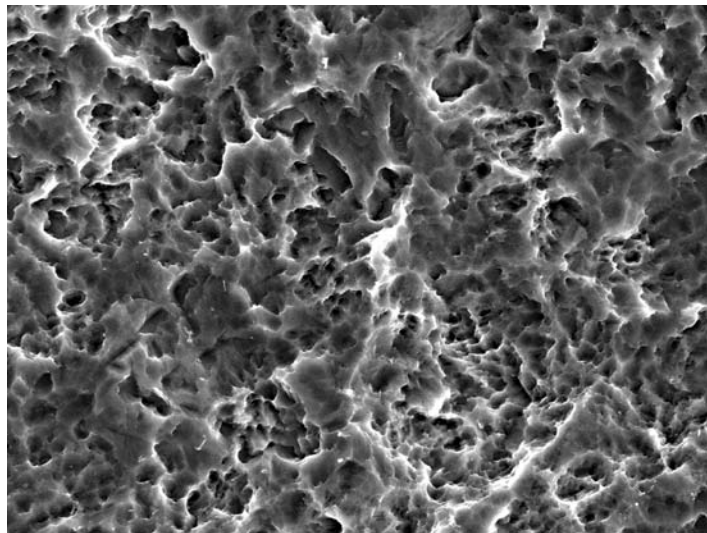


Figura 57: Micrografia do Ti grau 2 após 7 dias de imersão no ácido cítrico pH 2 com 0,1 mol.L⁻¹ NaF.

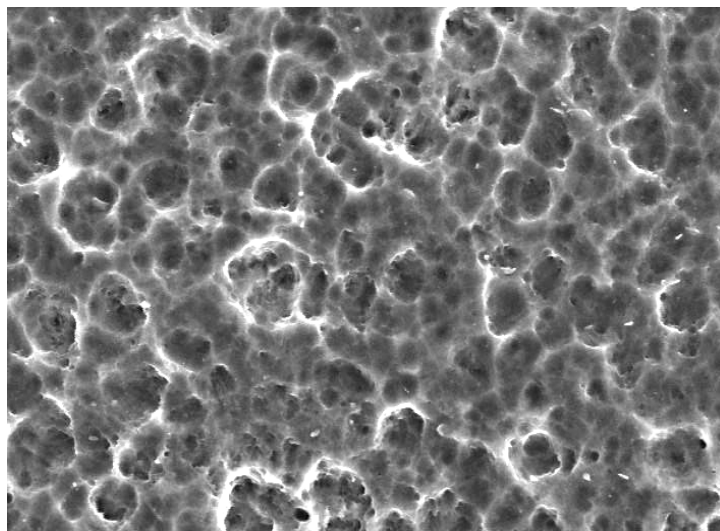


Figura 58: Micrografia do Ti grau 2 após 4 dias de imersão no citrato pH 5 contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaF.

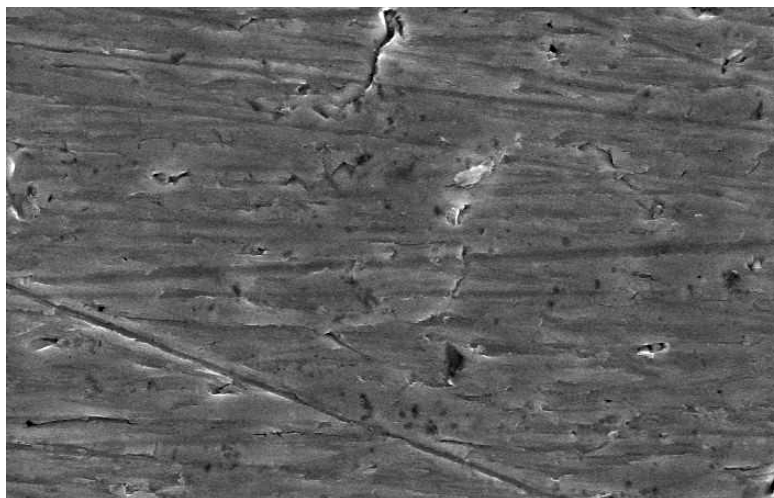


Figura 59: Micrografia do Ti grau 2 após 7 dias de imersão no citrato pH 7,6 com 0,1 mol.L⁻¹ NaF.

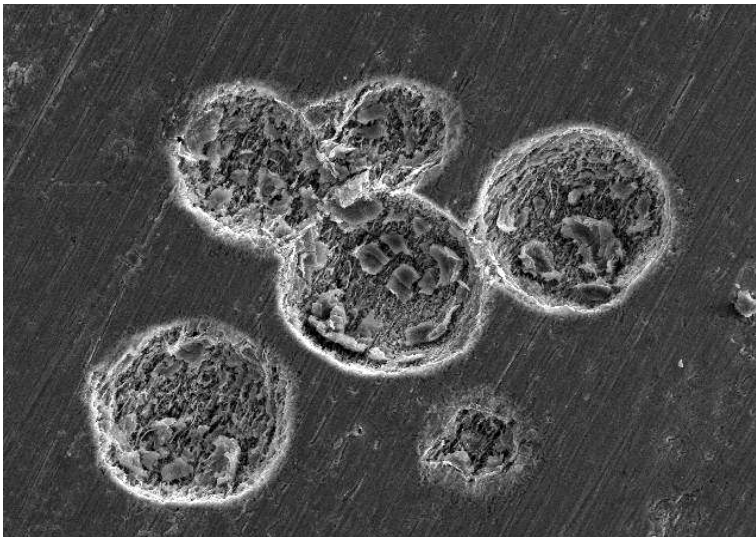
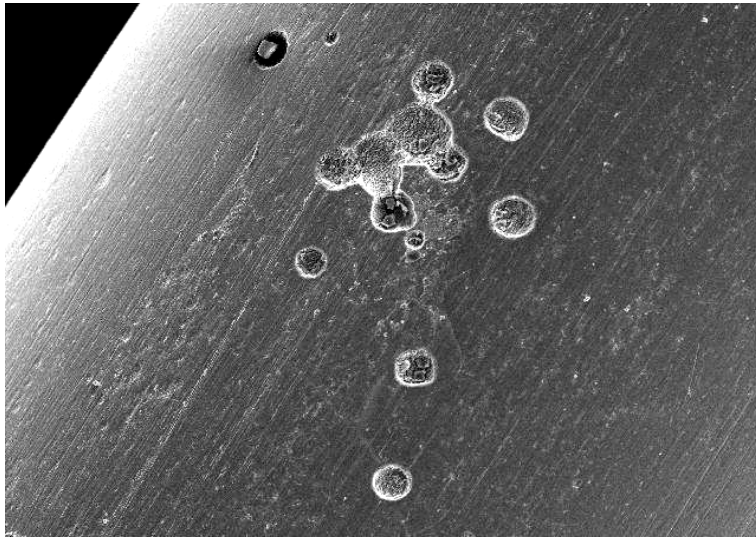


Figura 60: Micrografias do Ti6Al4V no citrato pH 7,6 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr após polarização entre -1 e 4 V .

4.2 TAMPÕES MCLL VAINE

4.2.1 Potencial de Corrosão

A Figura 61 apresenta a variação do E_{corr} do Ti grau 2 com o tempo, após 1 h de imersão nos tampões Mcll Vaine pH 2 e 5. Observa-se que, no pH 2, o E_{corr} evolui rapidamente para valores mais positivos, correspondentes à região de estabilidade termodinâmica do TiO_2 passivo [3]. O aumento do pH para 5 causa um deslocamento do E_{corr} para valores mais negativos, permanecendo, entretanto, na zona passiva após 1 h de imersão. O Ti6Al4V apresentou comportamento similar ao Ti grau 2 nos tampões pH 2 e 5.

O efeito da adição dos haletos no E_{corr} do Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 2 é apresentado na Figura 62. Verifica-se que os íons brometo, cloreto e iodeto não alteram o comportamento do E_{corr} do metal, indicando em todos os casos a formação do óxido passivo [3]. Comportamento similar foi obtido por outros autores para o Ti em meio de cloretos [33,41]. A adição de fluoreto, entretanto, desloca o E_{corr} , nos 5 minutos iniciais, para valores próximos de -1 V, indicando a dissolução do filme previamente formado sobre a superfície do metal. Após o experimento, observou-se um filme cinza escuro sobre o eletrodo indicando a provável formação de hidretos. Cumpre lembrar que, de acordo com Kelsall [3], o complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$ e o TiH_2 podem ser formados sobre o Ti em meio de fluoretos e pH inferiores a 3. O Ti6Al4V apresentou comportamento similar no tampão Mcll Vaine pH 2 contendo haletos.

O E_{corr} do Ti grau 2 e da liga não sofre alterações significativas na presença de brometo, cloreto e iodeto, se o pH do tampão for aumentado para 4 ou 5. No entanto, na presença de fluoretos, o E_{corr} do Ti6Al4V no tampão pH 5 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF inicia em valores próximos de $-0,6$ V e, após 15 minutos, decresce rapidamente para $-1,16$ V (Fig. 63). Este comportamento indica que o filme previamente formado sobre a superfície do eletrodo, após um certo tempo de imersão no pH 5, dissolve-se em presença de fluoreto. No tampão Mcll Vaine pH 7 contendo NaF o E_{corr} da liga retorna à região passiva. Estes fatos mostram que o efeito dissolutivo do fluoreto sobre o filme de óxido de Ti, nos tampões Mcll Vaine, é significativo em $\text{pH} \leq 5$, o que concorda, uma vez mais, com outros autores [63,67].

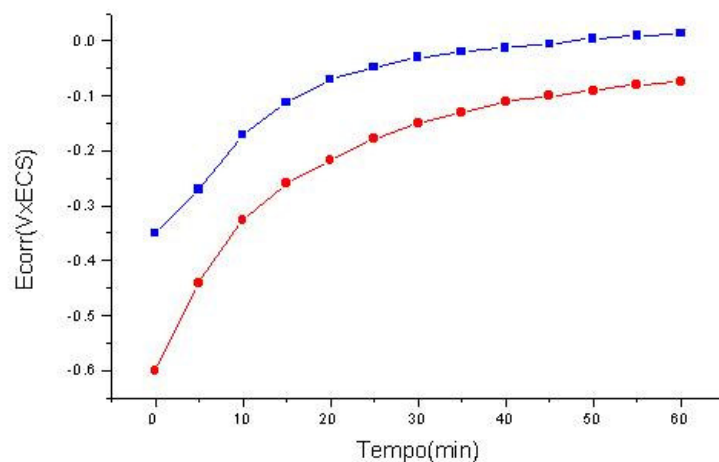


Figura 61: Variação do E_{corr} do Ti grau 2 com o tempo de imersão nos tampões McIl Vaine pH 2 (■) e pH 5 (●).

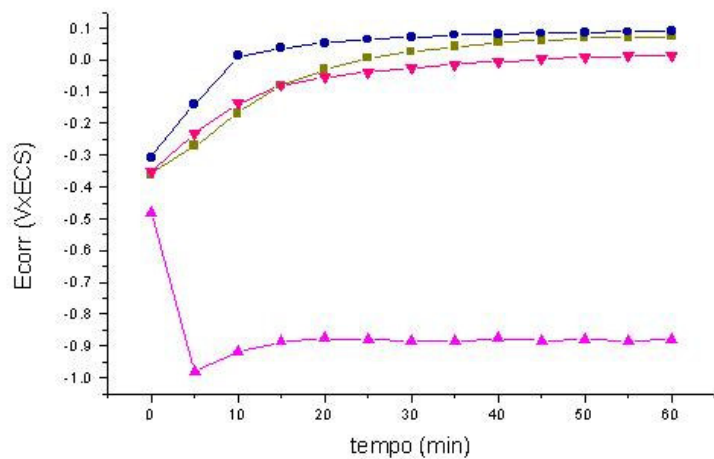


Figura 62: Variação do E_{corr} do Ti6Al4V com o tempo de imersão no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr (■), NaCl (●), NaF (▲) e NaI (▼).

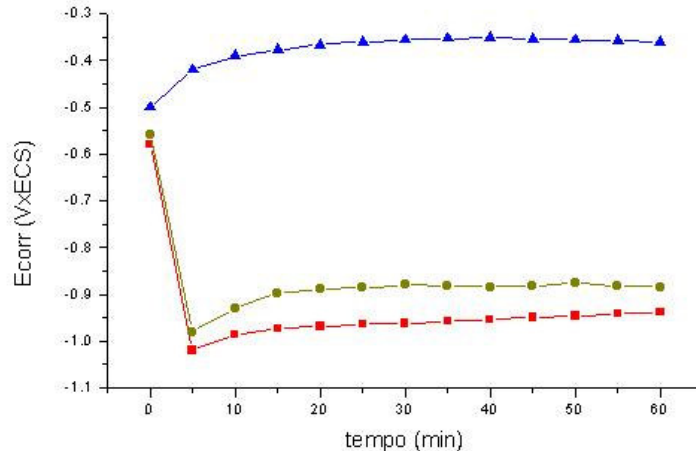


Figura 63: Variação do E_{corr} com o tempo do Ti6Al4V nos tampões Mcll Vaine contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF; pH 4 (■), pH 5 (●) e pH 7 (▲).

Conclusões: tanto a liga como o Ti grau 2 apresentam comportamento passivo quando imersos nos tampões Mcll Vaine. O E_{corr} diminui com o aumento do pH mas se mantém na região passiva do TiO_2 . Na presença de haletos, apenas o fluoreto dissolve o filme previamente formado em $\text{pH} \leq 5$.

4.2.2 Estudos Voltamétricos

4.2.2.1 Tampões Mcll Vaine

As curvas voltamétricas obtidas para o Ti grau 2 e para o Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 2, entre -1 e 4V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, são apresentadas na Fig. 64. Observa-se um comportamento ativo-passivo em torno de 0 V , para os dois eletrodos, seguido por uma extensa região passiva (corrente $\sim 0,25 \text{ mA.cm}^{-2}$), correspondente ao crescimento do filme. O aumento de corrente observado para o Ti grau 2, em 3 V , indica que a formação do peróxido TiO_3 é favorecida sobre o metal puro neste tampão. Um pequeno pico catódico é verificado em potenciais próximos de $-0,5 \text{ V}$ o que pode estar relacionado, uma vez mais, à redução parcial do óxido conforme outros autores [35,44,46]. No entanto, o pico catódico não é observado quando a voltametria é expandida até potenciais inferiores a $3,0 \text{ V}$ confirmando o que já foi observado anteriormente nos tampões citrato.

Com o aumento do pH do tampão para 5, o pico ativo-passivo para a liga desloca-se para potenciais mais negativos, no entanto, a curva mantém o perfil sem alteração nas correntes anódicas, como se pode observar na Fig. 65. As correntes catódicas são menores, mostrando que a redução do hidrogênio é favorecida em pH ácido. O Ti grau 2 mostrou comportamento similar ao da liga frente à variação do pH dos tampões McIl Vaine.

O efeito da velocidade de varredura de potencial na voltametria do Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 4, entre -1 e 4 V, é mostrado na Fig. 66. As correntes anódicas são maiores com o aumento da velocidade de varredura indicando, uma vez mais, o crescimento do filme com aumento de espessura proporcional ao potencial aplicado [76].

Com a rotação do eletrodo, $\omega = 1000$ rpm, a curva obtida para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2, entre -1 e 4 V com $v = 0,02$ V.s⁻¹, apresenta um pequeno deslocamento do pico ativo-passivo para potenciais mais negativos. As correntes não se alteram, no entanto, a elevação de corrente não é mais observada em 3 V (Fig.67), indicando que a formação do peróxido TiO₃ não está sob efeito do transporte de massa.

Curvas idênticas foram obtidas para o Ti grau 2 e para o Ti6Al4V nos tampões McIl Vaine contendo cloreto, mostrando que, na faixa de potenciais estudada, não ocorre nenhum processo de corrosão neste meio (Fig. 68).

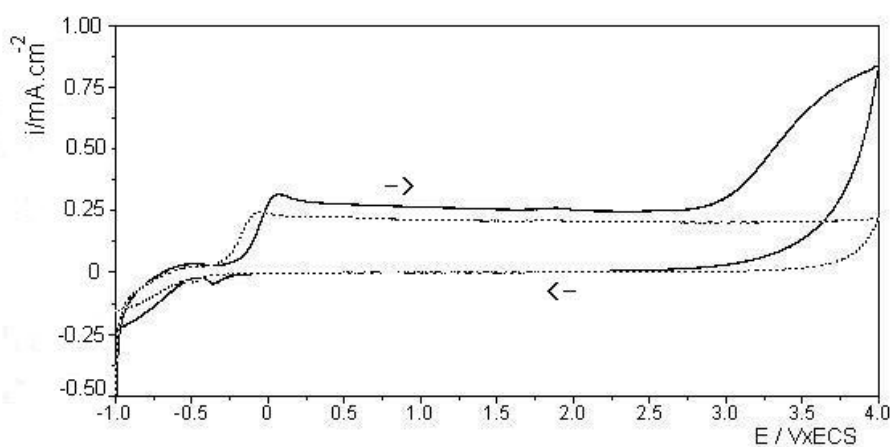


Figura 64: Curvas voltamétricas obtidas no tampão McIl Vaine pH 2 entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05$ V.s⁻¹; Ti grau 2 (—), Ti6Al4V (···).

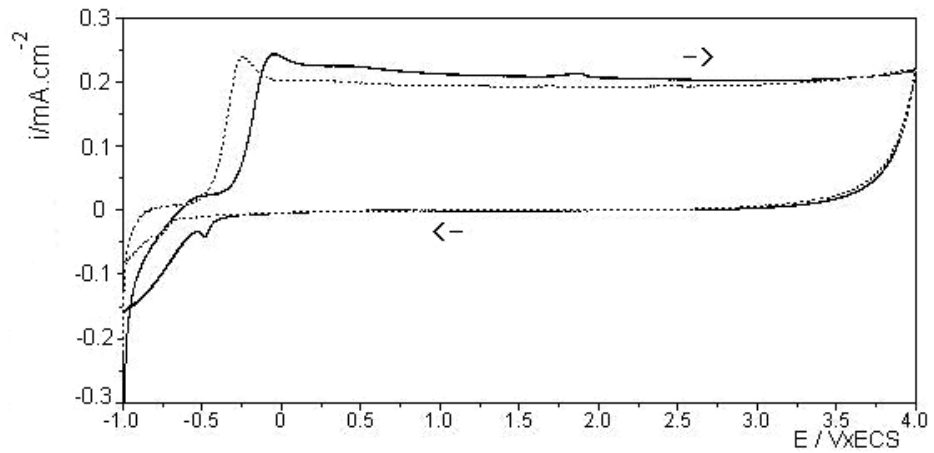


Figura 65: Curvas voltamétricas obtidas para o Ti6Al4V, entre $-1,0$ e $4,0$ V com $v = 0,05$ $V.s^{-1}$, nos tampões Mcll Vaine pH 2 (—) e pH 5 (⋯).

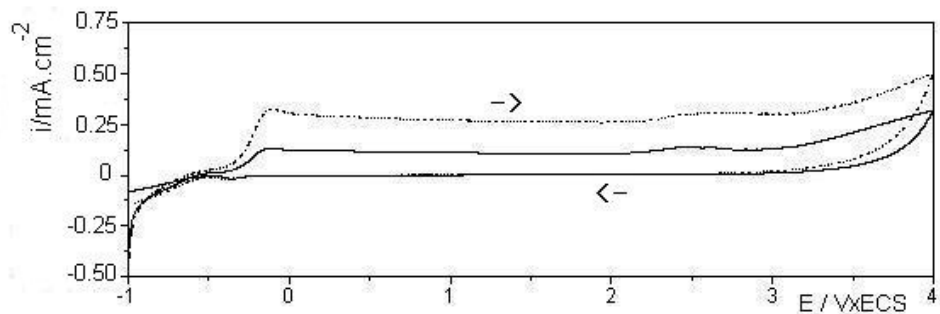


Figura 66: Efeito da velocidade de varredura na voltametria cíclica do Ti grau 2 no tampão Mcll Vaine pH 4, entre $-1,0$ e $4,0$ V; $v = 0,02$ $V.s^{-1}$ (—) e $v = 0,05$ $V.s^{-1}$ (⋯).

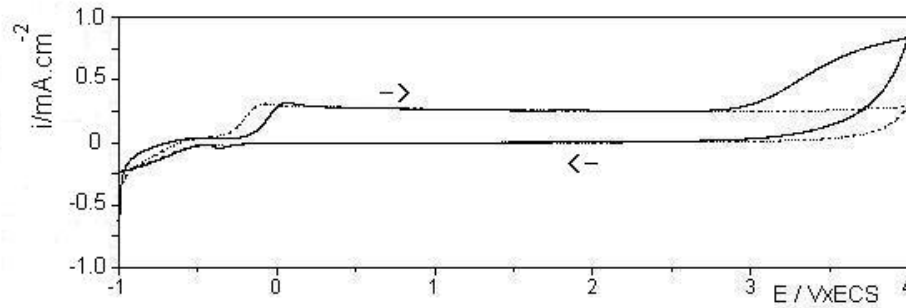


Figura 67: Efeito da rotação do eletrodo na voltametria cíclica do Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2 entre -1 e 4 V com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; $\omega = 0$ (—) e $\omega = 1000 \text{ rpm}$ (⋯).

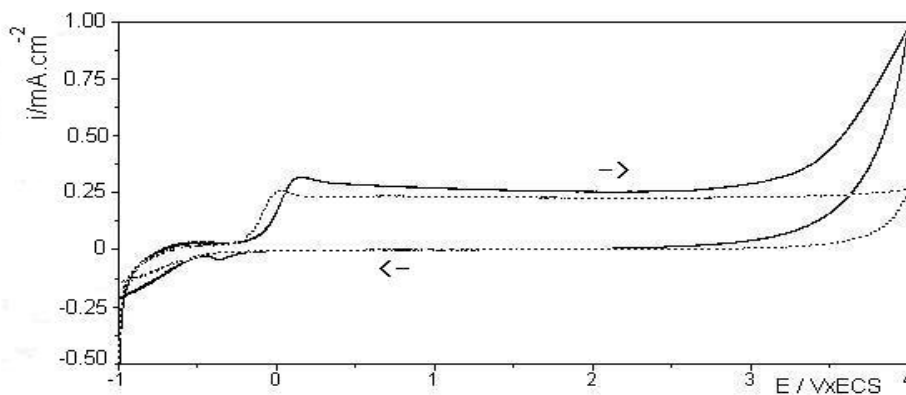


Figura 68: Curvas voltamétricas obtidas no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl, entre -1 e 4 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, para o Ti grau 2 (—) e Ti6Al4V (⋯).

4.2.2.2 Tampões McIl Vaine e Brometo

A curva voltamétrica do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo brometo, entre -1 e 4 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, é apresentada na Fig. 69. Observa-se um aumento de corrente a partir de $3,5$ V seguido por intenso comportamento oscilatório que persiste na varredura reversa até $0,5$ quando, provavelmente, ocorre a repassivação da superfície. Uma vez mais, o processo de pites observado para a liga, neste meio, concorda com os dados da literatura [23-26].

No entanto, a curva obtida para o Ti grau 2 no mesmo meio, entre -1 e 4 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, apresenta o comportamento passivo observado anteriormente na ausência do brometo (Fig.70). Mesmo perfil voltamétrico foi verificado com velocidade de varredura de $0,02 \text{ V.s}^{-1}$ (não mostrado). De acordo com Schutz [14], pequenas adições de fosfato podem inibir o processo de corrosão localizada sobre o Ti, deslocando o potencial de pite anódico para valores mais positivos. A voltametria do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 4 contendo brometo da Fig. 71 parece confirmar este fato, pois o processo de pite desaparece e a curva mostra o comportamento ativo-passivo em aproximadamente $-0,2$ V seguido pela extensa região passiva. Estes fatos mostram que o ânion HPO_4^{2-} exerce um efeito inibidor sobre o processo corrosivo do metal e da liga em meio de brometo, deslocando os potenciais de pite para valores mais anódicos.

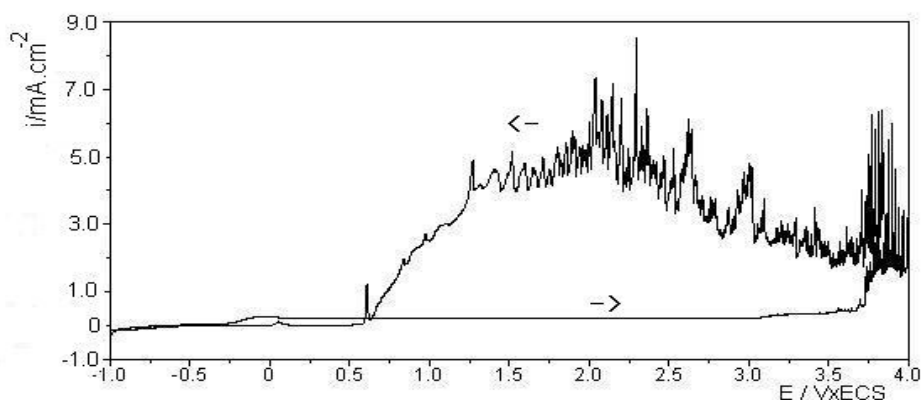


Figura 69: Voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, entre $-1,0$ e $4,0$ V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

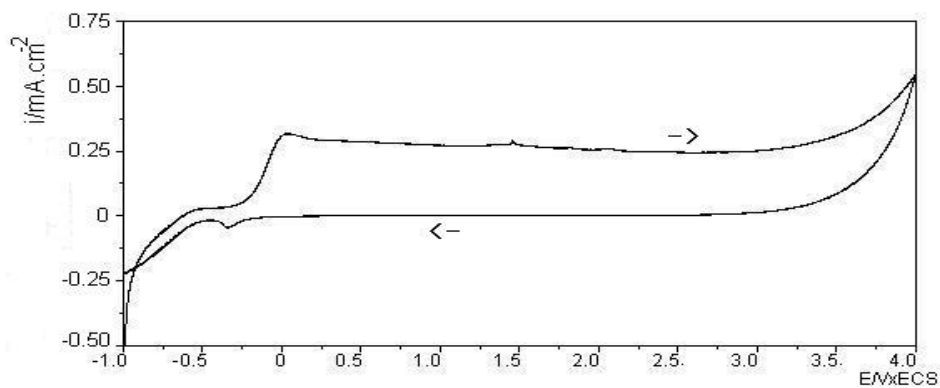


Figura 70: Voltametria cíclica do Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

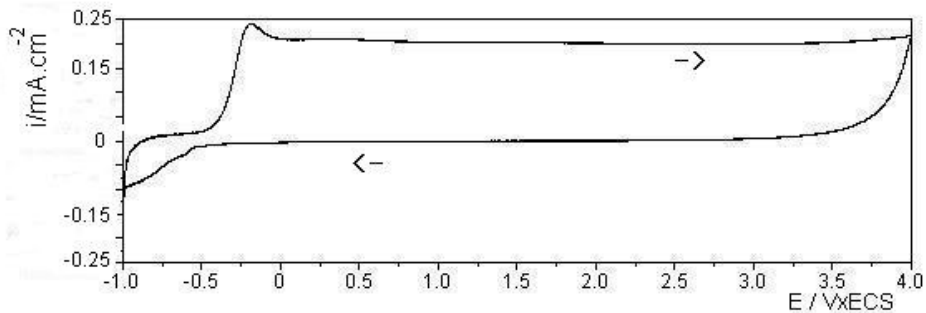


Figura 71: Voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 4 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

4.2.2.3 Tampões McIl Vaine e Fluoreto

A Fig.72 apresenta as curvas voltamétricas do Ti6Al4V nos tampões McIl Vaine pH 2,4 e 5 contendo NaF, entre $-1,5$ e 4 V com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Observa-se no pH 2 um intenso processo de dissolução em torno de $-1,2$ V seguido por uma região passiva de corrente praticamente constante, indicando a reforma do filme. No entanto, na varredura reversa surge um pico de reativação anódica em -1 V mostrando que o filme formado possui poros ou defeitos. Com o aumento do pH do tampão para 4 as correntes são menores e o pico de reativação desaparece, no entanto, o processo de dissolução do filme ainda é observado em $-1,2$ V. No tampão McIl Vaine pH 5 contendo fluoreto, o pico de dissolução desaparece e a liga parece retornar ao seu comportamento passivo. Estes fatos sugerem que o processo dissolutivo do Ti6Al4V nos tampões McIl Vaine contendo fluoreto ocorre em pHs inferiores a 5. O Ti grau 2 apresentou comportamento idêntico ao da liga.

As curvas voltamétricas da Fig. 73 foram obtidas para o Ti6Al4V nos tampões McIl Vaine pH 5 e 7 contendo NaF, entre -1 e 4 V com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. A liga apresenta comportamento passivo no tampão pH 7, no entanto, no tampão pH 5 as correntes anódicas aumentam indicando que já existe algum processo de dissolução do filme neste pH. O decréscimo abrupto da corrente na inversão da varredura de potencial mostra que não ocorre formação de pites mas, provavelmente, um processo de corrosão generalizada. Mesmo comportamento foi observado para o Ti grau 2 e estes fatos mostram que a corrosão dos eletrodos avaliados nos tampões McIl Vaine contendo fluoretos ocorre em $\text{pH} \leq 5$, o que concorda uma vez mais com dados da literatura [63,67].

A Fig. 74 mostra o efeito da concentração do NaF nas curvas voltamétricas do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2, entre $-1,5$ e 4 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$. A curva obtida no tampão contendo $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF mostra o pico ativo em aproximadamente $-1,2$ V, no entanto, as correntes são significativamente menores e o processo de reativação anódica não é mais observado. Estes fatos mostram que a concentração dos íons fluoreto também é parâmetro significativo no processo dissolutivo do filme passivo sobre o Ti nos tampões McIl Vaine.

Com o aumento da velocidade de varredura de $0,02$ para $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, não se observam alterações significativas nas curvas obtidas para o Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF da Fig.75. Apenas as correntes anódicas da região passiva

aumentam, fato já observado anteriormente na ausência de fluoretos, e as correntes do pico ativo não se alteram.

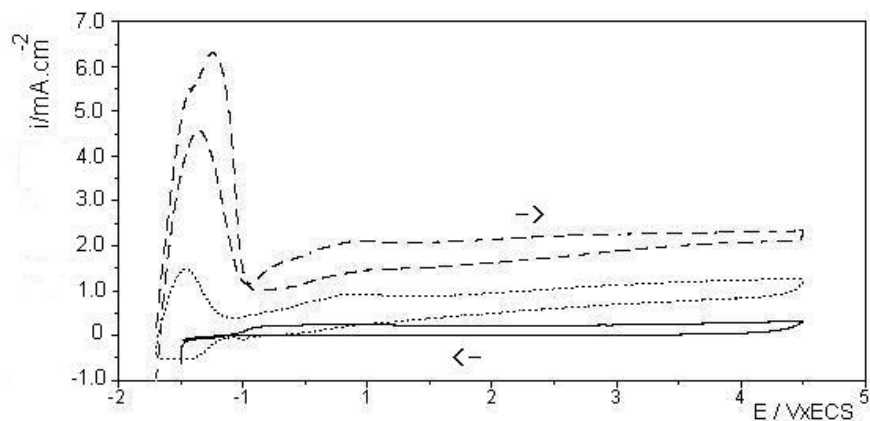


Figura 72: Curvas voltamétricas obtidas para o Ti6Al4V nos tampões McIl Vaine com 0,1 mol.L⁻¹ NaF, entre -1,5 e 4,0 V com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$; pH 2 (---), pH 4 (⋯) e pH 5 (—).

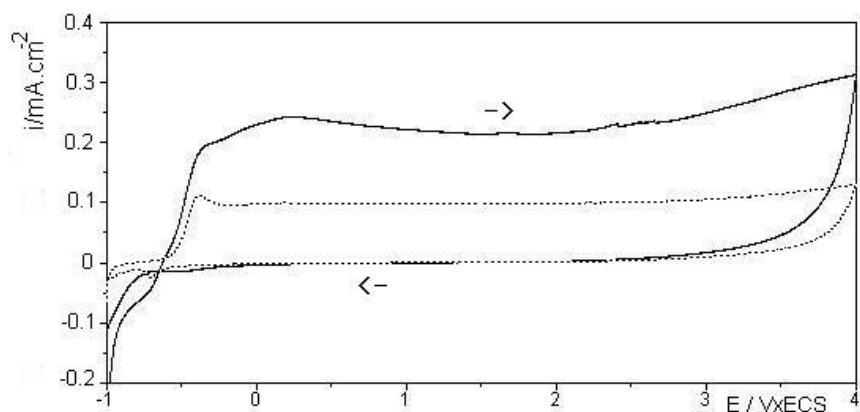


Figura 73: Curvas voltamétricas do Ti6Al4V nos tampões McIl Vaine pH 5 (—) e pH 7 (⋯) contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaF, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

O efeito da rotação do eletrodo para o Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo NaF, entre -1 e 4 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, é mostrado na Fig. 76. As correntes do pico ativo em -1 V aumentam significativamente com a rotação do eletrodo, mostrando o efeito do transporte de massa na dissolução do filme passivo em presença de fluoreto.

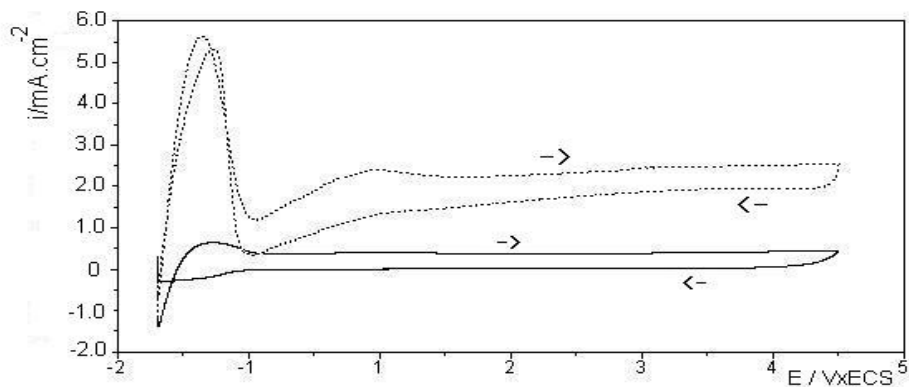


Figura 74: Curvas voltamétricas do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (—) e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (⋯) NaF, entre $-1,5$ e $4,0$ V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

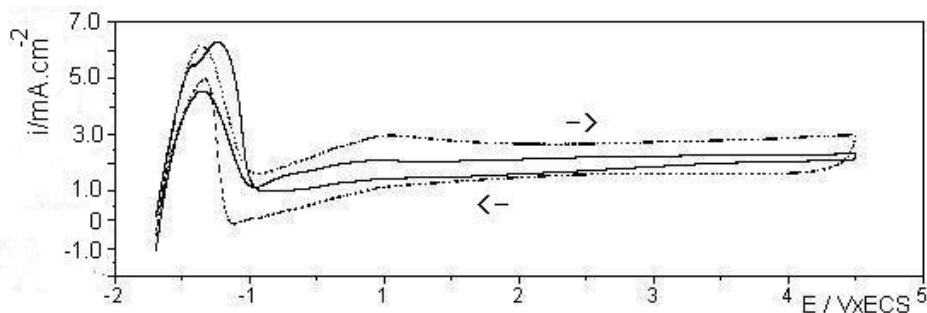


Figura 75: Curvas voltamétricas do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,5$ e $4,0$ V; $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$ (—) e $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ (⋯).

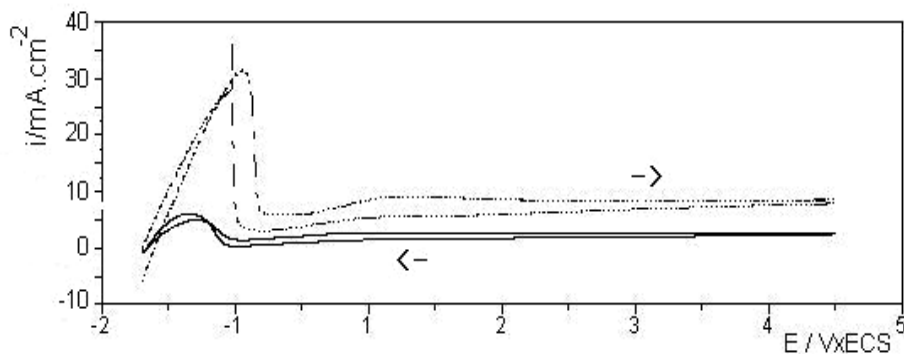


Figura 76: Efeito da rotação do eletrodo na voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, entre $-1,5$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$; $\omega = 0$ (—) e $\omega = 1000 \text{ rpm}$ (···).

4.2.2.4 Tampões McIl Vaine e Iodeto

A Fig. 77 apresenta as curvas voltamétricas obtidas para o Ti grau 2 e para o Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo NaI, entre -1 e 4 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$. Observa-se, para ambos eletrodos, um segundo pico anódico em aproximadamente $1,0 \text{ V}$ com maior intensidade para o Ti grau 2, que pode ser atribuído à oxidação do iodeto sobre o filme de óxido passivo. Este fato concorda, uma vez mais, com outros autores [23,38] que também observaram a oxidação do iodeto sobre superfícies de Ti.

Com o aumento do pH do tampão McIl Vaine para 5, ainda verifica-se o pico anódico em $1,0 \text{ V}$ e a antecipação do processo ativo-passivo para $-0,2 \text{ V}$ como se pode observar na curva obtida para o Ti grau 2 na presença de iodeto, entre -1 e 4 V com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$ da Fig. 78. Estes resultados confirmam a oxidação do iodeto sobre o filme passivo formado sobre os materiais estudados nos tampões McIl Vaine.

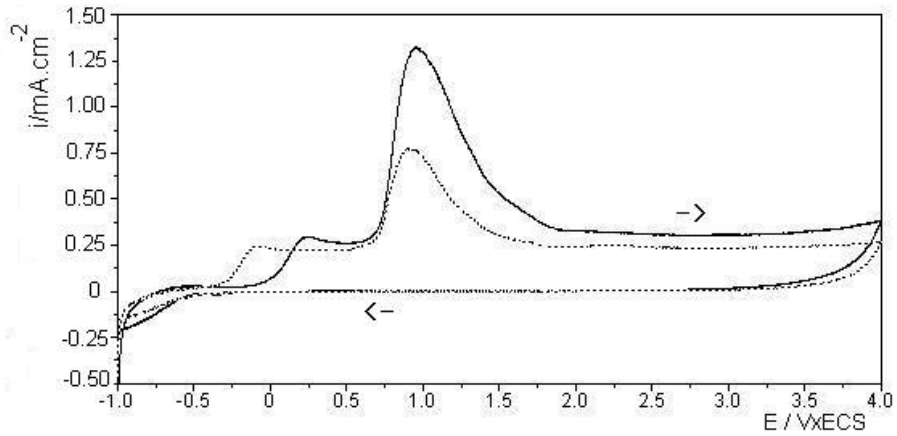


Figura 77: Curvas voltamétricas obtidas no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$, para o Ti grau 2 (—) e Ti6Al4V (⋯).

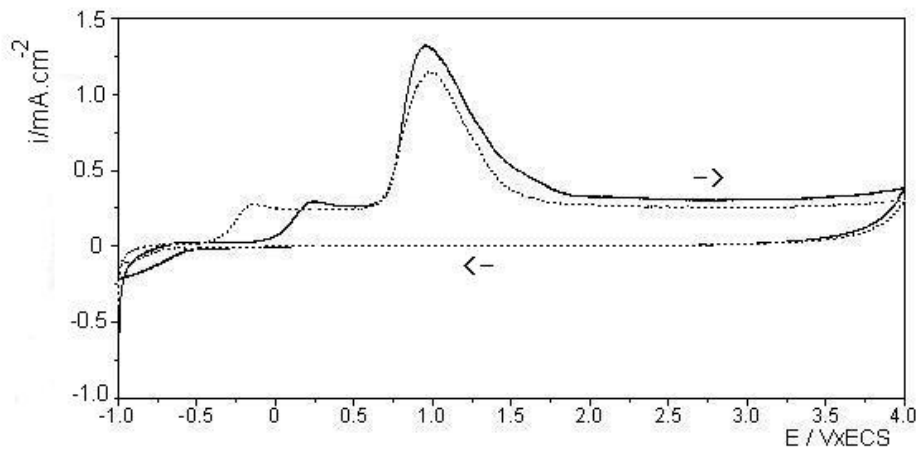


Figura 78: Curvas voltamétricas obtidas para o Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine pH 2 (—) e pH 5 (⋯) contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, entre $-1,0$ e $4,0 \text{ V}$ com $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

O efeito da velocidade de varredura de potencial para o Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo iodeto, entre -1 e 4 V, é mostrado na Fig. 79. Observa-se o aumento das correntes anódicas em toda a extensão da curva mostrando, uma vez mais, o crescimento do filme com aumento de espessura, fato já observado anteriormente na ausência do iodeto.

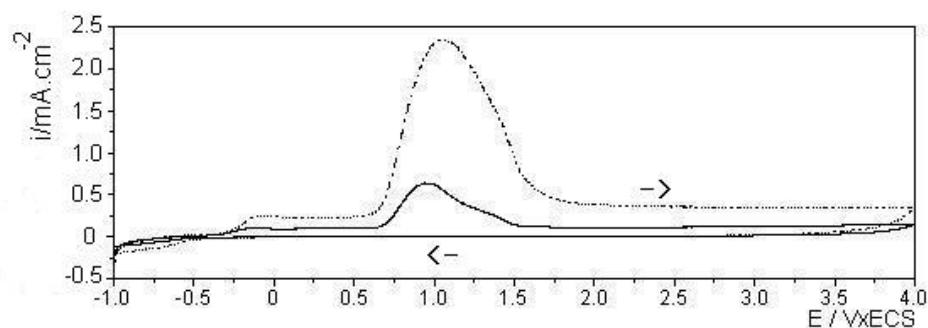


Figura 79: Voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaI, entre -1,0 e 4,0 V; $v = 0,02$ (-) e $0,05$ V.s⁻¹ (···).

Com a rotação do eletrodo, $\omega = 1000$ rpm, apenas as correntes do pico em 1 V aumentam, indicando que a oxidação do iodeto está sob efeito do transporte de massa, como se pode observar nas curvas, obtidas para o Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 5 contendo NaI, entre -1 e 4 V com $v = 0,02$ V.s⁻¹, da Fig. 80.

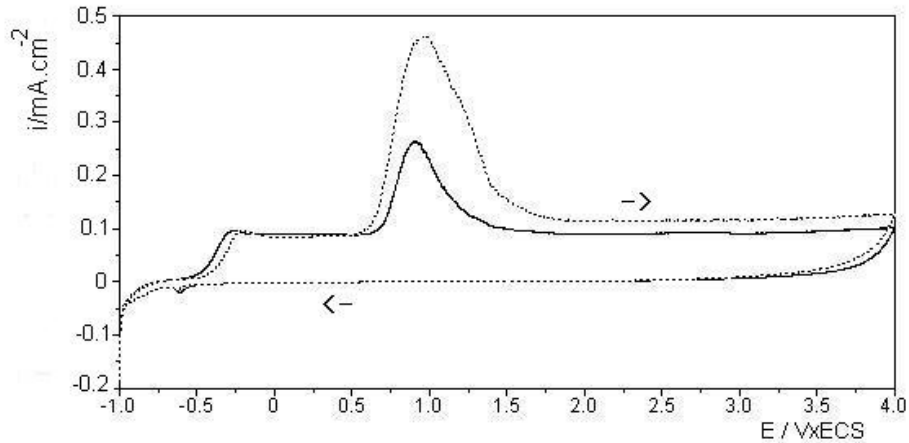


Figura 80: Voltametria cíclica do Ti6Al4V no tampão Mcll Vaine pH 5 contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaI, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $\omega = 0$ (—) e $\omega = 1000 \text{ rpm}$ (⋯).

Conclusões: O Ti grau 2 e a liga Ti6Al4V apresentam um perfil voltamétrico, nos tampões Mcll Vaine, caracterizado por uma zona de transição ativo-passiva atribuída à formação do TiO₂ passivo com espessamento do filme. Os voltamogramas para a liga no tampão pH 2 contendo brometo mostram um processo de pites que desaparece nos tampões pH 4 e 5. O iodeto sofre oxidação sobre o filme de óxido passivo, mostrando uma vez mais as propriedades semicondutivas do filme. O fluoreto ataca quimicamente o filme prévio com efeito dissolutivo e formação de poros em $\text{pH} \leq 5$.

4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

4.2.3.1 Potencial de Corrosão

A Figura 81 apresentam os diagramas de EIS do Ti grau 2 e Ti6Al4V no E_{corr} , após 1 h de imersão no tampão Mcll Vaine pH 2. Observa-se um arco capacitivo para ambos eletrodos, com ângulos de fase próximos de 85°, e uma impedância de Warburg, nas baixas frequências, atribuído a um processo difusional. A impedância total, no limite de baixa

frequência, é menor para o Ti6Al4V observando-se ângulos de fase menores que 40° , sugerindo um processo difusional mais intenso para a liga.

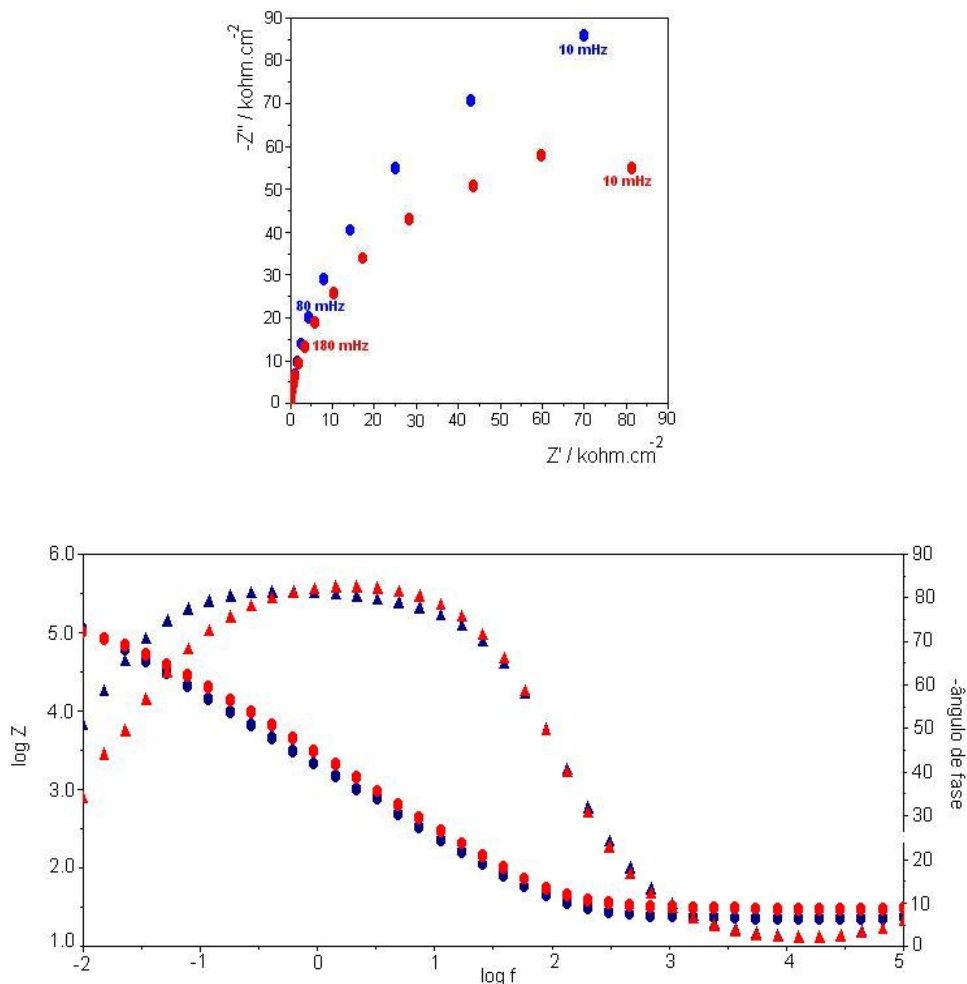


Figura 81: Diagramas de EIS obtidos no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão McIl Vaine pH 2; **a)** Nyquist, Ti grau 2 (●) e Ti6Al4V (●); **b)** Bode, Ti grau 2 (●▲) e Ti6Al4V (●▲).

O circuito equivalente proposto neste caso (Fig. 82) admite a existência de um filme do tipo duplex, semelhante ao apresentado para os tampões citrato, mas incluindo uma componente difusional de Warburg (tabela 8).

Tabela 8. Valores obtidos por simulação do circuito equivalente $R_s(C_{CE}[R_{CE}(C_{CI}[R_{CI}W]])$ para o Ti grau 2 e Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2.

Eletrodo	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_{CE} ($\mu F.cm^{-2}$)	R_{CE} ($k\Omega.cm^2$)	C_{CI} ($\mu F.cm^{-2}$)	R_{CI} ($k\Omega.cm^2$)	$W.10^{-4}$ ($\Omega.cm^2$)
Ti grau 2	23,41	56,3	1,621	29,44	67,5	0,370
Ti6Al4V	30,74	43,8	2,078	15,33	57,7	0,627

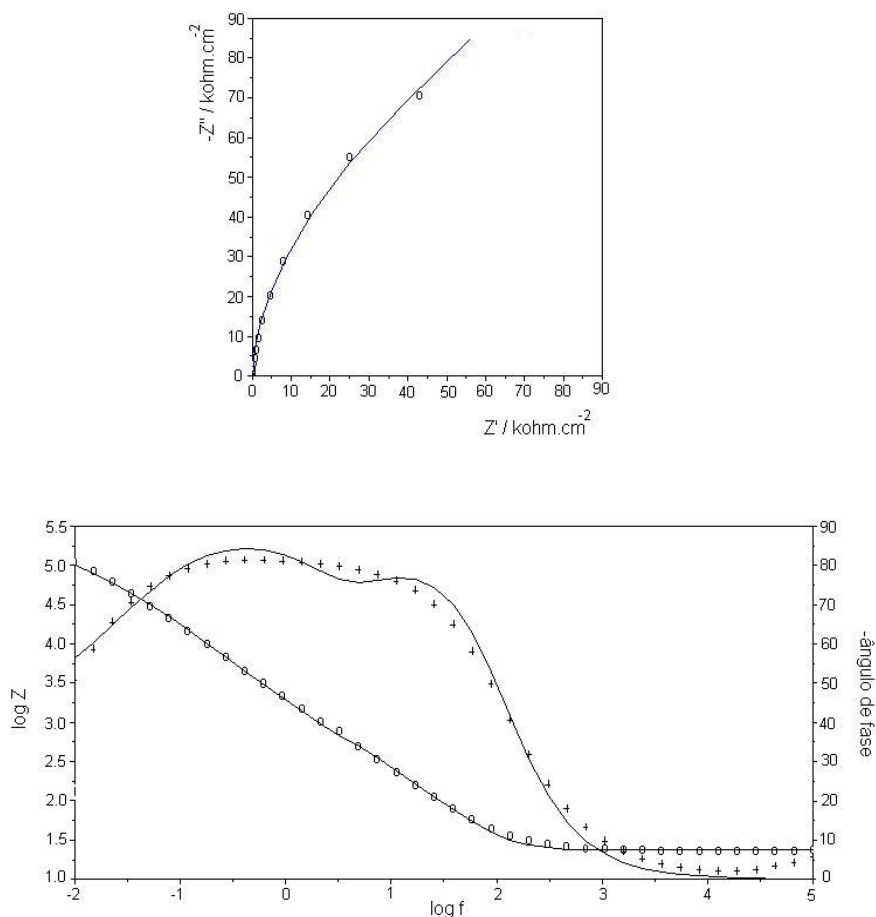


Figura 82: Diagramas de EIS obtidos por simulação de circuito para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2; experimental (O), simulado (—). Circuito $R_s(C_{CE}[R_{CE}(C_{CI}[R_{CI}W]])$

Com o aumento do pH do tampão McIl Vaine para 5,0 o perfil dos diagramas de Bode para o Ti grau 2 não se altera, a $R_{10\text{mHz}}$ aumenta e o alargamento da curva do ângulo de fase indica a presença de uma constante de tempo adicional, o que pode ser atribuído a um processo de adsorção de espécies sobre o filme (Fig.83).

As Fig. 84 e 85 mostram o efeito da rotação dos eletrodos nos diagramas de Bode obtidos após 1 h de imersão no tampão McIl Vaine pH 2. Não se observam alterações significativas e a impedância de Warburg permanece em ambos os casos. Estes fatos mostram que, no caso dos tampões McIl Vaine, o processo de difusão ocorre apenas na interface metal/filme.

As Fig. 86, 87 e 88 apresentam os diagramas de Bode obtidos para o Ti grau 2 e Ti6Al4V após 1 h de imersão no tampão McIl Vaine pH 2 contendo brometo, cloreto e iodeto. Em todos os casos no mínimo duas constantes de tempo são observadas, com ângulos de fase máximos próximos de 90° atribuídos a um processo capacitivo. Nas baixas frequências os ângulos de fase próximos de 50° para o Ti grau 2 e 40° para o Ti6Al4V mostram, uma vez mais, que a camada externa do filme é mais porosa para a liga.

Com o aumento do tempo de imersão do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo brometo para 24 h e 7 dias, a $R_{10\text{mHz}}$ aumenta e os ângulos de fase próximos de 90° indicam a alta estabilidade do filme no meio estudado (Fig. 89). Mesmo comportamento foi observado após diferentes tempos de imersão no tampão McIl Vaine pH 2 contendo cloreto (Fig. 90).

A Fig. 91 apresenta os diagramas de EIS do Ti grau 2 e Ti6Al4V após 1 h de imersão no tampão McIl Vaine pH 4 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaF}$. Observa-se dois arcos bem definidos em Nyquist, e a frequência característica destes arcos, na região de alta frequência, é a mesma para os dois eletrodos (12 Hz). Na região de baixa frequência, a partir de 2 Hz, o comportamento destes materiais difere sendo que o Ti grau 2 apresenta maior resistência. No diagrama de Bode é possível identificar a presença de três constantes de tempo para os dois eletrodos. Os ângulos de fase próximos de 0 nas baixas frequências e os valores baixos de $R_{10\text{mHz}}$ confirmam a dissolução do filme em presença de fluoreto no tampão McIl Vaine pH 4.

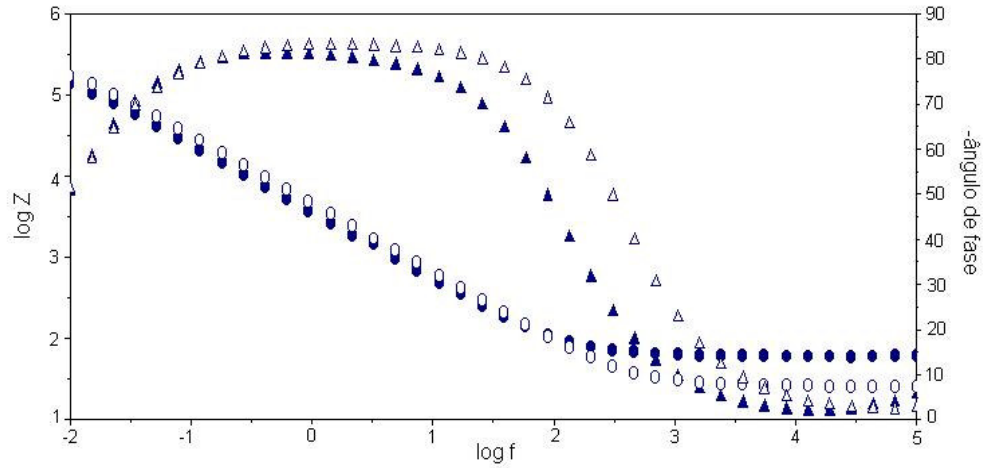


Figura 83: Diagramas de Bode obtidos para o Ti grau 2 no E_{corr} após 1 h de imersão nos tampões McIl Vaine pH 2 (●▲) e pH 5 (○△).

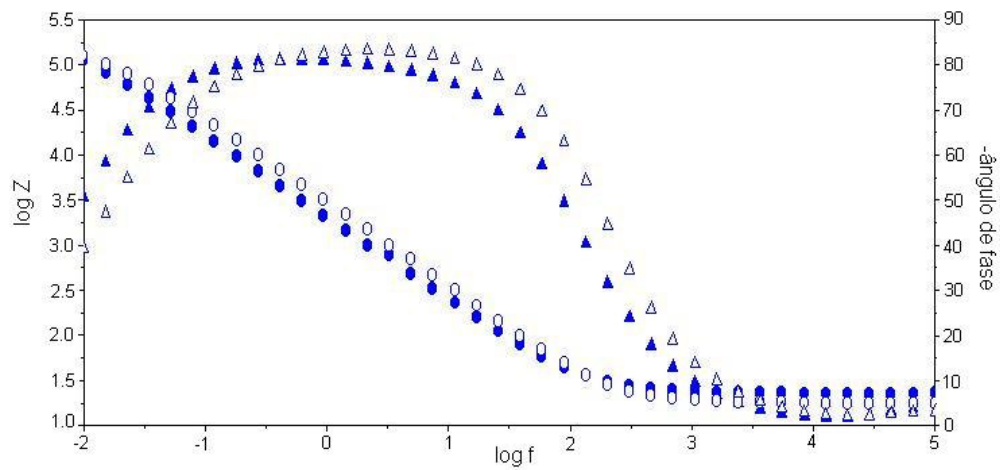


Figura 84: Efeito da rotação do eletrodo nos gráficos de Bode obtidos para o Ti grau 2 no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão McIl Vaine pH 2; $\omega = 0$ (●▲) e $\omega = 1000$ rpm (○△).

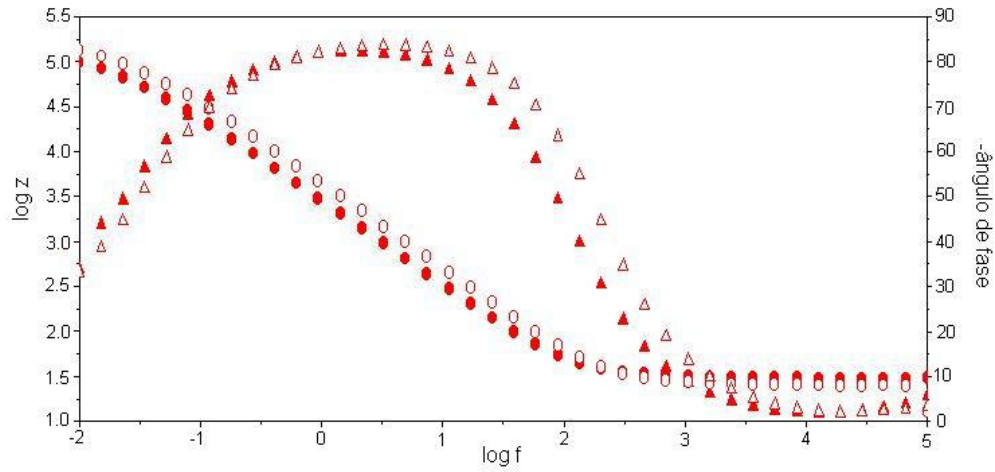


Figura 85: Efeito da rotação do eletrodo nos gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão McIl Vaine pH 2; $\omega = 0$ (●▲) e $\omega = 1000$ rpm (○△).

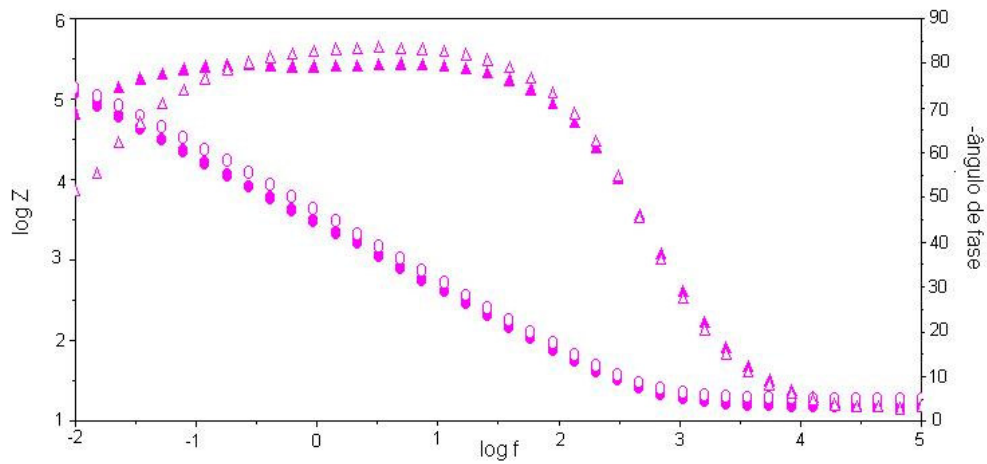


Figura 86: Diagramas de Bode obtidos no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaBr}$; Ti grau 2 (●▲) e Ti6Al4V (○△).

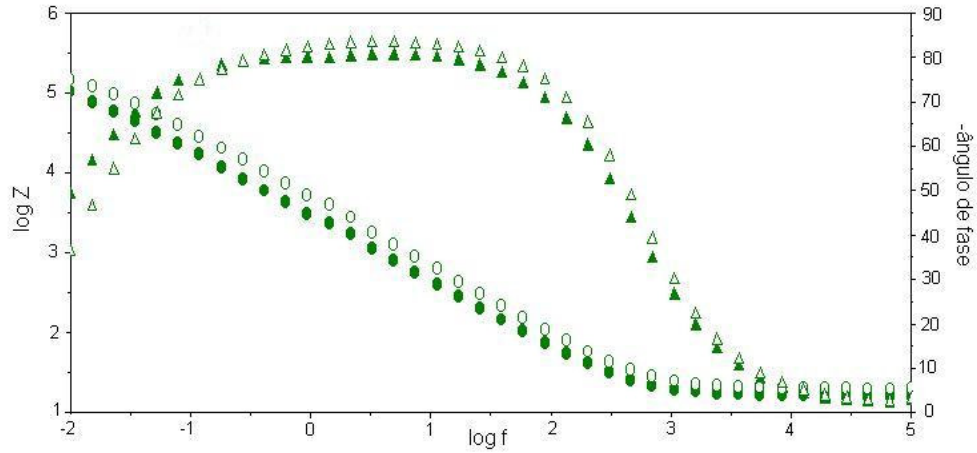


Figura 87: Diagramas de Bode obtidos no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$; Ti grau 2 (●▲) e Ti6Al4V (○△).

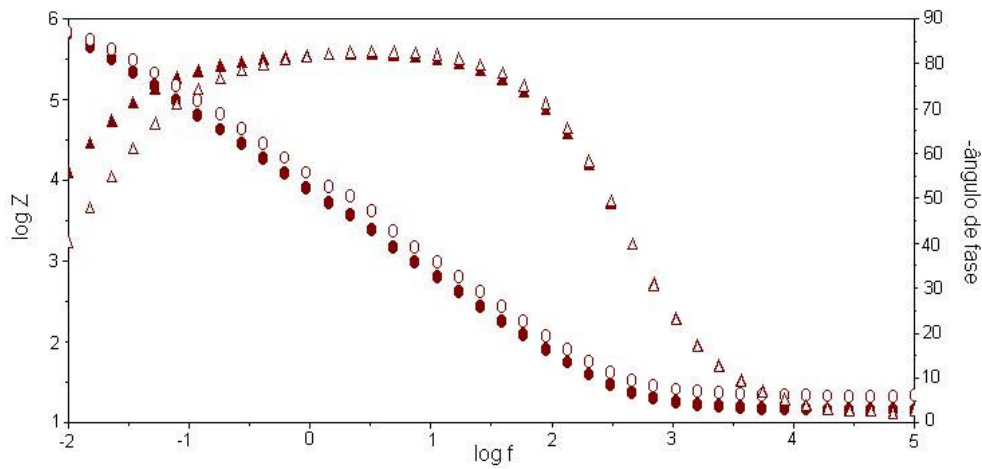


Figura 88: Diagramas de Bode obtidos no E_{corr} após 1 h de imersão no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaI}$; Ti grau 2 (●▲) e Ti6Al4V (○△).

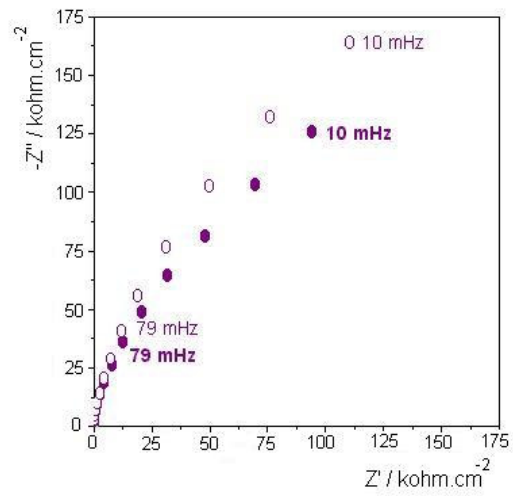


Figura 89: Diagramas de Nyquist do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaBr, obtidos no E_{corr}, após 24 h (○) e 7 dias (●) de imersão.

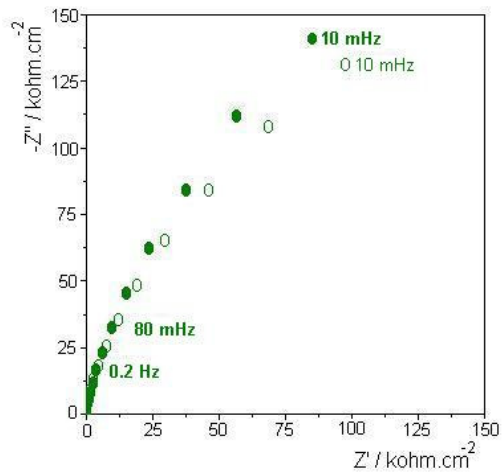


Figura 90: Diagramas de Nyquist do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaCl, obtidos no E_{corr}, após 24 h (○) e 7 dias (●) de imersão.

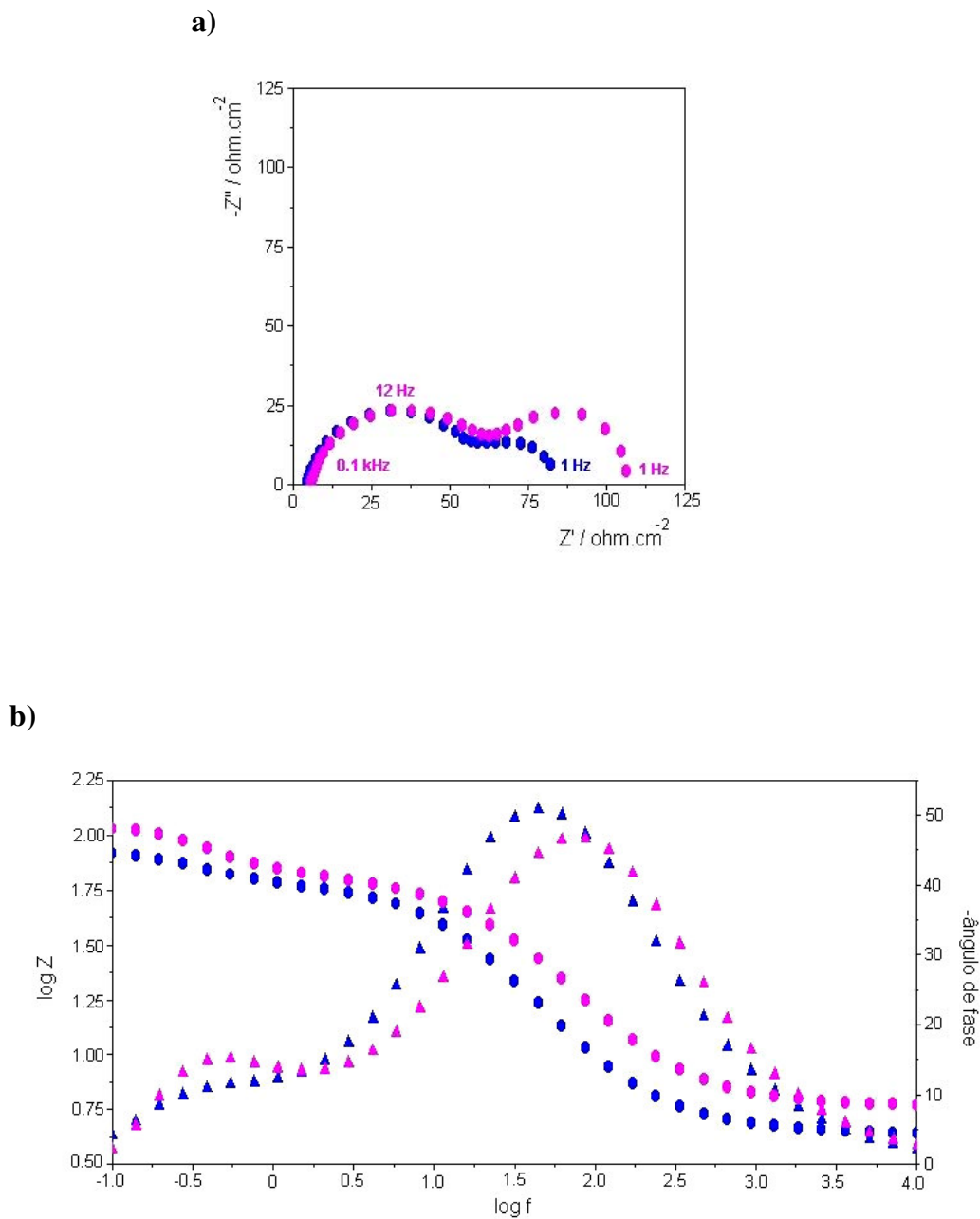


Figura 91: Diagramas de Bode obtidos no E_{corr} após 30 minutos de imersão no tampão McIl Vaine pH 4 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaF}$; **a)** Nyquist para o Ti grau 2 (●) e Ti6Al4V (●); **b)** Bode para o Ti grau 2 (●▲) e Ti6Al4V (●▲).

O diagrama de Bode obtido para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 5 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF apresenta o mesmo perfil observado em pH 4, como se pode verificar pela Fig. 92. No entanto, o diagrama de Bode obtido no tampão McIl Vaine pH 7 contendo a mesma concentração de fluoreto, apresenta as mesmas características observadas anteriormente na ausência do NaF. Estes fatos mostram que o efeito dissolutivo do fluoreto sobre o filme passivo ocorre nos tampões McIl Vaine com $\text{pH} \leq 5$, confirmando o que já foi observado nos estudos voltamétricos. Estes resultados são concordantes com aqueles relatados para os tampões citrato.

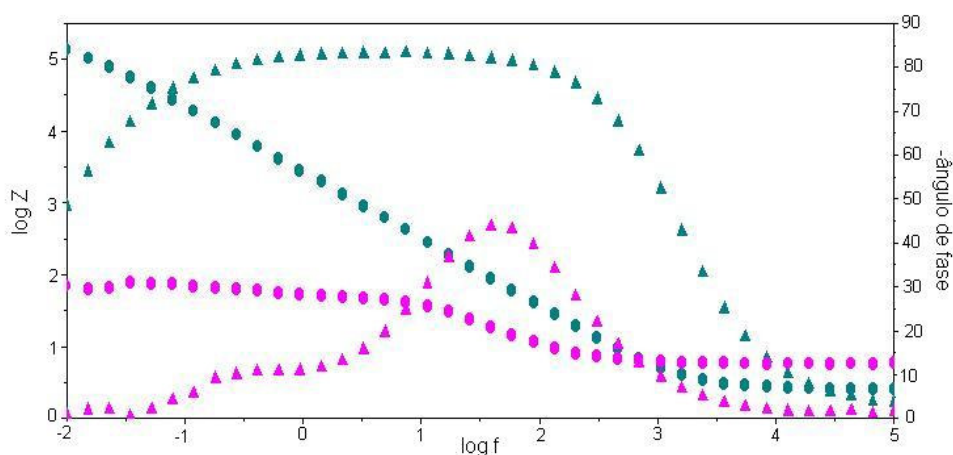


Figura 92: Diagramas de Bode obtidos para o Ti grau 2 no E_{corr} após 1 h de imersão nos tampões McIl Vaine contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF pH 5 (●▲) e pH 7 (●▲).

Conclusões: Diagramas de EIS obtidos para o Ti grau 2 e para a liga Ti6Al4V no E_{corr} , nos tampões McIl Vaine, mostram a presença de duas constantes de tempo que podem ser associadas a um filme passivo com duas camadas. A adição do brometo, cloreto ou iodeto, não altera este perfil, indicando em todos os casos um filme com camada interna compacta e camada externa mais porosa. Os diagramas de EIS obtidos com adição de fluoreto em $\text{pH} \leq 5$ alteram-se significativamente, onde a presença de um arco indutivo confirma o processo dissolutivo observado anteriormente no perfil do E_{corr} .

4.2.3.2 Passos de Potencial Anódicos

Os diagramas de EIS mostrados a seguir, foram obtidos após polarizar os eletrodos, continuamente, em potenciais anódicos crescentes, permanecendo 5 minutos em cada potencial.

A Fig. 93 apresenta os gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 em diferentes potenciais anódicos. Verifica-se que a $R_{10\text{mHz}}$ aumenta com o aumento do potencial de 0 para 1 V, indicando a passivação da superfície e os ângulos de fase próximos de 80° e 30° nas médias e baixas frequências, respectivamente, mostram a formação do filme de óxido com duas camadas, interna compacta e externa mais porosa.

Na presença de cloreto são observadas, no mínimo, duas constantes de tempo sobrepostas para o Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 em 0, 0,5 e 1,0 V (Fig. 94). A constante de tempo adicional pode estar relacionada ao processo de adsorção do cloreto sobre o filme passivo. O aumento de $R_{10\text{mHz}}$ evidencia, uma vez mais, a formação de um filme passivo e estável. O deslocamento do ângulo de fase, nas baixas frequências, para valores menores, entretanto, mostra que a camada mais externa do filme torna-se mais porosa na presença de cloreto. Comportamento similar foi observado por Scully [33] para uma liga β -Ti em $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl em uma faixa de potenciais de 0,9 a 2 V.

Os gráficos de Bode obtidos para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2 contendo NaBr, em diferentes potenciais anódicos, são mostrados na Fig. 95. Nos potenciais de 0 até 2,0 V a $R_{10\text{mHz}}$ aumenta, o ângulo de fase máximo se mantém próximo de 90° e o ângulo de fase, nas baixas frequências, diminui de 60° para 20° . No potencial de 3,0 V a $R_{10\text{mHz}}$ diminui, o ângulo de fase máximo não se altera, no entanto, o ângulo de fase nas baixas frequências se aproxima de 0. Estes fatos mostram que, neste potencial, um processo de transferência de carga é detectado sugerindo uma mudança das propriedades eletrônicas do filme passivo.

Para o Ti6Al4V, mesmo comportamento foi observado no mesmo meio como mostra a Fig. 96. No potencial de 2,5 V a $R_{10\text{mHz}}$ diminui e o ângulo de fase, nas baixas frequências, se aproxima de 0 confirmando que, neste pH, o processo de pites para a liga ocorre em brometo, como já foi observado nos estudos voltamétricos.

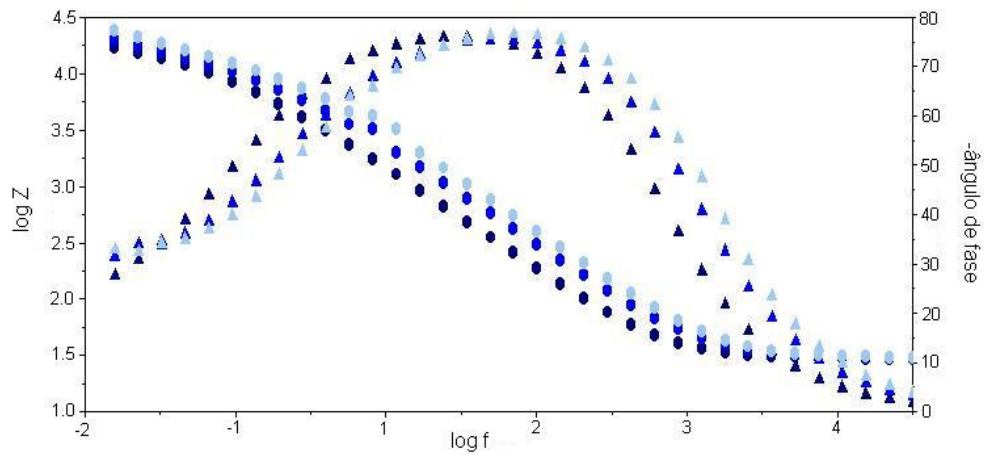


Figura 93: Gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 em 0 V (●▲) 0,5 V (●▲) e 1,0 V (●▲).

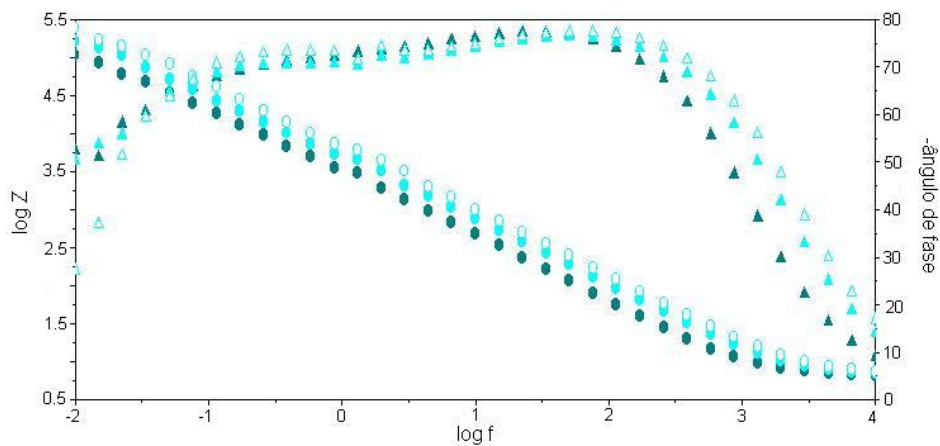


Figura 94: Gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl em 0 V (●▲) 0,5 V (●▲) e 1,0 V (○▲).

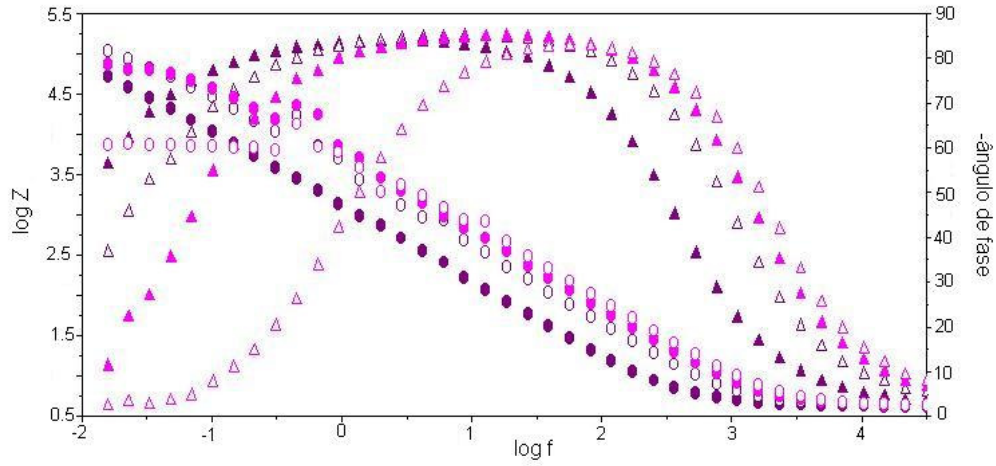


Figura 95: Gráficos de Bode obtidos para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, em 0 V (●▲) 1,0 V (○△) 2,0 V (●▲) e 3,0 V (○△).

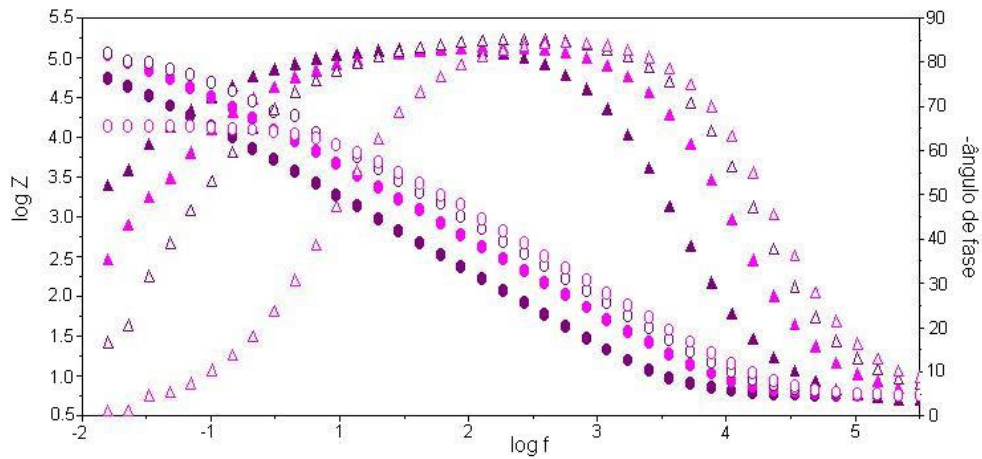


Figura 96: Gráficos de Bode obtidos para o Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, em 0 (●▲) 1,0 V (●▲) 2,0 V (○△) e 2,5 V (○△).

A Fig. 97 apresenta os gráficos de Bode do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 5 contendo NaBr em diferentes potenciais anódicos. Comportamento similar ao pH 2 é observado, o que mostra que o íon brometo, de certa forma, ataca a camada externa do filme sem, no entanto, apresentar o processo de pites. De acordo com o modelo proposto por Casillas e col. [26], o íon brometo é oxidado a Br₂ sobre o filme passivo em potenciais próximos de 2 V. Este fato pode ser atribuído a mudança na condutividade do óxido o que possibilita a oxidação do brometo, uma vez que o ângulo de fase, nas baixas frequências, se aproxima de 0 indicando um processo de transferência de carga.

Os diagramas de Bode obtidos para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 5 contendo NaI, em diferentes potenciais, são apresentados na Fig. 98. Observa-se em 0 V um comportamento praticamente capacitivo indicando que, neste potencial, ocorre a formação de um filme passivo e compacto. Entretanto, em 0,5 e 1,0 V a R_{10mHz} diminui e o ângulo de fase, nas baixas frequências, decresce para valores próximos de 0. Estes fatos mostram, uma vez mais, que um processo de transferência de carga ocorre a partir de 0,5 V devido à alteração nas propriedades eletrônicas do filme passivo, o que possibilita a oxidação do iodeto sobre o mesmo.

Os diagramas de Nyquist da Fig. 99 mostram o efeito da polarização anódica do Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2 contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaF. Observa-se no mínimo três constantes de tempo representadas por um arco capacitivo, um arco indutivo e uma reta, nas altas, médias e baixas frequências, respectivamente. De acordo com Brett [82], o arco indutivo, nas médias frequências, pode estar relacionado à relaxação superficial de espécies no filme. Entretanto, Ibris [68] atribui este arco indutivo à adsorção de complexos tais como [TiF₆]ⁿ⁻ sobre a superfície do Ti. A reta observada nas baixas frequências pode estar relacionada ao processo de passivação da superfície, o que concorda com o modelo proposto por Brett [82]. Cumpre lembrar que nas curvas voltamétricas foi verificada uma extensa região passiva após a dissolução do filme em -1,0 V.

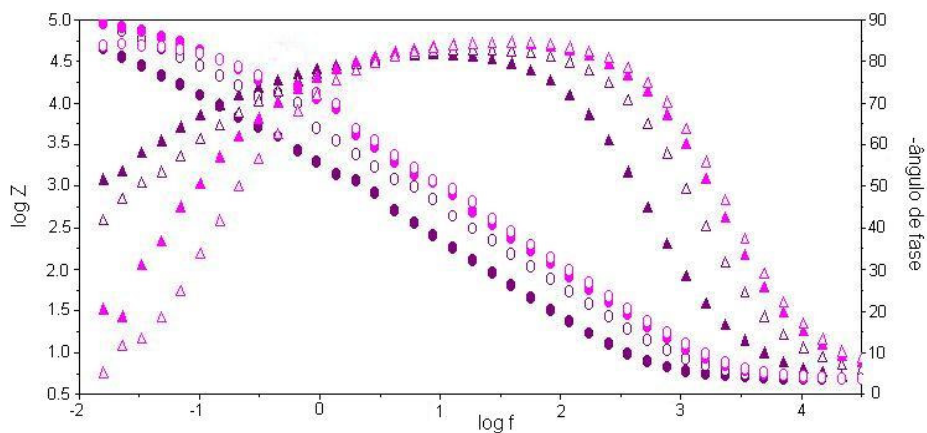


Figura 97: Gráficos de Bode do Ti6Al4V obtidos no tampão McIl Vaine pH 5 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, em 0 V (●▲) 1,0 V (○△) 2,0 V (●▲) e 2,5 V (○△).

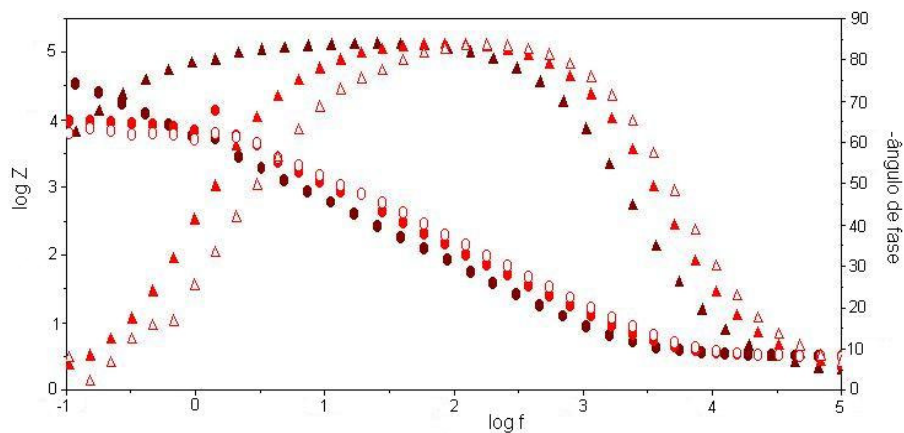


Figura 98: Gráficos de Bode obtidos para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 5 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaI, em 0 V (●▲) 0,5 V (●▲) e 1,0 V (○△).

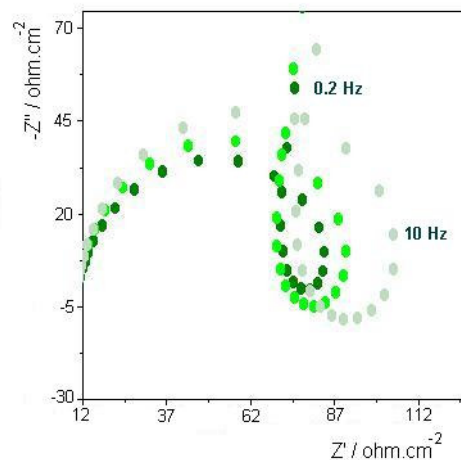


Figura 99: Diagramas de Nyquist obtidos para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaF}$; 0 V (●) 0,5 V (●) e 1,0 V (●).

Conclusões: Os diagramas de EIS obtidos em diferentes potenciais anódicos nos tampões e em presença de cloreto, mostram a estabilidade do filme passivo. Com a adição de brometo ou iodeto observa-se um processo de transferência de carga o que possibilita a oxidação destes íons sobre o filme passivo. Os diagramas de EIS, no tampão McIl Vaine pH 2 contendo fluoreto, mostra que ocorre a reforma do filme em potenciais relativos a região passiva.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas para o Ti6Al4V após a voltametria linear, de $-1,0$ à $4,0 \text{ V}$ no tampão McIl Vaine pH 2 contendo brometo, mostram a presença de alguns pites com um precipitado no fundo dos mesmos (Fig. 100). Se a voltametria é invertida até o potencial de $1,0 \text{ V}$ observa-se o crescimento de um filme em torno dos pites (Fig. 101). Estes fatos confirmam que a repassivação dos pites ocorre com a formação do filme de óxido, conforme já havia sido observado nos estudos voltamétricos. Os resultados aqui obtidos concordam com aqueles obtidos por Casilla e col [26].



Figura 100: Micrografias do Ti6Al4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr após polarização entre -1 e 4 V .



Figura 101: Micrografia do TiAl4V no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaBr, após voltametria cíclica entre -1 e 4 V obtida na varredura reversa em 1 V .

Algumas micrografias foram obtidas para o Ti grau 2 após diferentes tempos de imersão nos tampões McIl Vaine contendo NaF. A Fig. 102, obtida após 4 dias de imersão no tampão McIl Vaine pH 2, mostra a destruição da superfície e a presença de vários pites. A micrografia obtida no tampão McIl Vaine pH 5 da Fig. 103 mostra uma corrosão generalizada de menor intensidade, no entanto, ainda persiste a presença de numerosos pites. Estes fatos confirmam que o processo de corrosão do Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine contendo NaF ocorre em $\text{pH} \leq 5$.

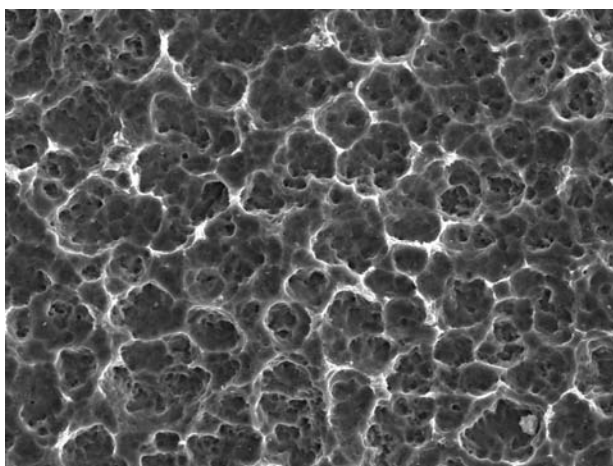


Figura 102: Micrografia do Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, após 4 dias de imersão.

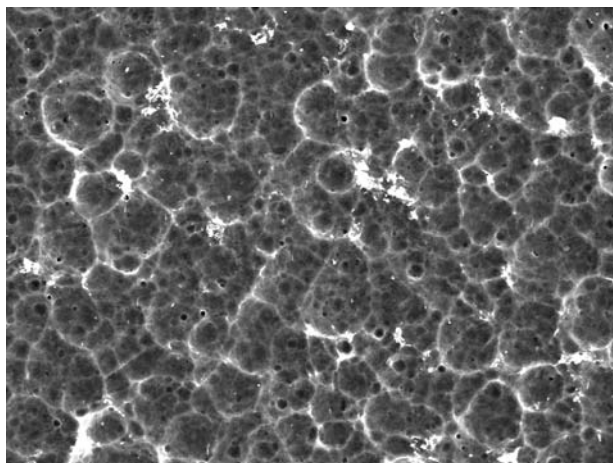


Figura 103: Micrografia do Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 5 contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaF, após 7 dias de imersão.

4.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO FILME DE TiO_2 POR ANÁLISE DE MOTT-SCHOTTKY

A investigação das propriedades eletrônicas dos filmes passivos sobre o Ti é importante para reconhecer a estabilidade de tais filmes. Estas propriedades estão relacionadas com a reatividade eletroquímica dos filmes de óxido de Ti e com as reações redox que podem ocorrer sobre sua superfície, bem como sua capacidade de regeneração, quando submetido a um meio agressivo.

O objetivo desta parte do trabalho é determinar as características eletrônicas dos filmes crescidos anodicamente sobre o Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine a fim de explicar o processo de oxidação do iodeto verificado nos estudos voltamétricos.

O Ti grau 2 foi imerso no tampão McIl Vaine e um potencial de 1,0 V foi aplicado por 1 hora. Após, foram feitas medidas de impedância eletroquímica no intervalo de potenciais de 0 a 1,0 V em passos de 0,2 V. O mesmo procedimento foi repetido para potenciais de formação do filme de 2, 3 e 4 V. Com isso, foi possível verificar a influência do potencial de formação, da espessura do filme e do pH do meio sobre as propriedades semicondutivas do óxido passivo anodicamente formado.

Os diagramas de EIS obtidos apresentaram um arco achatado, na região das baixas frequências, ou uma reta com inclinação próxima de 45° , em Nyquist (Figuras 104 e 105). Os dados foram tratados da seguinte forma:

- em Nyquist, foram obtidos os valores de $R_{10\text{kHz}}$, $R_{10\text{mHz}}$ e Q ;
- em Bode, foram obtidos os valores de $R_{10\text{kHz}}$, $R_{10\text{mHz}}$ e C , a partir da reta inclinada no intervalo intermediário de frequência;
- em $Z' \times Z'' \omega$, foram obtidos os valores de $R_{10\text{kHz}}$ e $R_{10\text{mHz}}$ na intersecção das retas com o eixo das ordenadas e $1/C$ no ponto de encontro destas retas.
- foi feita uma simulação dos dados experimentais com a utilização de um circuito equivalente e um ajuste de 90 % ou mais, e os valores dos elementos de circuito foram calculados a partir desta simulação.

Os valores de $R_{10\text{kHz}}$ e C , avaliados pelos diferentes métodos, são muito próximos com uma diferença de, no máximo, 15 %. Já a $R_{10\text{mHz}}$ varia muito de acordo com o método utilizado. A simulação foi o método escolhido para a avaliação dos elementos de circuito,

porque permite uma distinção maior dos diferentes elementos, na região de baixas frequências, por introdução da impedância devido ao transporte de massa.

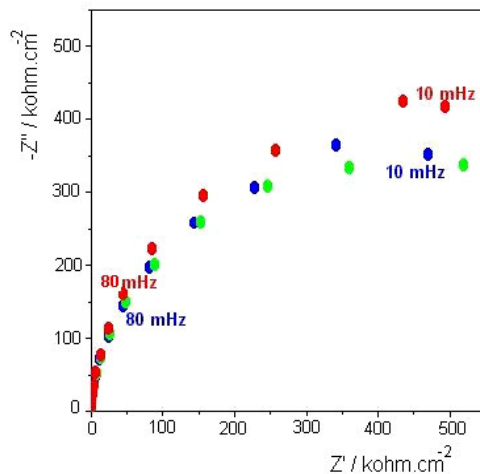


Figura 104: Diagramas de Nyquist do Ti grau 2 após 1 h de polarização em 1,0 V nos tampões McIl Vaine; pH 2 (●), pH 4 (●) e pH 5 (●).

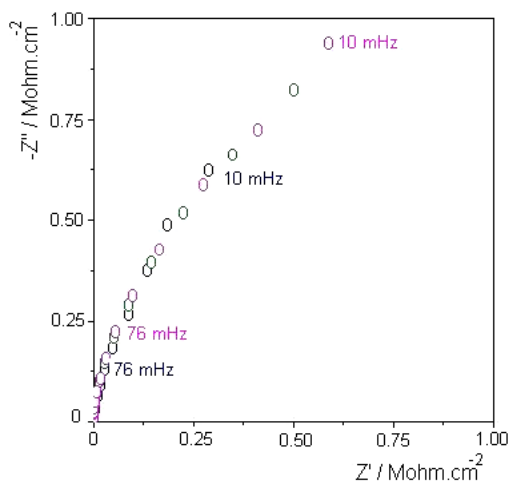


Figura 105: Diagramas de Nyquist do Ti grau 2 no tampão McIl Vaine, após polarização de 1 h em 2,0 V, obtidos em diferentes potenciais anódicos; 0 (○) 0,6 V (○) e 1,0 V (○).

Todos os diagramas apresentam uma única contribuição capacitiva. Esta deve ser a soma, em série, das capacitâncias da interface metal/filme, do filme, ou seja, da região de carga espacial e da interface filme/solução, que inclui a dupla camada de Helmholtz:

$$1/C = 1/C_M + 1/C_{CE} + 1/C_H \quad (6)$$

Dados da literatura indicam que as capacitâncias nas interfaces são altas, da ordem de $100 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, e a impedância devido a elas é muito baixa e pode ser desprezada [11]. Portanto, na região intermediária de frequências, a impedância total do sistema é devido a capacitância da região de carga espacial do filme de óxido, ou seja, a capacitância do filme:

$$Z = 1 / 2\pi C_{\text{filme}} \quad (7)$$

Desta forma, a capacitância medida na região de frequências intermediárias, ou obtida por simulação, é considerada como a capacitância do filme de óxido gerada na região de carga espacial.

As tabelas 9, 10 e 11 apresentam os valores dos elementos de circuito obtidos por simulação para o Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine e para os potenciais de 1, 2, 3 e 4 V.

O inverso do quadrado da capacitância foi plotado em função do potencial em que os espectros de impedância foram obtidos ($C^{-2} \times E$) e são apresentados na Figura 106. A inclinação apresentada pelas retas mostra que o filme passivo anodicamente crescido sobre o Ti grau 2, independentemente do potencial de formação ou do pH do meio, tem o comportamento de um semiconductor do tipo n na faixa de potenciais testados. O potencial de banda plana, E_{BP} , foi obtido pela intersecção com o eixo das abcissas, e o número de doadores, N_D , foi calculado através da equação:

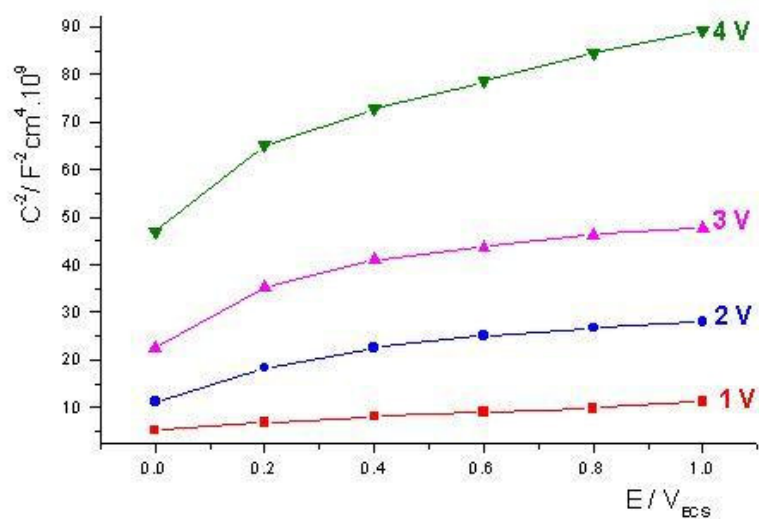
$$N_D = 2 / e\epsilon_0 \epsilon \cdot \text{inclinação} \quad (8)$$

Onde e é a carga do elétron ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), ϵ_0 é a permissividade no vácuo ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$), e ϵ é a constante dielétrica do TiO_2 (56) [11,38, 50]

Durante a polarização para crescimento do filme anódico sobre o Ti, a carga variou no período de 1 hora de acordo com o potencial aplicado. A medida da carga acumulada permite a avaliação da espessura do filme através da equação [84]: $\ell = C \cdot q$ (9)

onde C é o volume de filme formado por unidade de carga, e q é a carga acumulada no tempo de 1 hora de polarização. C é calculado como o produto da carga para a formação de 1 g de TiO_2 pela densidade do filme ($3,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [85]. O valor encontrado é de $0,1078 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$.

Tampão McIl Vaine pH 2



Tampão McIl Vaine pH 5

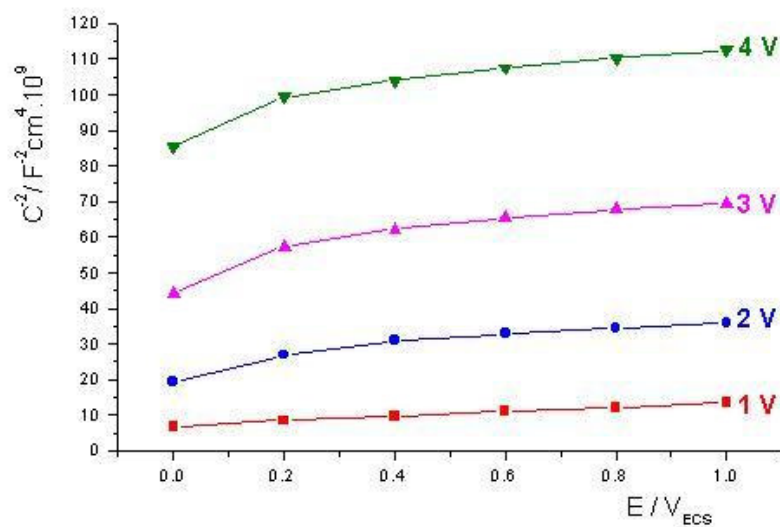


Figura 106: Gráficos de Mott-Schottky do Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine pH 2 e 5.

Tabela 9. Valores dos elementos de circuito obtidos por simulação para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2,2.

9a. Potencial de formação = 1,0 V (1 h), $Q = 8,64 \text{ mC/cm}^2$, circuito $R_s(C_f W_f)$

E (V)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C^{-2}(\text{F}^{-2} \cdot \text{cm}^4) \cdot 10^9$
0	21,3	13,91	195,0	5,17
0,2	21,2	12,15	266,9	6,77
0,4	21,4	11,14	319,5	8,06
0,6	21,4	10,52	330,0	9,04
0,8	21,4	10,11	343,4	9,78
1,0	21,3	9,44	213,0	11,22

9b. Potencial de formação = 2,0 V (1 h), $Q = 22,04 \text{ mC/cm}^2$, circuito $R_s(C_f W_f)$

E (V)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C^{-2}(\text{F}^{-2} \cdot \text{cm}^4) \cdot 10^9$
0	23,2	9,5	234,7	11,08
0,2	21,7	7,4	281,7	18,26
0,4	21,7	6,67	340,0	22,48
0,6	21,8	6,31	361,1	25,12
0,8	22,0	6,12	392,5	26,70
1,0	22,3	5,97	410,0	23,06

9c. Potencial de formação = 3,0 V (1 h), $Q = 95,48 \text{ mC/cm}^2$, circuito $R_s(C_f W_f)$

E (V)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W_f(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C^{-2}(\text{F}^{-2} \cdot \text{cm}^4) \cdot 10^9$
0	23,6	4,62	93,5	46,85
0,2	23,8	3,92	157,5	65,08
0,4	23,0	3,71	209,4	72,65
0,6	23,0	3,57	256,9	78,46
0,8	23,0	3,44	322,5	84,51
1,0	19,3	3,35	405,2	89,11

9d. Potencial de formação = 4,0 V (1 h), $Q = 255,93 \text{ mC/cm}^2$, circuito $R_s(C_f W_f)$

E (V)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f(\mu\text{F/cm}^2)$	$W_f(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C^{-2}(\text{F}^{-2} \cdot \text{cm}^4) \cdot 10^9$
0	23,6	4,62	93,5	46,85
0,2	23,8	3,92	157,5	65,08
0,4	23,0	3,71	209,4	72,65
0,6	23,0	3,57	256,9	78,65
0,8	23,0	3,44	322,5	84,51
1,0	19,3	3,35	405,2	89,11

Tabela 10. Valores obtidos dos elementos de circuito por simulação do Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 4.

10a Potencial de Formação = 1,0 V (1 h), $Q = 8,14 \text{ mC/cm}^2$, circuito $R_s(C_f W_f)$

E (V)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f(\mu\text{F/cm}^2)$	$W_f(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C^{-2}(\text{F}^{-2} \text{cm}^4) \cdot 10^9$
0	14,8	12,30	195,3	6,61
0,2	14,9	10,79	240,5	8,59
0,4	15,0	10,04	280,8	9,92
0,6	15,1	9,54	298,4	10,99
0,8	15,0	9,14	290,6	11,97
1,0	15,0	8,59	206,4	13,55

10b Potencial de formação = 2,0 V (1 h), $Q = 17,00 \text{ mC/cm}^2$, circuito $R_s(C_f W_f)$

E (V)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f(\mu\text{F/cm}^2)$	$W_f(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C^{-2}(\text{F}^{-2} \text{cm}^4) \cdot 10^9$
0	13,2	7,44	272,1	18,07
0,2	13,2	6,27	357,0	25,44
0,4	12,4	6,01	509,2	27,68
0,6	12,3	5,85	600,2	29,22
0,8	12,3	5,70	583,1	30,78
1,0	12,2	5,51	449,4	32,94

10c Potencial de formação = 3,0 V (1 h), $Q = 77,40 \text{ mC/cm}^2$, circuito $R_s(C_f W_f)$

E (V)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f(\mu\text{F/cm}^2)$	$W_f(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C^{-2}(\text{F}^{-2} \text{cm}^4) \cdot 10^9$
0	13,5	5,60	290,5	31,89
0,2	13,3	4,70	500,5	45,27
0,4	13,2	4,41	682,6	51,42
0,6	13,1	4,32	771,6	53,58
0,8	13,2	4,22	837,5	56,15
1,0	13,3	4,10	728,9	59,49

10d Potencial de formação = 4,0 V (1 h), $Q = 356,00 \text{ mC/cm}^2$, circuito $R_s(C_f W_f)$

E (V)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f(\mu\text{F/cm}^2)$	$W(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C^{-2}(\text{F}^{-2} \text{cm}^4) \cdot 10^9$
0	15,3	3,82	122,8	68,53
0,2	15,1	3,40	211,6	86,51
0,4	15,0	3,25	321,5	96,67
0,6	15,0	3,15	459,8	100,78
0,8	15,0	3,09	598,4	104,73
1,0	14,9	3,08	720,5	105,41

Tabela 11. Valores dos elementos de circuito obtidos por simulação para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 5.

11a Potencial de formação = 1,0 V (1 h), Q = 8,64 mC/cm².

E (V)	Rs(Ω.cm ²)	C _f (μF/cm ²)	W _f (kΩ.cm ²)	C ⁻² (F ⁻² cm ⁴)10 ⁹	Circuito
0	10,7	12,16	155,2	6,76	Rs(C _f W _f)
0,2	10,9	10,83	197,8	8,53	"
0,4	10,9	10,21	16,6	9,59	R(C[RW])
0,6	10,5	9,52	243,9	11,03	Rs(C _f W _f)
0,8	10,4	9,13	254,3	12,00	"
1,0	10,3	8,60	245,5	13,52	"

11b Potencial de formação = 2,0 V (1 h), Q = 14,90 mC/cm², circuito Rs(C_fW_f)

E (V)	Rs(Ω.cm ²)	C _f (μF/cm ²)	W _f (kΩ.cm ²)	C ⁻² (F ⁻² cm ⁴)10 ⁹
0	9,7	7,21	324,7	19,23
0,2	9,7	6,10	449,8	26,87
0,4	9,6	5,69	518,9	30,89
0,6	9,6	5,52	571,1	32,82
0,8	9,5	5,38	589,6	34,55
1,0	9,5	5,27	595,2	36,01

11c Potencial de formação = 3,0 V (1 h), Q = 66,10 mC/cm², circuito Rs(C_fW_f)

E (V)	Rs(Ω.cm ²)	C _f (μF/cm ²)	W _f (kΩ.cm ²)	C ⁻² (F ⁻² cm ⁴)10 ⁹
0	11,4	4,77	200,4	43,95
0,2	11,4	4,17	321,4	57,51
0,4	11,5	4,01	400,5	62,19
0,6	11,6	3,31	434,6	65,410
0,8	11,7	3,84	454,8	67,827
1,0	11,7	3,79	472,8	69,62

11d Potencial de formação = 4,0 V (1 h), Q = 319,2 mC/cm², circuito Rs(C_fW_f)

E (V)	Rs(Ω.cm ²)	C _f (μF/cm ²)	W _f (kΩ.cm ²)	C ⁻² (F ⁻² cm ⁴)10 ⁹
0	11,2	3,42	185,3	85,50
0,2	11,2	3,17	303,4	99,51
0,4	11,2	3,10	361,8	104,06
0,6	11,3	3,05	395,3	107,50
0,8	11,4	3,01	411,0	110,37
1,0	11,3	2,98	438,8	112,61

A tabela 12 apresenta os valores obtidos do potencial de banda plana (E_{BP}), carga (Q), espessura (ℓ) e número de doadores (N_D).

Tabela 12. Valores do potencial de banda plana (E_{BP}), carga (Q), espessura (ℓ) e número de doadores (N_D) para o Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine e diferentes potenciais de formação.

12a Tampão McIl Vaine pH 2

E (V)	Q (mC.cm ⁻²)	E_{BP} (V)	$N_D \cdot 10^{20}$ (cm ⁻³)	ℓ (Å)
1,0	8,64	-0,98	4,38	93,2
2,0	22,04	-0,89	1,56	237,6
3,0	95,48	-1,22	1,08	1029,3
4,0	255,93	-1,38	0,64	2758,9

12b. Tampão McIl Vaine pH 4

E (V)	Q (mC.cm ⁻²)	E_{BP} (V)	$N_D \cdot 10^{20}$ (cm ⁻³)	ℓ (Å)
1,0	8,1	-1,03	3,84	87,6
2,0	17,0	-1,61	1,93	183,3
3,0	77,4	-1,54	1,02	834,4
4,0	356,0	-2,23	0,73	3837,7

12c. Tampão McIl Vaine pH 5

E (V)	Q (mC.cm ⁻²)	E_{BP} (V)	$N_D \cdot 10^{20}$ (cm ⁻³)	ℓ (Å)
1,0	8,64	-1,10	3,87	93,1
2,0	14,90	-1,46	1,62	160,6
3,0	66,10	-2,16	1,09	712,6
4,0	319,2	-3,74	1,03	3441,0

A análise dos valores obtidos mostra que o E_{BP} diminui com o aumento do potencial de formação do filme e também com o aumento do pH do tampão. Na realidade, para um mesmo tempo de polarização (1 hora), quanto maior o potencial de formação mais espessa é a camada de óxido. Portanto, o E_{BP} diminui com o aumento da espessura desta camada. (Figuras 107 e 108).

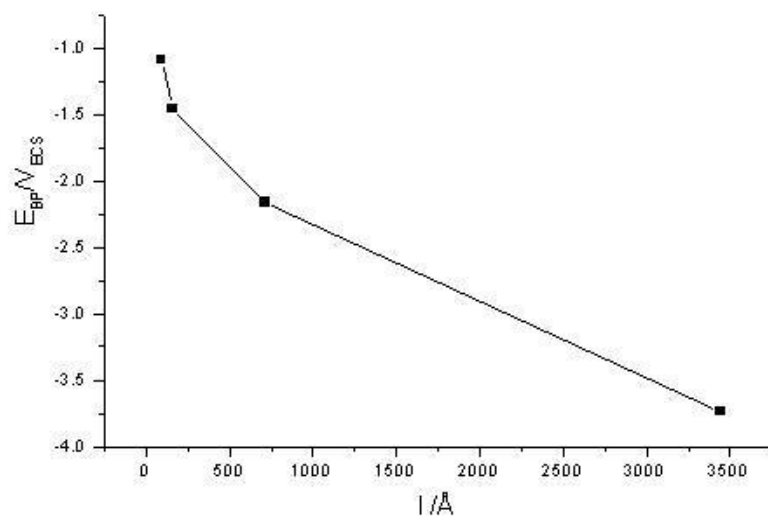


Figura 107: Potencial de banda plana E_{BP} em função da espessura do filme, para o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 5.

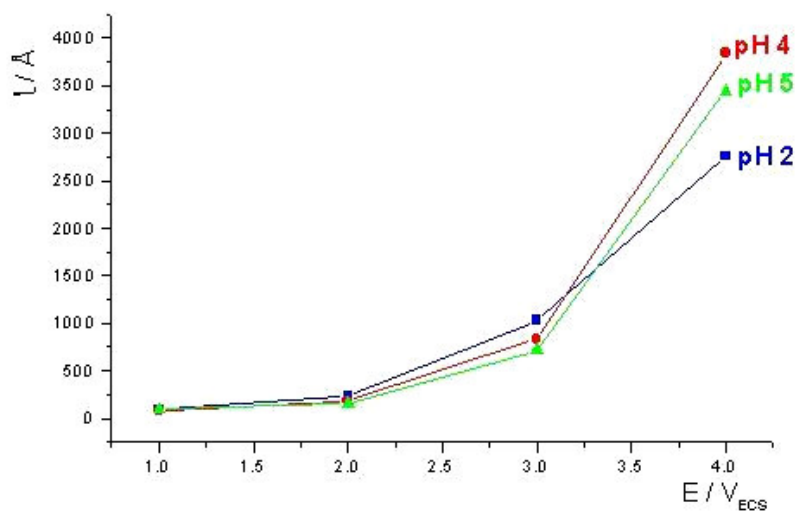


Figura 108: Espessura do filme de óxido formado sobre o Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine em função do potencial aplicado.

O E_{BP} representa o potencial a partir do qual o filme de óxido se comporta como um dielétrico entre as placas de um capacitor formado pelo metal base e pela solução eletrolítica. Para potenciais menores que o E_{BP} , o filme se comporta como um condutor. As reações de transferência de carga sobre este filme podem ocorrer ou não, conforme o valor do potencial padrão do par redox. Se este potencial for mais negativo que o E_{BP} , uma pequena sobrepolarização poderá permitir tanto a oxidação como a redução da espécie sobre o filme de TiO_2 . Se o potencial padrão redox for menos negativo que o E_{BP} , se situando dentro do intervalo de energia e entre as bandas de condução e de valência do semicondutor, uma sobrepolarização levando o potencial para valores mais negativos permitirá a ocorrência de reações de redução. Já as sobrepolarizações para valores acima de E_{BP} não levam a reações de oxidação e estas são inibidas [11]. Estes fatos são confirmados pelos experimentos de voltametria cíclica onde a reação de formação de H_2 é observada sobre o filme de TiO_2 , mesmo na varredura inversa, já que o filme não se reduz totalmente. Já a reação de formação de O_2 não é observada, mesmo em altos potenciais.

As curvas de voltametria cíclica do Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine (Fig. 65) mostram que a partir de 0 V, o Ti está passivado e a corrente nessa região de potencial permanece pequena e constante. Portanto, a maior queda de potencial ocorre dentro do filme. Este é um critério de diagnóstico para o crescimento do filme sob alto campo por gradientes de concentração e migração [86]. Na interface metal/filme, o Ti metálico passa para o filme na forma de Ti^{2+} e é oxidado a Ti^{4+} na primeira monocamada. Vacâncias de cátion metálico são destruídas e vacâncias de ânions oxigênio são criadas. Também está presente Ti^{3+} intersticial na forma de impureza resultante da oxidação incompleta do metal [11, 43, 46, 50]. Na interface filme/solução ocorre crescimento do filme por incorporação de ânions O^{2-} da solução e criação de vacâncias de Ti^{4+} . O fluxo iônico destas vacâncias ocorre através do filme da interface filme/solução para a interface metal/filme, e de vacâncias de O^{2-} em sentido inverso, assistido pelo alto campo local. Tanto o Ti^{3+} como as vacâncias de O^{2-} constituem espécies doadoras de elétrons. Os autores não mostram consenso entre qual das duas seria responsável pelas propriedades semicondutoras do filme de óxido sobre o Ti [11, 43, 46, 50].

A tabela 12 mostra que quanto maior a espessura do filme, menor é o número de doadores e, portanto, menos condutor é o mesmo, independentemente do pH do tampão (Figuras 109 e 110).

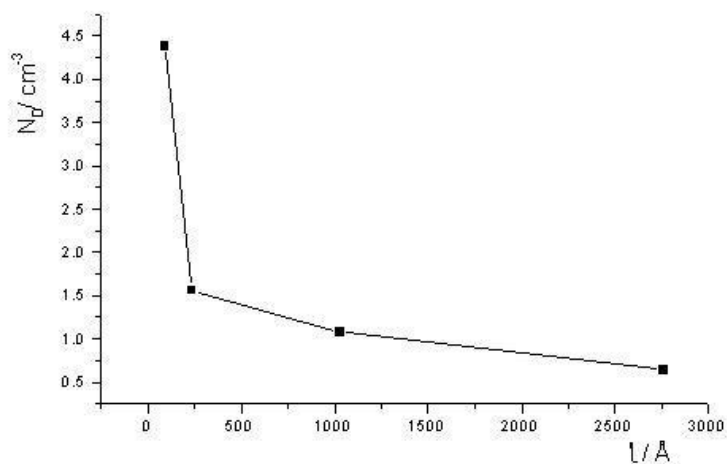


Figura 109: Número de doadores N_D em função da espessura do filme sobre o Ti grau 2 no tampão McIl Vaine pH 2.

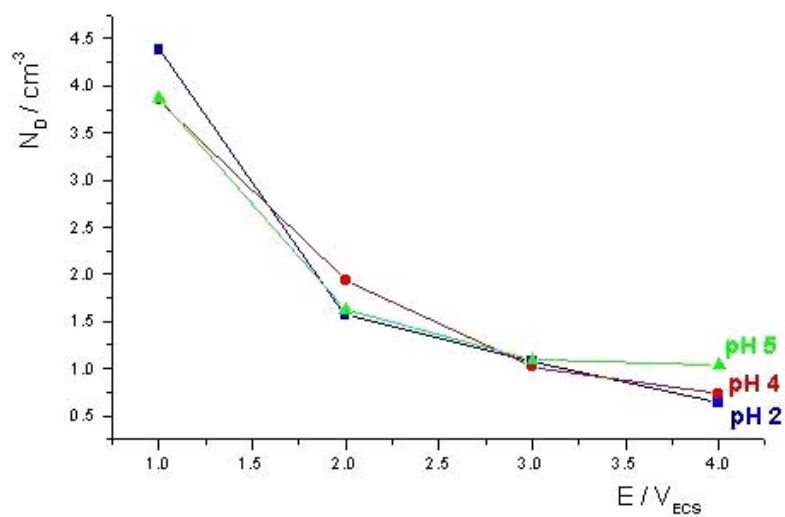


Figura 110: Número de doadores N_D em função do potencial aplicado para o Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine.

Desta forma, durante a polarização catódica, elétrons da impureza doadora são empurrados do seio do semicondutor para a superfície, na interface filme/solução, formando uma zona de acumulação e permitindo a redução da espécie em solução. Sob polarização anódica, os elétrons da superfície do semicondutor são retirados, criando uma zona de depleção de elétrons, o que causará um maior encurvamento das bordas das bandas de condução e de valência para cima, impedindo a reação de oxidação da espécie em solução, se o potencial do par redox estiver localizado no intervalo de energia do semicondutor.

O número de doadores encontrados para o TiO_2 , nos meios testados, é da ordem de 10^{20} . Estes valores coincidem com os encontrados em outros meios, como H_2SO_4 [11, 49] ou H_3BO_3 [46]. N_D desta ordem de grandeza é considerado alto [78], e o semicondutor pode ser considerado degenerado. Isto significa que o nível de Fermi do semicondutor pode estar localizado dentro da banda de condução, o que causará uma condutividade próxima à dos metais. Mas, no presente trabalho, apenas a reação de redução da água é observada, como previsto por esta análise. Já a oxidação do iodeto, cujo potencial padrão de redução é 0,378 V, portanto maior que o E_{BP} aqui determinado em qualquer pH, não deveria ocorrer. Duas podem ser as explicações para que essa reação ocorra. Em primeiro lugar, o potencial de pico da reação I^-/I_2 é da ordem de 1 V, mostrando a sobrepolarização necessária, provavelmente devido a grande queda de potencial dentro do filme. Além disso, as medidas de impedância foram feitas após 1 hora de polarização, o que possibilitou o espessamento do filme, de um valor mínimo de 90 Å a um máximo de 3800 Å (tabela 12). Já a oxidação do iodeto foi observada apenas na varredura direta do primeiro ciclo voltamétrico. A partir do segundo ciclo, o pico da oxidação I^-/I_2 já não foi observado. Portanto, em tais condições, o filme deve ser muito fino, e permitiu o tunelamento direto dos elétrons do iodeto em solução para o metal base. A partir do segundo ciclo de potencial, o espessamento do filme não permitiu mais o tunelamento, e suas características dielétricas, nessa zona de potencial, impediram a oxidação do iodeto. Como o número de doadores (N_D) diminuiu com o espessamento do filme, provavelmente os filmes finos são mais amorfos e os espessos mais cristalinos e, portanto, menos defeituosos. Então, a outra explicação plausível é que, durante o primeiro ciclo de potencial, o filme formado é muito fino e amorfo, com N_D tão alto que o caracteriza como degenerado, permitindo reações de oxidação e redução,

independentemente do potencial redox. O N_D diminui à medida que a espessura do filme aumenta e o mesmo perde sua degenerescência. Estes resultados mostram que a espessura do filme tem importante papel nos processos de transferência de carga em eletrodos de Ti cobertos com óxido. Filmes finos permitem a transferência eletrônica, aparentemente por tunelamento, ou através da banda de condução, quando altamente dopados. Filmes mais espessos são dielétricos para reações de oxidação.

Os diagramas de impedância obtidos para o Ti grau 2, após 1 hora de polarização nos potenciais de 1 a 4 V nos tampões McIl Vaine, foram ajustados ao circuito equivalente $R_s(C_fW_f)$ com erro de até 10 %. Neste circuito, R_s representa a resistência em altas frequências e pode ser atribuída a resistência da solução, onde seu valor variou com o pH do tampão e foi independente do potencial de formação do filme. O pH foi ajustado para maiores valores, diminuindo a quantidade de ácido cítrico e aumentando a de monohidrogeno fosfato de sódio, o que ocasionou o aumento de condutividade da solução e a diminuição de R_s .

O outro elemento do circuito é W_f , que representa uma impedância devido a um processo de transporte de massa. Os experimentos de voltametria cíclica apresentaram um perfil voltamétrico que não sofre influência da rotação do eletrodo (Figura 67). Portanto, durante a polarização anódica no tempo de 1 hora para a formação do filme, não há dissolução do metal, apenas o espessamento do óxido em fase sólida, com corrente constante de aproximadamente $200 \mu A.cm^{-2}$. Isto pode indicar que a impedância de Warburg está relacionada ao movimento de vacâncias de cátions Ti^{4+} da interface filme/solução para a interface metal/filme, aí sendo eliminados pela passagem de Ti da rede metálica para o filme. W_f também está relacionada ao movimento de vacâncias de ânions O^{2-} da interface metal/filme para a interface filme/solução, onde são extintas pela entrada de O^{2-} no filme, em posições de rede. O transporte iônico é assistido pelo alto campo local, e a impedância de Warburg deve estar relacionada a esse movimento, com valor independente do pH, e atingindo um valor máximo para um potencial de formação do filme de 2 V, diminuindo depois para potenciais de 3 e 4 V.

Essa modificação do filme não altera as suas características de semiconductor tipo n, mas permite um melhor movimento iônico. Portanto, o grau de espessamento de filmes formados em 3 e 4 V, em relação àqueles formados em 1 e 2 V para o mesmo tempo de

polarização, pode ser ocasionado pelo alto campo local e por mudanças estruturais que permitem maior fluxo iônico em estado sólido.

Conclusões: o filme anodicamente formado sobre o Ti grau 2 nos tampões Mcll Vaine tem um comportamento de semicondutor tipo n. O número de doadores e o potencial de banda plana diminuem com o espessamento do filme. A oxidação do iodeto só é observada sobre filmes finos por tunelamento direto de elétrons.

5. CONCLUSÕES

1. O Ti grau 2 e liga Ti6Al4V apresentam comportamento passivo quando imersos nos tampões citrato e tampões McIl Vaine em uma faixa de pH de 2 a 7,6.
2. A adição de brometo, cloreto ou iodeto aos tampões estudados não altera este comportamento passivo, no entanto, o fluoreto ataca o filme previamente formado sobre a superfície do Ti grau 2 e Ti6Al4V em $\text{pH} < 5$.
3. Estudos voltamétricos do Ti grau 2 e da liga nos tampões citrato e McIl Vaine, em uma faixa de potenciais de -1 a 4 V, mostram uma transição ativo-passiva com crescimento de um filme cuja espessura aumenta com o potencial aplicado.
4. Mesmo perfil voltamétrico é observado para o Ti grau 2 e Ti6Al4V nos tampões contendo cloreto, indicando que não existe processo de corrosão sobre os eletrodos na faixa de potenciais entre -1 e 4 V, neste meio.
5. Um processo de quebra de filme com formação de pites é verificado sobre a superfície do Ti grau 2 nos ensaios voltamétricos, em ácido cítrico contendo brometo, e em potenciais acima de 3 V.
6. Para o Ti6Al4V, mesmo processo de corrosão ocorre em ácido cítrico, citrato pH 7,6 e tampão McIl Vaine pH 2 contendo brometo, em potenciais acima de 2 V.
7. O ânion hidrogeno-fosfato inibe este processo corrosivo para o Ti grau 2 e para a liga nos tampões citrato contendo brometo, uma vez que a quebra do filme passivo desaparece nos tampões McIl Vaine.
8. Um pico de dissolução anódica é observado para o Ti grau 2 e Ti6Al4V em aproximadamente -1 V, nos tampões estudados contendo fluoreto com $\text{pH} < 5$, confirmando o efeito deletério deste ânion sobre o pré-filme passivo.

9. O iodeto sofre um processo de oxidação sobre o filme passivo em potenciais próximos de 1 V, para o Ti grau 2 e para a liga em todos os tampões estudados.
10. Ensaio de impedância eletroquímica do Ti grau 2 e Ti6Al4V, realizados no potencial de circuito aberto, mostram a formação de um filme passivo com duas camadas interna compacta e externa mais porosa, nos tampões citrato e McIl Vaine.
11. As medidas de impedância eletroquímica do Ti grau 2 e da liga na presença de brometo, cloreto ou iodeto, indicam que os filmes passivos mostram-se estáveis mesmo após tempos de imersão prolongados.
12. Os diagramas de impedância eletroquímica dos materiais estudados nos tampões contendo fluoreto com $\text{pH} \leq 5$, alteram-se significativamente, onde a presença de um arco indutivo confirma o processo dissolutivo do pré-filme passivo.
13. Os ensaios de impedância eletroquímica, realizados em diferentes potenciais anódicos de 0 a 1 V, nos tampões estudados e na presença de cloreto, confirmam a passivação da superfície com aumento da resistência do filme.
14. No ácido cítrico e tampão McIl Vaine pH 2 contendo fluoreto, os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para ambos eletrodos em potenciais de 0 a 1 V, mostram a reforma do filme na região passiva.
15. Com a adição do iodeto aos tampões estudados, observa-se um processo de transferência de carga em potenciais acima de 0,5 V, o que possibilita a oxidação deste ânion sobre o filme passivo.
16. Os diagramas de impedância eletroquímica do Ti grau 2 e Ti6Al4V no ácido cítrico contendo brometo, confirmam o processo de quebra do filme em potenciais acima de 2 V.

17. Análises de Mott-Schottky revelam que os filmes anodicamente formados sobre o Ti grau 2 nos tampões McIl Vaine têm um comportamento de semicondutor tipo n onde o número de doadores e o potencial de banda plana diminuem com o aumento da espessura do filme.

18. A oxidação do iodeto ocorre sobre filmes finos de óxido de Ti, por tunelamento direto de elétrons; em filmes mais espessos esta oxidação não é mais observada, como previsto pelos valores do potencial de banda plana.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5^a ed., John Willy Sons, N. York, 1988.
2. Pourbaix, M.; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
3. Kelsall, G.H.; Robbins, D.J.; *J. of Electroanal. Chem.*, v. 283, 135 (1990).
4. Latimer, W.M.; *Oxidation Potentials*, Prentice Hall, N. York, 1952.
5. Bard, A J.; *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Dekker, N. York, 1985.
6. Straumanis, J.; Bard, A. J.; *Encyclopedia of Electrochemisty of the Elements*, v. V-7, Dekker, N. York, 1973.
7. McQuillan, A D.; McQuillan, M. K.; *Metallurgy of the Rarer Metals*, v. 4, 1956.
8. Panckuch, M.; Bell, R.; Melendres, C.A; *Electrochim. Acta*, v. 38, n. 18, 2777 (1993).
9. Clement, F.; Capellades, R.; *Electrochim. Acta*, v. 33, n. 3, 433 (1988).
10. Felske, A; Plieth, W.J.; *Electrochim. Acta*, v. 34, n. 1, 75 (1989).
11. Birch, J.B.; Burleigh, T.D.; *Corrosion Science*, v. 56, n. 12, 1233 (1996).
12. Dolata, M.; Kedzierzawski, P.; Augustynski, J.; *Electrochim. Acta*, v. 41, n. 7/8, 1287 (1996).
13. Shibata, T.; Zhu, Y.C.; *Corr. Science*, v. 37, n. 2, 253 (1995).
14. Schutz, R.W.; Thomas, D.E.; *Metals Handbook*, v. 13, 1987.
15. *Materials Performance*, NASA, NACE, Houston, Materials Web, 1998.
16. Sibert, M.E.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 110, n. 1, 65 (1963).
17. Straumanis, M.E.; Chen, P.C.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 98, n. 6, 234 (1951).
18. Norma ASTM F67-95, EUA, 1995.
19. Norma ASTM F136-98, EUA, 1998.
20. Tomashov, N.D.; Chernova, G.P.; Ruscol, Y.S.; Ayuyan, G.A; *Electrochim., Acta*, v. 19, 159 (1974).
21. Raetzer-Sheibe, H.J.; *Corrosion*, v. 34, n. 12, 437 (1978).
22. Lohmann, F.; *Kolloid-Z u. Z. Polymere*, v. 250, 748 (1972).
23. Beck, T.R.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 120, n. 12, 1310 (1973).
24. Beck, T.R.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 120, n. 12, 1317 (1973).

25. Casillas, N.; Charlebois, S.; Smyrl, W.; White, H.S.; *J. of electrochem. Soc.*, v. 140, n. 9, L142 (1993).
26. Casillas, N.; Charlebois, S.; Smyrl, W.; White, H.S.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 141, n. 3, 636 (1994).
27. James, P.; Casillas, N.; Smyrl, H.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 143, n. 12, 3853 (1996).
28. Garfia-Messias, L.F.; Alodan, M.; James P.; Smyrl, W.H.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 145, n. 6, 2005 (1998).
29. Levy, M.; Sklover, G.N.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 116, n. 3, 323 (1969).
30. Frayet, J.P.; Pointeau, R.; *Electrochim. Acta*, v. 26, n. 12, 1783 (1981).
31. Frayet, J.P.; Caprani, A.; *Electrochim. Acta*, v. 27, n. 3, 39 (1982).
32. Nishimura, R.; Kudo, K.; *Corrosion Science*, v. 22, n. 7, 637 (1982).
33. Kolman, D.G.; Scully, J.R.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 140, n. 10, 2771 (1993).
34. Kolman, D.G.; Scully, J.R.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 141, n. 10, 2633 (1994).
35. Ramires, I.; Guastaldi, A.C.; *Quím. Nova*, v. 125, n. 1, 10 (2002).
36. Jesuíno, G.A.; Ribeiro, L.M.F.; Nakazato, R.Z.; Codaro, L.R.; Hein, L.R.; *Materials Res.*, v. 4, n. 2, 63 (2001).
37. Rossi, S.; Fredizzi, L.; Bacci, T.; Pradelli, G.; *Corr. Science*, v. 45, 511 (2003).
38. Laser, D.; Yaniv, M.; Gottesfeld, S.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 125, n. 3, 358 (1978).
39. Tomashov, N.D.; Altovsky, R.M.; Chernova, G.P.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 108, n. 2, 113 (1961).
40. Owen, E.L.; May, R.C.; Beck, F.H.; Fontana, M.G.; *Corrosion*, v. 28, n. 8, 292 (1972).
41. Wang, Z.F.; Briant, C.L.; Kuman, K.S.; *Corrosion*, v. 54, n. 7, 553 (1998).
42. Wang, Z.F.; Briant, C.L.; Kuman, K.S.; *Corrosion*, v. 55, n. 2, 128 (1999).
43. Ohtsuka, T.; Masuda, M.; Sato, N.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 134, n. 10, 2406 (1987).
44. Pauli, C.P.; Giordano, M.C.; Zerbino, J.O.; *Electrochim. Acta*, v. 38, n. 18, 2777 (1993).
45. Torresi, R.M.; Camara, O.C.; Pauli, C.P.; Giordano, M.C.; *Electrochim. Acta*, v. 32, n. 9, 1291 (1987).
46. Azumi, K.; Seo, M.; *Corrosion Science*, v. 43, 533 (2001).
47. Honda, K.; Fujishima, A.; *Nature*, v. 238, n. 7, 37 (1972).

48. Paleolog, E.N.; Fedotova, A.Z.; Derjagina, O.G.; Tomashov, N.D.; *J. of Electrochem. Soc.*, v. 125, n. 9, 1410 (1978).
49. Lee, E.J., Pyun, S.L.; *J. Applied Electrochem.*, v. 22, 156 (1992).
50. Fonseca, C.; Boudin, S.; Cunha, M.B.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 379, 173 (1994).
51. Ohtsuka, T.; Otsuki, T.; *Corrosion Science*, v. 40, n. 6, 951 (1998).
52. Blackwood, D.J.; Peter, L.M.; Williams, D.E.; *Electrochim. Acta*, v. 33, n. 8, 1143 (1988).
53. Blackwood, D.J.; Greef, R.; Peter, L.M.; *Electrochim. Acta*, v. 34, n. 6, 875 (1989).
54. Blackwood, D.J.; Peter, L.M.; *Electrochim. Acta*, v. 34, n. 11, 1505 (1989).
55. Blackwood, D.J.; *Electrochim. Acta*, v. 46, 563 (2000).
56. Foster, N.S.; Koval, C.A.; Szczechowski, J.G.; Noble, R.D.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 406, 213 (1996).
57. Pan, J.; Thierry, D.; Leygraf, C.; *Electrochim. Acta*, v. 41, n. 7/8, 1143 (1996).
58. Fonseca, C.; Barbosa, M.A.; *Corrosion Sci.*, v. 43, 547 (2001).
59. Okazaki, Y.; Tateishi, Y.; Ito, Y.; *Mat. Trans. Jim*, v. 38, n. 9, 831 (1997).
60. Ciolac, S.; Vasilescu, E.; Moscan, G.; Ivanescu, S.; *Revista de Chimie*, v. 48, n. 9, 831 (1997).
61. Yu, S.Y.; Scully, J.R.; *Corrosion*, v. 53, n. 12, 965 (1997).
62. González, J.E.G.; Mirza-Rosca, J.C.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 471, 109 (1999).
63. Reclaru, L.; Meyer, J.M.; *Biomaterials*, v. 19, n. 1/3, 85 (1998).
64. Fernandez, M.L.; Cortizo, M.C.; *J. Applied Electrochem.*, v. 30, 95 (2000).
65. Sirilà, H.S.; Kononen, D.D.S.; *J. Oral & Maxilofacial Implants*, v. 6, n. 1, 50 (1991).
66. Frateur, I; Cattarin, S.; Muriani, M.; Tribollet, B.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 482, 202 (2000).
67. Schiff, N.; Grosgeat, B.; Lissac, M.; Dalard, F.; *Biomaterials*, v. 23, n. 9, 1995 (2002).
68. Ibris, N.; Mirza-Rosca, J.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 526, 53 (2002).
69. Long, M.; Rack, H.J.; *Biomaterials*, v. 19, 1621 (1998).
70. Morita, T.; Assumpção, R.M.V., *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, 2ª Edição, Editora Edgar Blücher Ltda, São Paulo, 1972.
71. Robin, A.; Sandim, H.R.Z.; Rosa, J.L.; *Corros. Sci.*, v. 41, 1333 (1999).

72. Starosvetsky, D.; Khaselev, O.; Yahalom, J.; *Corros. Sci.*, v. 54, n. 7, 524 (1998).
73. Vetter, K; *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967.
74. Piazza, S.; Biundo, G.; Romano, M.C.; Sunsei, C.; Di Quarto, F.; *Corros. Sci.*, v. 40, n. 7, 1087 (1998).
75. Gudié, S.; Radosevié, J.; Krpan-Lisica, D.; Kliskié, M.; *Electrochim. Acta*, v. 46, 2515 (2001).
76. Devilliers, D.; Lantelme, F.; Chemla, M., *Electrochim. Acta*, v. 31, n. 10, 1235 (1986).
77. Vogel, A.I.; *Análise Química Quantitativa*, 5^a Edição, LTC, R.J., 1992.
78. Bard. A.J.; Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
79. Schmidt, A M., Azambuja, D. S.; *Materials Research*, v. 6, n. 2, 227 (2003).
80. Rammelt, U.; Reinhard, G., *Electrochim. Acta*, v. 35, n. 6, 1045 (1990).
81. Bonora, P.L.; De Florian, F.; Fedrizzi, L.; *Electrochim. Acta*, v. 41, n. 7/8, 1073 (1996).
82. Brett, C.M.A.; *J. Applied Electrochem.*, v. 20, 1000 (1990).
83. Lenderink, H.J.W.; Linden, M.V.D.; Dewet, J.H.W.; *Electrochim. Acta*, v. 38, n. 14, 1989 (1993).
84. Amaral, S. T., Martini, E. M.A, Müller, I. L.; *Corrosion Science*, v. 43, 853 (2001).
85. Perry, R. H., Chitton, C. H.; *Chemical Engineers Handbook*, Mc Graw Hill, Japan, 1973.
86. Mac Donald, D. D.; *J. Electrochem. Soc.*, v. 139, n. 12, 3434 (1992).