
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

COLORED ANODIZING OF TITANIUM WITH PYROLIGNEOUS SOLUTIONS OF BLACK WATTLE

Luciane Taís Fuhr^a, Sandra Raquel Kunst^b, Mariane Fernandes^c, Fernando Dal Pont Morisso^d,
Célia de Fraga Malfatti^e, Angela Beatrice Dewes de Moura^f, Lilian Vanessa Rossa Beltrami^g,
Claudia Trindade Oliveira^h

Abstract

The production of charcoal from black wattle is an important economic activity in rural communities of south of Brazil. In these locations, rudimentary production processes, which generate a large environmental impact, are used, throwing pyrolysis smoke into the atmosphere and generating a byproduct known as pyroligneous liquor. Thus, the pyroligneous liquor of black wattle was used for the first time as anodizing electrolyte for titanium TICP-G2 in order to obtain modified surfaces to protect and color metal. For this purpose, appropriate parameters for anodizing process were determined (dilutions, current density, temperature, agitation, pH, conductivity), and the analysis of potential transients as a function of time was performed. Anodized surfaces were characterized through SEM by top view and XRD. They will be also assessed by AFM and its electrochemical characteristics. The results show that it is possible to anodize titanium TICP-G2 to obtain colored surfaces, with interference colors, especially at higher process times, with dilution of 50% of pyroligneous liquor in water.

Keywords: Pyroligneous liquor, Titanium, Anodizing.

Resumo

A produção de carvão vegetal de acácia negra é uma importante atividade rural em comunidades no sul do Brasil. Nesses locais, são usados processos rudimentares de produção, o que gera um grande impacto ambiental pela liberação da fumaça da pirólise na atmosfera e pela geração de um subproduto líquido, o licor pirolenhoso. Assim, o licor pirolenhoso de acácia negra foi utilizado de forma inédita como eletrólito na anodização de TICP-G2, para obtenção de superfícies coloridas. Para isso, parâmetros de processo foram escolhidos (diluição, densidade de corrente, temperatura, agitação, pH, condutividade), e serão realizadas análises dos transientes de potencial em função do tempo. Os revestimentos obtidos foram analisados por MEV de topo e por DRX. Espera-se caracterizar os mesmos por AFM e

^a Mestre-Professor/Pesquisador – Universidade Feevale, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^b Doutor-Professor/Pesquisador – Universidade Feevale

^c Graduada – Eng. Químico – Universidade Feevale

^d Doutor - Químico – Universidade Feevale

^e Doutor-Professor/Pesquisador – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^f Doutor-Professor/Pesquisador – Universidade Feevale

^g Doutor/Pesquisador – Universidade de Caxias do Sul

^h Doutor-Professor/Pesquisador – Universidade Feevale

por ensaios eletroquímicos. Os resultados preliminares mostram que é possível anodizar titânio TICP-G2 para obtenção de revestimentos coloridos, com cores interferentes, especialmente em altos tempos de anodização com diluição de 50% de licor pirolenhoso em água.

Palavras-chave: licor pirolenhoso, titânio, anodização

Introdução

A produção de carvão vegetal a partir da Acácia Negra é uma importante atividade econômica em comunidades rurais da região dos Vales dos Rios dos Sinos, Taquari e Paranhama (Rio Grande do Sul, Brasil). Nessas localidades, são usados processos de produção rudimentares que geram grande impacto ambiental pelo lançamento na atmosfera da fumaça da pirólise. Uma forte pressão da sociedade e de órgãos de controle ambientais tem levado os carvoeiros a condensarem a fumaça, gerando um sub produto conhecido como licor pirolenhoso. Embora o licor pirolenhoso seja largamente utilizado na área agrícola como fertilizante e fitosanizante, sua composição química apresenta compostos ricos em hidrogênio e oxigênio, o que o torna um potencial eletrólito para a indústria de tratamentos de superfície, especialmente para anodização. Estes vem buscando alternativas de eletrólitos orgânicos, cujos efluentes líquidos sejam de menor impacto ambiental e de tratamento facilitado, na tentativa de tornar o processo mais ambientalmente correto. Assim, utilizou-se, pela primeira vez, o licor pirolenhoso de Acácia Negra como eletrólito de anodização para titânio TICP-G2, na busca de superfícies modificadas para proteção e coloração do metal.

Metodologia

Para a realização deste trabalho, uma chapa de TiCP G2 foi cortada em amostras com dimensões de 15 x 10 mm. As amostras foram decapadas em solução de HF:HNO₃ 1:3, por 6s, imediatamente antes das anodizações. Após, foram enxaguadas em água corrente e água deionizada. Como eletrólitos para a anodização foram usadas soluções de licor pirolenhoso de acácia-negra (*Acacia Mearnsii* De Wild), decantado por 3 meses (25% v/v, 50% v/v e 100% v/v). A composição do licor pirolenhoso utilizado neste estudo foi determinada por Furtado et al [1]

. As anodizações foram feitas em modo galvanostático, com densidade de corrente de 1 mA/cm², com agitação de 80 rpm e a temperatura ambiente (25°C). Como cátodos foram utilizados dois fios de platina. Os experimentos foram realizados em triplicata em uma fonte de corrente de 500 mA/300 V, com tempo de anodização de 300 s, 600 s, 1800 s e 3600 s.

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade FEEVALE. As amostras anodizadas foram metalizadas com um filme fino de ouro. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL-JSM 6510CV com resolução de 129 eV. A caracterização cristalográfica dos filmes anódicos obtidos foi realizada por DRX, no Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. O equipamento utilizado para a realização dos ensaios foi um difratômetro de raios X Shimadzu modelo XDR-7000, usando a técnica de incidência do feixe de raios X em baixo ângulo. O ângulo entre feixe e superfície da amostra foi de 1 grau. A tensão de aceleração no

tubo de raios X foi de 40 kV. A corrente aplicada no tubo de raios X foi de 25 mA, com faixa de varredura de 15 a 80 graus. A velocidade de varredura utilizada, por sua vez, foi de 1,2 graus/minuto. O software utilizado para análise dos resultados e comparativo com o banco de dados de espectros padrões foi X'Pert HighScore.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra o comportamento dos potenciais em relação ao tempo de anodização. Os potenciais máximos gerados, bem como o comportamento dos transientes, sugerem que exista apenas óxido do tipo barreira, pois não há evidências elétricas de quebra do óxido, o que levaria à formação de camada porosa. As curvas não apresentam oscilação de potencial, mantendo-se sempre na direção do crescimento deste. A literatura reporta comportamento semelhante em alguns trabalhos [2, 3, 4, 5], principalmente associados ao processo de coloração do titânio para fins decorativos, como joalheria [6]. De uma maneira geral, acredita-se que o comportamento eletroquímico do crescimento dos óxidos anódicos de titânio deve-se à dinâmica eletroquímica estabelecida entre as taxas de formação e de dissolução do filme [4,5]. Estas, por sua vez dependem da natureza do eletrólito [7]. Infere-se que o ácido acético presente no licor pirolenhoso seja o principal responsável pela resposta anódica dos sistemas estudados. Observa-se, a partir de 300s, que o potencial desenvolvido continua aumentando, porém com variações na taxa $\partial V/\partial t$. Depois de 300s, $\partial V/\partial t$ diminui, até aproximadamente 800 s, seguido por um novo aumento e nova diminuição. Esse comportamento cíclico indica que a superfície da amostra dá condições para que ocorra a formação de óxido. Uma provável explicação para isso seria a formação de óxido amorfo no primeiro estágio (até 300s), passando a cristalino, e a partir disso, continua formando óxido. Isto pode estar associado com a mudança de coloração observada durante a anodização, discutida mais adiante neste trabalho.

Outra hipótese para este comportamento seria o rompimento do filme em alguns pontos da superfície. Segundo a literatura, esse rompimento pode se dar por dois mecanismos: ou pelo alcance de um potencial de quebra do dielétrico, superior a 100V [8]; ou pelo rompimento mecânico devido as tensões internas oriundas do crescimento volumétrico do óxido [7,9]. De acordo com Xie et al [10], a anodização feita em eletrólitos contendo o íon acetato produz um complexo de $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, que, em presença de água, é responsável pela dissolução da camada de óxido barreira amorfo formado nos estágios iniciais de processo. Essa dissolução seria localizada, proporcional à concentração do íon acetato no eletrólito e à densidade de corrente utilizada. Neste estudo, contudo, utiliza-se uma densidade de corrente baixa ($1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), o que poderia levar a uma dissolução homogênea do filme no caso dos eletrólitos contendo ácido acético (incluindo os a base de licor pirolenhoso). Tal fato pode então explicar as modificações nas $\partial V/\partial t$ encontradas nos tempos longos de anodização.

A Figura 2 mostra as fotografias das amostras de titânio após as anodizações em licor pirolenhoso. A formação do fenômeno das cores interferentes é um indício da existência de uma camada de óxido sobre um metal. O fenômeno da interferência luminosa é reportado para filmes finos de óxido, de forma que ainda sejam transparentes, porém coloridos. A cor percebida segue uma relação direta com a espessura do filme, conforme a Lei de Bragg para a interferência [11].

A mudança de cor está associada à variação no potencial desenvolvido e à espessura do filme formado [4]. Para cada potencial desenvolvido durante a anodização coincide uma cor característica, que pode sofrer alterações com a natureza do eletrólito ou com o tempo de anodização. Matizes semelhantes foram obtidas nos mesmos tempos de anodização usando licor pirolenhoso em concentrações distintas em análise, o que concorda com os estudos de Delplancke et al [11], Diamanti et al [12, 13], Gils et al [14] e Karambakhsh et al [15]. Tempos de anodização distintos pressupõe espessuras também distintas de filmes finos. De acordo com Diamanti et al [12], para soluções ácidas diluídas, as taxas de crescimento de óxidos de titânio em baixos potenciais são em torno de 2 nm.V^{-1} . Como os potenciais finais gerados estão entre 8 e 27 V, isso indica que os filmes formados são de 18 nm para tempos de 300 s de processo e 54 nm para tempos de 3600 s, tomando o mínimo e o máximo tempo para referência. Contudo, diferenças entre tons nas matizes são observadas nas amostras. Sul et al [4] em seu trabalho observaram que, embora a espessura do óxido seja o principal responsável pela coloração, a presença de fases estequiométricas distintas e de defeitos no filme, bem como a não uniformidade da camada podem influenciar no espectro cromático obtido nas anodizações de titânio. Assim, pequenas modificações na cor podem ser decorrentes destes aspectos, mesmo que a espessura do óxido seja igual para os tempos de anodização desenvolvidos.

As cores mudam de amarelo, nos tempos baixos, para púrpura e azul nos tempos mais altos. Em 1800 s de anodização, a matiz gerada é azul, desenvolvendo potenciais finais entre 18 e 22 V. Este resultado concorda com a escala cromática apresentada por Diamanti et al [**Erro! Indicador não definido.**] para filmes finos de titânio, que inicia em amarelo, seguido de púrpura, azul e azul claro, numa dependência direta com a espessura do óxido e potencial final gerado. Zaniolo [16], em seu estudo com ácido acético 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹, obteve também matizes azuladas para a faixa de potenciais de 20 a 40 V.

Numa análise geral, as cores obtidas para todos eletrólitos utilizados são semelhantes para um mesmo tempo de anodização, sugerindo que o gradiente de potenciais predomina como fator formador dos filmes. De fato, tal qual apresentado no trabalho de Diamanti et al [13,17], este trabalho indica que há uma dependência direta do crescimento do óxido com os potenciais desenvolvidos. Por sua vez, os potenciais desenvolvidos tem uma relação direta com o tempo de anodização para a densidade de corrente utilizada. Essa relação de dependência na formação do filme e da consequente cor interferente gerada foi também percebida por Deplancke et al [11], em um estudo pioneiro do fenômeno da interferência em filmes finos de óxidos anódicos em titânio.

A Figura 3 apresenta os padrões de DRX para o eletrólito de licor pirolenhoso 50%. Os espectros de difração mostram apenas picos característicos de titânio. A falta de padrões no difratograma que indiquem fases cristalinas mostra que os filmes formados são de óxido de titânio basicamente amorfo, ou que a fração de fase cristalina é baixa no revestimento para ser detectada pela técnica utilizada, concordando com os estudos de Kociubezyk et al [18]. Tal fato já era esperado, pela dificuldade de detecção do método, pois os filmes de óxido são muito finos [5, 19]. A literatura reporta que os óxidos de TiO₂ formados por anodização em potenciais elevados (acima de 70 V) são constituídos da fase anatásio [5, 20, 21]. Portanto, neste estudo, picos desta fase não eram esperados, uma vez que as anodizações foram feitas com aplicação de 1 mA.cm^{-2} , o que resultou em potenciais máximos abaixo de 30 V (Figura 1).

Segundo Sul et al [5], a intensidade mais significativa dos picos de titânio sugere que a camada formada não é nem totalmente amorfa nem cristalina, e que a película de óxido é tão fina que provavelmente se comporta como uma camada molecular. Esse fato concorda com os resultados apresentados nos transientes de potencial (Figura 1). A formação da fase rutilo pode estar associada unicamente ao aumento de espessura dos filmes de óxido. Conforme Arsov [22, 23], a cristalização do óxido ocorre gradualmente durante o processo da anodização, e está associada não apenas ao rompimento do dielétrico pelo potencial, mas pelas tensões desenvolvidas no filme formado [24]. De acordo com Vanhumbecq et al [25,26], quando o potencial atinge cerca de 12 V, o filme formado apresenta tensões que podem ser consideradas limite. No presente estudo, com o espessamento do filme a partir de 600 s de anodização, atinge-se potenciais superiores a 10,5 V, porém inferiores a 25,5 V (Figura 1), mas mesmo assim a fase rutilo não pode ser evidenciada pela técnica de DRX.

As micrografias mostradas na Figura 1 evidenciam que existe a formação de nódulos na superfície anodizada em 600s de anodização. Estes nódulos, segundo Xing et al [27] e Liu et al [8], são pequenos núcleos de óxido cristalino, principalmente formados pela evolução de oxigênio. Em 600 s, o potencial alcançado é de 10,5 V (Figura 1), sendo que Liu et al [8] apontam que a cristalinidade começa a se desenvolver próximo dos 10 V.

Nas micrografias de 3600 s de anodização (figura 1d, 1e e 1f), os núcleos evoluem para estruturas cristalinas chamadas de “*like flowers*” [6, 27] ou concreções¹ [28], formando clusters² em vários pontos da amostra. Barlett [6] encontrou estruturas topográficas semelhantes a partir de 25 V, mais intensas em 30V. Na amostra de 3600 s de anodização, atinge-se potencial intermediário a esses valores, próximo a 25,5 V. Para Barlett [6], a aparência das “flowers” indica que a dinâmica de cristalização é a separação dessa estrutura do filme de óxido. Ao estudar as estruturas, Xing et al [27] concluíram que são formadas de fase basicamente cristalina, manifestações do rompimento do filme. Ainda assim, a fração de fases cristalinas representadas pelas concreções nas amostras é pequena em relação à superfície total de óxido amorfo,

Liu [8] sugere que a transição amorfo-cristalina do óxido esteja associada à evolução de oxigênio (do inglês *oxygen evolution reaction* – OER). O óxido amorfo inicial é capaz de desenvolver sem dificuldades a condução eletrônica. A formação de bolhas de oxigênio na interface óxido/eletrólito cria pequenos poros [29] que diminuem a área de condução eletrônica, o que induz o filme formado a criar modificações para manter o transporte eletrônico e consequentemente as características do campo elétrico formado no sistema. Essas modificações são justamente o arranjo dos átomos do óxido de maneira organizada, em planos cristalinos e em pontos localizados – ou seja, nos vazios de oxigênio (*oxygen-filled voids*) [30]. Portanto, o rompimento do dielétrico ocorre de maneira superficial, o que justifica a formação de concreções mesmo com a ausência de queda abrupta no potencial gerado.

¹ Concreções: nome genérico para formações oriundas de cristalização ou sedimentação de minerais.

² Clusters: aglomerados

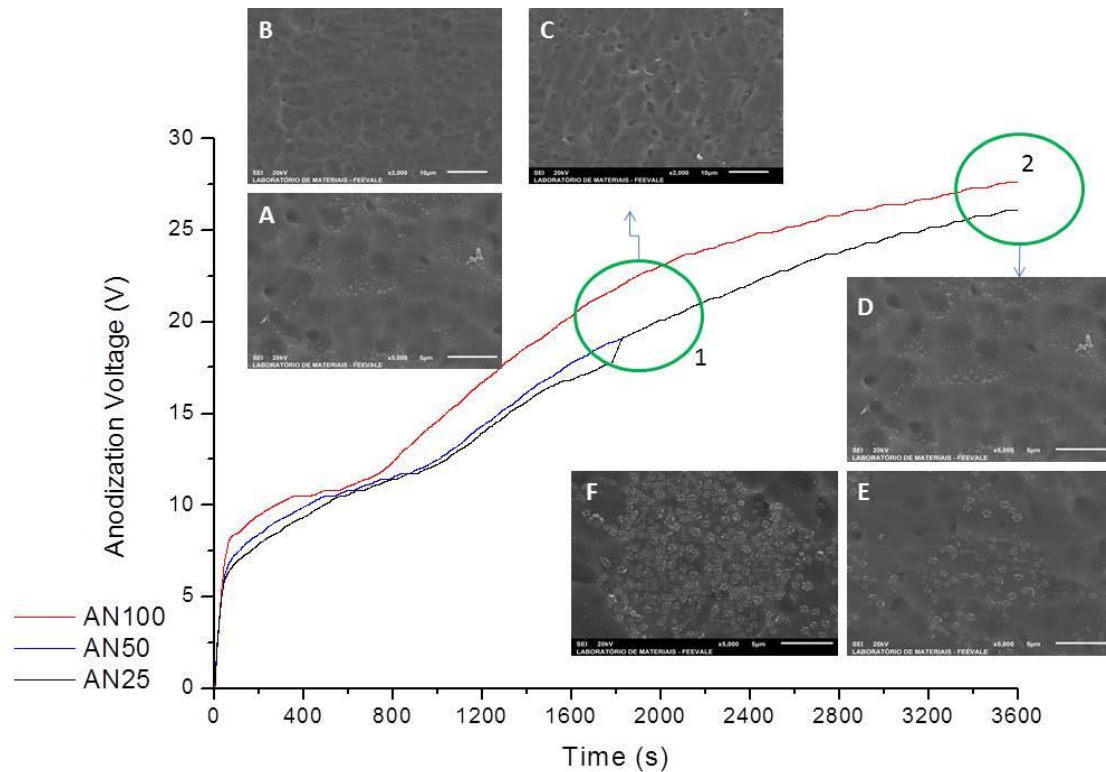


Figura 1 - curvas de potencial versus tempo para as anodizações realizadas, com licor pirolenhoso a 25% (AN25), 50% (AN50) e 100% (AN100). As micrografias mostram a topografia das amostras com 1800 s de anodização (A – AN25, B – AN50 e C – AN100) e 3600 s de anodização (D – AN25, E – AN50 e F – AN100).

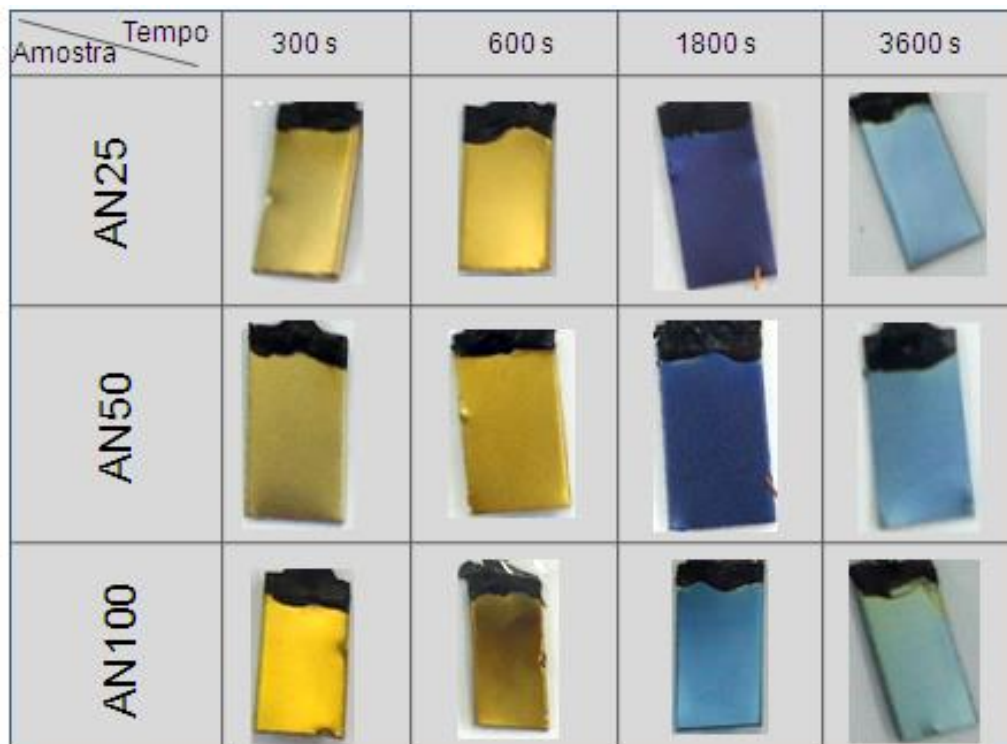


Figura 2 - Espectro cromático obtido com os diferentes tempos de anodização, com licor pirolenhoso a 25% (AN25), 50% (AN50) e 100% (AN100)

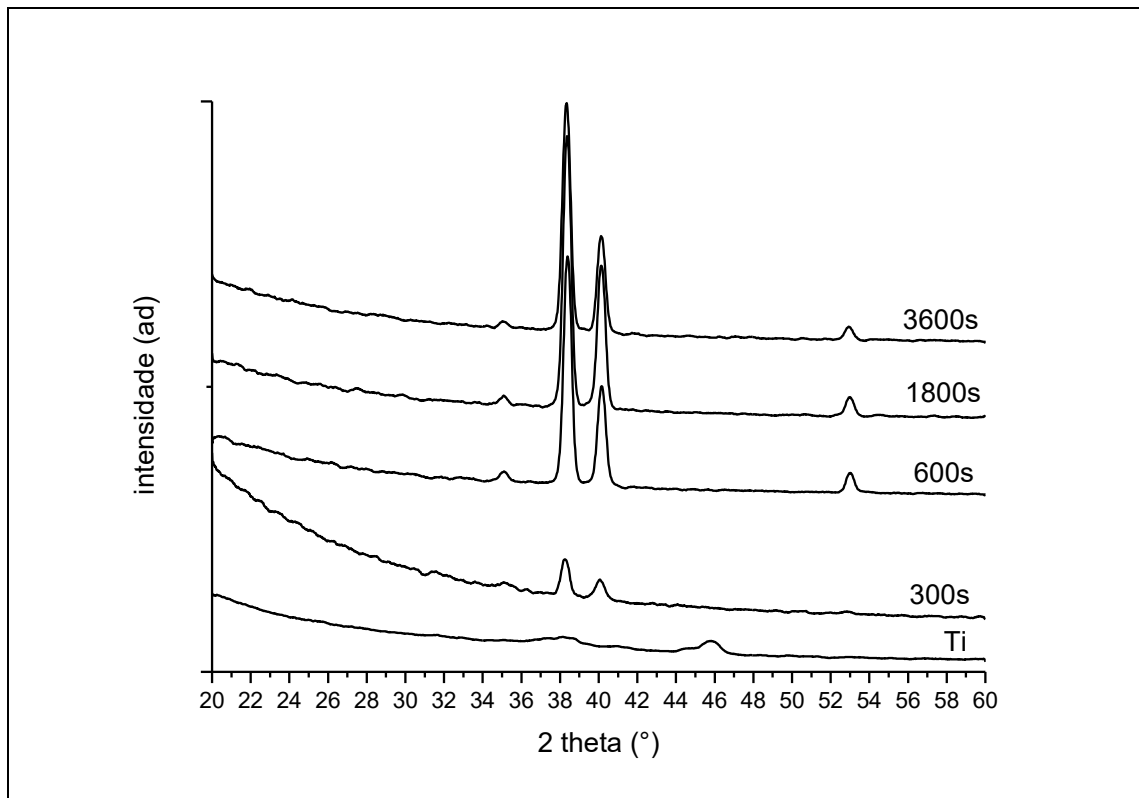


Figura 3 - Difratogramas obtidos em análise de DRX das amostras anodizadas em licor pirolenhoso 50%

Conclusões

À luz dos resultados obtidos neste estudo, é possível elaborar as seguintes conclusões:

- é possível anodizar titânio em licor pirolenhoso, em diversas concentrações, em modo galvanostático com $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$;
- os potenciais máximos obtidos estão entre 25V e 30V;
- o comportamento cromático obtido por cores interferentes é semelhante ao obtido utilizando-se ácido sulfúrico como eletrólito, segundo literatura pesquisada e ensaios comparativos realizados;
- o processo de formação de óxido inicia-se amorfo, e passa a cristalino com o aumento do tempo de anodização, onde aparecem concreções *like flowers* nos filmes anódicos;
- a anodização colorida em titânio pode servir como mercado alternativo para o licor pirolenhoso, incentivando o produtor rural a produzi-lo, praticando a sustentabilidade na sua propriedade.

Referências bibliográficas

- [1] FURTADO, Carolina M. et al. PYROLIGNEOUS LIQUOR PRODUCED FROM *Acacia mearnsii* DE WILD WOOD UNDER CONTROLLED CONDITIONS AS A RENEWABLE

SOURCE OF CHEMICALS. **Química Nova**, [s.l.], v. 38, n. 8, p.1068-1074, 2015. GN1 Genesis Network. DOI: 10.5935/0100-4042.20150120.

[2] DIAMANTI, M.v.; PEDEFERRI, M.p.. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 49, n. 2, p.939-948, fev. 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.04.002. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0010938X06001089?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 14 nov. 2015..

[3] DIAMANTI, Maria V.; CURTO, Barbara del; PEDEFERRI, Mariapia. Interference Colors of Thin Oxide Layers on Titanium. **Color Research And Application**, Milao, v. 33, n. 3, p.221-228, jun. 2008.

[4] SUL, Young-taeg et al. The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes. **Medical Engineering And Physics**, Londres, v. 23, n. 1, p.329-346, abr. 2001.

[5] SUL, Young-taeg et al. Characteristics of the surfaces oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxid thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. **Biomaterials**, Londres, v. 23, n. 1, p.491-501, mar. 2001.

[6] BARTLETT, Lynne. An unusual phenomenon observed when anodising CP titanium to produce coloured surfaces for jewellery and other decorative uses. **Optics & Laser Technology**, [s.l.], v. 38, n. 4-6, p.440-444, jun. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.optlastec.2005.06.026. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0030399205001064?httpAccept=text/xml>>. Acessoem: 16 nov. 2015.

[7] YOUNG, L. **Anodic Oxid Films**. Londres: Academic Press, 1961. 337 p.

[8] LIU, Z. et al. Characterization of anodic oxide growth on commercially pure titanium in NaTESi electrolyte. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 258, p.1025-1031, nov. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.036. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0257897214006343?httpAccept=text/xml>>. Acessoem: 30 nov. 2015.

[9] REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science And Engineering: R**, [s.l.], v. 74, n. 12, p.377-406, dez. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.mser.2013.10.001. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0927796X13000971?httpAccept=text/xml>>. Acessoem: 26 nov. 2015.

[10] XIE, Li et al. A facile one-step anodization treatment to prepare multi-level porous titania layer on titanium. **Materials Letters**, [s.l.], v. 72, p.141-144, abr. 2012. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.12.094. Disponível em:

<<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0167577X11015412?httpAccept=text/xml>>.
Acesso em: 06 jul 2015.

[11] DELPLANCKE, J.I. et al. Self-colour anodizing of titanium. **Surface Technology**, Bruxelas, v. 16, n. 1, p.153-162, jan. 1982.

[12] DIAMANTI, Maria V.; CURTO, Barbara del; PEDEFERRI, Mariapia. Interference Colors of Thin Oxide Layers on Titanium. **Color Research And Application**, Milao, v. 33, n. 3, p.221-228, jun. 2008.

[13] DIAMANTI, Maria Vittoria; CURTO, Barbara del; PEDEFERRI, Mariapia. Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications. **Journal Of Applied Biomaterials & Biomechanics**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.55-69, 2011. Wichtig Publishing, SRL. DOI: 10.5301/jabb.2011.7429.

[14] VAN GILS, S et al. Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 185, n. 2-3, p.303-310, jul. 2004. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.021. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0257897204000477?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 14 nov. 2015.

[15] KARAMBAKSH, Ali et al. Pure Commercial Titanium Color Anodizing and Corrosion Resistance. **J. Of Materi Eng And Perform**, [s.l.], v. 20, n. 9, p.1690-1696, 5 fev. 2011. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11665-011-9860-0.

[16] ZANIOLO, Karina Marchi. **Crescimento anódico e caracterização de óxidos coloridos de titânio em eletrólitos alternativos**. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

[17] DIAMANTI, M.v.; PEDEFERRI, M.p.. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 49, n. 2, p.939-948, fev. 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.04.002. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0010938X06001089?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 14 nov. 2015.

[18] KOCIUBCZYK, Alex Iván et al. TiO₂ Coatings in Alkaline Electrolytes Using Anodic Oxidation Technique. **Procedia Materials Science**, [s.l.], v. 8, p.65-72, 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.049. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S2211812815000504?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

[19] SANCHEZ, A. Gomez et al. Surface modification of titanium by anodic oxidation in phosphoric acid at low potentials. Part 1. Structure, electronic properties and thickness of the anodic films. **Surface And Interface Analysis**, [s.l.], v. 45, n. 6, p.1037-1046, 6 fev. 2013. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/sia.5210. Disponível em:

<<http://api.wiley.com/onlinelibrary/tdm/v1/articles/10.1002/sia.5210>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

[20] SONG, Ho-jun et al. The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 201, n. 21, p.8738-8745, ago. 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.022. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S025789720601437X?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

[21] OSHIDA, Yoshiki. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. 2ed. P.87-115. 2013.

[22] MO, Shang-di; CHING, W. Y.. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Phys. Rev. B**, [s.l.], v. 51, n. 19, p.13023-13032, maio 1995. American Physical Society (APS). DOI: 10.1103/physrevb.51.13023. Disponível em: <<http://link.aps.org/article/10.1103/PhysRevB.51.13023>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

[23] ARSOV, Lj. D.; KORMANN, C.; PLIETH, W.. In Situ Raman Spectra of Anodically Formed Titanium Dioxide Layers in Solutions of H₂SO₄, KOH, and HNO₃. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 138, n. 10, p.2964-2970, 1991. The Electrochemical Society. DOI: 10.1149/1.2085349.

[24] LEACH, J.s.l.; PEARSON, B.r.. Crystallization in anodic oxide films. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 28, n. 1, p.43-56, jan. 1988. Elsevier BV. DOI: 10.1016/0010-938x(88)90005-4. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:0010938X88900054?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

[25] VANHUMBEECK, J.-f.; PROOST, J.. On the Relation Between Growth Instabilities and Internal Stress Evolution during Galvanostatic Ti Thin Film Anodization. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 155, n. 10, p.506-514, 2008. The Electrochemical Society. DOI: 10.1149/1.2958306.

[26] VANHUMBEECK, Jean-françois et al. Stress-assisted crystallisation in anodic titania. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 53, n. 4, p.1269-1277, abr. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.12.020. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0010938X10006256?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

[27] XING, Junheng et al. Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 75, p.212-219, out. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.06.004. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0010938X13002369?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 14 nov. 2015.

[28] VERMESSE, Eric; MABRU, Catherine; ARURAUULT, Laurent. Surface integrity after pickling and anodization of Ti-6Al-4V titanium alloy. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 285, p.629-637, nov. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.08.103. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0169433213015948?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

[29] LEACH, J.s.l.; PEARSON, B.r..Crystallization in anodic oxide films. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 28, n. 1, p.43-56, jan. 1988. Elsevier BV. DOI: 10.1016/0010-938x(88)90005-4. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:0010938X88900054?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 30 nov. 2015.

[30] FADL-ALLAH, Sahar A.; MOHSEN, Q.. Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 256, n. 20, p.5849-5855, ago. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.03.058. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0169433210003491?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 14 nov. 2015.