

# INFLUÊNCIA DO ÍON FLUORETO NO CRESCIMENTO VOLTAMÉTRICO DE ÓXIDO SOBRE TITÂNIO GRAU 2<sup>1</sup>

Gláucia Domingues<sup>2</sup>  
Tania Maria Calvacanti Nogueira<sup>3</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do íon fluoreto na estabilidade química do óxido TiO<sub>2</sub> formado sobre titânio grau 2 ASTM, em solução tampão fosfato de pH 6,5 com NaCl 1%, contendo três diferentes concentrações de fluoreto de sódio iguais a 0,6%, 1% e 1,6%, respectivamente. Este estudo foi realizado através das técnicas eletroquímicas de cronopotenciometria e de voltametria. A cronopotenciometria evidenciou que ocorre o crescimento do filme de TiO<sub>2</sub> durante imersão do titânio na solução em estudo mesmo na presença de íons fluoreto. O Modelo Ôhmico para crescimento voltamétrico de óxidos sobre metais foi aplicado para quantificar o crescimento do óxido na mesma solução, porém sem NaF, assim como para determinar os valores de resistividades iônicas do filme crescido por voltametria.

**Palavras-chaves:** Titânio; Fluoreto; Filme de óxido; Técnicas eletroquímicas; Modelo Ôhmico.

## INFLUENCE OF THE FLUORIDE IONS IN VOLTAMMETRIC GROWTH OF TITANIUM GRADE 2 OXIDE

### Abstract

The aim of this work was to study the influence of the fluoride ions, regarding the chemical stability of the TiO<sub>2</sub> oxide formed on titanium grade 2 ASTM, in buffer solution phosphate of pH 6,5 with NaCl 1%, contends three different concentrations of sodium fluoride (NaF) equal 0.6%, 1% and 1.6%, respectively. This study it was carried through the cronopotenciometric and voltammetric electrochemical techniques. The cronopotenciometric evidenced that the growth of the film of TiO<sub>2</sub> occurs during immersion of titanium in the same solution studied in the presence of fluoride ions. The Ohmic Model for voltammetric oxide growth was applied to quantify the growth of oxide in the same solution, however without NaF, as well as determining the values of ionic resistivity of the film grown voltammetric.

**Key words:** Titanium; Fluoride; Oxide film; Electrochemical techniques; Ohmic model.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Doutoranda em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>3</sup> Professora Doutora em Físico Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O titânio comercialmente puro e suas ligas têm sido utilizados como biomateriais por possuírem excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas; tais como alta resistência à corrosão, boa resistência mecânica, biocompatibilidade e baixa densidade quando comparado a outros metais. A elevada resistência à corrosão e a biocompatibilidade são devidas a formação de uma camada de óxido de titânio não facilmente solúvel em diversos meios estudados.<sup>(1-12,14-16)</sup> Sabe-se que em meio fisiológico há uma constante destruição e formação do filme de óxido, mas que, para o titânio, esse processo não compromete o material. Entretanto em presença de íons fluoreto, esse mecanismo não é por completo conhecido, ainda que existam vários estudos neste sentido.<sup>(5-8,11,12)</sup>

Os íons fluoreto retardam a formação da placa bacteriana e a desmineralização dos dentes, sendo administrados em procedimentos odontológicos e estão presentes em diversos produtos de higiene bucal, tais como géis, enxaguantes e cremes para escovação. Segundo alguns autores<sup>(5-8,11)</sup> os íons fluoreto quando presentes na saliva se incorporam na camada de óxido, formando compostos estáveis de fluoreto que reduzem consideravelmente a resistência à corrosão devida ao filme de passivação.

A maioria dos estudos realizados a respeito da estabilidade do filme de passivação do titânio utiliza técnicas eletroquímicas de polarização para a determinação da densidade de corrente de corrosão, potenciais de passivação e de pite, e técnicas de cronopotenciometria para o acompanhamento dos potenciais a circuito aberto do titânio e de suas ligas.<sup>(2-8,11,15,16)</sup> No entanto, poucas informações são encontradas na literatura a respeito das propriedades deste filme e de sua quantificação em termos de espessura e de densidade de carga.

Neste trabalho ensaios eletroquímicos de cronopotenciometria também foram realizados para estudar a influência da concentração do íon fluoreto na estabilidade química do filme de passivação (TiO<sub>2</sub>) formado sobre o titânio comercialmente puro grau ASTM 2 (Ti grau 2). Por outro lado, o Modelo Ôhmico de C. V. D'Alkaine e col.<sup>(17)</sup> para crescimento voltamétrico de filmes sobre metais, foi aplicado com a finalidade de dar um tratamento quantitativo aos dados obtidos. O estudo foi realizado em eletrólito constituído de solução tampão fosfato pH 6,5 com adição de NaCl 1%, sem NaF e com a presença de três diferentes concentrações NaF (0,6%, 1% e 1,6%).

O modelo permitiu determinar a densidade de carga do filme inicialmente presente na superfície do titânio e a sua variação com o tempo de imersão na solução em estudo. Ao mesmo tempo, as resistividades iônicas variáveis do filme durante o seu crescimento voltamétrico foram determinadas.

### 1.1 O Modelo Ôhmico

Para a realização deste trabalho o Modelo ôhmico proposto por C. V. D'Alkaine e col.<sup>(17)</sup> foi aplicado a técnica voltamétrica visando estudar as interfaces Ti/TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/solução eletrolítica. Segundo os autores, um estudo detalhado de crescimento de filmes de óxido sobre metais requer no mínimo um sistema de três fases (metal/óxido/solução). Além disso, em alguns casos, este crescimento se dá a partir de uma fina camada de óxido pré-existente na superfície metálica, quando não se faz redução do filme antes da polarização, por exemplo. Alguns metais como o Zn, Fe, Ni, Sn, Cd, Pb, e o titânio possuem um filme inicial recobrimo a superfície, antes

do início do experimento eletroquímico.<sup>(13,17-21)</sup> O modelo proposto utiliza a equação de Tafel para estudar o comportamento da interface metal/filme e descrever qualitativa e quantitativamente o crescimento transiente voltamétrico de filmes de óxidos sobre metais, quando estes já apresentam filmes passivantes sobre sua superfície.

O sobrepotencial no filme durante o crescimento voltamétrico sobre uma superfície metálica, para condições transientes de pico ou de patamar é dado pela Equação 1.

$$\eta_{f,p} = \frac{v}{i_p} \cdot (q_{f,p} + q_0) \quad (1)$$

Onde:

- $\eta_{f,p}$  é o sobrepotencial através do filme nas condições de pico;
- $v$  é a velocidade de varredura da voltametria;
- $i_p$  é a densidade de corrente de pico;
- $q_{f,p}$  é a densidade de carga de formação do filme até o pico; e
- $q_0$  é a densidade de carga do filme presente inicialmente na superfície do metal.

A relação entre a densidade de corrente ( $i$ ) e o sobrepotencial através do filme ( $\eta_f$ ) relacionados ao filme em crescimento segue uma lei ôhmica (Equação 2).

$$\eta_f = \rho_f \cdot V_f \cdot q_f \cdot i \quad (2)$$

Onde:

- $\rho_f$  é a resistividade iônica específica do filme;
- $V_f$  é o volume por unidade de carga; e
- $q_f$  é a densidade de carga, relacionados ao filme em crescimento.

A expressão teórica de  $V_f$  é:

$$V_f = \frac{M}{n \cdot F \cdot \delta} \quad (3)$$

Onde,  $M$  e  $\delta$  são a massa molar e a densidade do filme, respectivamente; e  $n \cdot F$  é a carga necessária para a formação de um mol de óxido, sendo  $F$  a constante de Faraday. Observa-se que um aumento no valor da massa molar será geralmente acompanhado por um aumento no valor da densidade de filme, o que leva a um volume do filme ( $V_f$ ) praticamente constante. Isto pode ser confirmado comparando-se o valor de  $V_f$  para diferentes óxidos.<sup>(20)</sup>

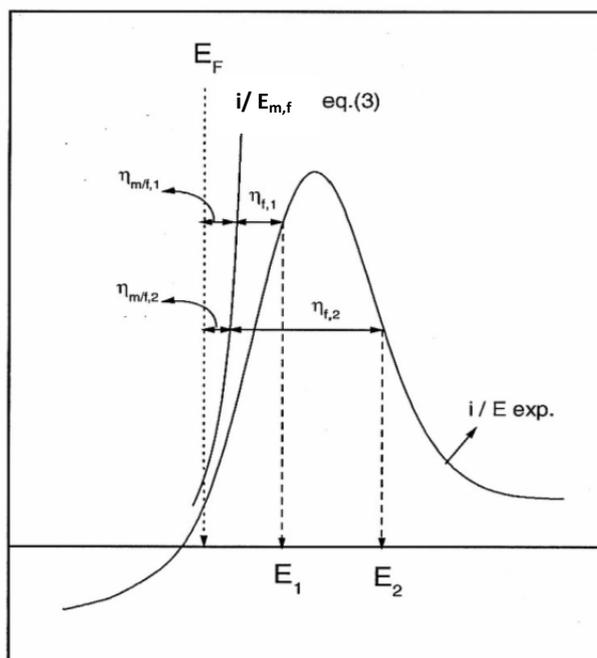
A partir da Equação 1 e dos potenciais nas condições de pico ou patamar, é possível calcular  $E_p - \eta_{f,p}$  (onde  $E_p$  é o potencial de pico ou de patamar) e assim corrigir a queda de potencial através do filme, observando então apenas a relação entre a densidade de corrente e o sobrepotencial na interface metal/filme ( $i/E_{m,f}$ ). Desde modo, fazendo-se esse procedimento para voltametrias a várias velocidades de varredura é possível elaborar um gráfico de  $\log i$  versus ( $E_p - \eta_{f,p}$ ) que corresponde à equação de Butler-Volmer.

A partir da diferença em potencial entre a curva teórica  $i/(E_{m,f})$  e a curva voltamétrica experimental  $i/E_{exp}$ , é possível determinar, não só para a condição de pico ou patamar, mas para qualquer ponto do transiente voltamétrico, o sobrepotencial do filme. A Figura 1 mostra essa curva obtida por C. V. D'Alkaine e col.<sup>(17)</sup> para a interface Zn/ZnO. Nela também está indicado o valor do potencial de Flade ( $E_F$ ).

O  $E_F$  é o potencial no qual a densidade de corrente é zero. Este potencial é dependente do pH da solução e varia linearmente com o mesmo.<sup>(13,17)</sup>

A varredura de potenciais gera, no início, um aumento na densidade de corrente. Entretanto, com o aumento da queda ôhmica através do filme, devido à sua resistividade iônica variável e o consequente aumento da espessura, ocorre uma redução na polarização da interface metal/filme, gerando um decréscimo na corrente. Assim, calculando o sobrepotencial no filme, correspondente para cada potencial de cada voltametria, é possível então determinar a resistividade iônica do filme ( $\rho_f$ ) e a sua variação com o potencial do eletrodo (E) e com a velocidade de varredura (v).

Como no Modelo Ôhmico a concentração de defeitos é inversamente proporcional à resistividade, o aumento da concentração de defeitos no filme devido à passagem de corrente faz com que a resistividade iônica específica passe por um mínimo. O subsequente aumento na concentração de defeitos irá aumentar a velocidade de recombinação dos mesmos, tendendo a reduzir suas concentrações. Isso gerará um aumento da resistividade iônica do filme ( $\rho_f$ ), ao final do transiente. Este fenômeno leva ao aparecimento de um pico de corrente no voltamograma.



**Figura 1.** Representação esquemática dos resultados voltamétricos de  $i/E_{exp}$  junto com a representação esquemática de  $i/E_{m,f}$  de C. V. D'Alkaine e col.<sup>(1)</sup> O potencial de Flade também foi indicado. Para alguns E seus correspondentes  $i$ , alguns de seus respectivos valores  $\eta_{m/f}$  e  $\eta_f$  são mostrados.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Como eletrodo de trabalho para os ensaios eletroquímicos foram utilizadas chapas de Ti grau 2 cedidas pela empresa brasileira Conexão Sistemas de Prótese, localizada na cidade de São Paulo. A área de contato da interface solução metal titânio/solução eletrolítica, delimitada pelo anel (*o-ring*) foi de aproximadamente  $19,63 \text{ cm}^2$ . O eletrodo de referência utilizado nos ensaios foi o de calomelano -  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  - com  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , e o contra eletrodo, uma chapa de platina, fixada em um tubo de vidro e conectada a um fio de cobre para fornecer o contato elétrico necessário.

Antes de serem imersas em solução eletrolítica, as amostras foram lixadas mecanicamente com lixa de carbeto de silício (SiC) de granulação 600. Em seguida, foram devidamente lavadas com água destilada, desengorduradas com álcool etílico e secas ao ar. Este procedimento foi realizado de maneira sistemática a fim de reproduzir aproximadamente a mesma superfície e as mesmas condições iniciais. Além disso, teve-se o cuidado de trabalhar em todos os ensaios, a mesma área da amostra. No entanto deve-se levar em consideração a dificuldade de se reproduzir a mesma superfície no que diz respeito à rugosidade e conseqüentemente a espessura inicial do filme de óxido.

O eletrólito para os ensaios eletroquímicos de cronopotenciometria e voltametria foi constituído de solução tampão fosfato de pH 6,50 com NaCl 1%, sem e com a adição de três diferentes concentrações de NaF: 0,6%, 1% e 1,6%.

A solução tampão foi constituída de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> a 0,67 mol. L<sup>-1</sup> mais KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a 0,67 mol.L<sup>-1</sup>. A esta solução foi adicionado 1% de NaCl com 99,99% de pureza. Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se o potenciostato - galvanostato modelo 273-A da EG & G Princeton Applied Research.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os potenciais a circuito aberto foram medidos durante um intervalo de 04 horas a partir de um tempo pré-estabelecido determinado anteriormente e então padronizado para todos os ensaios. Este tempo estabelecido em 3 minutos foi o suficiente para preparar a célula e, em seguida iniciar as medidas dos potenciais com o tempo.

Os valores dos potenciais a circuito aberto para o Ti grau 2 nas soluções estudadas podem ser vistos na Figura 2. A amostra imersa em solução sem NaF apresentou um potencial inicial de -0,514 V, mais positivo em relação às amostras imersas em soluções contendo NaF. Nota-se que, com o aumento da concentração de íons fluoreto, o potencial a circuito aberto inicial do titânio torna-se mais negativo. Entretanto, para todas as amostras, observa-se que o potencial aumenta com o tempo, tornando-se cada vez mais positivo. Isto indica que ocorre o crescimento de um filme de óxido sobre a superfície do titânio para todos os meios estudados.

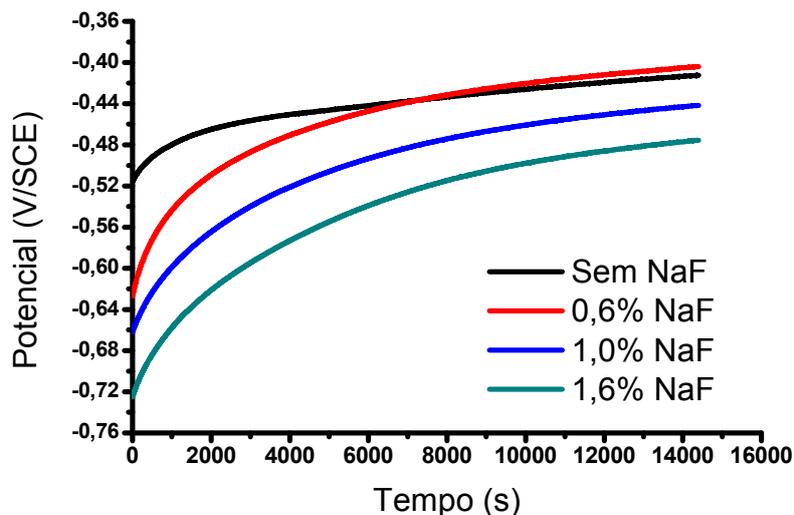
Para verificar esta questão, ou seja, se ocorre crescimento do filme de óxido durante a imersão do titânio nas soluções estudadas, ensaios de voltametria anódica com a aplicação do Modelo Ôhmico de C. V. D'Alkaine e col.<sup>(17)</sup> foram realizados conforme descrito a seguir. Inicialmente, ensaios de voltametria anódica para o titânio em solução tampão fosfato foram feitos para vários tempos de imersão, a uma taxa de 20 mV/s. Cabe ressaltar que para cada tempo de imersão foi utilizado um novo corpo de prova procurando-se reproduzir sempre a mesma superfície através polimento mecânico com lixa de SiC de granulação 600.

A Figura 3 mostra o resultado das voltametrias em solução eletrolítica sem a presença de íons fluoreto. Observa-se o aparecimento de um pico e de um patamar de corrente anódica. Esse patamar de corrente corresponde ao processo de passivação do titânio na solução conforme verificado por outros pesquisadores.<sup>(10)</sup>

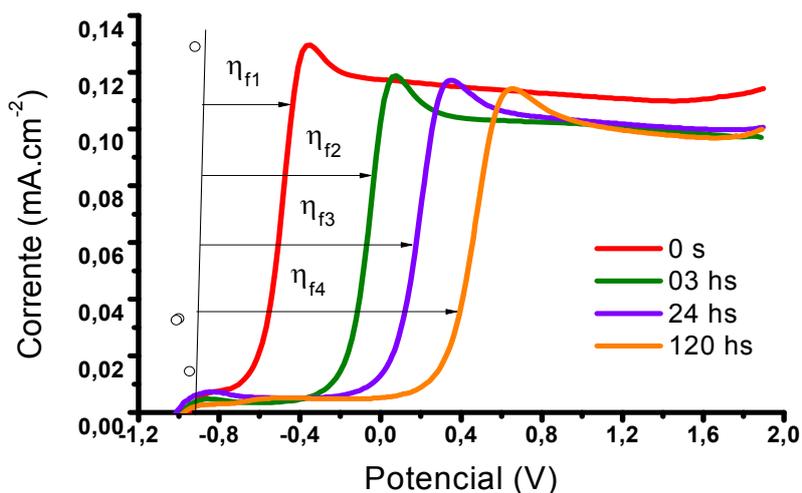
Os resultados mostraram uma diminuição da densidade de corrente de pico com o aumento do tempo de imersão. Além disso, observou-se que o potencial onde a corrente anódica começa a aumentar se desloca para valores mais positivos com o aumento de tempo de imersão. Com o tempo de 120 horas (cinco dias), em relação ao tempo zero, o potencial aumenta de aproximadamente 1,0 V/SCE.

Estes resultados podem estar indicando que ocorre durante o tempo de imersão na solução, o crescimento do filme de óxido inicialmente presente na superfície do

titânio aumentando a sua espessura e conseqüentemente a resistividade iônica do filme de acordo com o Modelo Ôhmico (Equação 1).



**Figura 2.** Evolução do potencial com o tempo de imersão do Ti grau 2 em solução tampão fosfato com NaCl 1%, e pH 6,5: sem NaF, com NaF 0,6%, com NaF 0,6% e NaF 1,6%.



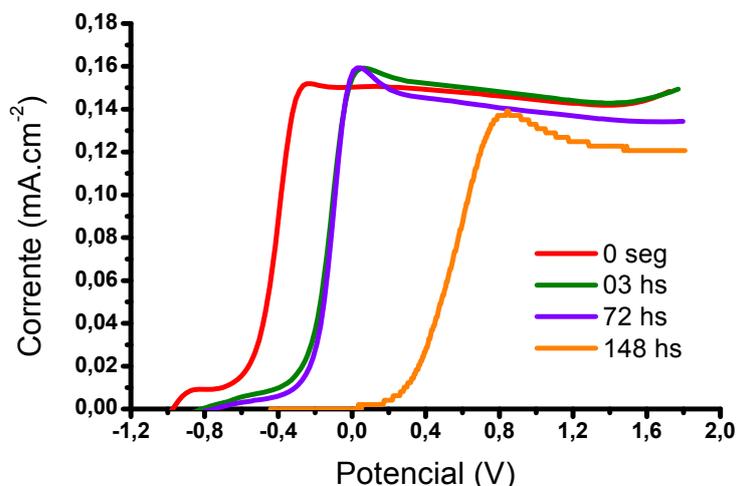
**Figura 3.** Voltametrias anódicas com o tempo de imersão em solução tampão fosfato com NaCl 1% e pH 6,5, sem NaF. Taxa de varredura de 20 mV/s. Os sobrepotenciais no filme estão representados conforme Figura 1.

As voltametrias anódicas do titânio em solução contendo íons fluoreto, com duas diferentes concentrações de NaF, de 0,6% e de 1,6% respectivamente podem ser vistas nas Figuras 4 e 5.

Em solução com 0,6% de NaF é possível observar um pequeno aumento na densidade de corrente de pico para os tempos de 3 horas e de 72 horas (três dias) com relação ao tempo zero (Figura 4). Este aumento pode ser explicado pela penetração de íons fluoreto no filme de óxido, logo nos primeiros instantes do crescimento voltamétrico, diminuindo a resistividade iônica.

Entretanto, para o tempo de 148 horas (seis dias) a densidade de corrente de pico e de patamar é menor que as dos outros intervalos, reforçando a idéia do crescimento do filme em solução eletrolítica neste intervalo de tempo maior. O potencial onde a corrente aumenta também evoluiu para valores mais positivos com o aumento do

tempo de imersão. Isso é visto para ambas as concentrações de NaF (Figuras 4 e 5).

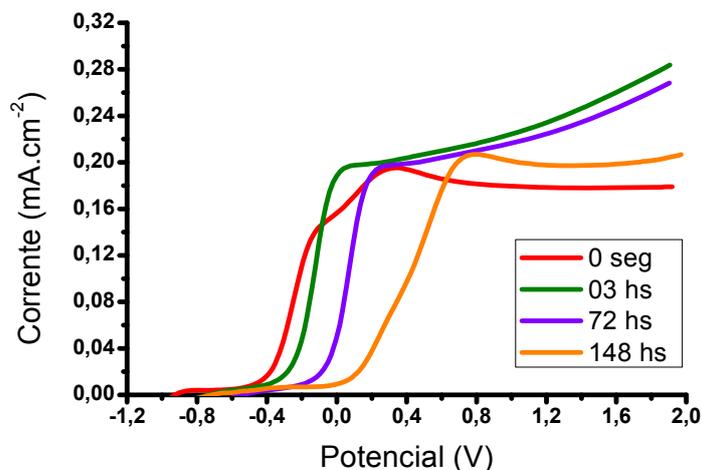


**Figura 4.** Voltametrias anódicas com o tempo de imersão em solução tampão fosfato com NaCl 1% e pH 6,5, com 0,6% de NaF. Taxa de varredura de 20 mV/s.

Em solução contendo 1,6% de NaF observa-se passivação instável com densidades de corrente maiores que em solução 0,6% NaF. Este fato pode evidenciar a influência dos íons fluoreto na diminuição da resistividade iônica do filme. Para verificar se realmente há um crescimento do filme de óxido de titânio, o Modelo Ôhmico foi aplicado à técnica voltamétrica. Foram realizados ensaios voltamétricos a várias taxas de varredura (20 mV/s a 400 mV/s) em solução tampão fosfato com NaCl 1%, de pH 6,5 e sem presença de NaF. As varreduras foram feitas a partir de um potencial de -1,0 V até um potencial de 2,0 V.

A densidade de carga inicial do filme ( $q_0$ ) foi considerada nula, e a densidade de carga do filme crescido durante a voltametria ( $q_{f,p}$ ) até o pico foi calculada, o que permitiu determinar o sobrepotencial do filme (Equação 1).

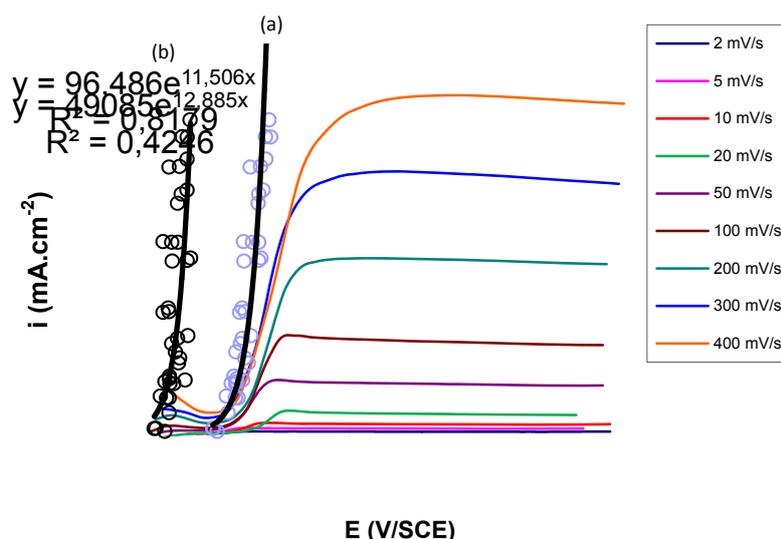
A partir do valor do sobrepotencial nas condições de pico, a curva na interface metal/filme  $i / (E_p - \eta_{f,p})$  pôde então ser obtida, que está representada na Figura 6 na curva (a).



**Figura 5.** Voltametrias anódicas com o tempo de imersão em solução tampão fosfato com NaCl 1% e pH 6,5, com 1,6% de NaF. Taxa de varredura de 20 mV/s.

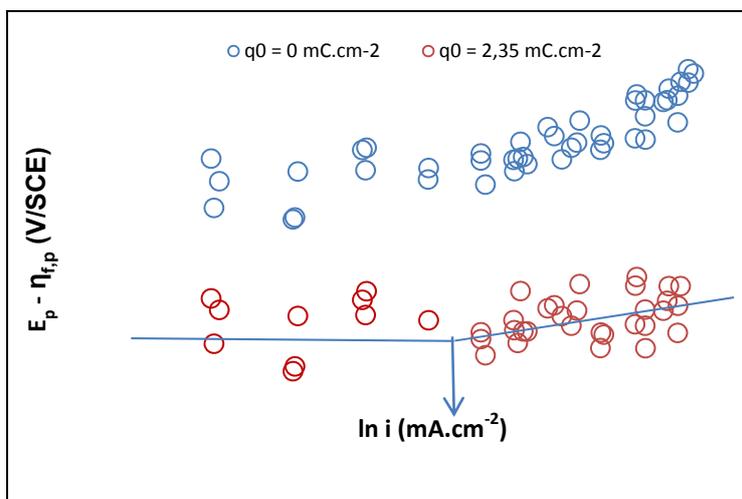
$$\frac{R.T}{\alpha.n.F} = 0,026mV / \text{déc.}$$

A inclinação da reta de Tafel obtida foi ajustada para  $\frac{R.T}{\alpha.n.F} = 0,026mV / \text{déc.}$  Esse valor foi o de melhor aproximação para obtenção de uma região linear, o que estaria indicando a passagem de dois elétrons e  $\alpha = 0,5$ , ou a passagem de quatro elétrons e  $\alpha = 0,25$ . O valor da carga inicial do filme de óxido ( $q_0$ ) que substituindo na Equação 1 para todas as velocidades de varredura e que fornece essa inclinação foi de  $2,35 \text{ mC.cm}^{-2}$  e está representado na curva (b) da Figura 6. Esses resultados podem ser vistos na Figura 7.



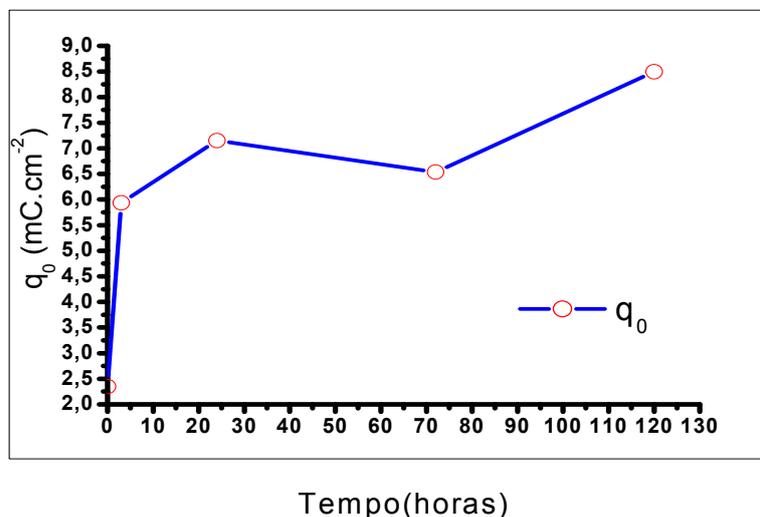
**Figura 6.** Voltametrias anódicas para o crescimento de  $\text{TiO}_2$  sobre o Ti grau 2 com as representações das curvas  $i / (E_p - \eta_{f,p})$  para a curva (a)  $q_0 = 0 \text{ mC.cm}^{-2}$  e para a curva; e (b)  $q_0 = 2,35 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

A partir daí pode-se obter o valor do sobrepotencial no filme ( $\eta_f$ ) para qualquer valor da densidade de carga do filme ( $q_f$ ) para qualquer voltametria (Figura 1). As cargas presentes na superfície do titânio para vários tempos de imersão em solução eletrolítica sem NaF foram obtidas a partir dos valores de sobrepotencial no filme até o pico ( $\eta_{f,p}$ ) para as voltametrias da Figura 3 em relação a curva na interface metal/filme (curva b da Figura 6).



**Figura 7.** Reta de Tafel corrigida para o  $\text{TiO}_2$  sobre titânio indicado o potencial de Flade ( $E_F = -0,92 \text{ V/SCE}$ ) e a densidade de corrente na interface metal/filme ( $i_{m,f}^0 = 0,18 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).

Os ensaios foram obtidos a uma taxa de 20 mV/s e permitiram calcular as densidades de carga do filme inicial ( $q_0$ ) nestes tempos (Figura 8). Observa-se que a carga aumenta com o tempo de imersão. Isso indica o crescimento do filme no meio estudado.



**Figura 8.** Evolução da densidade de carga inicial do filme de óxido sobre titânio com o tempo de imersão em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF. Taxa de 20 mV/s.

Na tabela 1 podem ser vistos os valores de  $q_0$  encontrados.

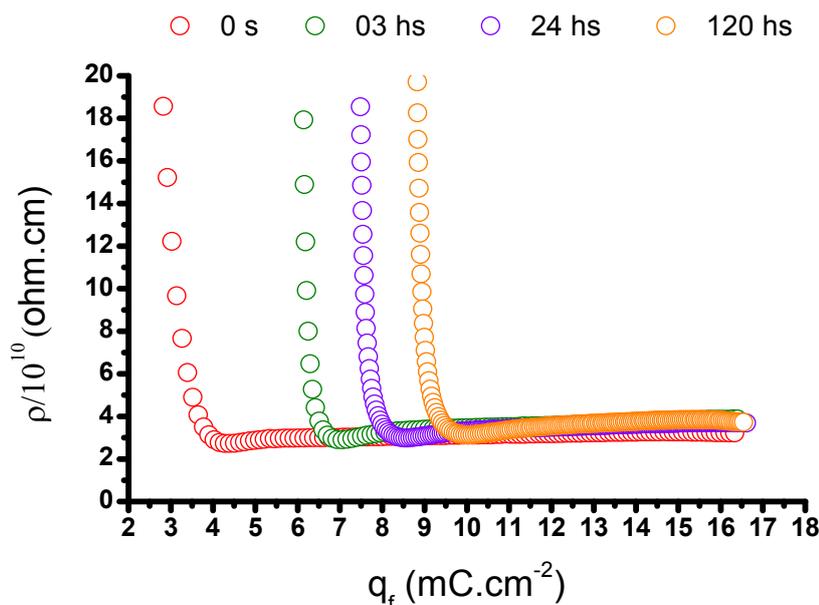
**Tabela 1.** Valores da densidade de carga inicial sobre Ti grau 2

Tempo (horas)	$q_0$ (mC.cm <sup>-2</sup> )
0	2,35
3	5,93
24	7,15
72	6,53
120	8,49

As resistividades iônicas variáveis ( $\rho_f$ ) também foram determinadas a partir da Equação 2, para as voltametrias da Figura 3, considerando-se  $V_f$  do filme de  $TiO_2$  igual a  $4,891 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ . A Figura 9 apresenta estes resultados. Observamos que a diferença entre os valores de resistividades iônicas durante as voltametrias para os vários tempos de imersão só aparecem para valores de densidade de carga até o pico.

A partir do pico as resistividades tendem a um valor constante. Além disso, observa-se que um filme crescido por imersão até uma carga de  $q_0 = 8,49 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ , terá resistividade iônica significativamente maior que aquele crescido por voltametria até o mesmo valor de carga.

Estes resultados mostram que o crescimento voltamétrico gera filmes com resistividades iônicas muito menores que os inicialmente presentes na superfície das amostras.



**Figura 9.** Resistividade iônica do filme de óxido sobre titânio com a carga para quatro diferentes tempos de imersão em solução tampão fosfato com pH 6,5 e NaCl 1% sem NaF. Taxa de 20 mV/s.

#### 4 CONCLUSÃO

A aplicação do Modelo Ôhmico ao crescimento voltamétrico do filme de passivação sobre o titânio mostrou ser capaz de determinar quantitativamente o valor de densidade de carga do filme inicialmente presente na superfície do metal.

Ao mesmo tempo foi capaz de mostrar que ocorre o crescimento desse filme durante o tempo de imersão em solução tampão fosfato isenta de íons fluoreto, quantificando os valores de densidade de carga.

Não se pode afirmar que os íons fluoreto promovam a dissolução do filme presente inicialmente sobre a superfície do titânio, pois os ensaios de cronopotenciometria evidenciam que estaria ocorrendo o crescimento desse filme, mesmo na presença de íons fluoreto. A investigação do crescimento desse filme em solução contendo íons fluoreto será realizada em um estudo posterior pela aplicação do Modelo Ôhmico.

#### Agradecimentos

À professora Tania M.C.Nogueira pela orientação na execução deste trabalho; à Capes pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de mestrado; à coordenação e secretaria do PPGEM, pela atenção e dedicação ao curso e aos alunos mestrandos da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense; ao amigo Thiago Brandão Costa pelo grande companheirismo e pela prontidão em ajudar na elaboração deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Young-Taeg Sul, Carina B. Johansson, Yongsoo Jeong, Tomas Albrektsson: The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical Engineering & Physics*, 23 (2001) 329-346.
- 2 M. Koike; H.Fujii: The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. *Biomaterials*, Guildford, v. 22, n. 21, pp. 2931-2936, Nov. 2001.

- 3 M. Karthega, V. Raman, N. Rajendran: Influence of potential on the electrochemical behavior of  $\beta$  titanium alloys in Hank's solution. *Acta Biomaterialia*, 3 (2007) 1019-1023.
- 4 N.T. Kadowaki; G.A.S. Martinez; A.Robin: Electrochemical behavior of three cp titanium dental implants in artificial saliva. *Materials Research*, v. 12, n.3, pp. 363-366, 2009.
- 5 A.M. Schmidt; D.S. Azambuja: Efeito da concentração de fluoreto sobre o comportamento eletroquímico do Ti e da liga Ti6Al4V em tampões citrato. *Matéria*, v. 10, n.1, pp. 93-100, Março de 2005.
- 6 Nicolas Schiff; Brigitte Grosgeat; Michele Lissac; Francis Dalard: Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys; *Biomaterials*, v. 23, n. 2002, pp. 1995-2002, Setembro de 2001.
- 7 M.F.L Mele; M.C. Cortizo: Electrochemical behavior of titanium in fluoride-containing saliva. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, pp. 95-100, 2000.
- 8 Souza, Fábio: Resistência à Corrosão em meios Fluoretados; 1<sup>o</sup> Encontro Nacional de Engenharia de Biomecânica – ENEBI, 2007.
- 9 T. Hanawa: In vivo metallic biomaterials and surface modification, *Materials Science and Engineering*, v.267, pp. 260-266, 1999.
- 10 P.J.Melo: Formação e Caracterização de Óxidos Crescidos Anodicamente Sobre Ti e Ti6Al4V; Tese de Doutorado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- 11 Y. Fovet, J.Y. Gal, F. Toumelin-Chemla: Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: Stability of titanium dioxide; *Talanta*, v. 53, pp.1053-1063, 2001.
- 12 Her-Hsiung Huang: Effects of fluoride concentration and elastic tensile strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium; *Biomaterials*, v. 23, pp.59-63, 2002.
- 13 Motta, H.N.; Estudo da cinética de crescimento de óxidos sobre metais. O caso do cádmio em meio alcalino. Curitiba, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.
- 14 Assis, S.L.; Wolyne, S.; Costa, I.: Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques - *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1815-1819.
- 15 Aziz-Kerrzo, M.; Kenneth, G.C.; Fenelon, A.M.; Farrell, S.T, Breslin, C.B.: Electrochemical studies on the stability and resistance of titanium-based implant materials. *Biomaterials*, n. 22, pp. 1531-1539, 2001.
- 16 Elagli, K.; Traisnel, M.; Hildebrand.: Electrochemical behaviour of titanium and dental alloys in artificial saliva. *Electrochimica Acta*, Vol. 38 n. 13, pp. 1769-1774, 1993.
- 17 C.V.D'Alkaine; P.C.Túlio; M.A.C.Berton: Quantitative ohmic model for transient growths of passivating films:The voltammetric case. *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1989-1997.
- 18 Lohrengel, M.M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: High-field regime. *Materials Science and Engineering*, [s.l.], R 11, n. 6, pp. 243-294, dez. 1993.
- 19 Cardoso, R. Estudo do crescimento do filme de passivação do nióbio em sulfato de sódio. São Carlos, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 20 D'Alkaine, C.V.; Souza, L.M.M. de; Nart, F.C. The anodic behaviour of Niobium – III: Kinetics of anodic film growth by potentiodynamic and galvanostatic techniques - General models, equations and their applications. *Corrosion Science*, Great Britain, v. 34, n.1, pp. 129-149, 1993.
- 21 Motta, H.N. Crescimento de óxido de cádmio sobre cádmio em meio alcalino. Curitiba, 2000. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.