

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**PREPARAÇÃO DE FILMES MODIFICADOS DE
ÓXIDO DE ZIRCÔNIO POR ANODIZAÇÃO**

por

Maria Elvira do Rêgo Barros Bello

Maio 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PREPARAÇÃO DE FILMES MODIFICADOS DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO POR ANODIZAÇÃO

MSc. MARIA ELVIRA DO RÊGO BARROS BELLO*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS (área
FÍSICO - QUÍMICA)

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

*Bolsista da CAPES

SÃO CARLOS – SP
Maio – 2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B446pf

Bello, Maria Elvira Do Rêgo Barros.
Preparação de filmes modificados de
óxido de zircônio por anodização / Maria Elvira Do Rêgo
Barros Bello. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
188 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2007.

1. Oxido de zircônio. 2. Dopagem anódica. 3.
Planejamento fatorial. 4. Análise de componentes principais.
I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

**Ao meu marido, Paulo Neilson,
e ao meu filho Luizinho...**

nada teria sentido se não fosse
pelo amor e carinho que
recebo todos os dias de vocês.

Como diz o meu Luiz,
“amo vocês até o infinito!”.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Ernesto C. Pereira meus sinceros agradecimentos. A orientação ao longo desses anos de mestrado e doutorado foi muito importante, mas de maior valia foi a confiança sempre demonstrada na minha pessoa e no meu trabalho. Obrigada!

À Paulo Neilson, pelas tantas discussões que tivemos sobre o trabalho, sua paciência em me escutar e disposição para me ajudar. Pela análise de ondaletas...

À Ingrid Weber e meu amigo Juca (Jucimar de Souza), companheiros de DQF / UFPE que tanto me ajudaram neste período de pós-graduação.

Às minhas amigas Franciele, Cris Pontes e Márcia, pela amizade, e pelas discussões sempre tão proveitosas, sobre polímeros, sobre óxidos... sobre a vida.

A todos os amigos do laboratório, pela amizade e por tornarem agradável e “sadio” nosso ambiente de trabalho. Foram vários ao longo desses anos, e por isso não citarei nomes, correria o risco de esquecer alguém.

Ao Rorivaldo pela realização das análises de MEV e EDX. E à técnica Madalena, pelas incontáveis amostras analisadas por raios-X.

Ao Ademir pela grande ajuda na confecção dos eletrodos e vidrarias.

Às secretárias da PG do DQ, Ariane, Cristina e Luciani, pelas ajudas prestadas no decorrer deste doutorado.

À CAPES pela bolsa concedida.

À minha família... meus pais (Aníbal e Lenira), irmãos e sobrinhos pelo apoio nos momentos tão difíceis em que a saudade foi tamanha.

Lista de Abreviaturas

dE/dt : velocidade de crescimento do filme

E_R : potencial de ruptura dos filmes

t_R : tempo em que ocorre a ruptura

E_{RM} : potencial de ruptura médio

A: amplitude das oscilações

T: temperatura

j : densidade de corrente

C: concentração

E: concentração do eletrólito

D: concentração do dopante Nb

τ_1 : tempo da primeira anodização

FE: percentual da fase estabilizada

Lista de Tabelas

Tabela 1.1	Exemplo de uma matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3 .	26
Tabela 2.1	Planejamento fatorial 2^3 das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 puro. Um planejamento foi efetuado para cada eletrólito estudado: ácido fosfórico e ácido oxálico.	32
Tabela 2.2	Planejamento fatorial 3^2 das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 dopados com Nb. Os filmes foram preparados em ácido oxálico na presença do complexo aniônico de Nb, com estes estando presentes a uma concentração fixa de 0,05 mol/L e 0,02 mol/L, respectivamente.	33
Tabela 2.3	Planejamento fatorial 3^2 das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 dopados com Nb. Os filmes foram preparados em ácido oxálico na presença do complexo aniônico de Nb a uma densidade de corrente de 32 mA/cm ² e na temperatura de 5 °C.	34
Tabela 2.4	Planejamento fatorial 3^2 das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 dopados com Nb em meio aquoso de 0,05 mol/L de ácido fosfórico e na presença de 0,02 mol/L do dopante.	35
Tabela 2.5	Planejamento fatorial 3^2 das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 dopados com Ca em meio aquoso de 0,1 mol/L de ácido fosfórico e na presença de 0,05 mol/L do complexo contendo o dopante. Para a anodização foram empregados 90 mL da solução do dopante e 10 mL da solução do eletrólito.	36

Tabela 2.6	Composição da solução de anodização variando a concentração do ácido fosfórico. O volume final total foi mantido em 100 mL e foi completado pela solução do complexo 0,05 mol/L $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$.	37
Tabela 2.7	Planejamento fatorial 3^2 envolvendo as variáveis tempo de 1ª anodização (τ_1) e a densidade de corrente (j) para o estudo de reanodização das amostras de óxido de zircônio dopado com Nb.	38
Tabela 3.1	Parâmetros (ou respostas) calculados a partir das curvas $E - t$ para os filmes de ZrO_2 puro em meio aquoso de ácido oxálico. Os valores correspondem ao valor médio de duplicatas.	44
Tabela 3.2	Efeitos, principais e de interação entre as variáveis, estimados para o planejamento fatorial 2^3 da anodização do ZrO_2 puro em meio aquoso de ácido oxálico. Representados na cor azul estão os valores que não têm significância estatística (teste <i>t de Student</i>).	45
Tabela 3.3	Valores obtidos a partir das curvas $E - t$ da Figura 3.2.	53
Tabela 3.4	Parâmetros (ou respostas) calculados a partir dos cronopotenciogramas dos filmes de ZrO_2 em meio aquoso de ácido fosfórico (P). Os valores correspondem ao valor médio de duplicatas.	55
Tabela 3.5	Efeitos, principais e de interação, entre as variáveis estimados para o planejamento fatorial 2^3 da anodização do ZrO_2 puro em meio aquoso de ácido fosfórico. Em azul, os efeitos que não apresentaram significância estatística.	56
Tabela 3.6	Respostas calculadas a partir das curvas $E - t$ dos filmes de ZrO_2 dopados com Nb, segundo um planejamento 3^2 ,	61

preparados a partir de uma solução aquosa de 0,05 mol/L de ácido oxálico na presença de 0,02 mol/L de $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 3.7	Efeitos, principais e de interação, entre as variáveis estimados para o planejamento fatorial 3^2 da anodização do sistema ZrO_2 / Nb em meio de ácido oxálico.	63
Tabela 3.8	Variações encontradas entre os níveis do fatorial 3^2 para cada resposta analisada nos dois fatores. Na cor azul estão as variações mais expressivas entre os níveis. A razão α_2 / α_1 indica o desvio da linearidade.	64
Tabela 3.9	%FE das amostras do planejamento fatorial 3^2 (variáveis densidade de corrente e temperatura) da anodização do sistema ZrO_2 / Nb em meio de ácido oxálico.	67
Tabela 3.10	Respostas calculadas a partir das curvas $E - t$ dos filmes de ZrO_2 dopados com Nb, segundo um planejamento 3^2 , preparados a partir de uma solução aquosa de 0,05 mol/L de ácido fosfórico na presença de 0,02 mol/L de $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	78
Tabela 3.11	Respostas potencial de ruptura (E_R), tempo de ruptura (t_R) e taxa de crescimento do filme (dE/dt) para as amostras do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito (E) e do dopante (D). Densidade de corrente 32 mA/cm ² e temperatura de 05 °C.	81
Tabela 3.12	Efeitos principais e de interação para as respostas dE/dt e E_R do planejamento fatorial 3^2 .	82
Tabela 3.13	Variação das respostas entre os níveis para cada uma das variáveis estudadas (concentração do eletrólito / E e	83

concentração do dopante / D). Em negrito, está o valor da variação total que corresponde ao efeito principal.

Tabela 3.14	Respostas potencial de ruptura médio (E_{RM}) e amplitude das oscilações para as amostras do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito (E) e do dopante (D).	84
Tabela 3.15	Percentual de fase estabilizada (%FE) para as amostras do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito (E) e do dopante (D).	88
Tabela 3.16	Efeitos principais e de interação para a resposta %FE do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações (eletrólito e dopante).	89
Tabela 3.17	Variação da resposta (%FE) entre os níveis para cada uma das variáveis estudadas: E e D. Em negrito, está o valor da variação total (efeito principal).	90
Tabela 3.18	Valores obtidos para a área média dos poros das amostras representadas nas Figuras 3.21 a 3.23.	95
Tabela 3.19	Respostas, taxa de crescimento do filme (dE/dT), potencial de ruptura (E_R), tempo de ruptura (t_R), potencial de ruptura médio (E_{RM}) e amplitude das oscilações (A), para as amostras do planejamento fatorial 3^2 para o dopante Ca, envolvendo as variáveis densidade de corrente e temperatura.	104
Tabela 3.20	Efeitos para as respostas potencial de ruptura (E_R) e taxa de crescimento (dE/dt) dos filmes de óxido de zircônio dopados com Ca e preparados segundo planejamento fatorial 2^3 .	105

Tabela 3.21	Percentual da fase estabilizada nos difratogramas dos filmes de ZrO_2 dopados com Ca, segundo planejamento fatorial 3^2 .	109
Tabela 3.22	Variação do percentual da fase estabilizada com o tempo de anodização para uma amostra na condição de Ca3205, ou seja, densidade de corrente de 32 mA/cm^2 e temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$.	110
Tabela 3.23	Respostas encontradas a partir das curvas E -t e dos difratogramas para os seis filmes estudados segundo a composição da Tabela 2.6. Lembrando que o volume total da solução de anodização foi de 100 mL em todas as amostras.	116
Tabela 3.24	Resultados para o percentual da fase estabilizada de amostras reanodizadas na condição de NbC3225 (nióbio em ácido oxálico, $j = 32 \text{ mA/cm}^2$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), empregando diferentes tempos na primeira anodização. % FE da amostra de referência NbC3225 igual a 26,13.	124
Tabela 3.25	Planejamento fatorial 3^2 das condições de reanodização dos filmes de ZrO_2 dopados com Nb a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Concentração do ácido oxálico $0,05 \text{ mol/L}$ e do dopante Nb $0,02 \text{ mol/L}$. Variáveis estudadas: tempo da 1ª anodização (τ_1) e densidade de corrente (j).	126
Tabela 3.26	Experimentos de reanodização para a temperatura de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade de corrente de 32 mA/cm^2 . O tempo τ_1 foi a variável avaliada.	127

Tabela 3.27 Experimentos de reanodização para o ZrO_2 dopado com Ca, em torno da condição Ca3205, variando o tempo τ_1 ($j = 32 \text{ mA/cm}^2$ e $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$). 128

Lista de Figuras

- Figura 1.1** Curvas cinéticas típicas para crescimento de óxidos sob o regime de anodização galvanostático. Curvas A e B representam o comportamento de óxidos que não são dissolvidos pelo eletrólito. Na curva C temos o comportamento quando o eletrólito dissolve o óxido, como no alumínio. Já na curva D, um comportamento oscilatório típico para o crescimento de Si. 5
- Figura 2.1** Desenho que representa o eletrodo de trabalho empregado. A área em branco corresponde à área exposta para anodização, enquanto a haste isolada por fita teflon, em preto, era necessária para o contato elétrico externo com a fonte de corrente. 29
- Figura 2.2** Esquema representativo dos componentes do sistema de anodização empregado. 30
- Figura 2.3** Foto do sistema de anodização empregado durante o trabalho 30
- Figura 2.4** Curva de anodização ($E - t$) para uma dada condição e que será usada para exemplificar o cálculo dos parâmetros. 39
- Figura 2.5** Difratoograma para uma dada amostra, com a região a ser ajustada aparecendo ampliada no detalhe (A_1 fase monoclinica, A_2 fase estabilizada e A_3 zircônio metálico) 41
- Figura 3.1** Região de crescimento das curvas $E - t$ para a anodização do Zr em solução aquosa de ácido oxálico sob as condições descritas na Tabela 2.1. 43

- Figura 3.2** Curvas E –t para filmes de ZrO₂ em meio de ácido oxálico para cinco valores distintos de temperatura. As demais condições de preparação foram: $j = 32 \text{ mA/cm}^2$ e concentração do eletrólito de 0,2 mol/L. 50
- Figura 3.3** Potencial de ruptura em função de diferentes temperaturas que foram empregadas na anodização das amostras da Figura 3.2 ($j = 32 \text{ mA/cm}^2$ e concentração do ácido oxálico de 0,2 mol/L). 50
- Figura 3.4** Difratograma (A) e micrografia (B) para a amostra C32225 que foi anodizada em solução aquosa de 0,2 mol/L de ácido oxálico a uma densidade de corrente de 32 mA/cm² e temperatura de 25 °C. 57
- Figura 3.5** Curva E –t para os filmes de ZrO₂ dopados com Nb para as temperaturas de (A) 5 °C e (B) 40 °C, nos três níveis de densidade de corrente estudadas. As amostras foram anodizadas por 3600 s em solução aquosa de 0,05 mol/L de ácido oxálico na presença de 0,02 mol/L do complexo NH₄H₂[NbO(C₂O₄)₃].3H₂O. 60
- Figura 3.6** Difratogramas para os filmes de ZrO₂ dopados com Nb preparados a uma temperatura de 5 °C nos três níveis de densidade de corrente estudados. Os símbolos representam: • fase monoclinica, ■ fase estabilizada e ○ zircônio. 66
- Figura 3.7** Difratogramas para os filmes de ZrO₂ dopados com Nb preparados a uma temperatura de 25 °C nos três níveis de densidade de corrente estudados. Os símbolos representam: • fase monoclinica, ■ fase estabilizada e ○ zircônio. 66

- Figura 3.8** Difractogramas para os filmes de ZrO_2 dopados com Nb preparados a uma temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$ nos três níveis de densidade de corrente estudados. Os símbolos representam: • fase monoclinica, ■ fase estabilizada e ○ zircônio. 67
- Figura 3.9** Micrografia da amostra NbC3205 (densidade de corrente 32 mA/cm^2 e temperatura de $5\text{ }^\circ\text{C}$ em solução aquosa de $0,05\text{ mol/L}$ de ácido oxálico e $0,20\text{ mol/L}$ do complexo aniônico de Nb) sob uma ampliação de $1.000x$. 72
- Figura 3.10** Micrografia da amostra NbC3225 (densidade de corrente 32 mA/cm^2 e temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ em solução aquosa de $0,05\text{ mol/L}$ de ácido oxálico e $0,20\text{ mol/L}$ do complexo aniônico de Nb) sob uma ampliação de $500x$. 72
- Figura 3.11** Micrografia da amostra NbC3240 (densidade de corrente 32 mA/cm^2 e temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$ em solução aquosa de $0,05\text{ mol/L}$ de ácido oxálico e $0,20\text{ mol/L}$ do complexo aniônico de Nb) sob uma ampliação de $500x$. 73
- Figura 3.12** Micrografias das amostras NbC3225 (A) e NbP3225 (B), que correspondem, respectivamente, ao filme de óxido preparado em ácido oxálico e em ácido fosfórico. As demais condições foram: densidade de corrente 32 mA/cm^2 e temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ em solução aquosa de $0,05\text{ mol/L}$ de um dos eletrólitos e $0,20\text{ mol/L}$ do complexo aniônico de Nb. Ampliação de $1.000x$. 75
- Figura 3.13** Espectro de EDX para a amostra NbC3225. A análise mostrou os seguintes percentuais atômicos: O – $77,66\%$, Zr – $14,49\%$ e Nb – $7,85\%$. 76

- Figura 3.14** Espectro de EDX da amostra NbP3225. A análise mostrou os seguintes percentuais atômicos: O – 67,79% e Zr – 24,64%. 76
- Figura 3.15** Curvas E -t para as amostras 1 (ED_0501), 2 (ED_201) e 3 (ED_501) do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito e do dopante. 85
- Figura 3.16** Curvas E -t para as amostras 4 (ED_0502), 5 (ED_202) e 6 (ED_502) do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito e do dopante. 86
- Figura 3.17** Curvas E -t para as amostras 7 (ED_0505), 8 (ED_205) e 9 (ED_505) do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito e do dopante. 87
- Figura 3.18** Observação gráfica da variação entre os níveis para as variáveis E e D sobre a resposta percentual de fase estabilizada. 90
- Figura 3.19** Difratogramas para as duas condições de menor (A) e maior (B) %FE do planejamento fatorial 3^2 , respectivamente, amostras 8 e 6. 91
- Figura 3.20** Micrografia da amostra ED_205 (densidade de corrente 32 mA/cm² e temperatura de 05 °C) sob uma ampliação de 1.000x. 92
- Figura 3.21** Micrografia da amostra ED_505 (densidade de corrente 32 mA/cm² e temperatura de 05 °C) sob uma ampliação de 500 x (A) e 1.000x (B). 93
- Figura 3.22** Micrografia da amostra ED_0505 (densidade de corrente 32 mA/cm² e temperatura de 05 °C) sob uma ampliação de 500 x (A) e 1.000x (B). 94

Figura 3.23	Micrografia da amostra ED_502 (densidade de corrente 32 mA/cm ² e temperatura de 05 °C) sob uma ampliação de 500 x (A) e 1.000x (B).	94
Figura 3.24	Espectro de EDX para a amostra ED_205. A análise mostrou os seguintes percentuais atômicos: O – 75,59% e Nb – 24,41%.	96
Figura 3.25	Uma outra micrografia para a amostra ED_205, representando a região analisada por EDX, cujo espectro foi mostrado na Figura 3.24.	96
Figura 3.26	Curvas E -t para as amostras Ca2025 (A) e Ca3240 (B) do planejamento fatorial 3 ² para a dopagem com Ca.	106
Figura 3.27	Curva E –t da condição Ca3240 para um tempo de anodização de 4 horas. No detalhe da Figura, estão as ampliações de duas regiões da curva.	107
Figura 3.28	Curva E –t da condição Ca3240 anodizada sobre um substrato de zircônio da Aldrich.	108
Figura 3.29	Curvas E -t para as amostras Ca3205 (A) e Ca3225 (B) do planejamento fatorial 3 ² para a dopagem com Ca.	108
Figura 3.30	Micrografia de uma amostra preparada sob as mesmas condições de Ca3205, porém para um tempo de anodização de 400 s. Ampliação de 500 x.	111
Figura 3.31	Micrografia de uma amostra preparada sob as mesmas condições de Ca3205, porém para um tempo de anodização de 1.500 s. Ampliação de 500 x.	111

Figura 3.32	Micrografia da amostra Ca3205. Tempo de anodização de 3.600 s. Ampliação de 500 x.	112
Figura 3.33	Espectro de EDX para a amostra Ca3205. A análise mostrou os seguintes percentuais atômicos: O – 66,72%, Zr – 20,28%, C – 11,51% e Ca – 1,49.	113
Figura 3.34	Outra micrografia da amostra preparada sob as mesmas condições de Ca3205 ($j = 32 \text{ mA/cm}^2$ e $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$) com tempo de anodização de 1.500 s. Ampliação de 1.000 x.	114
Figura 3.35	Micrografia para a amostra Ca3240 (densidade de corrente de 32 mA/cm^2 e temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$) sob uma ampliação de 1.000x.	115
Figura 3.36	Curvas E -t para as amostras Ca_E (A) e Ca_F (B), da Tabela 3.21, ilustrando o comportamento de batimento na região oscilatória para mais duas amostras.	117
Figura 3.37	Micrografia para a amostra Ca3225 (densidade de corrente de 32 mA/cm^2 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Ampliação de 1.000x.	118
Figura 3.38	Micrografias das amostras NbC3225 (A) e re_NbC3225_150 (B) sob uma ampliação de 500 x.	124
Figura 3.39	Micrografias das amostras re_NbC3225_80 (A) e re_NbC3225_250 (B) sob uma ampliação de 500 x.	125
Figura 3.40	Curvas E -t para as amostras Ca3205 (A) e re_Ca_250 (B), sendo esta última uma das amostras reanodizadas do conjunto apresentado na Tabela 3.28. No detalhe da Figura B, temos a curva para a primeira anodização.	129

Figura 4.1	Scores das amostras de ZrO ₂ puro no plano definido pelas duas primeiras componentes principais. Amostras classificadas quanto ao eletrólito empregado: azul – ácido fosfórico, e vermelho – ácido oxálico.	133
Figura 4.2	Scores das amostras de ZrO ₂ puro no plano definido pelas duas primeiras componentes principais. Amostras classificadas quanto à densidade de corrente na anodização.	134
Figura 4.3	Scores das amostras de ZrO ₂ puro no plano definido pelas duas primeiras componentes principais. Amostras classificadas quanto à temperatura do eletrólito.	135
Figura 4.4	Duas representações distintas para os “loadings” das amostras de ZrO ₂ puro. No gráfico da direita (PC vs. Variáveis) a curva em vermelho é a componente PC1 e a curva na cor verde é a PC2.	137
Figura 4.5	<i>Loading</i> para a amostra ED_201 com redução de 1 ponto a cada 10 s, ou seja, matriz resultante com 360 variáveis.	141
Figura 4.6	<i>Loading</i> para a amostra ED_201 com redução de 1 ponto a cada 5 s, ou seja, matriz resultante com 720 variáveis.	141
Figura 4.7	<i>Loading</i> para a amostra ED_201 com redução de 1 ponto por segundo, ou seja, matriz resultante com 3.600 variáveis.	142
Figura 4.8	<i>Loading</i> para a amostra ED_201 com redução de 1 ponto a cada 0,72 s, ou seja, matriz resultante com 5.000 variáveis.	142

- Figura 4.9** Esquema representativo da rotação dos eixos na análise por PCA para uma dada matriz (A), para esta matriz reduzida através da média de alguns pontos da matriz inicial (B), e em (C), quando nova(s) amostra(s) foi acrescida na matriz. 143
- Figura 4.10** *Score* das amostras do sistema ZrO_2 / Nb para o fatorial 3^2 envolvendo a densidade de corrente e a temperatura de anodização. 146
- Figura 4.11** *Loading* para a análise de PCA das amostras do sistema ZrO_2 / Nb , cujo *score* foi apresentado na Figura 4.10. 147
- Figura 4.12** Uma outra representação para o *loading* anterior (sistema ZrO_2 / Nb), onde as componentes aparecem em função das variáveis. 147
- Figura 4.13** *Score* das amostras do sistema ZrO_2 / Nb para o fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito e do dopante. 149
- Figura 4.14** *Loading* para a análise de PCA das amostras do sistema ZrO_2 / Nb , cujo *score* foi apresentado na Figura 4.13. 149
- Figura 4.15** *Score* das amostras do sistema $ZrO_2 / Ca /$ ácido fosfórico para o fatorial 3^2 envolvendo a densidade de corrente e a temperatura de anodização. 151
- Figura 4.16** *Loading* para a análise de PCA das amostras do sistema $ZrO_2 / Ca /$ ácido fosfórico, cujo *score* foi apresentado na Figura 4.15. 151
- Figura 4.17** Uma outra representação para o *loading* do sistema $ZrO_2 / Ca /$ ácido fosfórico, onde as componentes aparecem em 152

função das variáveis.

- Figura 4.18** *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio puro, condição da amostra C080505. 154
- Figura 4.19** *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio puro, condição da amostra C32205. 155
- Figura 4.20** *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com nióbio, condição da amostra ED_0501. 156
- Figura 4.21** *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com nióbio, condição da amostra ED_205. 157
- Figura 4.22** *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com nióbio, condição da amostra NbC2005. 158
- Figura 4.23** *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com cálcio, condição da amostra Ca3205. 159
- Figura 4.24** *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com cálcio, condição da amostra Ca2002. 160
- Figura 4.25** *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com cálcio, condição da amostra Ca3240. 161

RESUMO

PREPARAÇÃO DE FILMES MODIFICADOS DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO POR ANODIZAÇÃO.

Este trabalho teve como tema central a modificação de filmes de óxido de zircônio por dopagem eletroquímica. Os filmes foram preparados galvanostaticamente, em eletrólitos aquosos ácidos, sob temperatura e agitação controladas. Os dopantes empregados (Nb ou Ca) bem como as demais variáveis de anodização do sistema foram investigadas através de planejamentos experimentais. A modificação do filme foi acompanhada pelo percentual da fase estabilizada no difratograma, que corresponde ao pico em 2θ de aproximadamente 30° . Quanto maior seu valor, maior a predominância da fase cúbica e, portanto, mais zircônia parcialmente estabilizada é obtida. As alterações morfológicas dos diferentes filmes preparados foram acompanhadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto que o percentual atômico do metal usado como dopante foi encontrado pelo espectro de EDX. De um modo geral, a temperatura de anodização mais baixa (5°C), combinada com uma maior densidade de corrente (32 mA/cm^2), levou a condição de maior estabilização da fase, para ambos os dopantes. Porém, a morfologia se mostrou dependente destes dopantes empregados. Para o nióbio, a morfologia apresentou-se bastante porosa, enquanto que para o cálcio, os poros são bem mais irregulares e se distribuem sobre o filme barreira. Isto pode ser um indício de que processos diferentes governam a estabilidade no óxido para cada dopante. Adicionalmente, este trabalho apresenta o uso de métodos matemáticos para a análise dos resultados, como a análise por componentes principais (PCA) e a transformada de ondaletas. A análise por PCA permite uma análise temporal do potencial anódico em termos de duas componentes principais, consideradas as variáveis dependentes do tempo que determinam tal potencial. Como resultado, este tipo de análise para amostras replicadas, mostrou-nos que a partir do gráfico dos *loadings* podemos inferir onde tem início a ruptura eletrolítica. Além disso, a região de pré-ruptura pôde ser identificada, o que é um resultado muito expressivo, dada a escassez de trabalhos na literatura que tratem desta região.

ABSTRACT

MODIFIED ZIRCONIUM OXIDE FILMS PREPARED BY ANODIZATION.

The main purpose of this work was the modification of zirconium oxide films by electrochemical doping. The films were prepared by galvanostatic procedure, at acidic aqueous electrolytes, under controlled temperature and stirring. The dopants (Nb and Ca) as well as the other system variables were investigated by factorial designs. The film modification was accomplished by stabilized phase percentage in diffractogram, observed as a peak at 2θ equal to approximately 30° . Higher its value, higher the amount of cubic phase and so more Partially Stabilized Zirconium (PSZ) was obtained. The morphological modifications of the different films prepared were analyzed by scanning electronic microscopy (SEM), while the atomic percentage of the metal used as doping was determined by EDX spectrum. In a general way, the lower temperature (5°C) of anodization combined with a higher current density (32 mA/cm^2), resulted in a condition with more phase stabilized for both dopants. However, the morphology was dependent on those dopants. For niobium, the morphology was rather porous, while for calcium, the pores were much less regular and were distributed over the barrier film. That can point out that different processes govern the stability in the oxide for each dopant. In addition, this work showed the application of Principal Component Analysis (PCA) and the Wavelet Transform. The investigation by PCA permitted a time analysis of the anodic potential in terms of two principal components, considered as time dependent variables. As result, this kind of analysis for replicate samples showed us that from a loading plot we can infer where the electrolytic breakdown begins. Besides that, one pre-breakdown region can be identified, what is an expressive result in regards to the few works in the literature about this issue.

SUMÁRIO

PREFÁCIO	1
1 – INTRODUÇÃO	3
1.1 – Histórico e Aspectos Gerais sobre os Óxidos Anódicos	3
1.2 – Óxidos anódicos – Estado da Arte	10
1.3 – Óxidos de Zircônio ou Zircônia	19
1.3.1 – <i>Aspectos gerais do óxido de zircônio</i>	19
1.3.2 – <i>Óxidos anódicos de zircônio</i>	22
1.4 – Técnicas de Planejamento Experimental	24
2 – MATERIAIS E MÉTODOS	28
2.1 – Materiais e Reagentes	28
2.2 – Componentes do Sistema de Anodização	29
2.3 – Condições de Preparação dos Filmes de Óxido	31
2.3.1 – <i>Condições de preparação para o sistema ZrO₂ puro</i>	31
2.3.2 – <i>Condições de preparação para o sistema ZrO₂ dopado com Nb.</i>	33
2.3.3 – <i>Condições de preparação para o sistema ZrO₂ dopado com Ca.</i>	35
2.3.4 - <i>Condições de preparação dos filmes duplamente anodizados.</i>	37
2.4 – Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes	38
2.5 – Como Foram Calculados os Parâmetros Obtidos das Curvas E –t e dos Difractogramas.	39

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I	42
3.1 – Resultados para a Anodização do Óxido de Zircônio Puro	42
3.1.1 – <i>Estudo da anodização do zircônio em solução de ácido oxálico.</i>	42
3.1.2 - <i>Estudo da anodização do zircônio em meio aquoso com ácido fosfórico – estudo comparativo dos dois eletrólitos.</i>	54
3.1.3 - <i>Caracterização estrutural e morfológica dos filmes não dopados.</i>	57
3.2 – Resultados para a Anodização do Óxido de Zircônio Dopado com Nb.	59
3.2.1 – <i>Estudo das variáveis densidade de corrente e temperatura do eletrólito, em três níveis, sobre as condições de preparação dos filmes.</i>	59
3.2.2 – <i>Estudo das variáveis concentração do eletrólito e do dopante na anodização do zircônio através de um planejamento fatorial 3².</i>	79
3.3 – Resultados para a Anodização do Óxido de Zircônio Dopado com Ca.	103
3.4 – Resultados para a Dupla Anodização do Óxido de Zircônio.	123
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II	130
4.1 – Introdução à Análise por Componentes Principais	130
4.2 – Descrição da Metodologia da Análise por PCA	137
4.3 – Resultados da Análise por PCA	140
4.3.1 – <i>Resultados para as diferentes reduções na</i>	140

<i>matriz original dos dados.</i>	
<i>4.3.2 – Análise temporal do potencial anódico através da decomposição em componentes principais.</i>	144
<i>4.3.3 – Análise de PCA para diferentes conjuntos de amostras.</i>	145
<i>4.3.4 – Análise de PCA para réplicas de uma mesma condição.</i>	153
5 – CONCLUSÕES	165
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169
APÊNDICE	179

PREFÁCIO

Óxidos anódicos de metais válvulas são materiais que encontram uma vasta gama de aplicações bastante consolidadas, dentre as quais podemos citar a proteção à corrosão, na microeletrônica, como sensor para gases etc. Dentre esses óxidos, temos o óxido de zircônio, um material estrutural muito bom, e de elevada resistência mecânica. Esta é uma das características que confere a tal óxido o emprego na confecção de refratários e peças cerâmicas de um modo geral. Entretanto, por se tratar de um material polimórfico, o óxido de zircônio sofre transições de fase dependentes da temperatura. Embora esta questão volte a ser abordada em mais detalhes adiante, uma dessas transições, durante o resfriamento, é acompanhada por uma expansão no volume do óxido, gerando trincas no material cerâmico. De modo a evitar esse desgaste, ao óxido de zircônio puro costuma-se adicionar alguns óxidos, formando um material multi-fases conhecido como “Zircônia Parcialmente Estabilizada”, onde a fase cúbica é majoritária.

Alguns métodos são conhecidos na obtenção deste óxido parcialmente estabilizado (vide Introdução), e de um modo geral, processos como calcinação e sinterização estão envolvidos formando uma solução sólida. Ainda assim, esta solução apresenta decomposição em temperaturas mais brandas, e a fase monoclinica que leva a expansão do material volta a predominar. Como então, evitar processos térmicos de elevadas temperaturas e ainda assim, preparar o óxido de zircônio estabilizado empregando temperaturas próximas a ambiente?

Esta questão tem sido abordada há algum tempo em nosso laboratório, firmando-se como uma linha de pesquisa do Prof. Dr. Ernesto C. Pereira o estudo envolvendo óxidos anódicos de zircônio (BENSADON et al., 1999) (XAVIER, 2002), alumínio (CARDOSO, 2005) (PONTES, tese de doutorado em andamento) e titânio (trabalho de Iniciação Científica em andamento).

Dentro desta linha de pesquisa, este trabalho de doutoramento teve como principais objetivos os seguintes pontos: preparar, galvanostaticamente, óxidos anódicos de zircônio puros e dopados, tanto com nióbio quanto com o cálcio. Na preparação dos filmes, um estudo bastante extenso foi realizado visando entender como algumas das variáveis de preparação deste material interferem nas suas

características estruturais e morfológicas. Tal estudo foi conduzido através de planejamentos experimentais, em sua maioria de três níveis. Para caracterização dos filmes, empregamos a difração de raios-X, a microscopia eletrônica de varredura, EDX, o infravermelho e o Raman, com as duas primeiras técnicas sendo as mais importantes.

Este trabalho também teve como objetivo empregar métodos matemáticos de análise para os resultados de anodização gerados na etapa descrita acima. Dentre os métodos que foram trabalhados estão a análise por componentes principais (PCA) e a análise de ondaletas. Esta etapa teve como intuito fornecer subsídios para maior esclarecimento e respaldo das nossas observações experimentais.

Os Capítulos desta Tese estão dispostos da seguinte maneira:

- O *Capítulo I* introduz o leitor aos temas relacionados a este trabalho, descrevendo alguns aspectos gerais sobre os óxidos anódicos e trazendo ainda, uma revisão recente da literatura para o estado da arte nesta área. Por fim, não poderia faltar uma introdução sobre a técnica de planejamentos experimentais, que muito nos auxiliou experimentalmente.
- Já no *Capítulo II*, encontram-se os materiais, equipamentos e metodologias experimentais que foram empregados na realização deste trabalho.
- No *Capítulo III*, apresentamos a primeira parte dos resultados, envolvendo toda a análise dos dados de anodização para os diferentes sistemas estudados: o óxido de zircônio puro e o óxido de zircônio dopado, tanto com nióbio, como pelo cálcio. Apresentamos também os resultados para a caracterização estrutural e morfológica dos filmes preparados.
- A segunda parte dos resultados vem apresentada no *Capítulo IV*, que é referente à análise multivariada dos dados por componentes principais (PCA).
- Algumas conclusões e considerações finais sobre os resultados, bem como a perspectiva de trabalhos futuros, podem ser encontradas no *Capítulo V*.
- As principais referências bibliográficas consultadas e que foram citadas ao longo deste texto estão mostradas no *Capítulo VI*.
- Por fim, o *Apêndice* traz alguns resultados preliminares da análise destes dados de anodização por ondaletas.

CAPÍTULO I

Este primeiro capítulo é dedicado a uma breve abordagem sobre temas relevantes que estão relacionados com o presente trabalho. É, portanto, conveniente destacar aspectos históricos e gerais sobre os óxidos anódicos, bem como apresentar o estado da arte para estes materiais com uma revisão da literatura mais atual e destacar, posteriormente, o óxido de zircônio (ou zircônia) que foi o material de nosso estudo. Por fim, traremos uma revisão sobre alguns conceitos referentes ao planejamento fatorial, já que a técnica foi bastante empregada no decorrer do trabalho.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Histórico e Aspectos Gerais sobre os Óxidos Anódicos

Alguns metais dentre os quais podemos citar Al, Ti, Zr, Nb, Hf, V, W, Ta, são classificados como metais válvulas porque sua superfície é imediatamente coberta com um filme de óxido de poucos nanômetros quando estes metais estão expostos ao oxigênio contido no ambiente. Estes óxidos atuam de modo a retardar a velocidade da reação na superfície metálica e assim, são amplamente usados como uma camada protetora contra o processo de corrosão.

Quando empregamos o termo “oxidação anódica” aplicado aos metais válvulas, estamos nos referindo ao processo eletroquímico que permite a obtenção de uma camada de óxido bem mais espessa e densa na superfície do metal do que aquela formada naturalmente quando o mesmo está exposto na atmosfera. O óxido assim gerado tem características particulares como espessura, cor, homogeneidade e propriedades isolantes conforme os parâmetros impostos na anodização (MARINO et al., 2001) (DIAMANTI & PEDEFERRI, 2007).

A oxidação anódica de metais válvulas tem sido motivo de intensa pesquisa, tanto pelos aspectos fundamentais, quanto do ponto de vista das aplicações tecnológicas que tais materiais podem encontrar, o que discutiremos mais adiante. Os primeiros estudos com os filmes anódicos espessos vêm de 1950, através dos

estudos de VERMILYEA et al (1953) e YOUNG et al (1954), cuja proposta inicial era a de usar estes materiais como capacitores.

Em geral, o crescimento de óxidos anódicos é acompanhado pelo desenvolvimento de estresse no filme. Assim, a espessura na qual um filme de óxido anódico pode alcançar sem sofrer rompimento depende de sua habilidade em liberar esse estresse durante o crescimento. Para cada metal e a depender das condições empregadas durante a anodização, o crescimento do filme segue até certo valor de potencial a partir do qual o óxido sofre um processo denominado de ruptura eletrolítica (ARCHIBALD & LEACH, 1977) (DI QUARTO et al., 1996).

A ruptura eletrolítica ainda é um fenômeno pouco estudado no meio acadêmico apesar de suas implicações nas propriedades dos filmes de óxidos. A primeira tentativa de desenvolver uma teoria quantitativa para explicá-la foi feita por IKONOPISOV (1977). Vale ressaltar que alguns modelos antecederam à teoria citada acima, como aqueles propostos por Vijn e Yahalom (citados por ALBELLA et al., 1987). Uma década após os trabalhos do Ikonopisov, ALBELLA et al. (1987) propuseram uma teoria que também foi descrita quantitativamente. Em um amplo trabalho de revisão sobre a ruptura eletrolítica em filmes de óxidos anódicos, PARKHUTIK et al. (1992) abordam tais modelos e teorias, e mais, mostram como a ruptura está associada à cinética de crescimento do óxido, a alguns dos parâmetros de anodização, defeitos na superfície do metal entre outros.

Dentre os aspectos gerais a que nos propomos abordar, vamos revisar, inicialmente, alguns dados experimentais encontrados na literatura sobre o crescimento de óxidos anódicos e os eventos de ruptura associados.

Duas das maneiras mais comuns de se obter um filme de óxido é através de um regime de anodização galvanostática (corrente constante) ou potencioestática (potencial constante). No primeiro caso, o aumento na espessura do óxido causa uma maior queda na voltagem dentro do óxido. Quando o eletrólito é inerte ao óxido, o potencial anódico aumenta linearmente com o tempo até um dado instante, onde começa a se observar o rompimento do filme. A ruptura pode ser monitorada através da curva potencial x tempo. Já no regime potencioestático, o aumento na espessura do óxido leva ao decaimento da corrente. Entretanto, é importante ressaltar que a corrente decresce até um certo valor estacionário apenas se o eletrólito usado for inerte ao óxido e também, que o potencial aplicado não exceda o valor de ruptura (PARKHUTIK et al., 1992).

Na Figura 1.1 a seguir, apresentamos algumas curvas do tipo potencial anódico *versus* o tempo, que são características para filmes crescidos sob condições galvanostáticas. A dependência cinética apresentada pela curva do tipo A pode em muitas circunstâncias exibir um ombro à medida que o potencial cresce, caso particular ilustrado pela curva B, o que tem sido relacionado à falha mecânica durante o crescimento do filme. Tal comportamento pode ser encontrado, por exemplo, na anodização do zircônio. Em ambos os casos, o eletrólito não dissolve o óxido durante a anodização. Além desses dois tipos de curvas, podemos encontrar ainda um comportamento semelhante à curva do tipo C, observada quando o eletrólito dissolve o óxido (como no caso do alumínio), enquanto a curva D caracteriza o crescimento oscilatório observado para a anodização do silício em eletrólitos aquosos ácidos. (PARKHUTIK et al, 1992).

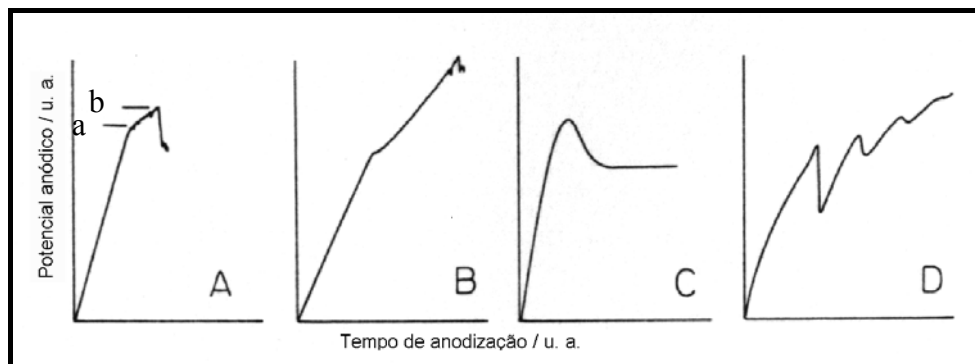


FIGURA 1.1: Curvas cinéticas típicas para crescimento de óxidos sob o regime de anodização galvanostático. Curvas A e B representam o comportamento de óxidos que não são dissolvidos pelo eletrólito. Na curva C temos o comportamento quando o eletrólito dissolve o óxido, como no alumínio. Já na curva D, um comportamento oscilatório típico para o crescimento de Si. (Figura retirada da referência do PARKHUTIK et al., 1992)

Pela curva A da Figura 1.1, pode-se ilustrar ainda como a ruptura elétrica é identificada no processo de crescimento do filme. Observe que existem duas marcas junto à curva (a e b); na primeira (a), temos a chamada região de pré-ruptura que pode ser acompanhada por uma mudança na inclinação da reta. Determinar onde se inicia o processo de pré-ruptura do filme na maioria dos casos não é possível, pois

até o momento não foi proposta uma maneira para tal. Na segunda marca (b), temos a ruptura elétrica propriamente dita, cuja principal característica é a acentuada mudança na inclinação da curva.

As características da ruptura eletrolítica são influenciadas por alguns parâmetros, dentre os quais podemos destacar: o regime de anodização, a temperatura e a composição do eletrólito. A maneira como cada fator afeta a ruptura é motivo de bastante controvérsia na literatura, e uma consequência disso tem como reflexo os diferentes modelos propostos para explicar tal fenômeno.

Vamos mostrar resumidamente, nos próximos parágrafos, algumas das principais relações empíricas que tentaram relacionar a ruptura com os distintos parâmetros de anodização. Vale enfatizar aqui, que o crescente número de trabalhos experimentais nesta área aponta as limitações dessas relações, bem como uma complexidade muito grande na maneira como as condições de anodização afetam os eventos relacionados à ruptura. Ainda assim, elas têm uma importância dentro do estudo desses materiais e por isso serão citadas.

IKONOPISOV et al. (1979) observaram para a anodização do alumínio, em diferentes eletrólitos, um ligeiro decréscimo no potencial de ruptura como função do aumento na densidade de corrente. Os autores mencionam comportamento similar para outros metais como Ta, Nb e Zr. Segundo o modelo de IKONOPISOV (1977), para a ruptura elétrica de óxidos anódicos, este leve decréscimo do potencial de ruptura com o aumento na densidade de corrente ou mesmo nenhuma dependência já era previsto. Entretanto, muitos trabalhos mostraram uma tendência oposta àquela proposta por Ikonopisov. ARCHIBALD e LEACH (1977) bem como DI QUARTO et al. (1984) obtiveram resultados semelhantes com o Zr que mostravam um aumento do potencial de ruptura com a densidade de corrente, com a proposição da seguinte relação empírica:

$$U_b = a + b \ln j_a \quad (\text{eq. 1})$$

Onde, U_b é o potencial de ruptura, j_a a densidade de corrente anódica e a e b são constantes.

Mais uma vez, a discrepância encontrada para os resultados obtidos por diferentes autores mostra que a densidade de corrente tem um papel bastante complexo sobre o potencial de ruptura.

Outro importante fator, conforme já havia sido comentado, é a influência da composição do eletrólito sobre as características do óxido, bem como sobre os eventos relacionados à ruptura. Uma indicação de como o eletrólito está envolvido nos processos de ruptura foi expressa como uma relação onde há uma dependência logarítmica do potencial de ruptura (U_b) com a resistividade do eletrólito (ρ), dada pela equação 2.

$$U_b = a_b + b_b \log \rho \quad (\text{eq. 2})$$

Tal relação foi descrita por IKONOPISOV (1977) em seu trabalho relatando a teoria da ruptura eletrolítica durante a formação de filmes barreira. Mais uma vez, a relação não foi observada em outros tantos trabalhos, segundo ressalta PARKHUTIK et al. (1992) em seu trabalho de revisão. Segundo ainda este trabalho de revisão, Kato et al. (citado por PARKHUTIK et al., 1992) estabeleceram uma outra relação onde o potencial de ruptura apresenta dependência logarítmica com a concentração de ânion do eletrólito e que foi expressa como:

$$U_b = -b \ln C_{an} \quad (\text{eq. 3})$$

Um decréscimo no potencial de ruptura com a concentração do ânion também foi observado em outros trabalhos conduzidos por Arifuku et al. (1980) e Albella et al. (1984), conforme citado por PARKHUTIK et al. (1992).

Mesmo com o grande volume de trabalhos que foram realizados desde a época dos trabalhos citados até os dias atuais, ainda são necessários estudos que venham a elucidar com maior clareza o papel do conteúdo aniônico, a acidez, bem como outras propriedades do eletrólito nos processos de ruptura dos filmes anódicos.

A temperatura do eletrólito é um outro importante fator cuja dependência com os processos de ruptura vem sendo avaliado. Segundo IKONOPISOV (1977), a relação empírica que expressa o relacionamento entre temperatura e potencial de ruptura é dada por:

$$U_b = \alpha_b + \beta_b / T \quad (\text{eq. 4})$$

Com α_b e β_b sendo constantes positivas. O próprio autor destaca que o decréscimo observado no potencial de ruptura com o aumento da temperatura é possivelmente uma dependência de $\rho(T)$ – equação 2.

Segundo PARKHUTIK et al. (1992), em seu trabalho de revisão sobre a ruptura elétrica em filmes de óxidos anódicos, alguns trabalhos mostraram que quando a dependência $\rho(T)$ é considerada, não há uma dependência $U_b(T)$ pronunciada. Os autores ressaltam a importância da temperatura nas situações em que o óxido é dissolvido pelo eletrólito, já que nestes casos a velocidade de dissolução é demasiadamente influenciada pela temperatura.

Finalizada esta breve revisão histórica de como alguns parâmetros afetam os processos de ruptura eletrolítica nos filmes de óxidos, convém revisar agora alguns dos modelos que foram propostos para explicar o fenômeno da ruptura eletrolítica em si. Vamos nos ater a alguns modelos que foram baseados assumindo-se que a ruptura eletrolítica está associada aos processos eletrônicos que ocorrem na interface óxido / eletrólito, e a um modelo que inclui o estresse mecânico.

Alguns modelos continuam a serem desenvolvidos negligenciando as diferenças existentes entre dois processos de ruptura distintos: a ruptura eletrolítica e a filamentar. Embora não tenhamos comentado anteriormente, existe um outro processo de ruptura em filmes de óxidos, denominado ruptura filamentar, que ocorre quando o óxido está operando como parte de um dispositivo de estado sólido. Então, por exemplo, ao discutirmos o modelo da avalanche de elétrons devemos levar em consideração, no caso eletrolítico quais seriam as fontes para os elétrons, pois na ruptura filamentar se assume que eles provêm da injeção de elétrons a partir do catodo no *bulk* do óxido (PARKHUTIK et al., 1992).

Uma possível reação eletroquímica na interface óxido / eletrólito que poderia ser a fonte de elétrons na superfície do óxido, seria a de decomposição da água. Já outros pesquisadores têm considerado que os elétrons injetados no óxido devem ser provenientes dos ânions que se adsorvem na superfície durante seu crescimento. Esta consideração ganha força à medida que se mostra a grande influência da composição do eletrólito nos parâmetros de ruptura para diferentes óxidos (PARKHUTIK et al., 1992).

Apesar de muitos pesquisadores se mostrarem simpáticos à idéia deste mecanismo de injeção de elétrons no seio do óxido, não há uma evidência direta de sua predominância.

Este modelo da avalanche de elétrons estimulando a ruptura foi desenvolvido na década de 70 por IKONOPISOV (1977), sendo um dos mais citados dentre os demais autores. Ikonopisov, porém, não incluiu no seu modelo efeitos relacionados

ao estresse mecânico, dopagem e dissolução, por exemplo. Outros modelos foram propostos posteriormente, alguns visando acrescentar os efeitos que foram deixados de lado no modelo acima.

Vamos abrir aqui um breve parêntesis para descrever um pouco mais sobre essa avalanche de elétrons. MORRISON (1980), em seu livro sobre a eletroquímica de semicondutores, descreve que a ruptura pela avalanche de elétrons ocorre quando carregadores em um campo elétrico podem ganhar energia suficiente para excitar um outro carregador, normalmente excitando ele da banda de valência para a de condução. Quando o campo é suficientemente alto para levar à avalanche, um novo par elétron buraco é formado, os carregadores minoritários se movem em direção à superfície, enquanto que os carregadores majoritários em direção ao seio do semicondutor ou isolante. Um ou outro, ou ambos, carregadores podem ainda estar em uma região onde o alto campo pode gerar outra colisão e outro par elétron buraco é gerado. Daí o nome avalanche, um carregador pode iniciar uma avalanche de carregadores de corrente e levar a altas correntes elétricas.

Em 1979, Christov (conforme citado por PARKHUTIK et al., 1992) considerou o eletrólito como um meio semicondutor que possui sua própria energia de banda, bem como níveis de impurezas. Assim, uma característica do crescimento de um filme de óxido anódico seria sua capacidade em ser dopado por impurezas provenientes do eletrólito. Todos os eletrólitos são similares quanto ao fornecimento de ânions oxigênio para o crescimento do filme; as diferenças seriam causadas pelas suas distintas habilidades em dissolver o óxido e introduzir o ânion dopante.

Existem modelos visando explicar o efeito do ânion nos óxidos. Segundo ALBELLA et al. (1985 e 1987), os seguintes aspectos podem ser considerados:

- a. a ruptura seria estimulada pela avalanche de elétrons conforme a proposição do Ikonopisov;
- b. os elétrons primários que dariam origem à avalanche seriam fornecidos pela ionização de impurezas aniônicas incorporadas no óxido;
- c. tais espécies aniônicas incorporadas consumiriam uma certa parte da densidade de corrente iônica.

A importância do estresse mecânico nos processos de ruptura eletrolítica para os óxidos anódicos em crescimento é reconhecida por muitos autores, entretanto, é difícil encontrar um modelo que aborde esta questão. Segundo Di QUARTO et al. (1986), uma ruptura mecânica ocorreria antes da ruptura elétrica ter início e surgirem

os *sparks*. Esta ruptura mecânica seria evidenciada pelo surgimento de um ombro na curva de anodização, e ainda segundo os autores, estaria relacionada à corrente empregada no processo de crescimento do filme. Tal dependência foi expressa através de uma equação empírica, onde o potencial crítico para a ruptura do filme corresponde a uma certa espessura crítica, na qual o estresse interno acumulado excede a força mecânica do óxido. Em outras palavras, a incorporação do ânion diminui a força mecânica do óxido e promove a sua ruptura.

Os modelos de ruptura citados nesta breve revisão foram escolhidos por seus aspectos mais gerais, e que podem ser explorados mais adiante no entendimento de alguns dos nossos resultados.

1.2 – Óxidos Anódicos – Estado da Arte

Embora uma das primeiras aplicações vislumbradas para os óxidos anódicos tenha sido o uso em capacitores, tais óxidos mostraram potencial para serem aplicados em outros campos de interesse tecnológico. Dentre algumas das aplicações mais citadas temos: material de proteção à corrosão, na indústria de microeletrônica, catálise (PATERMARAKIS et al., 1999), tecnologia de membranas (BOCCHETTA et al., 2003), implantes (ZITTER & PLENK, 1987) (LEE et al., 2006), “templates” para eletrodeposição de metais e semicondutores (ALL-MAWLAWI et al., 1995) (PLATT et al., 2003), sensor para gases (KAKRZEWSKA et al., 1997), dentre outras.

Neste item, uma revisão da literatura recente será apresentada para que possamos conhecer o estado da arte para estes filmes de óxidos anódicos e ainda, que tenhamos uma visão das tendências seguidas nas pesquisas, tanto no âmbito acadêmico quanto tecnológico, envolvendo estes materiais nos últimos anos, e quem sabe num futuro próximo.

Dentre os metais válvulas, o titânio é um dos que vem sendo extensivamente estudado para aplicações médicas, por apresentar biocompatibilidade e alta resistência mecânica. A baixa condutividade eletrônica, alta estabilidade termodinâmica e baixa tendência à formação de íons em ambientes aquosos são algumas das propriedades do óxido de titânio que justificam a sua excelente biocompatibilidade, levando a uma resposta do tecido bastante favorável ao implante

em comparação com implantes de outros metais. A interação primária do implante com o ambiente biológico ocorre através da interface implante / tecido, e esta é dependente das propriedades na superfície da camada do óxido (SUL et al., 2001).

Diferentes materiais sintéticos têm sido empregados para próteses ortopédicas e implantes dentários, por exemplo. A hidroxiapatita é o principal componente mineral dos ossos e tem sido usada com êxito como um material reparador de ossos. Entretanto, apesar da cerâmica sintética ser bioativa ela não apresenta a resistência mecânica requerida para a maioria das aplicações. É sobretudo nesse aspecto, que o titânio e suas ligas se mostram como grandes alternativas (SANTOS JR et al., 2006). As propriedades mecânicas e físico-químicas dos filmes de titânio variam de acordo com o método de preparação. Filmes produzidos por oxidação anódica, em regime potencioestático, e acima do potencial de ruptura são considerados bioativos (SUL et al., 2002) (YANG et al., 2004).

Os implantes de Ti, com uma camada do óxido de titânio (TiO_2), crescidos por oxidação anódica ou térmica, apresentam uma baixa condutividade elétrica e alta resistência à corrosão. Placas para osteossíntese que são usadas em cirurgias orais para fixar ossos fraturados e que são constituídas de Ti/ TiO_2 preparado anodicamente ou termicamente, são empregadas há mais de 15 anos e, embora muitos estudos clínicos tenham sido realizados, necessitava-se uma investigação eletroquímica mais precisa para avaliar as interações do corpo com a camada superficial do implante. Nesse sentido, SUBA et al. (2006) desenvolveram seu trabalho analisando a resistência à corrosão de implantes Ti/ TiO_2 .

Para se conhecer melhor o processo de osseointegração entre o implante e o tecido do osso é muito importante entender as propriedades de superfície do filme. Assim, muitas das investigações das reações do tecido com a superfície do implante têm sido conduzidas através da modificação da rugosidade na superfície do filme. Implantes com superfícies porosas têm sido desenvolvidos visando promover o crescimento dos ossos nos poros da superfície do implante. A possibilidade de crescer filmes anódicos de titânia com morfologia porosa acaba se tornando mais um importante ponto chave para a aplicação desses materiais nesta área. Entretanto, ainda não se está claro sobre quais as melhores condições (eletrólito, concentração do eletrólito, espessura, potencial, rugosidade etc.) para se preparar filmes anódicos visando minimizar o tempo requerido para a osseointegração (KUROMOTO et al., 2006).

Em trabalho bastante recente, SANTOS JR et al. (2006) avaliaram a dureza, o módulo elástico e o quão quebradiços filmes anódicos de titânio podem ser. Os autores observaram que, de fato, o método anódico parece ser uma técnica promissora na obtenção de um material duro e com baixo módulo elástico. Mostraram ainda como alguns parâmetros de anodização parecem interferir nestas respostas por eles investigadas.

A possibilidade de modificar e controlar a molhabilidade da superfície de diferentes materiais é algo que desperta bastante interesse científico e tecnológico. Particularmente nos sistemas biológicos, pois a natureza das forças hidrofóbicas e de hidratação tem um papel fundamental na mediação do soluto, que pode ser uma proteína, na adsorção e adesão celular. O titânio também apresenta esta propriedade de molhabilidade que vem a ser importantíssima dentro de sua aplicação na área biomédica. BALAUR et al. (2005) investigaram a propriedade de molhabilidade da estrutura nano-porosa do óxido de titânio anodizado, mostrando como o material preparado passa de um comportamento super-hidrofílico, a outro super-hidrofóbico quando modificado com moléculas orgânicas (octadecilsilanos, por exemplo).

O titânio é um metal muito versátil e encontra aplicações que vão além da área médica. Células solares baseadas em TiO_2 sensibilizadas por corantes também são estudadas. A geometria dos substratos de TiO_2 formados por um filme nanoporoso é preferida com relação às demais devido a maior área superficial, que favorece uma maior eficiência na conversão da foto-corrente. De modo a estender a resposta espectral do TiO_2 além da faixa do UV para a região visível, diferentes corantes são preparados e testados para a sensibilização. MACAK et al. (2005a) usaram corantes a base de rutênio para sensibilizar TiO_2 nanoestruturado. Eles investigaram a facilidade em sensibilizar os nanotubos de TiO_2 .

Ainda na tentativa de aumentar a resposta espectral do TiO_2 para a região do espectro solar, além da sensibilização pelo uso de corantes, uma segunda alternativa tem sido a dopagem com impurezas, seja ela um metal de transição ou outros elementos, incluindo C, N, F, P e S. VITIELLO et al. (2006) usaram uma camada tubular altamente ordenada de TiO_2 com espessura de aproximadamente 500 nm e introduziram amônia quente para investigar a facilidade com que eles podem ser dopados com nitrogênio. O tratamento a quente dos nanotubos de TiO_2 , em amônia, mostrou ser um caminho promissor para aumentar a eficiência de

fotocatálise para a região do visível e do UV. O grupo apresenta outro trabalho nessa área de N-dopagem de estruturas em nanotubos com bons resultados (GHICOV et al., 2006a).

O efeito da anodização sobre o titânio e suas ligas também é estudado frente aos processos de corrosão (SONG et al., 2006). Outro estudo relata a inserção de íons H^+ nos nanotubos de TiO_2 , e a capacidade deste em servir como uma matriz hospedeira com uma alta área superficial, tendo em vista os efeitos eletrocromicos advindos dessa intercalação (GHICOV et al., 2006b).

Um óxido anódico que ao longo dos anos vem sendo estudado, intensamente, são as aluminas. O alumínio forma um filme de óxido poroso pela anodização em eletrólitos aquosos ácidos como o ácido fosfórico, sulfúrico, crômico e oxálico, seja sob um regime potencioestático ou galvanostático. Este óxido anódico de alumínio, ou alumina, formado sobre o Al metálico corresponde a uma estrutura nanoporosa altamente ordenada, que encontra uma vasta gama de aplicações, como em membranas (MOZALEV et al., 2001), “template” em nanotecnologia para nanotubos de carbono (JUNG et al., 2004), na catálise (PATERMARAKIS et al., 1999), sensores (GOROKH et al., 2006), etc.

Em muitos trabalhos na literatura a alumina aparece como um material de suporte para a deposição de outros. É o caso do trabalho de GOROKH et al. (2006) que prepararam dois tipos distintos de alumina anódica nanoporosa, que posteriormente, foram modificadas para ampliar os poros e aumentar a porosidade dos filmes. Estes filmes foram então empregados como um novo material de suporte para a deposição de uma camada ativa de WO_3 . O óxido de tungstênio se apresenta como um excelente sensor, em estado-sólido, para gases que são poluentes atmosféricos, como H_2S , CO , NH_3 , O_3 .

Em uma função semelhante, a alumina aparece como “template” para eletrodeposição de metais e semicondutores, ou para nanotubos de carbono como no trabalho realizado por JUNG et al. (2004). Os nanotubos de carbono crescidos em alumina porosa foram testados para aplicações em nano-dispositivos, por causa da melhor uniformidade no diâmetro e distância interna dos tubos. No trabalho acima citado, foram reportadas as propriedades de capacitores eletroquímicos de dupla camada, que consistiram de dois eletrodos com nanotubos de carbono de diâmetro uniforme crescidos em templates bem ordenadas de alumina porosa. O alumínio

metálico por baixo da alumina serve como o coletor da corrente para estes eletrodos a base de nanotubos de carbono.

As possíveis aplicações das membranas de alumina porosa são numerosas e de interesse tecnológico. Elas podem ser usadas como micro-filtros em ambientes agressivos, substituindo as membranas poliméricas. A natureza cerâmica dessas membranas habilita seu uso como membrana em reatores catalíticos, que operam em condições severas onde as membranas poliméricas, por exemplo, não resistiriam. É por isso que a escolha dos parâmetros experimentais no processo de anodização oferece a oportunidade de determinar as propriedades finais das membranas que se deseja obter, viabilizando a fabricação de membranas “sob medida”. Diante desta perspectiva, BOCHETTA et al. (2003) estudaram o processo de fabricação dessas membranas visando esclarecer a influência de procedimentos experimentais nas características das membranas formadas. Acompanharam as modificações morfológicas das membranas de alumina de acordo com o tratamento inicial do alumínio, e também segundo a natureza, composição e temperatura do banho eletrolítico. Adicionalmente, a influência do tratamento térmico e químico que as membranas sofreram após o descolamento do metal residual também foi investigada.

As membranas de alumina porosa estão sendo testadas também nas baterias recarregáveis de Li, onde elas servem como separador poroso. Embora os separadores destas baterias não tenham recebido um estudo mais aprofundado, sabe-se que ele também afeta o desempenho das mesmas. Comercialmente, os separadores para as baterias de Li são membranas poliméricas, como o polipropileno. A maior deficiência desses separadores se deve a sua baixa resistência mecânica e estabilidade térmica insuficiente, de modo que eles podem ser destruídos pelos dendritos de Li formados no funcionamento, ou decompostos pelo calor gerado devido à reações exotérmicas que podem ocorrer entre os componentes da célula. As membranas de alumina oferecem uma maior estabilidade termo-mecânica, e mostrou também suprimir a formação de dendritos que diminuem a eficácia da bateria (MOZALEV et al., 2001).

A alumina anódica porosa vem sendo investigada quanto a uma aplicação bastante inovadora, relacionada à liberação controlada de medicamentos, conforme artigo publicado recentemente por KANG et al. (2006). O número de pessoas que apresentam entupimento nos vasos sanguíneos é bastante alarmante, e em muitos

casos é necessário recorrer à implantação de um *stent* através de um procedimento cirúrgico conhecido como angioplastia. Entretanto, muitos pacientes apresentam um quadro de rejeição a este *stent*. Para resolver este problema, novos *stents* passaram a ser estudados, e, visando diminuir a rejeição, eles passaram a carregar um medicamento em sua superfície. O medicamento pode vir quimicamente ligado à superfície do *stent*, ou pode estar preso a um filme polimérico que vai liberando o medicamento aos poucos. No entanto, reações inflamatórias muitas vezes induzidas pelo próprio polímero impõem uma séria limitação ao procedimento. Neste estudo, os autores propõem um novo sistema para a liberação do medicamento pelo *stent*, que seria recobrir o mesmo com o óxido de alumínio anódico poroso. Os poros servem para transportar o medicamento, e conforme resultados obtidos pelos autores, o controle no diâmetro e tamanho dos poros é quem vai determinar a velocidade com que o medicamento é liberado.

De fato, a estrutura de nanoporos altamente ordenada que é encontrada na alumina é a grande responsável pelo incessante interesse mostrado pela comunidade científica neste material. Inúmeros trabalhos continuam a serem publicados não apenas pelo enfoque quanto às distintas aplicações possíveis para o filme de alumina anódica, mas continuam os esforços para se esclarecer aspectos mais fundamentais envolvidos no processo de crescimento e dissolução dos poros (PATERMARAKIS, 1996) (MOON & PYUN, 1998) (PATERMARAKIS & MOUSSOUTZANIS, 1999) (MELENDRES et al., 2001) (CAICEDO-MARTINEZ et al., 2002) (PATERMARAKIS & MOUSSOUTZANIS, 2002) (FRATILA-APACHITEI et al., 2004) (BREVNOV et al., 2004) (KO et al., 2006).

Dada a importância dessa estrutura ordenada de poros, inicialmente observada para os óxidos anódicos de alumínio, os esforços se concentraram então, em investigar se sob alguma condição específica os demais metais válvulas apresentavam uma morfologia porosa semelhante à alumina. A consequência desses esforços se reflete no elevado número de publicações recentes que abordam o problema.

Exceto para o alumínio, a formação eletroquímica de óxidos porosos nano-estruturados em uma série de metais válvulas como o Ti, Zr, Hf, W, Nb e Ta, tem sido obtida, principalmente, em eletrólitos contendo íons fluoretos.

Sobretudo para o titânio e o zircônio existem vários trabalhos mostrando a formação dos poros ordenados no óxido. O zircônio será discutido no próximo item

deste capítulo, portanto vamos apresentar trabalhos para o titânio, primeiramente. Das várias condições estudadas podemos destacar alguns trabalhos, como o que foi realizado por RAJA et al. (2005), mostrando que a adição de diferentes íons haletos promove uma morfologia característica para cada íon. Apenas a adição de HF e NaF resultou em estrutura de óxido nano-tubular. Os íons cloreto e brometo iniciaram um processo de “pitting”, mas os nanoporos não foram encontrados.

O emprego de eletrólitos orgânicos não aquosos, contendo apenas uma pequena concentração de NH_4F , também foi avaliado na formação de nanotubos de TiO_2 (TSUCHIYA et al., 2005a). Mesmo neste eletrólito orgânico foi encontrada a morfologia de nanotubos, pois ainda é esperado que os íons fluoreto presentes no meio formem um complexo solúvel com o titânio $[\text{TiF}_6]^-$ e então, dissolva o óxido anódico formado, já que é essa a hipótese levantada para justificar a formação dos poros na presença de íons fluoreto (BERANEK et al., 2003).

MACAK & SCHMUKI (2006) mostraram como a viscosidade do eletrólito a diferentes temperaturas pode influenciar na morfologia do nanotubo para os óxidos anódicos de titânio. Outros trabalhos envolvendo a formação do óxido anódico de titânio nanoporoso podem ser encontrados nas referências a seguir: (MACAK et al., 2005b) (TSUCHIYA et al., 2005b) (GHICOV et al., 2005) (BAUER et al., 2006) (KANECO et al., 2007) (TSUCHIYA et al., 2007) .

O óxido de háfnio também é um material de importância tecnológica, já que pode ser usado em recobrimento óptico, sensor de gás e capacitor. A formação de uma estrutura de poros definidos só amplia as aplicações para o material pelo aumento da área superficial. TSUCHIYA & SCHMUKI (2005) mostraram que é possível preparar o óxido de háfnio com estrutura de poros a partir de eletrólitos contendo pequena quantidade de NaF. O potencial de anodização mostrou desempenhar um papel fundamental na morfologia e estrutura dos poros. Trabalho semelhante foi realizado para o óxido de tungstênio (TSUCHIYA et al., 2005c) e para o óxido de nióbio (CHOI et al., 2006), em ambos os casos também foram verificados a formação de poros nos filmes.

A parte toda a revisão que fizemos da literatura mais recente, vamos finalizar este tópico sobre o estado da arte com uma linha de pesquisa voltada para a aplicação de algumas metodologias para uma análise mais aprofundada das propriedades dos óxidos.

Segundo PARLHUTIK et al. (2000a) e (2000b), muitos efeitos dinâmicos como transições de fase local sob a influência de um alto campo elétrico, efeitos de aquecimento local, geração de carga-espacial não estacionária, efeitos de memória, instabilidade de pré-ruptura, etc., necessitam de maiores considerações. Os autores apresentam o emprego da espectroscopia de ruído flicker para estudar a formação de silício poroso. A espectroscopia de ruído flicker (Flicker Noise Spectroscopy – FNS) foi desenvolvida por Timashev por volta de 1998 (conforme citação dos autores), e possibilita caracterizar qualquer processo dinâmico em um sistema complexo não-linear através da introdução de um número limitado de parâmetros físicos e medidas deles, para um dado sistema. Está baseado em idéias determinísticas de caos e permite estudar os processos dinâmicos em um macro e micro sistema complexo. O método fornece uma impressão digital do estado de um sistema dinâmico e a detecção de mudanças nas propriedades devido à evolução do tempo e/ou espaço. A aplicação do ruído flicker na análise da cinética de crescimento de silício poroso, por exemplo, mostrou que o n-Si e o p-Si apresentam diferenças drásticas nas características do ruído, indicando que possivelmente diferentes mecanismos estão envolvidos na formação do silício poroso.

Em um outro estudo, da cinética de crescimento de filmes anódicos de silício em um regime onde os valores da corrente ou do potencial anódico estão oscilando no tempo, PARKHUTIK (2001) comenta sobre o fato de que curvas características *corrente x potencial* quando processadas usando o método de FNS mostram melhor reprodutibilidade do que quando se compara com o dado original. Isto ocorre devido ao fato de que a técnica não é sensível às inhomogeneidades que causam as irreprodutibilidades das propriedades em escala macroscópica.

Este método conhecido por Espectroscopia de Ruído Flicker tem sido aplicado com sucesso em diversas áreas incluindo a análise de séries temporais ou espaciais. As aplicações incluem análise de dinâmica solar, cinética química, sistemas eletroquímicos, tecnologia de membranas, crescimento de silício, caos quântico, condutividade elétrica, transição de fase e atividade elétrica no cérebro (TIMASHEV & VROBEL, 2003).

Adicionalmente, PARKHUTIK et al. (2000a) (2000b) comentam sobre um outro método que pode agregar mais conhecimento sobre o sistema, a Transformada em Ondaletas (ou wavelet).

A transformada em ondaletas é uma ferramenta capaz de analisar séries temporais obtidas de qualquer sistema físico. O uso dessa ferramenta se faz necessário devido ao fato de que as séries-temporais tomadas de qualquer sistema físico apresentam características não-estacionárias. Entenda-se por características não-estacionárias as séries-temporais cujos momentos estatísticos como média, variâncias e etc, variam em quaisquer segmentos tomados desta série. A idéia central da análise de ondaletas, no contexto da análise de sinais, consiste em decompor uma série-temporal em diferentes níveis de resolução tempo-frequência e, então, determinar as componentes de variabilidade dominantes (BOLZAN, 2004).

A chamada Transformada de Fourier pode ser considerada como um limite de uma combinação linear infinita de ondas senoidais e que encontra grandes aplicações no tratamento de sinais estacionários. Entretanto, a sua deficiente aplicação nas séries temporais não-estacionárias levou ao desenvolvimento das transformadas em ondaletas na década de 80 por Morlet (citado por BOLZAN, 2004).

O fato básico sobre as ondaletas é que elas são localizadas no tempo (ou espaço), contrariamente ao que ocorre com as funções trigonométricas. Essa propriedade torna-as ideais para analisar os sinais não-estacionários, contendo transitoriedades e estruturas tipo fractais. Bases de Fourier são localizadas em frequência, mas não no tempo: pequenas mudanças em algumas das observações podem provocar mudanças em todas as componentes de uma expansão de Fourier, o que não ocorre com uma expansão em série de ondaletas. Dizemos que as ondaletas conseguem captar o comportamento local de um sinal, enquanto que senos e cossenos, que oscilam eternamente, conseguem captar apenas o comportamento global do sinal (MORETTIN, 1999).

A idéia básica seja na análise de Fourier, seja na análise de ondaletas (ou qualquer outra base), é aproximar uma função por uma combinação linear de senos e cossenos ou ondaletas, respectivamente. Funções que apresentam descontinuidades e picos necessitarão menos ondaletas do que senos e cossenos, para uma aproximação comparável (MORETTIN, 1999).

Para uma leitura complementar sobre as ondaletas, as seguintes referências são recomendadas: das duas referências citadas no texto acima, BOLZAN (2004) aplica a análise de transformadas em ondaletas no processamento de um sinal geofísico, enquanto que MORETTIN (1999) corresponde a um livro em português

sobre as ondaletas. LEUNG et al. (1998) apresenta um artigo de revisão sobre a aplicação da transformada de ondaletas na análise química do ano de 1989 até 1997. Um texto bastante completo sobre o emprego das ondaletas é fornecido por TORRENCE & COMPO (1998). Livros de quimiometria mais recentes também já apresentam uma abordagem para as ondaletas (BRERETON, 2003) (WINEFORDNER, 2004). Um tutorial sobre as ondaletas, incluindo um pouco da história de seu desenvolvimento, é dado por ALSBERG et al. (1997). Outros artigos na área, dois deles inclusive mostram a aplicação de ondaletas em cromatografia líquida de alta performance (HPLC), são dados por: (DEPCZYNSKI et al., 1999) (PASTI et al., 1999) (SHAO et al., 1999) (COCCHI et al., 2001) (SHAO & MA, 2003) (FELINGER & KARE, 2004).

1.3 – Óxido de Zircônio ou Zircônia

Vamos dividir este item em outros dois tópicos, de maneira que possamos conhecer um pouco mais sobre aspectos gerais dos óxidos de zircônio, ou zircônia como é conhecida no jargão cerâmico, e posteriormente, daremos enfoque aos óxidos que são obtidos a partir da oxidação anódica.

1.3.1 – Aspectos Gerais do Óxido de Zircônio

O óxido de zircônio é um material polimórfico que ocorre em três formas, que correspondem a: monoclínica, tetragonal e cúbica. A zircônia pura é monoclínica a temperatura ambiente, sendo esta fase estável até a temperatura de 1.170 °C. Acima desta temperatura, ela sofre uma transformação para a fase tetragonal, e então, para fase cúbica a 2.370 °C. Durante o processo inverso, no resfriamento, a transformação da fase tetragonal a monoclínica ocorre numa faixa de temperatura em torno de 100 °C mais baixa que a temperatura para a transformação no aquecimento. O problema, porém, reside no fato de que neste processo de resfriamento esta transformação tetragonal / monoclínica é acompanhada por uma expansão no volume em torno de 3 a 4%. O estresse gerado por esta expansão leva à formação de trincas na cerâmica de zircônia pura, que durante o processo de

sinterização foi levada a temperaturas na faixa de 1.500 a 1.700 °C, quebrando as peças quando estas voltam à temperatura ambiente (PICONI & MACCAURO, 1999).

Foi em 1929, que Ruff e seus colaboradores (citado por PICONI & MACCAURO, 1999) mostraram a viabilidade em estabilizar a fase cúbica, à temperatura ambiente, pela adição de pequenas quantidades de CaO na zircônia. A adição de óxidos como CaO, MgO, CeO₂, Y₂O₃ à zircônia pura permite a formação de um material multi-fases conhecido como “ Zircônia Parcialmente Estabilizada”, cuja microestrutura a temperatura ambiente, geralmente, consiste da zircônia cúbica como fase majoritária, e as fases monoclinica e tetragonal em menor quantidade (PICONI & MACCAURO, 1999).

A estabilização da fase cúbica na zircônia estabilizada é devido a vacâncias de oxigênio que são introduzidas pelo íon metálico que substitui o zircônio na rede, segundo PROFFEN (1998). O material resultante que é deficiente em ânions apresenta importantes propriedades cerâmicas e de condução iônica. A estabilização da zircônia através das vacâncias de oxigênio na rede do óxido também havia sido proposta por CLAUSSEN et al. (1978). Se pensarmos em íons estabilizadores como o Ca²⁺ e o Y³⁺, fica claro o favorecimento das vacâncias de oxigênio, enquanto que no caso do Ce⁴⁺, que apresenta a mesma valência do Zr⁴⁺, as vacâncias de oxigênio não deverão ser formadas, e esta deve ser uma das razões para o fato de que o CeO₂ ser tido como um bom estabilizante da zircônia.

FOSCHINI et al. (2001) também destacam a estabilização do óxido ítria / zircônia pela presença de vacâncias de oxigênio, mas ressaltam que no caso do óxido céria / zircônia, os íons cério que substituem o Zr⁴⁺ podem apresentar dois estados de valência, o 3+ e 4+. Os autores ressaltam ainda que os íons Ce são menos efetivos que os de Y na estabilização da fase tetragonal, menor formação de vacâncias de oxigênio, entretanto, destacam que o sistema céria / zircônia tem se apresentado como uma boa alternativa, frente ao de ítria, por sua melhor performance em ambientes úmidos, boa propriedade mecânica, menor custo e também por ampliar a faixa de solubilidade.

Segundo QUINELATO et al. (2000), existem fortes evidências da influência do tamanho da partícula na estabilização da fase a temperatura ambiente. Os autores revisam outros trabalhos da literatura sobre o tema e discutem um em que a energia livre de superfície da zircônia tetragonal foi encontrada ser menor do que aquela da estrutura monoclinica. Este fato foi considerado como um fator estabilizador para a

ocorrência da forma tetragonal como pequenas partículas. Assim, se um tamanho de partícula crítico é excedido, a fase tetragonal é transformada na monoclinica. Os óxidos estabilizadores da rede da zircônia reduzem o tamanho de partícula pelo decréscimo na energia de superfície, entretanto, o efeito de redução de tamanho é dependente do óxido empregado.

Uma breve revisão das propriedades micro-estruturais, bem como da estabilidade da fase tetragonal da zircônia podem ser encontradas em PICONI & MACCAURO (1999). Uma série de artigos, que resultaram de trabalhos apresentados na 3ª Conferência Internacional em Ciência e Tecnologia da Zircônia, foram reunidos em alguns volumes e o volume 24 editado por SOMIYA et al. (1986), traz trabalhos relacionados a alguns temas, onde destacamos as seções sobre estabilidade de fases na zircônia parcialmente estabilizada e sobre as propriedades e microestruturas do material, abordando aspectos do envelhecimento do óxido, efeitos do tamanho crítico de grão, comparação de alguns sistemas ZrO_2 / com outros óxidos estabilizadores, transformação induzida pelo estresse, etc.

O óxido de zircônio possui notável resistência à corrosão e ao calor, além de sua dureza e resistência ao desgaste, que são propriedades determinantes para a aplicação do material como revestimento na forma de camadas ou como componente de um sistema multicamadas. A alta sensibilidade do óxido de zircônio frente ao oxigênio o torna um sensor apropriado para este gás. Dependendo da sua estrutura cristalina, o material pode ser um isolante usado como cerâmica de alta resistência ou como um semicondutor do tipo-n. É adequado também como material para reator nuclear (VALOV et al., 2002).

Propriedades químicas já citadas como estabilidade, força mecânica, resistência ao desgaste, propriedades de troca-iônica entre outras, além de algumas peculiaridades da condutância eletrônica de camadas de zircônia, possibilitam seu emprego como catalisador ou como suporte em dispositivos que purificam gases de exaustão que requerem estabilidades térmicas, mecânicas e à corrosão (VALOV et al., 2002) (TSUCHIYA & SCHMUKI, 2004).

Algumas metodologias podem ser empregadas na obtenção da zircônia parcialmente estabilizada como, por exemplo, mistura de óxidos (MUCCILLO & KLEITZ, 1996) e através do método dos precursores poliméricos (QUINELATO et al., 2000). Qualquer que seja o método adotado, o óxido será submetido a um processo de tratamento térmico a altas temperaturas, como a calcinação e a sinterização,

levando à formação de uma solução sólida. Entretanto, tem-se notado que ainda assim, a solução sólida vem a se decompor em temperaturas mais baixas, e mais uma vez prevalece à fase monoclinica. Uma maneira de contornar com maior eficiência este problema seria encontrando uma metodologia que fosse capaz de preparar, já na temperatura ambiente, a zircônia estabilizada.

1.3.2 – Óxidos Anódicos de Zircônio

Em comparação com o alumínio, poucos trabalhos ainda são realizados visando a formação de uma estrutura porosa organizada nos demais metais válvulas, através da anodização. O número de publicações tem crescido para o titânio, mas no caso do zircônio, por exemplo, o desenvolvimento nesta área não é o mesmo. Esta mesma percepção é compartilhada por TSUCHIYA & SCHMUKI (2004) que citam dois trabalhos da década de 70, que devem ter relatado algum indício de poros em óxidos anódicos de zircônio.

O crescimento do óxido de zircônio com estrutura porosa aumentaria seu potencial em aplicações como na catálise heterogênea, para adsorção, separação, sensores químicos e outras. Alguns trabalhos enfocam a obtenção dos poros usando técnicas de “template” (McINTOSH & KYDD, 2000) (CHEN et al., 2000) e eletrodeposição (STEFANOV et al., 2000). Vamos apresentar a seguir alguns trabalhos que empregam a oxidação anódica na obtenção de poros. Os artigos pertencem a um mesmo grupo, do Patrik Schmuki, que vem trabalhando bastante na obtenção de poros em outros metais além do titânio e alumínio.

No artigo publicado em 2004, TSUCHIYA & SCHMUKI, mostram a formação de uma estrutura esponjosa em óxidos de zircônio obtidos pela anodização eletroquímica, e ressaltam o trabalho como sendo pioneiro na obtenção de poros em zircônia preparada eletroquimicamente. Assim como para o Ti, W, Nb e Hf já apresentados, no caso do óxido de zircônio, os poros só foram encontrados quando uma pequena concentração de íon fluoreto foi adicionada ao eletrólito.

Um estudo comparativo entre a formação de poros organizados em TiO_2 e ZrO_2 , produzidos por anodização, foi realizado por TSUCHIYA et al., (2005b). Para o titânio, os nanotubos foram formados com diâmetros variando de aproximadamente 20 nm a 100 nm e tamanhos de 0,25 μm a 2,5 μm dependendo do eletrólito e pH. Por outro lado, os nanotubos de Zr apresentaram diâmetro de 50 nm e 17 μm de

altura, aproximadamente, apresentando maior dependência com a velocidade de varredura do potencial. As diferenças encontradas entre os dois metais são apontadas pelos autores com base nas diferentes velocidades de dissolução química dos óxidos formados.

Em um artigo mais recente, YASUDA & SCHMUKI (2006) investigaram a formação de nanotubos bem estruturados de titanato de zircônio, pela anodização de uma liga de Ti-Zr, também em eletrólitos contendo íons fluoreto. Os autores observaram que o diâmetro externo do tubo aumentou linearmente com o potencial de anodização entre 1 e 100 V (vs Ag/AgCl), enquanto que a espessura da parede do óxido diminuiu com o aumento da concentração de fluoreto, já que houve um processo de dissolução mais intenso. Algumas outras observações foram feitas relacionando os parâmetros da anodização com as características dos poros, mostrando como um controle preciso de tais parâmetros fornece um caminho para controlar também as propriedades funcionais para estes nanotubos de titanato de zircônio.

Além deste enfoque mais atual sobre os óxidos anódicos de zircônio, que envolve a formação de poros, existe todo o interesse em se estudar as características de formação destes filmes sob as mais diferentes condições de anodização, de modo a melhor compreender os aspectos mais fundamentais envolvidos em seu crescimento, dentre alguns desses trabalhos podemos citar: MOGODA (1994), MOGODA (1995), GOOSSENS et al. (1996), MOGODA (1999), MAMUN et al. (2001).

Um outro enfoque que tem recebido atenção, diz respeito ao estudo dos sistemas anódicos de zircônio modificados pela dopagem eletroquímica. Esta dopagem anódica abre a perspectiva de obter um material estável, com predominância da fase cúbica, em uma temperatura praticamente ambiente (BENSADON et al., 1999) (XAVIER, 2002). Isto resolveria o problema citado no final do item anterior. Filmes anódicos de óxido de zircônio parcialmente estabilizados com Ca (Ca – PSZ) foram preparados recentemente por YAN & HAN (2007). Embora a caracterização do material aponte para uma estabilização da fase no filme dopado, os autores exploraram mais os aspectos relacionados à biocompatibilidade do óxido.

Como veremos ao longo deste texto, e segundo os objetivos já mencionados no prefácio, o presente trabalho versa sobre a preparação de filmes de óxido de

zircônio dopados eletroquimicamente. A evolução da fase estabilizada foi acompanhada perante os vários sistemas estudados. Adicionalmente à fase, uma mudança pronunciada foi observada na morfologia dos filmes, e em determinadas condições, poros relativamente uniformes recobriram todo o substrato.

1.4 – Técnicas de Planejamento Experimental

A quimiometria consiste, fundamentalmente, na aplicação de técnicas estatísticas a problemas químicos, não se limitando apenas na análise de dados, mas também ajudando a planejar os experimentos em que tais dados serão coletados. No presente trabalho, dispomos da técnica de planejamento fatorial com o intuito de sistematizar o trabalho experimental.

Um procedimento usual quando queremos estudar as variáveis de um dado sistema consiste em variar os valores de um certo parâmetro e fixar o outro. Verificado qual o valor que produz uma maior resposta, então se fixa este parâmetro em tal valor e se passa a estudar os diferentes valores da variável seguinte. Será que com este procedimento as respostas assim encontradas correspondem aos valores ótimos para este sistema? É provável que não. Isso porque quando se segue este procedimento não se está ponderando a respeito da possível influência que uma variável pode exercer sobre a(s) outra(s), de tal forma que o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Este comportamento, onde se diz que as variáveis interagem, é um fenômeno bastante freqüente e deve ser considerado.

O procedimento, portanto, mais adequado para se contornar o problema corresponde a um estudo em que todas as variáveis possam variar ao mesmo tempo, como se faz através do emprego de planejamentos experimentais que são baseados em princípios estatísticos. Existem técnicas adequadas que ajudam a montar o planejamento, como a técnica de planejamento fatorial (BOX et al., 1978).

A primeira etapa a se fazer no planejamento de um experimento é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema em questão. Os fatores correspondem às variáveis controladas pelo experimentador, e cada fator, deverá ser investigado em diferentes níveis. O objetivo que se pretende alcançar com os experimentos determinará o tipo de planejamento que será adotado.

Planejamentos de dois níveis são de grande utilidade em investigações preliminares, para se conhecer se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta. Quando o sistema a ser estudado envolve um número muito grande de fatores, ou variáveis, costuma-se fazer uma triagem dos fatores mais importantes, adotando-se um planejamento fatorial incompleto, também conhecido por fracionário.

Na realização de um planejamento fatorial precisamos especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão usados no experimento. É importante ressaltar que os níveis escolhidos podem ser qualitativos e, não necessariamente, valores numéricos. Uma vez definidos os fatores e seus respectivos níveis, então, são realizados os experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis nos diferentes fatores. Em geral, se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 do fator 2, ..., e n_k para o fator k, o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$. Este é, portanto, o número mínimo para se ter um fatorial completo.

De modo a estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado decorrente dessa variação. Uma implicação desta observação é a realização de ensaios em pelo menos dois níveis deste fator. Planejamentos em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis são os mais simples de todos. Se k fatores estão sendo investigados, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de 2^k ensaios distintos, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k .

Normalmente, os níveis dos fatores quantitativos são designados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto. Entretanto, o que de fato importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais. Já os fatores qualitativos, como o tipo de eletrólito, ficam a critério do pesquisador nomear os seus níveis (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

A partir do planejamento fatorial construído para se estudar um dado sistema, é possível então se estimar os efeitos de cada variável investigada sobre a(s) resposta(s) de interesse. Este efeito é chamado por efeito principal. O efeito principal de um determinado fator Z é, por definição, a média dos efeitos desse fator nos dois níveis do outro fator W. Uma definição alternativa é a de que o efeito principal de um fator é a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior desse fator (BARROS NETO et al., 1995).

$$\text{Efeito principal} = Y_+ - Y_-$$

onde Y corresponde a resposta média.

Conforme dissemos no início do item, é comum que as variáveis estudadas em um sistema interajam, uma medida da interação entre essas variáveis pode ser obtida através do cálculo do chamado efeito de interação.

Os sinais para os efeitos de interação de 2ª ordem, e de ordens superiores, entre todas as variáveis investigadas pelo planejamento são obtidos pelo produto dos sinais originais das variáveis envolvidas. Assim, é possível construir as colunas de sinais para todas as interações, o que leva a uma matriz de coeficientes de contraste, de acordo com a Tabela 1.1 a seguir. Na Tabela, X_1 , X_2 e X_3 representam os efeitos principais, enquanto que X_{12} , X_{13} e X_{23} representam os efeitos das interações de 2ª ordem e X_{123} é o efeito da interação de 3ª ordem.

TABELA 1.1: Exemplo de uma matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3 .

	Variáveis			Interações			
Média	X_1	X_2	X_3	X_{12}	X_{13}	X_{23}	X_{123}
+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	-	-	+	+
+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	+	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	-	-	+
+	+	-	+	-	+	-	-
+	-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+

Os efeitos para cada coluna da matriz de coeficientes de contraste podem ser obtidos através das seguintes equações:

$$ef_{\text{média}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad \text{equação 1}$$

$$ef = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} y_i(+)}{n/2} - \frac{\sum_{i=1}^{n/2} y_i(-)}{n/2} \quad \text{equação 2}$$

Onde a equação 1 descreve o efeito para a média de todas as observações, enquanto que a equação 2 descreve o modo como é realizado o cálculo do efeito para as variáveis e interações usando a diferença entre as médias das observações no nível mais ($y_i(+)$) e as médias das observações no nível menos ($y_i(-)$) (TEÓFILO & FERREIRA, 2006). Considere n como os ensaios do planejamento fatorial e y_i como as respostas.

Depois de calculados os efeitos principais e os efeitos de interação, uma primeira maneira de avaliá-los é verificando se eles são estatisticamente significativos, o que significa verificar se os valores de Y (respostas) usados para calculá-los pertencem a uma distribuição normal, ou seja, se refletem a variabilidade do processo em toda a faixa de estudo. Para isso, é verificado se os dados obedecem a uma distribuição t ou distribuição de *Student*.

Essas são apenas algumas noções básicas sobre o planejamento experimental, de modo que ao longo da Tese daremos maiores detalhes sempre que preciso. Um texto claro e bastante objetivo sobre o assunto pode ser encontrado no livro de BARROS NETO et al. (1995). Um texto em português que traz uma revisão de estatística e depois se dedica aos planejamentos fatoriais, a construção de modelos empíricos com a metodologia de superfícies de resposta, modelagem de misturas e otimização por simplex. Em seu trabalho de dissertação, BELLO (2002) mostra o emprego de planejamento experimental combinado com uma técnica de otimização (metodologia de superfície de resposta) no estudo da incorporação metálica de cobalto em uma matriz de polipirrol. Como recomendação de livros mais avançados sobre o assunto podemos citar: MASSART et al. (1990), MYERS & MONTGOMERY (1995) e KHURI & CORNELL (1996).

CAPÍTULO II

Neste capítulo estão descritos os materiais e as principais metodologias experimentais adotadas no decorrer do trabalho. Através de tabelas encontram-se as condições de preparo dos filmes de óxido, puro e dopado, e a maneira como as amostras foram nomeadas. Por fim, apresentamos as técnicas usadas na caracterização estrutural e morfológica dos filmes.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Materiais e reagentes

Os filmes de óxido foram preparados pela anodização de placas de zircônio da Alfa Aesar com 99,8% de pureza, espessura de 0,25 mm e, ainda de acordo com as especificações do fabricante, as placas sofreram um tratamento térmico de *annealing*. Para uso como eletrodo de trabalho, as placas foram cortadas de modo a ficarem com uma área geométrica de 0,5 cm².

Todos os reagentes empregados no estudo foram de grau analítico e usados conforme recebidos. A água empregada no preparo das soluções foi purificada por um sistema de destilação simples, e, em seguida, pelo sistema de osmose reversa.

De modo geral, os filmes foram anodizados em meio aquoso empregando como eletrólito de suporte ou o ácido oxálico (H₂C₂O₄), ou o ácido fosfórico (H₃PO₄), ambos da Synth. Para o estudo dos filmes de óxido dopados, utilizou-se o complexo NH₄H₂[NbO(C₂O₄)₃].3H₂O na solução eletrolítica de um dos ácidos acima, como fonte do íon Nb. Para o dopante cálcio foi preparado um complexo aniônico a partir de uma solução de EDTA com o hidróxido de cálcio, sob agitação e aquecimento. Maiores detalhes sobre o procedimento de preparo dos filmes encontram-se nos itens subseqüentes.

2.2 – Componentes do sistema de anodização

A célula eletroquímica empregada no estudo era composta por três eletrodos, sendo dois contra-eletrodos, que foram dispostos paralelamente na célula tendo o eletrodo de trabalho posicionado no meio deles, de modo a manter a homogeneidade do campo elétrico.

O eletrodo de trabalho consistiu numa placa de zircônio cortada para uma área de $0,5 \text{ cm}^2$ e polida com lixa 600, instantes antes da anodização, de maneira a remover a camada de óxido formada espontaneamente.

De modo a se obter contato elétrico com o eletrodo de trabalho, este foi cortado segundo o formato apresentado na Figura 2.1. Assim sendo, um jacaré (soldado a um fio de cobre) prendia a extremidade da haste, e esta era mantida isolada através de fita teflon, expondo apenas a área a ser anodizada.

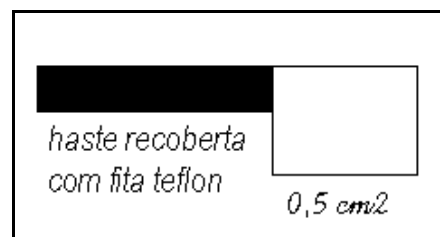


FIGURA 2.1: Desenho que representa o eletrodo de trabalho empregado. A área em branco corresponde à área exposta para anodização, enquanto a haste isolada por fita teflon, em preto, era necessária para o contato elétrico externo com a fonte de corrente.

As anodizações foram realizadas através do método galvanostático fazendo uso de uma fonte de corrente cuja capacidade máxima em tensão e corrente é de 700 V e 20 mA, respectivamente.

Durante a anodização dos filmes, a célula eletroquímica foi mantida a uma temperatura constante com o uso de um termostato (Polystat Cole Palmer) e a solução foi homogeneizada com o emprego de um agitador magnético. É importante ressaltar ainda, que para todas as anodizações o volume da célula foi de 100 mL da solução eletrolítica.

A aquisição do potencial em função do tempo, durante as anodizações, foi feita com um multímetro digital (modelo HP 34401A) interfaciado a um microcomputador. O processo de aquisição foi controlado por uma rotina escrita com o programa HP VEE 5.0. Na Figura 2.2, tem-se um esquema representativo dos componentes do sistema de anodização utilizado, enquanto que na Figura 2.3 segue uma foto deste sistema e de seus componentes.

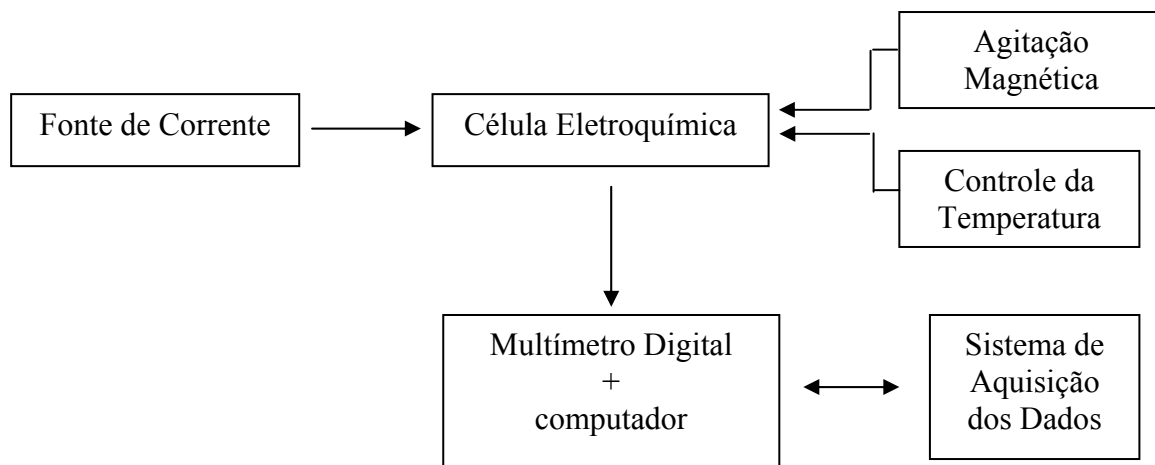


FIGURA 2.2: Esquema representativo dos componentes do sistema de anodização empregado.

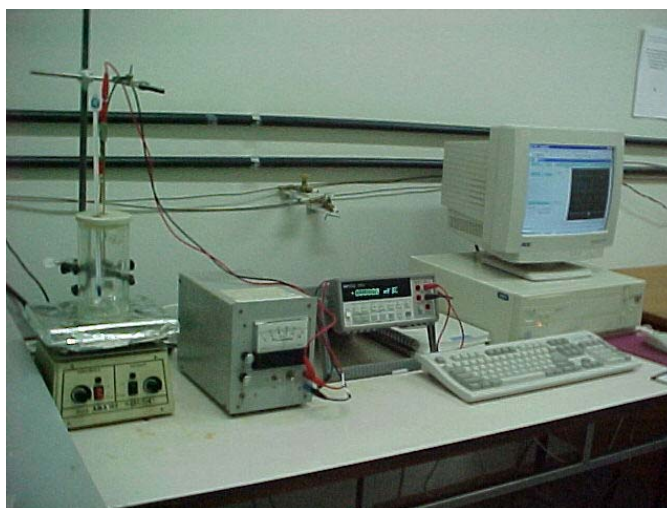


FIGURA 2.3: Foto do sistema de anodização empregado durante o trabalho.

2.3 – Condições de preparação dos filmes de óxido

No item anterior, descrevemos em linhas gerais como procedemos na preparação de óxidos anódicos de zircônio. Neste item, vamos descrever as condições de controle de tal preparação como: densidade de corrente, temperatura, concentração, dopante, etc. Como vários parâmetros estão envolvidos na preparação deste material, utilizamos a técnica de planejamentos fatoriais como um guia experimental, analisando de forma otimizada a influência destas condições sobre a preparação dos óxidos.

Para melhor compreensão dos diversos procedimentos adotados, vamos subdividir este item em outros quatro, visando ressaltar e deixar claro como foram feitos os estudos para o óxido de zircônio puro, o óxido de zircônio dopado com nióbio, e, finalmente, o óxido de zircônio dopado com cálcio. O quarto, e último, subitem aborda os experimentos de dupla anodização envolvendo os dois dopantes.

2.3.1 – Condições de preparação para o sistema ZrO_2 puro.

A preparação de filmes de óxido de zircônio puro foi estudada utilizando planejamentos fatoriais 2^3 , onde as variáveis investigadas foram: a densidade de corrente (j), a temperatura (T) e a concentração do eletrólito (C). Para cada eletrólito foi realizado um planejamento fatorial 2^3 , de acordo com as condições apresentadas na Tabela 2.1.

TABELA 2.1: Planejamento fatorial 2^3 das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 puro. Um planejamento foi efetuado para cada eletrólito estudado: ácido fosfórico e ácido oxálico.

Amostras	Níveis codificados			Níveis com seus respectivos valores			Código das amostras	
	<i>j</i>	C	T	<i>j</i> / mA/cm ²	C / mol/L	T / °C	Ácido Oxálico (C)	Ácido Fosfórico (P)
1	-1	-1	-1	08	0,05	05	C080505	P080505
2	+1	-1	-1	32	0,05	05	C320505	P320505
3	-1	+1	-1	08	0,2	05	C08205	P08205
4	+1	+1	-1	32	0,2	05	C32205	P32205
5	-1	-1	+1	08	0,05	25	C080525	P080525
6	+1	-1	+1	32	0,05	25	C320525	P320525
7	-1	+1	+1	08	0,2	25	C08225	P08225
8	+1	+1	+1	32	0,2	25	C32225	P32225

Se pensarmos que o eletrólito também foi uma variável de estudo, então o que fizemos foi um planejamento 2^4 , num total de 32 experimentos (mais as réplicas). Entretanto, vamos continuar nos reportando a tal conjunto de dados como dois planejamentos 2^3 distintos (cada um com 16 amostras). Conforme veremos mais adiante, isso facilitará a comparação entre os resultados para os filmes puros e dopados, já que um eletrólito foi mais usado do que o outro sob dadas condições.

O código (ou nome) dado a cada amostra tem por fim que sejamos capazes de identificá-las rapidamente, contanto que saibamos como ele foi construído. Para as amostras acima, e para as demais segue uma metodologia bem semelhante, o código é iniciado pela letra C ou P, indicando em qual eletrólito ela foi anodizada, se ácido oxálico ou fosfórico, respectivamente. Em seguida, nomeamos seguindo a ordem *j*CT. Quando temos decimal, apenas o valor após a vírgula é usado. Por exemplo, para a amostra 1 quando anodizada em ácido oxálico temos: C08(*j*)05(C)05(T). Como não há indicação para dopante, é porque temos o óxido puro.

2.3.2 – Condições de preparação para o sistema ZrO_2 dopado com Nb.

O estudo dos filmes anódicos de óxido de zircônio dopados com Nb também foi conduzido através de planejamentos fatoriais, mas neste caso, optamos por inserir um terceiro nível. Desta maneira, temos um fatorial chamado de 3^2 , com duas variáveis investigadas em 3 níveis, num total de 9 amostras. A partir de agora, trabalharemos bastante com planejamentos fatoriais de três níveis, o que será explicado mais adiante. As condições de preparação destes filmes dopados estão apresentadas na Tabela 2.2, onde temos as combinações entre os níveis de densidade de corrente e temperatura para cada amostra.

TABELA 2.2: Planejamento fatorial 3^2 das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 dopados com Nb. Os filmes foram preparados em ácido oxálico na presença do complexo aniônico de Nb, com estes estando presentes a uma concentração fixa de 0,05 mol/L e 0,02 mol/L, respectivamente.

Amostras	Código das amostras	j	T	$j / \text{mA/cm}^2$	T / °C
1	NbC0805	-1	-1	08	05
2	NbC2005	0	-1	20	05
3	NbC3205	+1	-1	32	05
4	NbC0825	-1	0	08	25
5	NbC2025	0	0	20	25
6	NbC3225	+1	0	32	25
7	NbC0840	-1	+1	08	40
8	NbC2040	0	+1	20	40
9	NbC3240	+1	+1	32	40

O código de cada amostra foi construído a partir de critérios semelhante aqueles usados para criar os nomes das amostras para o óxido puro. Como neste caso preparamos um filme dopado, iniciamos pelo símbolo químico referente ao dopante usado, Nb. Em seguida, temos a referência ao eletrólito C, ácido oxálico, seguido pelo valor de j e T usados.

A partir dos resultados obtidos com os filmes preparados segundo as condições acima, partimos então, para um estudo envolvendo as concentrações, tanto do eletrólito como do dopante Nb. Este novo conjunto de amostras foi preparado segundo as condições da Tabela 2.3, também por meio de um planejamento fatorial 3^2 .

TABELA 2.3: Planejamento fatorial 3^2 das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 dopados com Nb. Os filmes foram preparados em ácido oxálico na presença do complexo aniônico de Nb a uma densidade de corrente de 32 mA/cm^2 e na temperatura de 5°C .

Amostra	Código das amostras	E	D	E / mol/L	D / mol/L
1	ED_0501	- 1	-1	0,05	0,01
2	ED_201	0	-1	0,2	0,01
3	ED_501	+1	-1	0,5	0,01
4	ED_0502	-1	0	0,05	0,02
5	ED_202	0	0	0,2	0,02
6	ED_502	+1	0	0,5	0,02
7	ED_0505	-1	+1	0,05	0,05
8	ED_205	0	+1	0,2	0,05
9	ED_505	+1	+1	0,5	0,05

Não incluímos no código das amostras, neste caso, nem a indicação do dopante nem o eletrólito, mas como este foi o único estudo envolvendo as duas concentrações, é mais fácil associá-lo às letras ED (eletrólito e dopante). Seguindo as letras, vem os valores depois da vírgula das concentrações de E e D, respectivamente.

Um planejamento fatorial análogo ao apresentado na Tabela 2.2 foi feito usando como eletrólito o ácido fosfórico. As condições estão apresentadas na Tabela 2.4, a seguir, ressaltando se tratarem agora para o ácido fosfórico.

TABELA 2.4: Planejamento fatorial 3^2 das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 dopados com Nb em meio aquoso de 0,05 mol/L de ácido fosfórico e na presença de 0,02 mol/L do dopante.

Amostras	Código das amostras	j	T	$j / \text{mA/cm}^2$	T / °C
1	NbP0805	-1	-1	08	05
2	NbP2005	0	-1	20	05
3	NbP3205	+1	-1	32	05
4	NbP0825	-1	0	08	25
5	NbP2025	0	0	20	25
6	NbP3225	+1	0	32	25
7	NbP0840	-1	+1	08	40
8	NbP2040	0	+1	20	40
9	NbP3240	+1	+1	32	40

2.3.3 – Condições de preparação para o sistema ZrO_2 dopado com Ca.

O procedimento para o preparo dos filmes de óxido de zircônio dopados com cálcio consistiu na preparação de um complexo aniônico de cálcio com o EDTA. O complexo foi preparado pela adição de uma dada massa de hidróxido de cálcio a uma solução 0,05 mol/L de EDTA, sob agitação e aquecimento. A massa do hidróxido adicionada foi àquela necessária para levar a uma concentração do dopante de 0,05 mol/L em 0,05 mol/L do EDTA, portanto, 0,05 mol/L $Na_2[Ca(EDTA)]$ com pH em torno de 7.

A adição de ácido a esta solução pode facilmente levar a formação de precipitado, por este motivo o complexo não foi preparado diretamente em ácido fosfórico. Para a anodização, e a fim de evitar a precipitação, empregamos 90 mL da solução 0,05 mol/L $Na_2[Ca(EDTA)]$ juntamente com 10 mL da solução de 0,1 mol/L de ácido fosfórico. O ácido oxálico não pôde ser usado neste estudo porque precipita como oxalato de cálcio.

Na Tabela 2.5, apresentamos as condições de corrente e temperatura inicialmente investigadas para o dopante cálcio. Observe que usamos as mesmas

condições que haviam sido adotadas para o nióbio, de modo que possamos fazer um paralelo entre os dopantes. No código das amostras omitimos o P de ácido fosfórico porque só trabalhamos neste meio com o Ca.

TABELA 2.5: Planejamento fatorial 3^2 das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 dopados com Ca em meio aquoso de 0,1 mol/L de ácido fosfórico e na presença de 0,05 mol/L do complexo contendo o dopante. Para a anodização foram empregados 90 mL da solução do dopante e 10 mL da solução do eletrólito.

Amostras	Código das amostras	j	T	$j / \text{mA/cm}^2$	T / °C
1	Ca0805	-1	-1	08	05
2	Ca2005	0	-1	20	05
3	Ca3205	+1	-1	32	05
4	Ca0825	-1	0	08	25
5	Ca2025	0	0	20	25
6	Ca3225	+1	0	32	25
7	Ca0840	-1	+1	08	40
8	Ca2040	0	+1	20	40
9	Ca3240	+1	+1	32	40

Adicionalmente, resolvemos investigar a influência da concentração do ácido fosfórico nas condições de preparação dos filmes, tanto pelo volume adicionado na solução de anodização, como pelo valor da concentração do ácido. A Tabela 2.6, a seguir, mostra a variação na composição da solução para este estudo. É importante ressaltar aqui, que para tal estudo não usamos a técnica de planejamentos fatoriais.

TABELA 2.6: Composição da solução de anodização variando a concentração do ácido fosfórico. O volume final total foi mantido em 100 mL e foi completado pela solução do complexo 0,05 mol/L $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$.

Amostras	Volume do ácido / mL	Concentração do ácido / mol/L
Ca_A	10	0,1
Ca_B	20	0,1
Ca_C	30	0,1
Ca_D	10	0,2
Ca_E	20	0,2
Ca_F	30	0,2

2.3.4 – Condições de preparação dos filmes duplamente anodizados.

O procedimento de dupla anodização consistiu, basicamente, em realizar o primeiro crescimento do filme durante um tempo mais curto (ordem de 150 s), e depois reiniciar a anodização em nova solução e sobre a mesma placa, agora já recoberta com óxido, pelo período de 3.600 s como feito na maioria das amostras.

Conforme descrito no parágrafo acima, estas foram as linhas gerais do procedimento, o que diferiu entre as diferentes condições de dupla anodização das amostras foi, por exemplo, o tempo usado na primeira anodização, a presença do dopante já na primeira solução, a temperatura do experimento, densidade de corrente etc. Algumas das amostras que foram preparadas tiveram como referência as condições das amostras anodizadas em uma única etapa e, provavelmente, já relatadas nos demais tópicos.

Neste tópico vamos descrever as condições de preparação apenas dos filmes duplamente anodizados que foram preparados de modo mais sistemático, como por meio de planejamentos fatoriais. As demais amostras que foram feitas, também empregando a dupla anodização e com o propósito de comparar com uma outra amostra diretamente, serão discriminadas quando preciso for.

Na Tabela 2.7 está representado um outro conjunto de 9 ensaios obtido por planejamento fatorial de 3 níveis. Este fatorial é referente às amostras duplamente anodizadas para uma temperatura de 25 °C. Havia a intenção de repetir o mesmo planejamento para uma temperatura distinta, no caso, 15 °C. Entretanto, não

realizamos outros nove ensaios para a temperatura inferior, mas optamos por reproduzir apenas três deles a 15 °C, foram ensaios análogos ao 4, 5 e 6, hachureados na Tabela.

TABELA 2.7: Planejamento fatorial 3^2 envolvendo as variáveis tempo de 1ª anodização (τ_1) e a densidade de corrente (j) para o estudo de reanodização das amostras de óxido de zircônio dopado com Nb.

Amostras	Código das amostras	τ_1	j	τ_1 / s	$j / \text{mA/cm}^2$
1	8020_25	-1	-1	80	20
2	15020_25	0	-1	150	20
3	25020_25	+1	-1	250	20
4	8032_25	-1	0	80	32
5	15032_25	0	0	150	32
6	25032_25	+1	0	250	32
7	8040_25	-1	+1	80	40
8	15040_25	0	+1	150	40
9	25040_25	+1	+1	250	40

2.4 – Caracterização estrutural e morfológica dos filmes

A estrutura cristalina das amostras foi determinada por difratometria de raios-X (DRX) usando um difratômetro Siemens modelo D5000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e ângulos 2θ variando entre 20 e 60 °.

A análise morfológica dos filmes de óxido foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (SEM) empregando como equipamento um microscópio da marca ZEISS DSM 940A. Não houve o recobrimento das amostras com ouro para a análise e a tensão usada durante a análise foi de 20 kV, sob diferentes aumentos (especificados nas micrografias).

A presença dos íons Nb e Ca no filme de óxido de zircônio foi determinada qualitativamente por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) usando um espectrômetro PGT Prism.

2.5 – Como foram calculados os parâmetros obtidos das curvas E –t e dos difratogramas:

A Figura 2.4 representa uma curva E –t típica do nosso sistema, e será usada para exemplificar como alguns parâmetros, como velocidade de crescimento, potencial de ruptura, potencial médio de ruptura e amplitude das oscilações, foram obtidos a partir dela.

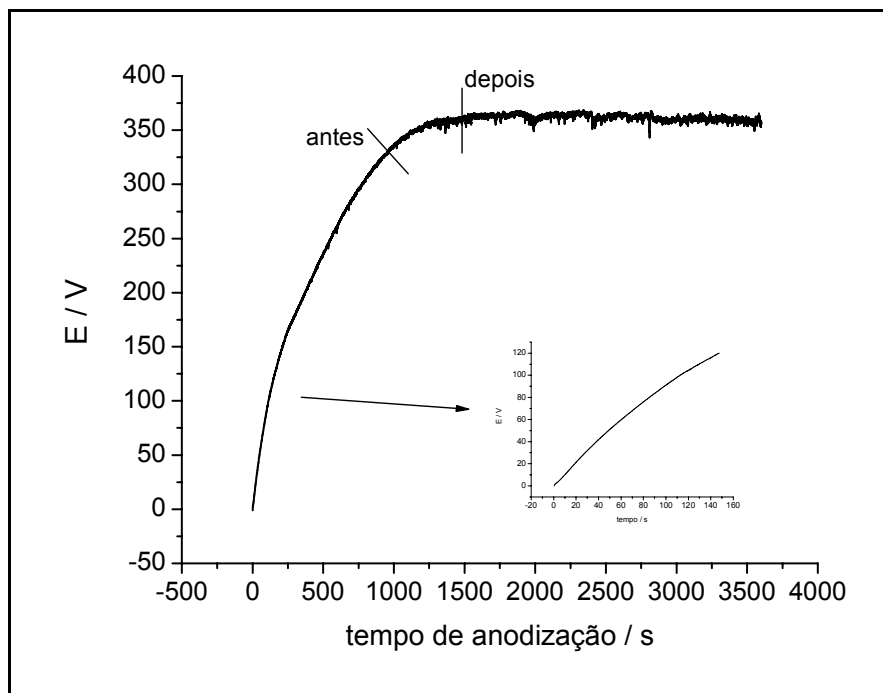


FIGURA 2.4: Curva de anodização (E –t) para uma dada condição e que será usada para exemplificar o cálculo dos parâmetros.

A velocidade de crescimento do filme (dE/dt) foi obtida pela regressão linear da região de crescimento do filme até o potencial de 120 V, potencial escolhido

porque para todas as amostras, mesmo àquelas preparadas na maior densidade de corrente, é um potencial que está ainda afastado do início da ruptura eletrolítica do filme. A ampliação na Figura representa a região da curva até o potencial de 120 V.

Já o potencial de ruptura do filme foi obtido a partir da média entre dois pontos em torno do ponto de inflexão da curva, quando se observa uma mudança brusca na inclinação da mesma. Estes pontos tomados para se obter o valor médio estão indicados na Figura com um traço, acompanhados das palavras *antes* e *depois*. O que chamamos por t_R , ou tempo de ruptura, é o tempo correspondente ao valor encontrado para o potencial de ruptura.

Em artigo recente, MONFORT et al. (2007) também usam a mudança brusca na inclinação da curva como um critério para inferir o valor do potencial de ruptura para uma amostra.

O potencial médio de ruptura corresponde ao potencial médio da região das oscilações. Para as amostras anodizadas em uma maior densidade de corrente (20 e 32 mAcm⁻²) tal potencial foi calculado a partir do tempo de 1.500 s, enquanto que para o menor valor de densidade de corrente foi a partir de 2.000 s, quando se tem uma condição de regime oscilatório estável, até o final da anodização em 3.600 s. Para se chegar ao valor do potencial médio, propriamente dito, usamos o programa Origin. Os pontos correspondentes à região escolhida foram colocados em uma nova planilha e com a ajuda do programa fez-se a estatística da coluna. A média (mean) corresponde ao potencial médio de ruptura, enquanto que o desvio padrão (sd) corresponde à amplitude (A) das oscilações.

Já para o cálculo do percentual da fase estabilizada utilizamos os seguintes critérios:

1. partindo do difratograma de uma certa amostra, Figura 2.5, selecionamos, primeiramente, a região da curva de interesse incluindo os 3 picos A₁, A₂ e A₃. No difratograma esta região compreendeu 2θ indo de 27 a 32,4° (detalhe na Figura 2.5).

A₁ – pico referente à fase monoclinica

A₂ – pico referente à fase estabilizada

A₃ – pico referente ao zircônio metálico

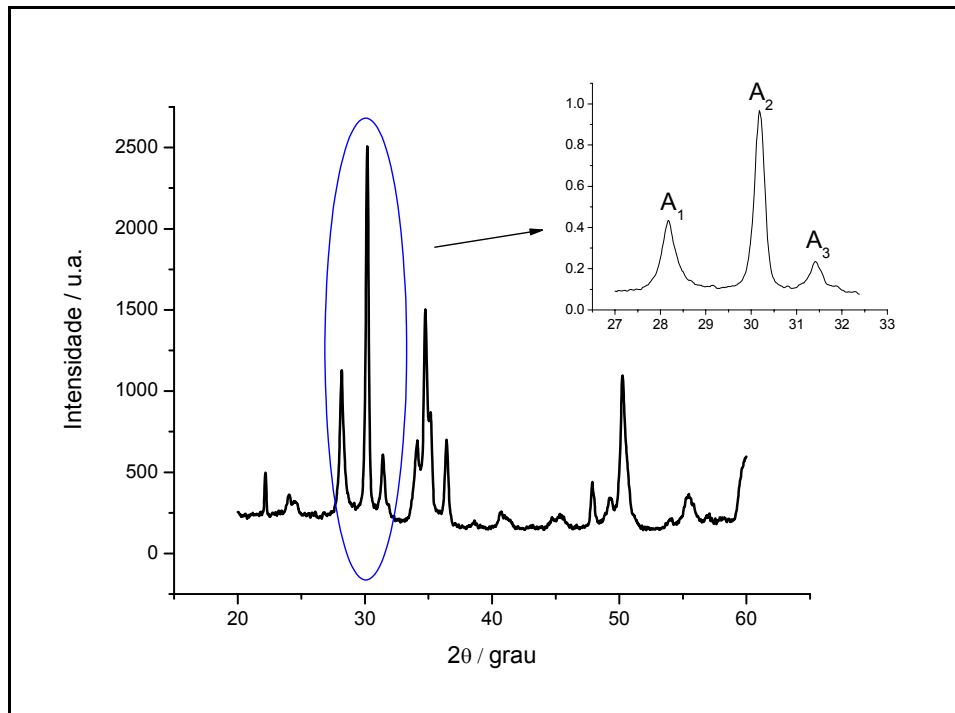


FIGURA 2.5: Difratoograma para uma dada amostra, com a região a ser ajustada aparecendo ampliada no detalhe (A_1 fase monoclinica, A_2 fase estabilizada e, A_3 zircônio metálico)

2. os pontos situados entre 27 e 32,4° foram então extraídos para uma nova planilha;
3. calculamos a integral para este trecho da curva. Com isto temos a área sob a curva, que foi então usada para dividir a coluna dos dados (normalização);
4. normalizada a área, passamos então ao ajuste dos picos. O ajuste foi feito pela Lorentziana da seguinte forma:

Origin: analysis / fit multi-peaks / Lorentziana

O ajuste é feito de acordo com o número de picos que temos, na maioria das vezes são os três picos já citados, entretanto, em alguns casos, pode surgir um ombro, ou, até mesmo um pico se desdobrar em dois. O ajuste tem sido realizado desta maneira com sucesso, obtendo um coeficiente R, em média, de 98%.

Ao término dessas etapas, temos o valor da área para cada pico e então calculamos o percentual da fase estabilizada (FE) como segue:

$$\%FE = \frac{A_2}{A_1 + A_2} \times 100$$

CAPÍTULO III

Neste terceiro capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos no decorrer do trabalho envolvendo a análise dos dados de anodização, tanto para o óxido anódico de zircônio puro, como para o óxido anódico deste metal dopado com nióbio e cálcio. Serão analisadas as curvas de potencial em função do tempo ($E-t$) dos distintos filmes, bem como analisaremos ainda os resultados das caracterizações físicas e morfológicas com algumas das condições.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO:

PARTE I - ANODIZAÇÃO

3.1 – Resultados para a anodização do óxido de zircônio puro.

A formação do óxido de zircônio puro (não dopado) foi estudada para dois eletrólitos distintos: o ácido oxálico e o ácido fosfórico. Nos sub-tópicos que seguem, apresentaremos os resultados obtidos para filmes formados nestes dois meios.

3.1.1 - Estudo da anodização do zircônio em solução de ácido oxálico.

As variáveis de preparação dos filmes anódicos de ZrO_2 , em solução aquosa de ácido oxálico, foram investigadas através de um planejamento fatorial 2^3 . As variáveis estudadas, e seus respectivos níveis, foram apresentadas no Capítulo II, Tabela 2.1.

Na Figura 3.1 temos apenas a região de crescimento das curvas potencial em função do tempo ($E-t$) para os filmes de ZrO_2 não dopados, sob diferentes condições. Das três variáveis investigadas, densidade de corrente, concentração do eletrólito e temperatura, a densidade de corrente confere à curva $E-t$ uma separação bem clara entre os dois níveis estudados. Para esta mesma região, não se distinguem particularidades nas curvas para as outras duas variáveis de forma tão clara. Conforme veremos mais adiante, o nível em que a temperatura foi

avaliada tem uma implicação na amplitude das oscilações na região pós-ruptura. Voltaremos a comentar em mais detalhes a influência de cada variável sobre o filme formado ao longo deste item.

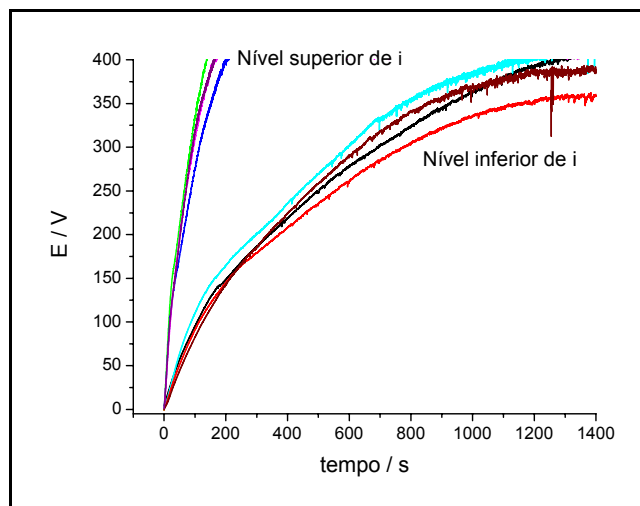


FIGURA 3.1: Região de crescimento das curvas E -t para a anodização do Zr em solução aquosa de ácido oxálico sob as condições descritas na Tabela 2.1.

A partir das curvas E -t foram determinados alguns parâmetros (ou respostas) que estão apresentados na Tabela 3.1. Tais parâmetros correspondem à taxa de crescimento do filme (dE/dt), seu potencial de ruptura (E_R), o tempo em que ocorre a ruptura (t_R), o potencial de ruptura médio (E_{RM}), e a amplitude das oscilações (A).

Relembrando, a taxa de crescimento foi obtida pela regressão linear da região de crescimento do filme até o potencial de 120 V. O potencial de ruptura foi obtido a partir da média entre dois pontos em torno do ponto de inflexão da curva, quando se tem uma mudança brusca da inclinação. O que chamamos por t_R (tempo de ruptura) é o tempo correspondente ao valor encontrado para o potencial de ruptura. Já o potencial médio de ruptura corresponde ao potencial médio da região das oscilações. Por fim, deve-se entender por amplitude o valor do desvio padrão da amplitude das oscilações tomado, em geral, a partir do mesmo intervalo empregado para o cálculo do E_{RM} .

TABELA 3.1: Parâmetros (ou respostas) calculados a partir das curvas $E - t$ para os filmes de ZrO_2 puro em meio aquoso de ácido oxálico. Os valores correspondem ao valor médio de duplicatas.

Código das amostras	$dE/dt / V/s$	E_R / V	t_R / s	E_{RM} / V	A / V
C080505	0,87	401,4	1.326	413,1	3,41
C320505	6,07	454,8	215	478,4	11,93
C08205	0,96	393,0	1.115	409,3	6,48
C32205	5,59	417,1	230	485,7	11,87
C080525	0,80	349,6	1.238	357,6	3,54
C320525	4,58	436,4	232	430,0	5,53
C08225	0,93	369,5	1.109	376,7	5,90
C32225	5,06	423,9	200	463,7	4,46

Uma melhor maneira de observar o que ocorre na resposta quando mudamos uma variável no sistema e mantemos fixas as demais, é calcular os efeitos para este planejamento. Os coeficientes, que correspondem aos efeitos principais e de interação entre duas ou três variáveis, podem ser obtidos segundo descrito na Introdução. Na Tabela 3.2 temos os efeitos para quatro respostas que foram avaliadas neste estudo.

TABELA 3.2: Efeitos, principais e de interação entre as variáveis, estimados para o planejamento fatorial 2^3 da anodização do ZrO_2 puro em meio aquoso de ácido oxálico. Representados na cor azul estão os valores que não têm significância estatística (teste *t de Student*).

	dE/dt/ V/s	E_R/V	E_{MR}/V	A / V
Média	3,1 ± 0,11	405,7 ± 1,57	426,8 ± 2,79	6,64 ± 0,45
Efeitos Principais				
<i>j</i>	4,4 ± 0,22	54,7 ± 3,14	75,3 ± 5,57	3,62 ± 0,89
C	0,055 ± 0,22	-9,68 ± 3,14	14,1 ± 5,57	1,08 ± 0,89
T	-0,53 ± 0,22	-21,7 ± 3,14	-39,6 ± 5,57	-3,57 ± 0,89
Interação de dois fatores				
<i>jC</i>	-0,055 ± 0,22	-15,4 ± 3,14	6,44 ± 5,57	-1,64 ± 0,89
<i>jT</i>	0,48 ± 0,22	15,9 ± 3,14	4,46 ± 5,57	-3,34 ± 0,89
CT	0,25 ± 0,22	13,4 ± 3,14	12,3 ± 5,57	-0,43 ± 0,89
Interação de três fatores				
<i>jCT</i>	0,23 ± 0,22	-0,78 ± 3,14	0,88 ± 5,57	-0,075 ± 0,89

Com relação à Tabela 3.2, convém deixar claro como interpretar os valores de cada efeito, por exemplo, dizer que o efeito principal da densidade de corrente na taxa de crescimento do filme é de 4,4 mA/cm², significa dizer que a resposta dE/dt sobe em média 4,4 mA/cm² quando o nível da variável densidade de corrente passa de 8 para 32 mA/cm². O efeito quando apresenta um sinal negativo, como o efeito da temperatura na taxa de crescimento, significa dizer que a resposta média diminui quando a variável passa de seu nível inferior para o nível superior. Os efeitos relacionados à interação de dois e três fatores que têm significância estatística mostram que há interação entre as variáveis e, portanto, elas de fato não devem ser estudadas separadamente.

Fazendo uma análise geral num primeiro momento, o efeito principal da densidade de corrente é o mais pronunciado para todas as respostas avaliadas. A temperatura também se apresenta como uma variável importante, já a concentração do eletrólito é quem apresenta um menor efeito sobre as respostas, chegando em alguns casos a não ter significância estatística (aplicado teste *t de Student*), são os valores que estão na cor azul. Nestes casos, pode-se dizer, então, que o valor da

variável concentração do eletrólito não tem nenhuma influência sobre o valor da resposta.

A variável densidade de corrente na anodização galvanostática de metais válvulas foi um fator que apresentou grande efeito sobre as respostas analisadas. Sua forte influência sobre o crescimento (YAHALON & HOAR, 1970) (DYER & LEACH, 1978) (DEPLANCKE & WINAND, 1988) (GOMES et al., 1991) (KHASELEV & TURNER, 2000), o potencial de ruptura (IKONOPISOV et al., 1979) (GOMES et al., 1991), as oscilações do potencial (IKONOPISOV et al., 1979), a formação de tensões no interior do filme (ARCHIBALD & LEACH, 1977) (KIM et al., 1995) bem como em sua espessura (YAHALON & HOAR, 1970) são relatadas na literatura.

Para que possamos ter uma visão mais clara das implicações que têm os resultados apresentados nas Tabelas anteriores, vamos analisar as respostas separadamente, uma a uma, nos parágrafos que se seguem.

Velocidade de crescimento do filme de óxido (dE/dt)

Assumindo que a formação do óxido é o único processo anódico durante a formação do filme, dE/dt representa a taxa de crescimento do filme de óxido. GOMES et al. (1991) e EI-MAHDY (1997) também usam o valor de dE/dt para representar a velocidade de crescimento do filme de óxido anódico.

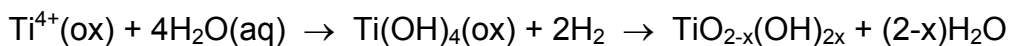
De acordo com a observação dos valores, seja da Tabela 3.1 ou 3.2, há um aumento na taxa de crescimento do filme com o aumento da densidade de corrente, fato também observado por outros autores com diferentes metais válvulas estudados (GOMES et al., 1991) (EI-MAHDY, 1997) (SUL et al., 2001). A expressiva mudança que dE/dt sofre com a variação da densidade de corrente implica em uma alteração de vários processos durante a anodização, como a mobilidade iônica na interface do eletrodo, formação de estresse no interior do filme e estrutura do óxido formado.

O efeito da variável concentração do eletrólito não mostrou significância estatística para a taxa de crescimento diante das condições aqui estudadas. Entretanto, dados da literatura apontam uma influência desta variável nas propriedades do óxido. EL-MAHDY (1997) observou que há um aumento na taxa de crescimento do filme com a concentração do ácido fosfórico, para filmes de nióbio, que seria decorrente do aumento na incorporação dos íons fosfatos na interface óxido / solução. Entretanto, os valores investigados devem ser considerados, pois

El-Mahdy utilizou uma faixa de concentração ampla (0,25 a 7,0 mol/L), enquanto que não passamos de 0,2 mol/L.

Já a variável temperatura apresentou um efeito principal negativo para todas as respostas avaliadas, significando que o seu aumento de 05 para 25 °C promove uma diminuição nos valores de tais respostas. SUL et al. (2001) ao estudar o efeito da temperatura no crescimento de filmes anódicos de titânio, também relatam um decréscimo na eficiência de corrente, no potencial anódico e na velocidade de crescimento quando aumentaram a temperatura de 17 para 42°C.

SUL et al. (2001), justificam a observação com base no fato de que o crescimento eletroquímico do óxido envolve uma reação redox que ocorre na interface do filme de óxido com o eletrólito, como segue:



Esta reação é exotérmica. De um modo geral, a reação eletroquímica acima indica uma mudança na entalpia do sistema ($\Delta H > 0$). Assim, termodinamicamente, quando a temperatura do eletrólito é aumentada, este aumento favorece os reagentes, inibindo a formação do filme de óxido e conseqüentemente, reduzindo a velocidade de formação do filme.

Os autores acrescentam ainda que em termos da atividade do eletrólito, um aumento na temperatura acelera a mobilidade iônica deste, e então diminui a resistência elétrica do eletrólito. Conseqüentemente, há uma diminuição do potencial de formação anódica.

O nosso resultado aponta para um ligeiro decréscimo na velocidade de crescimento do filme pelo aumento da temperatura e, por analogia à justificativa anterior dada ao titânio, podemos pensar na reação redox exotérmica que ocorre na interface, imaginando que à medida que aumentamos a temperatura estaremos retardando o crescimento do filme por uma questão de equilíbrio.

Potencial de ruptura (E_R)

Segundo a Tabela 3.2, quando a densidade de corrente passou de 8 para 32 mA/cm² o potencial de ruptura dos filmes cresceu em média 54,7 V. Investigando as condições de anodização do nióbio em meio de ácido sulfúrico, GOMES et al. (1991), comentam que o potencial de ruptura se mostrou quase independente da densidade de corrente. Entretanto, do menor para o maior valor da densidade de corrente investigada, a variação foi muito pequena, apenas 6 mA/cm², e isto pode

explicar a quase independência. Em nosso caso, a ampliação do intervalo de estudo, já que entre os dois níveis há uma diferença de 24 mA/cm^2 , mostrou como o potencial de ruptura tem grande dependência com a variável densidade de corrente. É claro que se deve considerar também o fato dos dois trabalhos ora comparados, tratarem de metais diferentes.

O efeito que a densidade de corrente exerce sobre o potencial de ruptura do filme é bastante controverso. Assim como em nosso trabalho, DI QUARTO et al (1984) já haviam observado um aumento do potencial de ruptura com a densidade de corrente na anodização do zircônio, mas, o efeito foi contrário quando o metal anodizado foi o alumínio (IKONOPISOV et al., 1979). A resposta potencial de ruptura também parece estar bastante associada com a natureza do metal em estudo pelo tipo de óxido formado. Por exemplo, para o zircônio e alumínio citados acima, o primeiro favorece a formação de filmes do tipo barreira, enquanto o alumínio leva a formação de filmes porosos. Tal comportamento está relacionado com a mobilidade dos íons responsáveis pela formação do óxido.

Embora os filmes crescidos na maior densidade de corrente tenham alcançado a ruptura em potenciais mais altos, o tempo requerido para esses filmes sofrerem a ruptura eletrolítica foi da ordem de apenas 200 s, ao passo que mais de 1.000 s foi necessário para se chegar na ruptura dos filmes crescidos a 8 mA/cm^2 . Isto é claramente entendido quando lembramos do alto valor para a taxa de crescimento dos filmes no nível de 32 mA/cm^2 .

O pequeno intervalo de concentração estudado pode não ter sido suficiente para influenciar a taxa de crescimento do filme, porém teve alguma influência sobre o potencial de ruptura. Observou-se que o aumento na concentração do ácido oxálico diminuiu em média 9 V o potencial de ruptura dos filmes. Este decréscimo que o potencial de ruptura sofre pelo aumento da concentração do eletrólito também foi reportado na literatura (ARIFUKU et al., 1980) (MONTERO et al., 1985). A justificativa para tal, está baseada no fato de que o aumento da concentração da solução favoreceria a incorporação de ânions ao filme de óxido em crescimento. Como no modelo proposto por ALBELLA et al. (1984) os ânions do eletrólito são fontes de elétrons para a avalanche eletrônica, então, é razoável pensar que quando os ânions estão a uma maior concentração mais facilmente ocorrerá a ruptura.

Os efeitos da temperatura nos processos de crescimento e ruptura eletrolítica do óxido são de uma análise complexa, pois sua variação causa uma mudança em

muitos parâmetros da anodização que influenciam nos eventos associados ao óxido, como a viscosidade do eletrólito.

De acordo com o modelo proposto por IKONOPISOV (1977), o potencial de ruptura teria uma relação inversamente proporcional à temperatura, entretanto o modelo não considera outros processos dependentes da temperatura como a mudança de resistividade da solução. Outros trabalhos mostram uma independência da temperatura no potencial de ruptura do óxido (KATO et al., 1984), ou apontam para um forte efeito quando o eletrólito dissolve o óxido (DIGGLE, 1973).

Um efeito pronunciado da temperatura foi verificado para o potencial de ruptura, que diminuiu em torno de 20 V quando elevamos a temperatura do banho. É interessante ressaltar aqui o fato de que a temperatura apresentou uma considerável interação com as outras variáveis estudadas sobre esta resposta, fato este não considerado nos demais trabalhos da literatura. É razoável, portanto, esta discordância entre diferentes trabalhos que usam intervalos de temperatura distintos, mantendo fixas as demais variáveis. Ao fazermos isso não levamos em conta a interdependência da temperatura com as outras variáveis sobre aquela faixa investigada, explicando a dificuldade de um modelo empírico que satisfaça um grande conjunto de observações experimentais.

Para melhor compreensão do que estamos nos referindo, vamos apresentar o resultado que obtivemos quando fixamos algumas das condições experimentais já estudadas pelo planejamento anterior, e variamos a temperatura do eletrólito em outros três valores: 0, 40 e 50 °C. Na Figura 3.2 estão representadas as curvas E -t para o total de cinco valores de temperatura estudados.

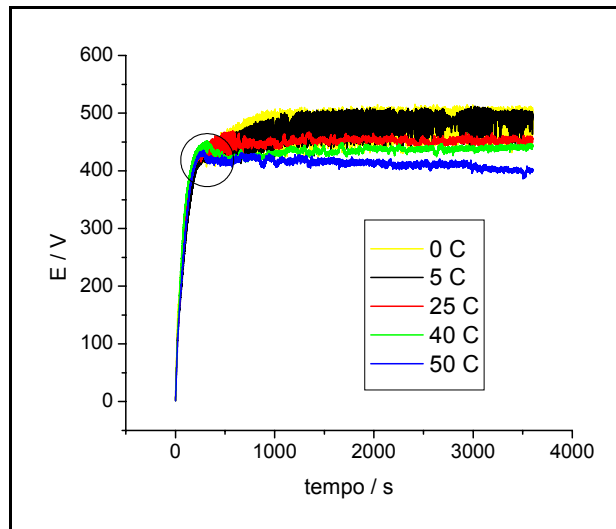


FIGURA 3.2: Curvas E –t para filmes de ZrO₂ em meio de ácido oxálico para cinco valores distintos de temperatura. As demais condições de preparação foram: $j = 32$ mA/cm² e concentração do eletrólito de 0,2 mol/L.

Por ora, vamos enfatizar apenas a variação do potencial de ruptura com as temperaturas empregadas na preparação destas amostras, Figura 3.3 a seguir. Outros aspectos a serem ressaltados serão discutidos mais adiante.

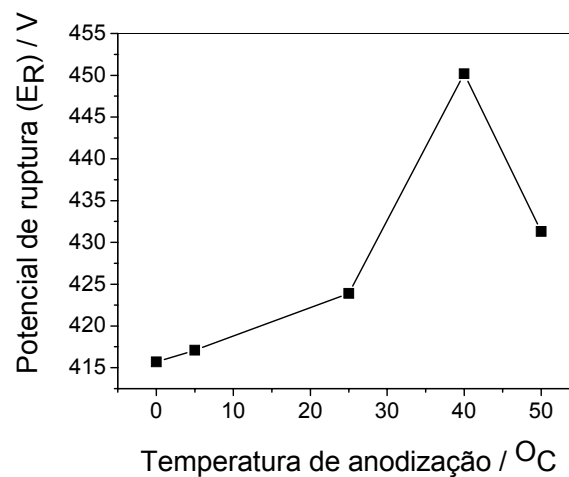


FIGURA 3.3: Potencial de ruptura em função de diferentes temperaturas que foram empregadas na anodização das amostras da Figura 3.2 ($j = 32$ mA/cm² e concentração do ácido oxálico de 0,2 mol/L).

Analisando apenas a Figura acima, ela parece contradizer nosso próprio resultado, pois dentro do intervalo de 0 a 40 °C o que vimos foi um aumento do

potencial de ruptura com a temperatura, e não um decréscimo. Por outro lado, se olharmos apenas o intervalo entre 40 e 50 °C, o potencial parece decrescer com o aumento da temperatura. Ou ainda, entre 25 e 50 °C, nem sequer é possível vislumbrar uma tendência. Não devemos considerar o valor do E_R na temperatura de 40 °C como um valor anômalo, mas como veremos adiante, ocorre uma mudança em torno desta temperatura.

Este exemplo mostra como podemos avaliar distintamente um mesmo resultado, fruto do trabalho de um único experimentador, com o mesmo metal, sob três aspectos distintos. Esta deve ser uma das razões para que haja tanta divergência entre os trabalhos da literatura, onde a interdependência entre as variáveis é ignorada dentro do intervalo investigado.

Potencial médio de ruptura (E_{MR}) e Amplitude das oscilações (A)

No nosso sistema, a temperatura mostrou ainda um importante efeito sobre a região oscilatória, mas não temos claro qual a relação exata desta variável com a amplitude das oscilações, por exemplo.

Em adição aos experimentos relacionados ao planejamento fatorial, avaliamos no nosso sistema a influência que tem a agitação da solução na preparação dos filmes. Segundo trabalhos do PARKHUTIK et al. (2000), a agitação do eletrólito durante a anodização tem efeito sobre a região oscilatória, tão pouco explorada na literatura. Segundo os autores, que trabalharam com o monocristal de silício, a agitação da solução causa uma queda na amplitude e no período das oscilações, por causar um aumento nos processos de difusão do eletrólito. Os autores relatam ainda o efeito como reversível, ou seja, desligando a agitação as oscilações voltam a ter uma amplitude e um período maiores.

A agitação também promove uma mudança no comportamento da curva quando o metal empregado na anodização foi o alumínio, de acordo com os resultados obtidos por CARDOSO (2001). No nosso caso, a agitação do eletrólito não mostrou ter nenhum efeito sobre o comportamento da curva, portanto, mantivemos a agitação como uma forma de dissipar o calor gerado pelo *spark*.

SUL et al. (2001) também não notaram diferenças significativas no comportamento do óxido de titânio anodizado em ácido fosfórico quando a velocidade de agitação do eletrólito foi aumentada. Ainda assim, os autores ressaltam a importância da agitação como uma forma de remover as bolhas de gás

na superfície do eletrodo, sobretudo quando a região de ruptura é alcançada, pois há uma evolução mais intensa de gás.

Outro experimento exploratório nos levou a preparação das amostras já apresentadas na Figura 3.2. A idéia inicial era a de explorar um pouco mais a região das oscilações de potencial, visto a relação que foi verificada entre esta resposta e a temperatura. Observando a Figura 3.2, podemos destacar alguns comportamentos, talvez dois sejam mais evidentes: a variação de amplitude no intervalo de temperatura estudado e, a aparente mudança no comportamento cinético da curva a partir da temperatura de 40 °C (região destacada com um círculo).

Em baixas temperaturas os *sparks* podem ser observados durante todo o experimento, e associados a este fenômeno está uma grande amplitude das oscilações. Para a temperatura de 5 °C, pode-se observar a partir de 2.500 s regiões onde há uma queda abrupta da oscilação, voltando depois à valores de amplitude em torno daquela anterior. Enquanto dura esta condição de baixa amplitude, poucas centelhas são observadas. Na temperatura de 25 °C, logo após a ruptura eletrolítica, observa-se ainda um aumento do potencial com o tempo que é acompanhado de uma amplitude comparável àquelas a baixa temperatura. Mas em torno de 450 s esta amplitude cai abruptamente, e assim permanece até o final do experimento. Ao se elevar a temperatura, a amplitude diminui bastante e praticamente não são observados os *sparks*.

O aumento da temperatura do eletrólito provoca uma diminuição não apenas nos valores da amplitude das oscilações, mas também no potencial médio das oscilações. Além disso, é observado para as temperaturas de 40 e 50 °C um comportamento distinto da curva na região em torno da ruptura (em destaque na curva da Figura 3.2). Este comportamento está descrito por PARKHUTIK et al. (1992) como uma curva cinética que é observada quando o eletrólito pode dissolver o óxido, inclusive ilustrada na Figura 1.1. Tal cinética indicaria que o óxido formado não sofreu a ruptura eletrolítica, mas sim que tem um crescimento poroso. A ruptura eletrolítica é assistida por *sparks*, cristalização local do óxido, formação de fissuras etc. Tais observações descritas por Parkhutik estão em concordância com nossos resultados, onde para as temperaturas mais elevadas poucas centelhas só são verificadas em torno da região de ruptura, antes mesmo das oscilações alcançarem um valor estacionário, elas já não são mais vistas.

Do que foi comentado anteriormente, o uso de temperaturas elevadas durante a anodização pode estar acarretando numa mudança da cinética do processo. Para baixas temperaturas, provavelmente, temos a ruptura elétrica do filme já que o processo é assistido por *sparks* durante seu curso. Para as temperaturas altas, podemos então pensar que temos o crescimento de um filme com uma camada externa mais porosa, onde o eletrólito passou a desempenhar o papel de dissolver a camada externa do óxido. Isto justificaria também a queda do potencial médio das oscilações que foi observada. Na temperatura de 25 °C, talvez tenhamos um processo intermediário.

A seguir, Tabela 3.3, temos os valores obtidos para a taxa de crescimento dos filmes, potencial de ruptura, potencial médio das oscilações e amplitude das oscilações extraídos daquelas curvas representadas na Figura 3.2.

TABELA 3.3: Valores obtidos a partir das curvas E –t da Figura 3.2.

Temperaturas / °C	dE/dt / V/s	E _R / V	E _{MR} / V	A / V
0	7,60	415,7	478,8	15,9
5	5,59	417,1	485,7	11,9
25	5,06	423,9	463,7	4,46
40	5,59	450,2	439,6	2,51
50	4,64	431,3	410,3	2,75

Das respostas avaliadas, a amplitude das oscilações de potencial é aquela que mostra a tendência inquestionável de decrescer com o aumento da temperatura, até um valor tal onde parece estabilizar (a partir de 40 °C). A tendência apesar de mantida, quando ignoramos o efeito da densidade de corrente e da interação dos dois fatores que também sabemos serem significativos, apresenta neste caso uma variação de cerca de 13 V entre os extremos estudados.

A diminuição abrupta da amplitude das oscilações, comentada anteriormente e verificada nos filmes crescidos a 25 °C, é um evento que já havia sido observado pelo DONIZETE (2002) em seu trabalho de doutorado. Este utilizou uma placa de zircônio da Aldrich, enquanto que a placa utilizada neste trabalho foi da Alfa Aesar. Uma das características da placa da Aldrich foi apresentar uma amplitude de oscilação bem maior do que a observada para uma mesma condição experimental

com a placa da Alfa Aesar. A diferença entre as placas está relacionada a um tratamento térmico que a placa da Alfa Aesar sofre (*annealing*), segundo especificado pelo fabricante. Embora esta diminuição abrupta da amplitude seja mais evidente com a placa da Aldrich, sob algumas condições ela também pode ser verificada no nosso sistema, podendo ser um indício de uma transição de fase.

Poucos trabalhos científicos sequer comentam sobre este tipo de especificação dos substratos metálicos que vem discriminado pelo fabricante no rótulo do produto. Em sua maioria, apenas as etapas de limpeza, polimento químico (*etching*), eletropolimento, ou tratamento térmico posterior, são ressaltadas. Recentemente, foi mostrada a importância das impurezas provenientes do substrato no crescimento de camadas de óxido anódico (FRATILA-APACHITEI et al., 2004), e similarmente ao que encontramos, BOCCHETTA et al. (2003) mostraram a influência do *annealing* sobre as características morfológicas de folhas de alumínio, em comparação à substratos que não sofreram o *annealing*. Ressaltando que o tratamento térmico no caso do trabalho citado não foi promovido pelos autores, mas pelo fornecedor do material, assim como na situação do nosso trabalho.

Dando respaldo às nossas observações, o trabalho de BOCCHETTA et al. (2003) mostrou uma grande diferença entre as placas estudadas (com e sem *annealing*). O óxido de alumínio formado sobre o substrato com *annealing* apresentou uma dissolução química mais lenta, e esta maior estabilidade foi relacionada a uma menor concentração de defeitos no óxido formado.

Apesar desta ser uma importante observação deste trabalho, não vamos tecer uma comparação detalhada no momento sobre as diferenças do óxido de zircônio preparado nestes dois tipos de substratos. Mas é fundamental que tenhamos a noção desta diferença.

3.1.2 - Estudo da anodização do Zr em meio aquoso com ácido fosfórico:

estudo comparativo dos dois eletrólitos.

Na Tabela 3.4 apresentamos os valores das respostas dE/dt , t_R e E_R para o sistema ZrO_2 puro quando o ácido fosfórico foi empregado como eletrólito. Não avaliamos as demais respostas dada a dificuldade de tratar os dados obtidos em ácido fosfórico, já que alguns apresentaram problemas na região oscilatória

relacionados à corrosão na fita teflon que recobre a haste. Este tipo de problema não foi encontrado para o ácido oxálico, que apresentou um comportamento bem mais regular e reprodutível durante as anodizações.

TABELA 3.4: Parâmetros (ou respostas) calculados a partir dos cronopotenciogramas dos filmes de ZrO_2 em meio aquoso de ácido fosfórico (P). Os valores correspondem ao valor médio de duplicatas.

Filme	dE/dt / V/s	E_R / V	t_R / s
P080505	0,91	404,7	1.334
P320505	6,84	473,7	159
P08205	1,07	398,8	1.407
P32205	6,69	431,8	141
P080525	0,77	358,9	1.065
P320525	5,71	453,2	243
P08225	0,70	341,9	1.317
P32225	5,83	455,3	288

Para os filmes crescidos em ácido fosfórico observamos um ligeiro aumento para alguns efeitos principais quando comparados aos filmes obtidos em ácido oxálico, segundo os valores apresentados na Tabela 3.5. De um modo geral, a taxa de crescimento dos filmes foi pouco influenciada pelas variáveis concentração e temperatura, em ambos eletrólitos.

Os eletrólitos, até então empregados, são ácidos fortes com pH em torno de 5 e que se diferenciam pelo tamanho do ânion. O tamanho do íon tem um efeito significativo sobre as propriedades do óxido, como observado por MONTERO et al. (1985). Os íons fosfatos são menores que os íons oxalatos, de modo que são mais facilmente incorporados ao óxido. Os autores, acima citados, observaram que a razão entre a corrente eletrônica e a iônica, o coeficiente de ionização por impacto, e o campo elétrico aumentam com o aumento da concentração de ácido fosfórico, mas o mesmo não foi verificado quando em meio de ácido oxálico.

Um resultado interessante que surge da comparação dos dois eletrólitos é o indício do maior efeito que tem a concentração do ácido fosfórico sobre o potencial de ruptura. O menor tamanho do ânion fosfato favorece a sua incorporação no filme, e como os ânions do eletrólito são fontes de elétrons para a avalanche eletrônica,

então quanto maior a concentração do fosfato, menor será o potencial de ruptura do filme. Já para o ácido oxálico, a incorporação do ânion oxalato deve ocorrer em menor escala para os mesmos valores de concentração e, portanto, o potencial de ruptura foi alterado em menor extensão com a concentração.

TABELA 3.5: Efeitos, principais e de interação, entre as variáveis estimados para o planejamento fatorial 2^3 da anodização do ZrO_2 puro em meio aquoso de ácido fosfórico. Em azul, os efeitos que não apresentaram significância estatística.

	dE/dt / V/s	E_R / V
Média	$3,57 \pm 0,14$	$414,8 \pm 2,65$
Efeitos principais		
j	$5,41 \pm 0,27$	$77,43 \pm 5,29$
C	$0,015 \pm 0,27$	$-15,68 \pm 5,29$
T	$-0,63 \pm 0,27$	$-24,93 \pm 5,29$
Interação de dois fatores		
j_C	$-0,03 \pm 0,27$	$-4,23 \pm 5,29$
j_T	$-0,37 \pm 0,27$	$26,43 \pm 5,29$
CT	$0,01 \pm 0,27$	$8,23 \pm 5,29$
Interação de três fatores		
j_{CT}	$0,13 \pm 0,27$	$13,78 \pm 5,29$

Um cálculo bem aproximado foi feito para se ter uma idéia da espessura dos filmes de óxido formados. As maiores espessuras foram encontradas para os filmes formados em ácido oxálico a baixa temperatura. O aumento da espessura em ácido oxálico pode estar relacionado com a menor incorporação dos ânions oxalatos quando comparados aos fosfatos, já que os primeiros são ânions maiores. O processo de incorporação de espécies carregadas negativamente consome parte da corrente iônica responsável pelo crescimento do filme, assim sendo, qualquer processo paralelo que diminua a eficiência de corrente leva a uma redução da espessura do óxido.

3.1.3 – Caracterização estrutural e morfológica dos filmes não dopados.

Estes filmes não dopados do óxido de zircônio tiveram apenas algumas amostras analisadas, pois o comportamento de tais amostras tanto do ponto de vista estrutural como morfológico não mostraram uma variação muito grande. O que se tem observado é que o percentual da fase estabilizada não apresenta valores maiores do que a marca de 30%, e ainda, o pico no difratograma mostra uma maior largura do que o pico equivalente quando se tem uma amostra dopada (voltaremos a discutir nos itens mais adiante).

Na Figura 3.4 a seguir, temos o difratograma (A) para uma das condições estudadas (C32225) e também a sua micrografia (B).

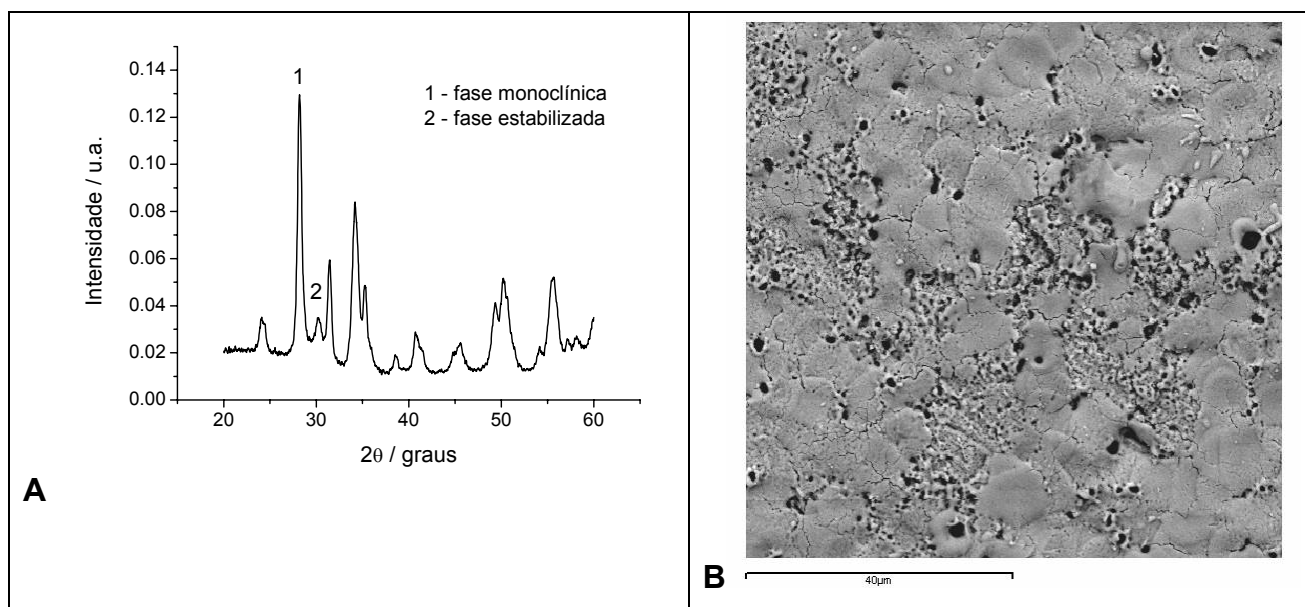


FIGURA 3.4: Difratograma (A) e micrografia (B) para a amostra C32225 que foi anodizada em solução aquosa de 0,2 mol/L de ácido oxálico a uma densidade de corrente de 32 mA/cm² e temperatura de 25 °C.

A morfologia dessas amostras, que foram anodizadas em ácido oxálico na ausência de um dopante, tem como principal característica a presença de uma região compacta muito irregular com alguma formação de poros, que parece corresponder aos “buracos” maiores no filme, e algumas formações isoladas de

menor tamanho. Essa morfologia ainda apresenta muitas trincas na superfície do filme, como foi observado para outras condições do óxido puro.

Filmes preparados em meio de ácido fosfórico apresentam uma morfologia bem distinta, com muita irregularidade, trincas e sem indício de poros.

Esta morfologia apresentada pelos filmes que preparamos é típica para os filmes de óxido de zircônio bem como outros metais válvulas, sendo irregular, com ausência ou pequena formação de poros, defeitos e trincas. A formação de uma estrutura porosa regular, similar à da alumina, tem sido descrita na literatura, conforme revisão que fizemos no primeiro Capítulo desta Tese, mas nestes casos é relatado o emprego de pequenas quantidades de íon fluoreto no meio eletrolítico.

Segundo TSUCHIYA et al. (2005), que estudaram a anodização eletroquímica do Ti em eletrólitos aquosos contendo HF, a dissolução do óxido anódico seria promovida pela formação de um complexo solúvel de $[\text{TiF}_6]^{2-}$, resultando na estrutura de poros. Um mecanismo semelhante deve explicar a formação de poros que também tem sido verificada para a anodização do Zr em eletrólitos contendo íons fluoreto. Mais adiante, mostraremos a formação de uma estrutura de poros para óxidos de zircônio sem que tenhamos adicionado fluoreto ao eletrólito.

Sobre o difratograma, conforme já havíamos comentado, o pico da fase estabilizada apresenta uma baixa relação de altura com aquele da fase monoclinica, e se ainda chega a um percentual na faixa de 20 a 30%, é em decorrência da sua largura, aumentando sua área. Essa característica de baixa cristalinidade e baixo percentual referente ao pico 2, é comum às amostras não dopadas.

3.2 – Resultados para a anodização do óxido de zircônio dopado com Nb.

Vamos apresentar nesta seção todo o estudo realizado com a dopagem anódica dos filmes de óxido de zircônio, quando o dopante empregado foi o nióbio. Mais adiante, serão apresentados os resultados provenientes da dopagem anódica com o segundo dopante estudado, o cálcio.

Os resultados para o nióbio estarão ainda subdivididos ao longo de três tópicos, de maneira a ressaltar os diferentes conjuntos de dados explorados no decorrer do trabalho.

3.2.1 – Estudo das variáveis densidade de corrente e temperatura do eletrólito, em três níveis, sobre as condições de preparação dos filmes.

Neste primeiro tópico, sobre a dopagem com nióbio, vamos mostrar um estudo realizado que envolveu as seguintes variáveis: densidade de corrente (j) e temperatura do eletrólito (T). Tais variáveis estão relacionadas diretamente com a preparação destes filmes de óxido dopados. Os filmes foram preparados segundo um planejamento fatorial 3^2 cujos ensaios foram descritos na Tabela 2.2, do Capítulo anterior.

Como a concentração havia apresentado a menor influência das variáveis estudadas para o filme de óxido puro, resolvemos num primeiro momento deixá-la de fora do estudo, e avaliar melhor seu efeito posteriormente, estudando-a em separado num outro conjunto de amostras que incluirá também a concentração do dopante. Optamos, portanto, numa abordagem um pouco diferente investindo mais nas variáveis densidade de corrente e temperatura, que para o filme puro apresentaram efeitos mais expressivos. O diferencial do que fizemos para o filme puro foi ter empregado um fatorial de três níveis.

A vantagem de estudar as variáveis através de um planejamento experimental de três níveis é acompanhar o que ocorre com os valores das respostas analisadas quando inserimos um nível intermediário, de modo a ganhar como informação qual a variação entre os níveis que mais contribui no efeito global das variáveis. Perceba que com dois níveis, não observamos qualquer outro comportamento que não seja

linear. Porém, com um nível a mais já podemos observar se há um desvio da linearidade, e em que região isso ocorre.

A seguir, na Figura 3.5, apresentamos o comportamento de seis das nove curvas E –t obtidas neste conjunto analisado. Observe que temos o comportamento dos três níveis de densidade de corrente, mas em apenas dois níveis de temperatura (os valores dos extremos).

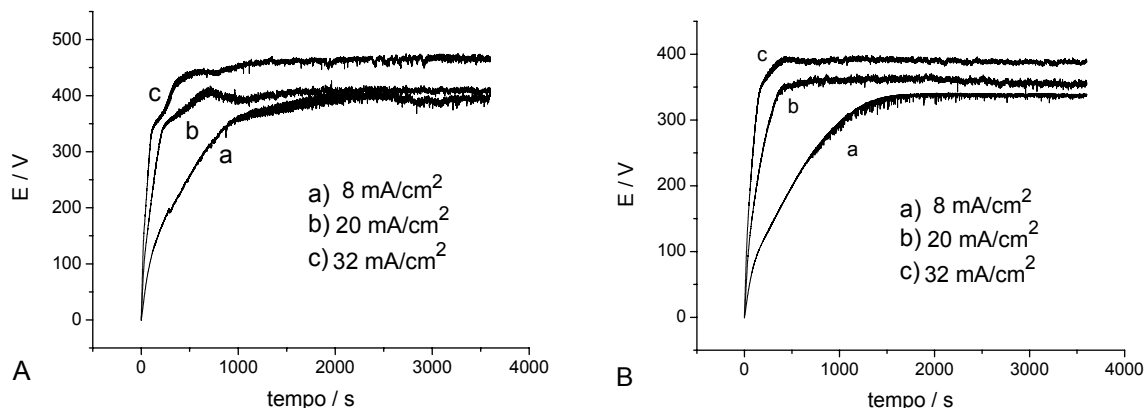


FIGURA 3.5: Curva E –t para os filmes de ZrO_2 dopados com Nb para as temperaturas de (A) $5\text{ }^\circ\text{C}$ e (B) $40\text{ }^\circ\text{C}$, nos três níveis de densidade de corrente estudadas. As amostras foram anodizadas por 3.600 s em solução aquosa de 0,05 mol/L de ácido oxálico na presença de 0,02 mol/L do complexo $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3].3H_2O$.

Já explicamos o motivo pelo qual adotamos um planejamento de 3 níveis, convém esclarecer a escolha da temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$ como sendo um dos níveis para esta variável (no caso o +1). A compreensão é simples quando lembramos do resultado apresentado para o óxido puro, onde foi neste valor que começamos a notar um indício da mudança no comportamento cinético da curva de anodização. Assim, resolvemos continuar acompanhando o crescimento do óxido nesta temperatura quando, paralelamente, acompanhamos a dopagem do mesmo.

Assim como fizemos para o caso do óxido puro, extraímos das curvas potencial x tempo algumas respostas para melhor avaliarmos os distintos sistemas estudados. Estas respostas continuam sendo a taxa de crescimento do filme (dE/dt), o potencial de ruptura (E_R), o tempo correspondente ao valor do E_R (t_R), o potencial de ruptura médio (E_{RM}), e a amplitude das oscilações de potencial (A). Para este

conjunto de dados em específico, perfazendo um total de 9 amostras, os resultados estão apresentados na Tabela 3.6.

TABELA 3.6: Respostas calculadas a partir das curvas E -t dos filmes de ZrO₂ dopados com Nb, segundo um planejamento 3², preparados a partir de uma solução aquosa de 0,05 mol/L de ácido oxálico na presença de 0,02 mol/L de NH₄H₂[NbO(C₂O₄)₃].3H₂O.

Código das amostras	dE/dt / V/s	E_R / V	t_R / s	E_{MR} / V	A / V
NbC0805	1,05	354,6	971	-	-
NbC2005	2,99	407,3	705	408,6	3,12
NbC3205	6,74	436,5	474	464,4	4,00
NbC0825	0,77	352,5	1250	362,1	2,87
NbC2025	3,08	382,1	629	379,9	3,55
NbC3225	7,61	392,5	288	387,0	4,43
NbC0840	0,55	329,1	1374	337,8	1,60
NbC2040	2,23	351,3	434	358,9	4,03
NbC3240	4,46	394,5	416	389,2	2,36

Os valores da Tabela não são referentes à duplicatas, pois neste planejamento não fizemos réplica para todos os ensaios. Entretanto, por causa do trabalho envolvendo a análise por componentes principais (tema do Capítulo 4), algumas amostras foram replicadas 4 ou 5 vezes, e como esperado para o ácido oxálico, a reprodutibilidade encontrada foi muito boa.

A amostra correspondente ao código NbC0805 ficou sem os valores para o potencial de ruptura médio e amplitude pelo fato de ter apresentado uma região oscilatória muito irregular (característica da amostra), deste modo, não pudemos aplicar os mesmos critérios usados nas demais amostras para se chegar a tais valores.

Quando comparamos as respostas do sistema dopado com suas equivalentes* encontradas no sistema puro, observamos que os valores para a taxa de crescimento do óxido são, ligeiramente, maiores para o sistema contendo o Nb. Este comportamento está de acordo com os resultados de ALBELLA et al. (1985), onde foi observado que a inclinação da região linear da curva de anodização aumenta com o aumento da concentração do eletrólito. Na presença do dopante, há um aumento da concentração de ânions e, portanto, parece ter ocorrido um aumento na incorporação. A taxa de crescimento ser maior implica num aumento também do campo elétrico. Este aumento do campo elétrico com a quantidade de espécies incorporadas pode estar relacionado ao aumento da resistividade do filme.

Uma outra observação que pode ser feita com base nas amostras equivalentes dos dois sistemas, é quanto ao potencial de ruptura. Foi observado que o processo de ruptura para o filme de óxido dopado se inicia a potenciais mais baixos do que no sistema puro. De acordo com trabalhos da literatura (IKONOPISOV, 1977), o potencial de ruptura é função logarítmica da resistividade do eletrólito, assim sendo, a solução contendo o ácido oxálico e o complexo do dopante tem uma concentração iônica maior do que a solução do ácido puro, isto diminui a resistividade da solução e conseqüentemente, o potencial de ruptura. Este comportamento do potencial de ruptura na presença do dopante também foi verificado por BENSADON et al. (1999), e foi sugerido pelos autores que tal observação pode estar relacionada ao número de defeitos no filme de óxido formado.

Entretanto, a formação de imperfeições na superfície do filme, que levaria a esta diminuição do E_R , parece não justificar os resultados observados já que não foi acompanhada pelo aumento de E_{MR} nem da amplitude.

* Amostras equivalentes dadas por: NbC0805 / C080505, NbC3205 / C320505, NbC0825 / C080525 e NbC3225 / C320525.

É interessante notar ainda os valores da amplitude de potencial encontrados nestas amostras dopadas com Nb, pois ao contrário do óxido puro, não observamos variações que sejam capazes de distinguir os filmes preparados na mais baixa temperatura daqueles preparados a temperatura ambiente, por exemplo. Lembrando que, conforme havíamos constatado para as amostras de óxido puro, as amplitudes apresentavam seus valores mais altos para os filmes anodizados a uma temperatura de 5 °C.

Os efeitos principais e de interação, estimados para este planejamento, estão apresentados na Tabela 3.7. Deve-se tomar algum cuidado ao compará-los diretamente com aqueles obtidos para o zircônio puro em ácido oxálico (Tabela 3.2). Neste planejamento as variáveis foram estudadas em três níveis, o que para a densidade de corrente não há muito problema, pois os valores extremos dos níveis foram os mesmos (8 e 32 mA/cm²), e o nível adicional é intermediário. Mas já para a temperatura a situação é diferente, já que os valores extremos foram agora 5 e 40 °C. Por esta razão que tivemos a cautela de comparar, anteriormente, as amostras equivalentes, no lugar de uma comparação direta dos efeitos.

Tomando o devido cuidado nas comparações, pelo comentário acima, ainda assim podemos numa primeira análise, destacar o decréscimo para o efeito da variável densidade de corrente, tanto na velocidade de crescimento quanto no potencial de ruptura do filme, quando comparamos ao sistema do óxido puro.

TABELA 3.7: Efeitos, principais e de interação, entre as variáveis estimados para o planejamento fatorial 3² da anodização do sistema ZrO₂ / Nb em meio de ácido oxálico.

	dE/dt / V/s	E _R / V	t _R / s
Média	3,26	377,8	726,8
Efeitos Principais			
<i>j</i>	2,74	31,22	-402,8
T	-0,59	-20,58	12,33
Interação de dois fatores			
<i>jT</i>	-0,45	-4,13	-115,3

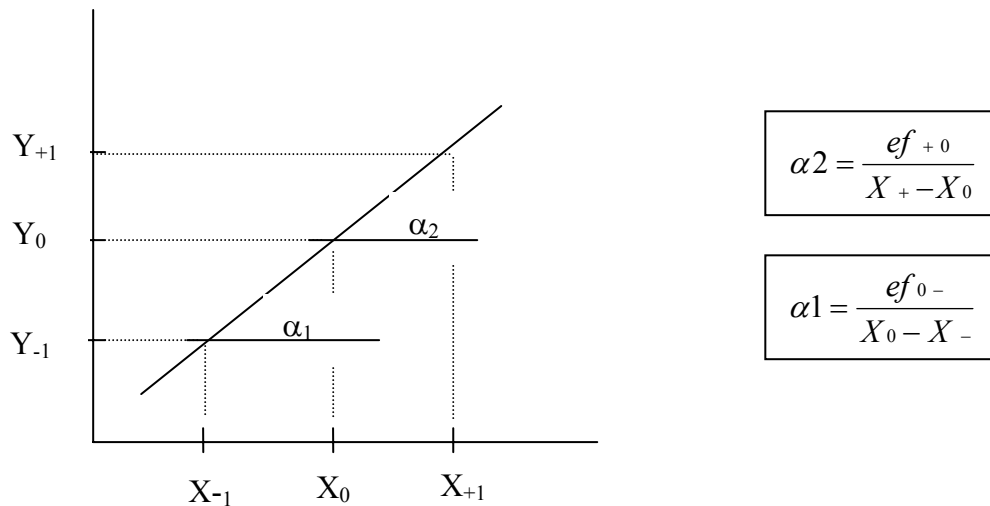
Na Tabela 3.8, mais adiante, mostramos a variação dos efeitos entre os níveis, para cada resposta analisada e para os dois fatores, j e T. Para não deixarmos de analisar as respostas E_{MR} e A, em decorrência da amostra NbC0805, resolveu-se então, tomar um trecho muito pequeno da curva para calcular tais valores, e este foi usado para representar a região oscilatória correspondente desta amostra. Por ter sido obtido diferentemente da maneira adotada para demais amostras, tais valores não foram apresentados na Tabela 3.7.

Observe que quando estudávamos a densidade de corrente de 8 a 32 mA/cm² tínhamos um comportamento médio do que ocorria com as respostas neste intervalo, porém não tínhamos idéia de como se dava esta variação. Quando introduzimos um nível para o estudo do dopante, no caso 20 mA/cm², pudemos acompanhar quais os níveis que realmente mais contribuem para a resposta. Pela Tabela 3.8, e tomando como exemplo a resposta dE/dt, percebemos que para as duas variáveis j e T a variação mais expressiva na resposta ocorre quando estas são alteradas do seu nível intermediário ao nível superior. As variações mais importantes para cada resposta estão apresentadas na cor azul na Tabela 3.8.

TABELA 3.8: Variações encontradas entre os níveis do fatorial 3² para cada resposta analisada nos dois fatores. Na cor azul estão as variações mais expressivas entre os níveis. A razão α_2 / α_1 indica o desvio da linearidade.

Para dE/dt	Fator j	α_2 / α_1	Fator T	α_2 / α_1
$Y_0 - Y_-$	1,02	1,75	0,085	-10,5
$Y_+ - Y_0$	1,75		-0,67	
Para E_R	Fator j		Fator T	
$Y_0 - Y_-$	17,4	0,73	-11,9	0,06
$Y_+ - Y_0$	13,8		-8,7	
Para E_{MR}	Fator j		Fator T	
$Y_0 - Y_-$	7,8	1,98	-24,2	0,40
$Y_+ - Y_0$	15,5		-7,2	
Para A	Fator j		Fator T	
$Y_0 - Y_-$	0,24	0,06	-0,18	3,6
$Y_+ - Y_0$	0,015		-0,48	

Se houvesse linearidade nas respostas entre o intervalo estudado para os dois fatores, o coeficiente angular dos dois segmentos de reta associados a $(Y_0 - Y_-)$ e $(Y_+ - Y_0)$ deveriam ser iguais. Portanto, a razão α_2 / α_1 deveria ser igual a 1. Veja a representação a seguir:



onde,

ef_{+0} é o efeito correspondente à variação $Y_+ - Y_0$;

ef_{0-} é o efeito correspondente à variação $Y_0 - Y_-$;

X corresponde a variável natural (não codificada) para cada nível;

Y corresponde ao valor médio da resposta encontrada para cada nível.

A razão α_2 / α_1 está apresentada na Tabela 3.8. Todas as razões diferiram do valor 1, mostrando com isso um comportamento não linear das respostas em função dos fatores estudados dentro dos intervalos avaliados. Tal comportamento pode ser um dos motivos que dificultam a interpretação dos resultados da literatura através de modelos empíricos.

Este conjunto de amostras foi caracterizado estruturalmente por difratometria de raios-X, uma vez que tivemos a intenção de acompanhar a evolução da cristalinidade do óxido com a dopagem, sobretudo o aumento da fase estabilizada, e relacioná-la aos parâmetros de anodização que foram estudados.

Os difratogramas para as nove condições estudadas estão apresentados nas Figuras 3.6, 3.7 e 3.8. O percentual da fase estabilizada (%FE) foi calculado para todas as amostras, segundo procedimento descrito no Capítulo 2, e os valores encontrados estão apresentados na Tabela 3.9.

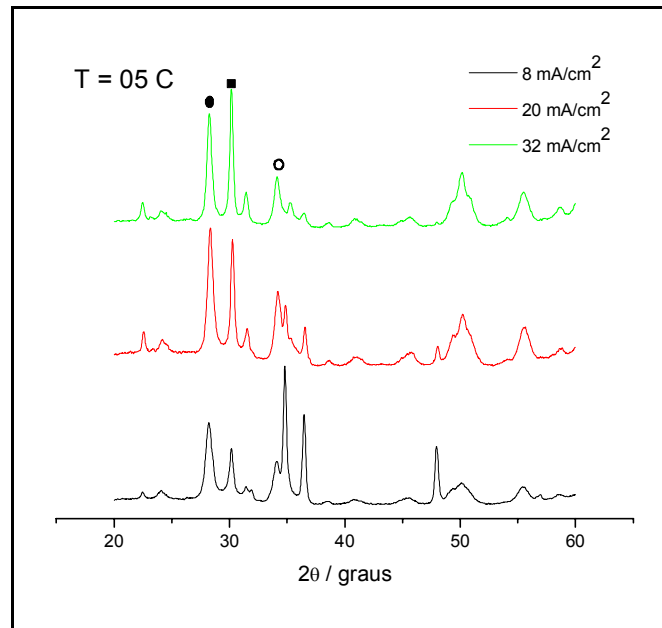


FIGURA 3.6: Difratomogramas para os filmes de ZrO₂ dopados com Nb preparados a uma temperatura de 5 °C nos três níveis de densidade de corrente estudados. Os símbolos representam: • fase monoclinica, ■ fase estabilizada e ○ zircônio.

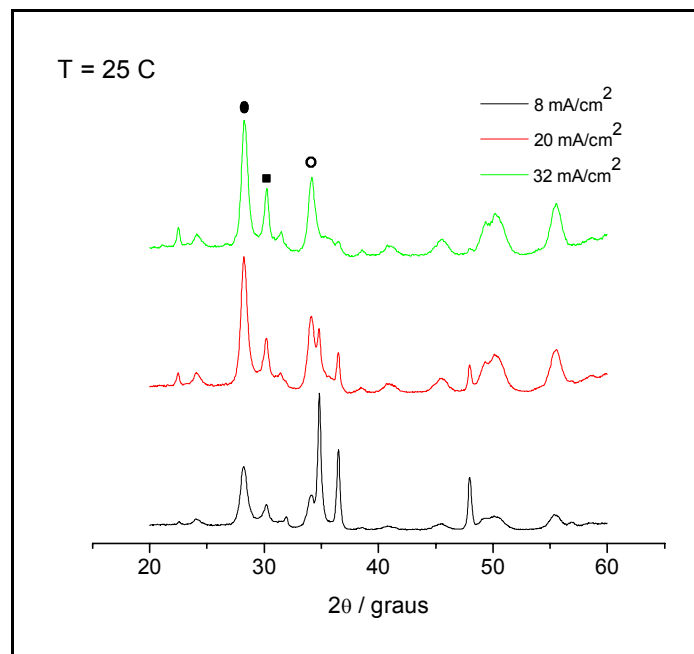


FIGURA 3.7: Difratomogramas para os filmes de ZrO₂ dopados com Nb preparados a uma temperatura de 25 °C nos três níveis de densidade de corrente estudados. Os símbolos representam: • fase monoclinica, ■ fase estabilizada e ○ zircônio.

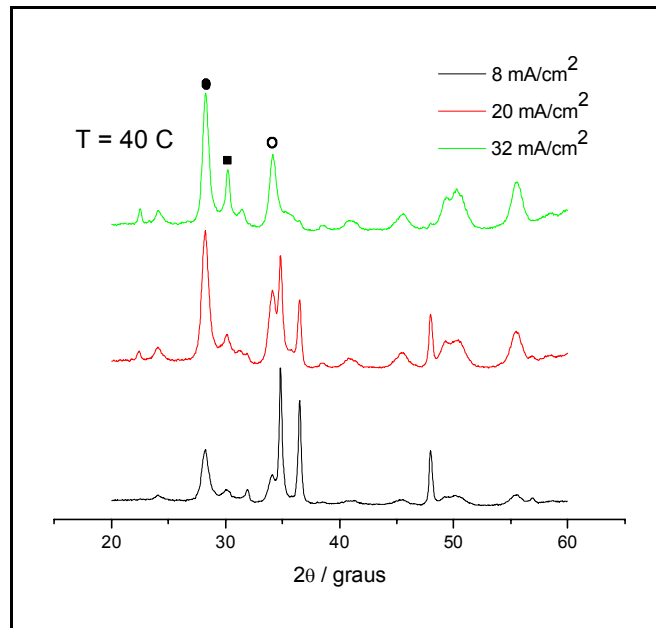


FIGURA 3.8: Difratogramas para os filmes de ZrO₂ dopados com Nb preparados a uma temperatura de 40 °C nos três níveis de densidade de corrente estudados. Os símbolos representam: ● fase monoclinica, ■ fase estabilizada e ○ zircônio.

Tabela 3.9: %FE das amostras do planejamento fatorial 3² (variáveis densidade de corrente e temperatura) da anodização do sistema ZrO₂ / Nb em meio de ácido oxálico.

Código das amostras	%FE
NbC0805	31,19
NbC2005	36,68
NbC3205	45,47
NbC0825	28,76
NbC2025	26,0
NbC3225	26,13
NbC0840	32,33
NbC2040	24,79
NbC3240	25,46

Os maiores percentuais foram encontrados para aquelas amostras preparadas no nível inferior da temperatura. E da combinação entre a temperatura mais baixa e o maior valor de densidade de corrente obtivemos o percentual de fase estabilizada mais elevado.

Podemos observar também que para as amostras preparadas na densidade de corrente mais baixa, 8 mA/cm^2 , o pico referente ao zircônio do substrato é bastante pronunciado, isso porque nestas condições de corrente o recobrimento do substrato é visivelmente menor do que para valores maiores de densidade de corrente.

Uma outra observação com base nos difratogramas é que, a julgar apenas pela altura dos picos, o percentual da fase estabilizada parece exceder aquele da fase monoclinica em algumas condições, entretanto, os valores calculados dos percentuais nos mostram que não passamos dos 45%, aproximadamente, na condição de maior valor. Isso reflete a largura de tais picos, pois os picos da fase monoclinica são mais largos e assim sendo, possuem uma maior área. A homogeneidade e cristalinidade da fase estão associadas a esta largura do pico, de modo que quanto mais estreitos são os picos, maior a cristalinidade da fase. Deste modo, a fase estabilizada presente no óxido apresenta maior cristalinidade que a fase monoclinica.

Quando comparamos os difratogramas das amostras dopadas e não dopadas, percebemos que em presença do nióbio há um aumento da fase estabilizada em relação à monoclinica, para algumas condições específicas, bem como um estreitamento do pico referente a tal fase.

DIAMANTI & PEDEFERRI (2007) avaliaram, recentemente, os efeitos de dois parâmetros de anodização na cristalinidade do óxido anódico de titânio, visando maximizar as fases cristalinas de tal óxido, especialmente a fase anatase. O estudo avaliou o efeito da concentração do eletrólito, no caso ácido sulfúrico, e da densidade de corrente, com as variáveis sendo estudadas separadamente.

Os autores identificaram uma correlação entre os parâmetros estudados e a formação da fase anatase, onde as variáveis densidade de corrente e concentração do eletrólito apresentaram uma influência oposta. Os autores destacaram ainda a importância do valor máximo para o potencial de célula alcançado em cada condição avaliada, e quanto maior seu valor, maior foi a conversão para a fase anatase. Tais

valores máximos foram encontrados para a condição de mais baixa concentração do eletrólito e de maior densidade de corrente.

Assim como em nosso trabalho, DIAMANTI & PEDEFERRI (2007) observaram um aumento na velocidade de crescimento dos filmes com o aumento na densidade de corrente aplicada e relacionaram este fato ao maior potencial de célula encontrado. Entretanto, os nossos dados não nos permitem uma associação direta entre a densidade de corrente, o potencial máximo de célula e a fase estabilizada de interesse.

Se usarmos o valor do potencial de ruptura como uma aproximação do potencial máximo de célula, observamos que para cada conjunto de temperatura avaliado o potencial cresce com a densidade de corrente. Apesar disso, o percentual da fase estabilizada só apresenta uma tendência em aumentar com o potencial de célula para as três amostras preparadas na temperatura de 5 °C, nas demais temperaturas o comportamento não é mantido.

Ao contrário do modo como nossas amostras foram preparadas, os pesquisadores citados não procedem com a anodização por um tempo fixo, mas interrompem a cada década de potencial estudado, e fazem isso até o potencial máximo de célula, sem avaliar a região pós-ruptura.

Outro aspecto interessante vem do fato de que para o dióxido de titânio a cristalinidade e aumento da fase anatase foi possível com a mudança em dois parâmetros de anodização para o sistema puro, enquanto que no caso do óxido anódico de zircônio puro a fase estabilizada não sofreu grandes variações com a mudança de alguns parâmetros estudados. Apenas em presença do dopante Nb, e sob dadas condições, é que foi possível promover um aumento da fase estabilizada do óxido.

Assim como constatado pelos autores Diamanti & Pedeferrri, o potencial máximo de célula que pode ser alcançado é sem dúvida um fator importante a influenciar na cristalinidade do óxido, porém no nosso caso, existem outros fatores a serem considerados.

Um deles é a presença do dopante como já ressaltamos, outro importante fator foi a temperatura da solução eletrolítica, e a interação deste parâmetro com a densidade de corrente. A saber, os efeitos principais da densidade de corrente e da temperatura foram de 0,80 e -5,13, respectivamente, enquanto que o efeito de interação dos dois fatores foi de -5,29, para a resposta %FE.

Já salientamos que nas condições de temperatura mais baixa é quando mais observamos a presença de centelhas (sparks) durante a anodização. Embora isso não tenha se refletido na maior amplitude das oscilações para este conjunto de amostras dopadas, a maior intensidade dos sparks também foi observada para a temperatura mais baixa de 5 °C, e estes se intensificaram à medida que aumentamos a densidade de corrente empregada.

Durante um processo de ruptura eletrolítica com grande formação de centelhas, a temperatura local no filme sofre um aumento bastante significativo. DIAMANTI & PEDEFERRI (2007) citam em seu artigo que os arcos elétricos gerados nos eventos de ruptura carregam uma densidade de energia muito alta, estimando-se que para uma densidade de corrente da ordem de 10^4 A/cm², durante a descarga dos arcos, as temperaturas chegam a aproximadamente 8.000 K. Deste modo, é razoável pensar que o óxido sofra um processo de fusão localizada, permitindo com isso que íons presentes no eletrólito entrem na sua formação, modificando sua composição química e estrutural. O Nb presente no eletrólito deve neste momento penetrar nos interstícios do óxido e estabilizar a fase cúbica / tetragonal. Como a temperatura do eletrólito em torno do óxido é muito baixa, deve haver um processo de “quenching” que retém a fase.

Outro fator que está diretamente relacionado à temperatura é a viscosidade da solução, e esta pode interferir no transporte dos íons na interface óxido / eletrólito. Os íons da solução migram até o eletrodo polarizado positivamente e depois voltam ao seio da solução por um processo de difusão. Numa temperatura mais baixa, a viscosidade da solução será maior e, portanto, mais lenta será a difusão das espécies para longe da interface óxido / eletrólito. Esta maior permanência dos íons próximos à interface deve favorecer no processo de incorporação das espécies no óxido. Já para os maiores valores de temperatura, a viscosidade da solução torna-se menor, aumentando a difusão das espécies para longe da região de formação do óxido. A menor concentração local das espécies na interface óxido / eletrólito diminui a incorporação dos íons, inclusive do Nb que entra na rede cristalina do óxido de zircônio para estabilizá-lo. Esta menor viscosidade da solução em conjunto com uma maior velocidade de oxidação, que as maiores densidades de corrente proporcionam, aumentam, portanto, a cristalinidade do óxido e sua fase estabilizada.

Nas demais temperaturas, além da menor viscosidade, deve-se lembrar que processos paralelos podem concorrer com a formação do óxido, como o processo de dissolução do óxido formado que parece co-existir em temperaturas mais altas, como mostramos para o óxido puro e que não podemos descartar para o óxido em presença do dopante.

Segundo MONFORT et al. (2007), a geração de oxigênio está associada com a cristalinidade do material, com bolhas de oxigênio se formando adjacentes ao cristal dentro do óxido anódico. A alta temperatura local pode acompanhar a geração deste oxigênio. É ressaltado ainda que o aumento do campo e a formação das bolhas podem fornecer sítios favoráveis para eventos de ruptura subseqüentes, que tem sido observado ocorrer preferencialmente nas fendas.

A liberação de oxigênio e hidrogênio, salientada por alguns autores, é de fato bastante perceptível durante a anodização na região onde ocorre a ruptura eletrolítica, sobretudo para as condições que apresentam maior intensidade dos sparks.

O aumento da fase estabilizada da zircônia parece estar intimamente relacionado à liberação de energia decorrente dos eventos de ruptura. É provável que quanto maior a temperatura alcançada localmente na interface do óxido, maior seja a conversão para a fase estabilizada. Os experimentos mostram que sob altas densidades de corrente e baixas temperaturas há um favorecimento na formação das centelhas, responsáveis pelo aumento da temperatura na superfície do óxido, e propagação delas ao longo da região pós-ruptura.

Para quase todas as amostras fizemos a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para termos uma idéia da morfologia delas, e de como esta morfologia diferiu com as condições de preparação. Entretanto, a resolução da imagem de algumas não foi satisfatória, porque durante a aquisição o feixe estava queimando a amostra e deixando uma imagem “borrada”. As imagens que obtivemos, e que serão apresentadas ao longo do texto, foram feitas em um outro equipamento, aquele descrito no Capítulo II. De um modo geral, com base na análise do conjunto, a formação de poros foi observada em todas as amostras que analisamos, sendo mais pronunciada nas amostras de maior corrente e menor temperatura.

Nas Figuras 3.9, 3.10 e 3.11, temos a micrografia de três amostras deste planejamento dadas pelas condições NbC3205, NbC3225 e NbC3240,

respectivamente. A primeira micrografia corresponde a uma daquelas cuja imagem não ficou muito boa, mas como esta não foi refeita, vamos apresentá-la assim mesmo, pois para a comparação que desejamos realizar, ela será suficiente (mesmo estando a uma ampliação diferente das demais).

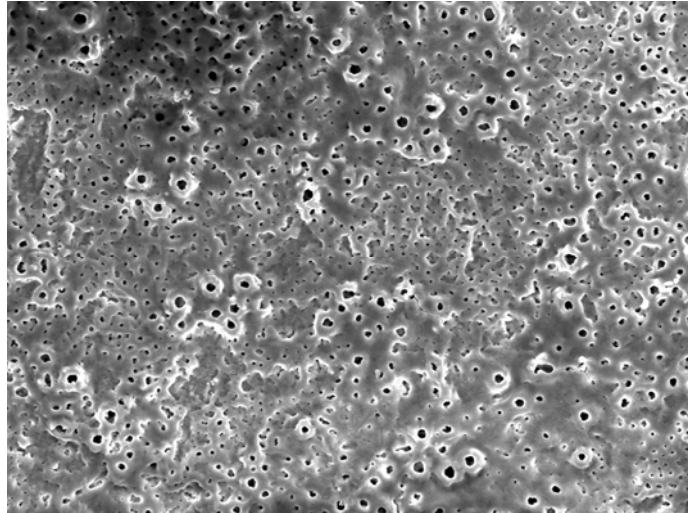


FIGURA 3.9: Micrografia da amostra NbC3205 (densidade de corrente 32 mA/cm^2 e temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ em solução aquosa de $0,05 \text{ mol/L}$ de ácido oxálico e $0,20 \text{ mol/L}$ do complexo aniônico de Nb) sob uma ampliação de $1.000\times$.

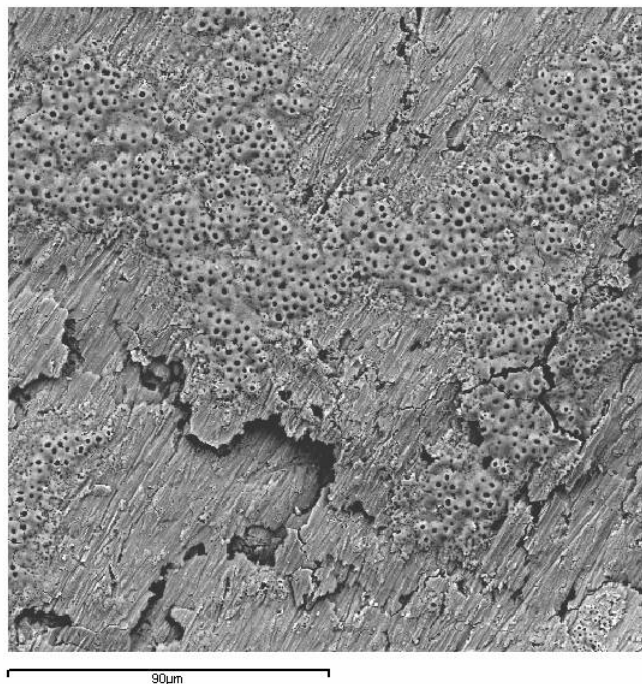


FIGURA 3.10: Micrografia da amostra NbC3225 (densidade de corrente 32 mA/cm^2 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em solução aquosa de $0,05 \text{ mol/L}$ de ácido oxálico e $0,20 \text{ mol/L}$ do complexo aniônico de Nb) sob uma ampliação de $500\times$.

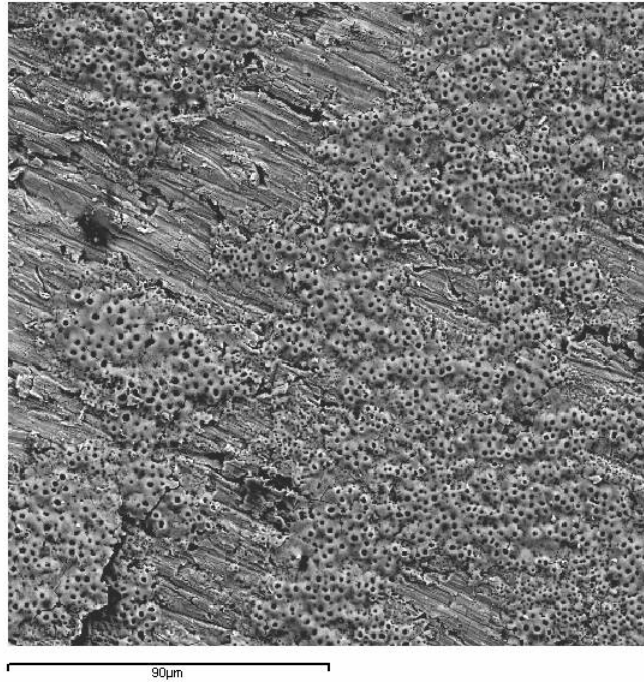


FIGURA 3.11: Micrografia da amostra NbC3240 (densidade de corrente 32 mA/cm² e temperatura de 40 °C em solução aquosa de 0,05 mol/L de ácido oxálico e 0,20 mol/L do complexo aniônico de Nb) sob uma ampliação de 500x.

Uma formação muito discreta de poros já havia sido verificada em algumas amostras não dopadas quando o eletrólito usado foi o ácido oxálico. Quando o óxido anódico de zircônio foi obtido em presença do dopante nióbio, percebeu-se uma formação porosa mais pronunciada que se distribuiu por todo o substrato. Tal formação ocorreu de modo mais uniforme sobre todo o filme para a amostra NbC3205, o mesmo não foi verificado para as demais, visto que as regiões de formação compacta foram mais presentes em meio aos poros.

A micrografia da Figura 3.11 fornece mais um indício do processo de dissolução que parece ocorrer em temperaturas mais elevadas, pois embora o percentual da fase estabilizada tenha sido pequeno a morfologia é bastante porosa. Como veremos mais adiante, a porosidade do filme parece estar relacionada com a cristalinidade do óxido, porém neste caso, onde o percentual da fase estabilizada foi baixo, a formação de poros deve estar associada aos processos de dissolução que também são responsáveis pelos poros no óxido.

A relação que parece existir entre a morfologia mais porosa e o percentual de fase estabilizada voltará a ser discutida; no momento, é interessante observar a

diferença entre as amostras NbC3205 , cujo percentual da fase estabilizada foi de 45%, com a amostra NbC3225, com percentual de 26%.

Segundo a revisão bibliográfica que apresentamos no capítulo introdutório, a formação de poros em outros metais, além do alumínio, vem sendo obtida pela adição de íons fluoreto à solução eletrolítica, e estes são os responsáveis pela formação dos poros nos óxidos de titânio (MACAK et al., 2005), zircônio (TSUCHIYA & SCHMUKI, 2004), háfnio (TSUCHIYA & SCHMUKI, 2005), tungstênio (TSUCHIYA et al., 2005c) entre outros. Entretanto, SONG et al. (2006) destacam a oxidação anódica como uma técnica para a modificação de superfícies, com a possibilidade de fabricar filmes de óxido de titânio poroso através da ruptura elétrica, e tendo como ganho ainda uma maior adesão do filme ao substrato metálico. Desta forma, eles mostram a formação de poros sem recorrer à adição de íons fluoreto. Contudo, vale ressaltar que um maior controle da estrutura dos poros, como tamanho, diâmetro e formato, vem sendo obtido, até o momento, nos trabalhos que empregam o íon fluoreto, combinado a uma variação nos demais parâmetros de anodização.

Conforme tem mostrado nossos resultados, o aumento na formação de poros também foi possível pela adição de íons metálicos na solução. Tais íons se apresentaram, provavelmente, como um dopante para o óxido, no caso o nióbio. Já a formação de poros relacionada apenas à ruptura eletrolítica, como para o óxido puro, foi muito escassa e fracamente influenciada pelos parâmetros estudados, a não ser pela ausência de poros no eletrólito ácido fosfórico.

Conforme havíamos comentado durante a descrição dos experimentos realizados, no Capítulo II, um planejamento fatorial análogo ao que apresentamos neste item foi efetuado empregando como eletrólito agora o ácido fosfórico (ver Tabela 2.4). Neste caso, obtivemos um óxido com uma morfologia distinta daquele em meio de ácido oxálico, já que não foram verificados poros. Na Figura 3.12, apresentamos as micrografias de dois filmes análogos nas condições de preparação, exceto pelo eletrólito usado.

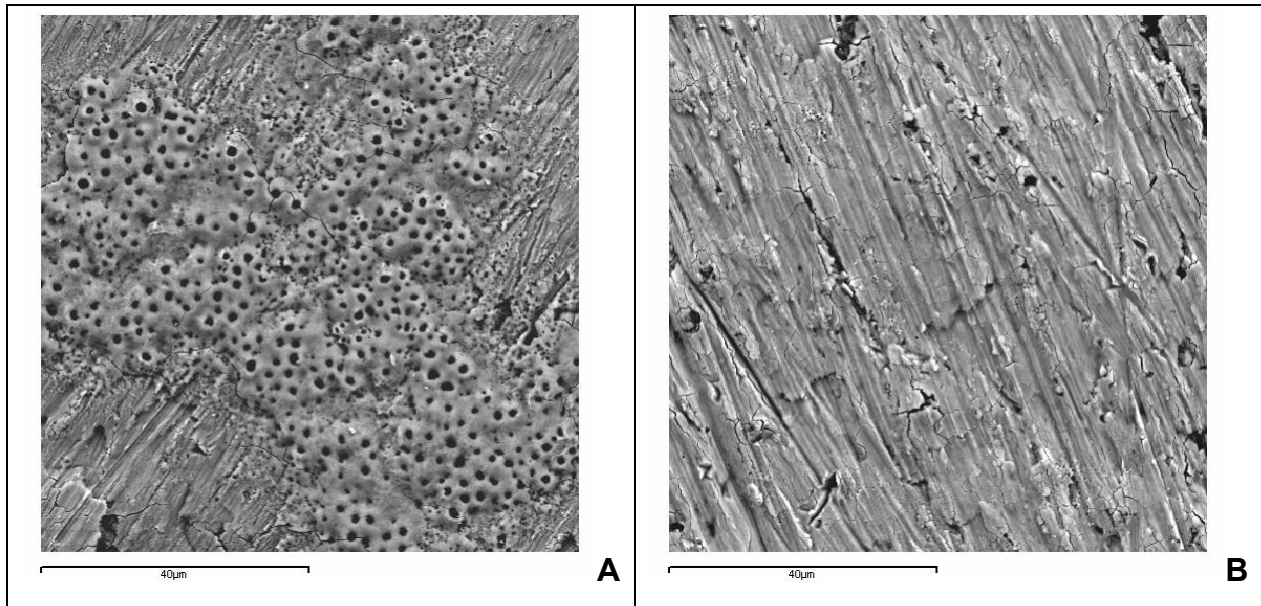


FIGURA 3.12: Micrografias das amostras NbC3225 (A) e NbP3225 (B), que correspondem, respectivamente, ao filme de óxido preparado em ácido oxálico e em ácido fosfórico. As demais condições foram: densidade de corrente 32 mA/cm^2 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em solução aquosa de $0,05 \text{ mol/L}$ de um dos eletrólitos e $0,20 \text{ mol/L}$ do complexo aniônico de Nb. Ampliação de $1.000\times$.

Apesar das imagens acima mostrarem apenas uma pequena região do filme de óxido, elas representam o comportamento da morfologia por toda a extensão do filme, ou seja, nos filmes preparados em ácido oxálico, conforme já discutimos, os poros são distribuídos por todo o substrato em meio ao filme barreira formado inicialmente. Já a morfologia do óxido formado em ácido fosfórico não apresentou poros ao longo do filme, ou quando muito, em pequenas regiões e sob uma ampliação bem maior da imagem, apareceu algum indício de poros que estavam se formando.

A camada barreira formada para os óxidos nos dois eletrólitos apresenta fendas e trincas ao longo da superfície, o que segundo DIAMANTI & PEDEFERRI (2007) vem a ser uma consequência dos arcos elétricos gerados durante a ruptura eletrolítica do filme. Tais falhas na morfologia do óxido parecem mais visíveis em meio de ácido oxálico do que no ácido fosfórico, o que é razoável do ponto de vista que no primeiro eletrólito temos maior formação de centelhas, com uma maior elevação da temperatura local.

Para estas amostras, fizemos também a análise de EDX. Os espectros de EDX estão apresentados nas Figuras 3.13 e 3.14, respectivamente, amostras NbC3225 e NbP3225.

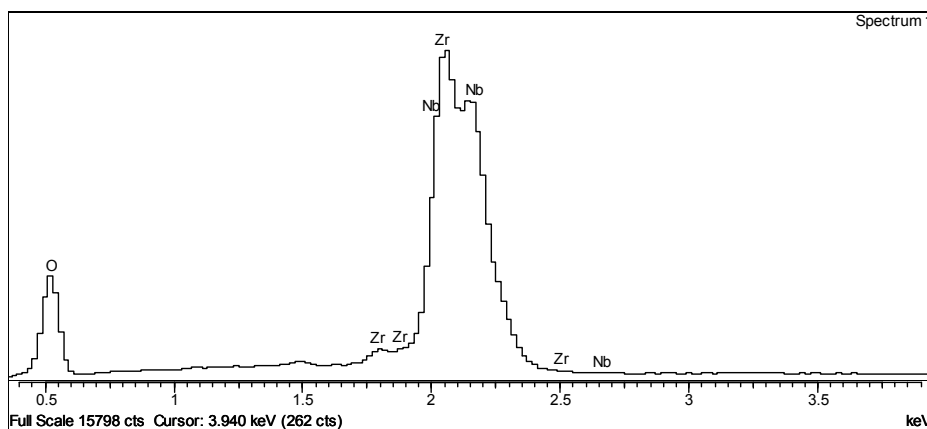


FIGURA 3.13: Espectro de EDX para a amostra NbC3225. A análise mostrou os seguintes percentuais atômicos: O – 77,66%, Zr – 14,49% e Nb – 7,85%.

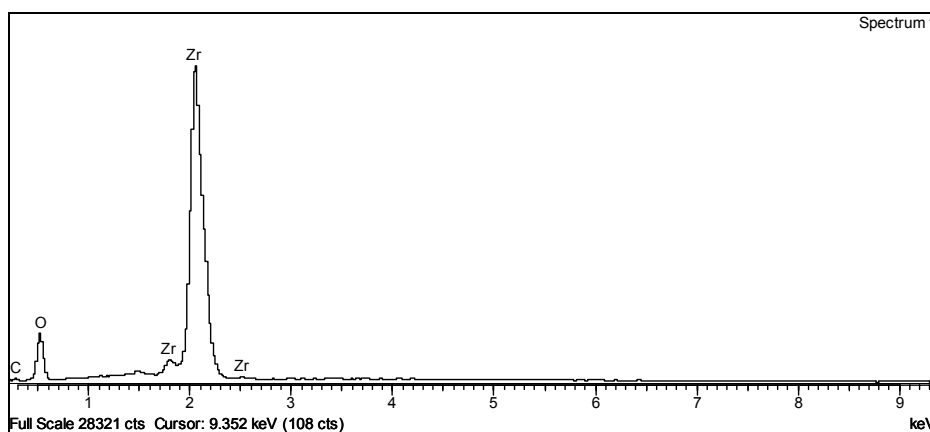


FIGURA 3.14: Espectro de EDX da amostra NbP3225. A análise mostrou os seguintes percentuais atômicos: O – 67,79% e Zr – 24,64%.

A análise de EDX da amostra preparada em ácido fosfórico não apresentou o elemento nióbio, enquanto que a amostra preparada em ácido oxálico mostrou um percentual atômico de quase 8% deste elemento.

Na amostra preparada em ácido oxálico o percentual atômico do zircônio foi menor do que na sua correspondente em ácido fosfórico, o que pode ser um reflexo da formação paralela do óxido de nióbio, diminuindo o consumo do zircônio para a formação de ZrO_2 . Um maior respaldo a esta hipótese, vem com a observação do maior percentual atômico de oxigênio na amostra NbC3225, aumento justificado se pensamos que atende a necessidade para a formação de dois óxidos.

A formação do óxido de nióbio paralela à formação do óxido de zircônio, de modo que o nióbio não desempenhe apenas o papel de entrar na rede cristalina do ZrO_2 nas vacâncias de oxigênio, também foi levantada no parágrafo acima pelo conhecimento de que no trabalho de BENSADON et al. (1999), cujo estudo envolveu a dopagem anódica do ZrO_2 com o cálcio, a análise de XPS evidenciou a formação do óxido de cálcio no filme.

As amostras preparadas em ácido fosfórico também foram analisadas por difratometria de raios-X, e assim como nas demais, o percentual da fase estabilizada foi calculado. Ao contrário das amostras em ácido oxálico, as amostras anodizadas em solução de ácido fosfórico apresentaram um percentual em torno de 30%, sem grandes oscilações deste valor. Apenas duas condições apresentaram valores um pouco mais baixos, da ordem de 24%, para correntes mais altas na temperatura de 40 °C.

Na Tabela 3.10, apresentamos algumas respostas para as amostras do planejamento fatorial 3^2 em solução aquosa de 0,05 mol/L de ácido fosfórico e 0,02 mol/L do dopante Nb.

TABELA 3.10: Respostas calculadas a partir das curvas E –t dos filmes de ZrO₂ dopados com Nb, segundo um planejamento 3², preparados a partir de uma solução aquosa de 0,05 mol/L de ácido fosfórico na presença de 0,02 mol/L de NH₄H₂[NbO(C₂O₄)₃].3H₂O.

Código das amostras	dE/dt / V/s	E _R / V	% FE
NbP0805	0,71	328,2	33,82
NbP2005	2,76	432,4	X
NbP3205	-	-	32,18
NbP0825	0,59	332,2	34,38
NbP2025	2,58	378,0	28,91
NbP3225	4,97	389,0	31,94
NbP0840	0,42	299,2	34,37
NbP2040	2,47	345,5	25,72
NbP3240	2,69	373,0	23,44

Assim como no fatorial em meio de ácido oxálico, neste conjunto de amostras também não podemos compará-las diretamente com aquelas preparadas em ácido fosfórico na ausência do dopante, pois nem todas as condições são equivalentes. Porém, as amostras se equivalem com aquelas que foram preparadas em ácido oxálico e que foram discutidas desde o início deste item. Com relação ao potencial de ruptura, observamos um ligeiro decréscimo nos valores para as amostras preparadas em ácido fosfórico, quando comparamos com os valores da Tabela 3.6. Entretanto, a maior diferença entre os eletrólitos foi quanto ao valor da taxa de crescimento (dE/dt), que apresentou valor mais baixo para todas as amostras em ácido fosfórico.

Quanto ao valor do %FE obtido dos difratogramas, vale ressaltar ainda que se compararmos a relação de altura entre os picos da fase estabilizada com o pico da fase monoclinica, teremos a impressão de que o percentual da fase estabilizada nas amostras em ácido fosfórico é menor do que em todas amostras correspondentes no ácido oxálico. Entretanto, pela relação de área, vemos que sob certas condições o valor da fase é menor em amostras de ácido oxálico. Esta maior largura para os

picos em meio de ácido fosfórico mostra uma mais baixa cristalinidade dos filmes preparados nesta condição.

O fato do percentual da fase estabilizada nas amostras anodizadas em ácido fosfórico não exceder o valor em torno de 30%, pode estar relacionado à geração de uma menor quantidade de energia durante a ruptura. Outro fator pode ser o menor tamanho do ânion fosfato, em relação ao oxalato, que entraria mais facilmente na estrutura do óxido competindo com o nióbio.

No próximo item, voltaremos a discutir em maiores detalhes a formação de poros, apresentando alguns modelos propostos na literatura que visam explicar o crescimento dos mesmos. Com isso, fundamentaremos mais as idéias que podem suportar as hipóteses que serão levantadas na tentativa de justificar nossas observações experimentais, seja na descrição para o aumento da fase estabilizada, como para os poros formados.

3.2.2 - Estudo das variáveis concentração do eletrólito e do dopante na anodização do zircônio através de um planejamento fatorial 3²:

No início do nosso trabalho experimental, exploramos como algumas variáveis exerciam influência sobre as amostras do óxido anódico de zircônio não dopado, conjunto de dados apresentados no item 3.1. Das variáveis investigadas a concentração do eletrólito apresentou um menor efeito sobre as respostas do que as demais, e somando-se ainda o fato de que nada sabíamos sobre a influência da concentração do dopante, resolvemos então, estudar estas duas variáveis em separado, numa análise envolvendo apenas tais concentrações, eletrólito e dopante. Este estudo também foi efetuado através de um planejamento fatorial 3², com a mesma proposta de investigar a variação na resposta quando se tem um ponto médio.

As condições experimentais em que tais amostras foram preparadas estão apresentadas na Tabela 2.3, do Capítulo II. As respostas avaliadas, com base nas curvas E -t e nos difratogramas, foram as mesmas daquelas que já vínhamos abordando nos planejamentos até então discutidos. Entretanto, vamos apresentar por partes para facilitar a compreensão dos mesmos.

Na Tabela 3.11 temos as respostas para a velocidade de crescimento dos filmes, para o potencial de ruptura e o tempo correspondente a este potencial. Como as amostras foram anodizadas todas em uma mesma condição de densidade de corrente (32 mA/cm^2), bem como de temperatura ($5 \text{ }^\circ\text{C}$), as variações observadas são, portanto, todas decorrentes da variação nas concentrações.

A velocidade de crescimento dos filmes se mostrou pouco afetada pelas variações impostas nas concentrações, seja do eletrólito ou do dopante. Tal constatação mostra que temos uma cinética de crescimento independente das concentrações, ao menos no intervalo estudado. O baixo valor para os efeitos principais de E e D sobre a resposta dE/dt , Tabela 3.12, dá uma noção desta independência da variável no processo.

O aumento na concentração do eletrólito também levou a um decréscimo na velocidade de formação do filme, segundo os estudos de SUL et al. (2001), que investigaram o crescimento anódico de dióxido de titânio em diferentes eletrólitos. Os autores ressaltam que o efeito da concentração do eletrólito, sobre o crescimento eletroquímico do óxido, não está em oposição apenas qualitativamente em relação ao efeito da densidade de corrente, mas quantitativamente também, pois o efeito desta última variável é muito superior ao da concentração.

Como já dissemos, a variação na taxa de crescimento foi pouco afetada pelas concentrações, mas apresentou uma tendência de decrescer à medida que a concentração de íons na solução aumentou. E a observação dos autores acima mencionados é bastante pertinente para expressar nosso resultado, visto que a variação que a densidade de corrente promoveu na taxa de crescimento dos filmes foi muito maior do que aquela encontrada para a concentração, também em sentidos opostos.

TABELA 3.11: Respostas potencial de ruptura (E_R), tempo de ruptura (t_R) e taxa de crescimento do filme (dE/dt) para as amostras do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito (E) e do dopante (D). Densidade de corrente 32 mA/cm² e temperatura de 05 °C.

Amostras	Níveis		Nome da amostra	dE/dt / V/s	E_R / V	t_R / s
	E	D				
1	-1	-1	ED_0501	7,35	393,8	172
2	0	-1	ED_201	7,22	314,3	101
3	+1	-1	ED_501	6,17	298,3	131
4	-1	0	ED_0502	6,73	338,5	112
5	0	0	ED_202	6,52	275,6	92
6	+1	0	ED_502	6,97	245,6	65
7	-1	+1	ED_0505	6,74	279,2	88
8	0	+1	ED_205	6,05	246,2	86
9	+1	+1	ED_505	5,63	226,5	75

Já o potencial de ruptura apresentou uma queda significativa em seu valor com o aumento da concentração das espécies no meio. Assim como dissemos no primeiro item do capítulo, o aumento da concentração da solução favorece a incorporação de ânions ao filme de óxido em crescimento, e tais ânions podem agir como fontes de elétrons para a avalanche eletrônica (ALBELLA et al, 1984), promovendo assim, uma queda no potencial em que a ruptura elétrica ocorre. Acompanhando a queda no potencial, o tempo requerido para o processo de ruptura ocorrer também seguiu esta tendência.

Trabalhos mais recentes continuam a observar um decréscimo seja no potencial de ruptura, no potencial de formação ou no potencial máximo de célula, com o aumento da concentração dos íons em solução (SUL et al., 2001) (DIAMANTI & PEDEFERRI, 2007). Embora tais potenciais não representem a mesma coisa para cada autor, eles designam de um modo geral o potencial que o filme alcança durante o crescimento do filme barreira até um certo ponto, seja ele antes, depois ou mesmo durante a ruptura do óxido.

SUL et al. (2001) observaram tal comportamento para todos os eletrólitos empregados, que foram de ácidos a alcalinos. Para explicar o fenômeno os autores

se basearam na dupla camada elétrica, em propostas lançadas por outros autores na década de 60 e 70. Durante a anodização eletroquímica a dupla camada elétrica seria formada na interface óxido / eletrólito, consistindo de um excesso ou deficiência de elétrons no lado do metal, e por um excesso ou deficiência de íons no lado do eletrólito. O acoplamento de elétrons e íons durante a anodização leva a um gradiente de concentração do eletrólito na interface óxido / eletrólito. Uma camada mais interna, mais próxima à interface, apresenta menor concentração, enquanto que uma camada mais externa, mais para o seio da solução, tem maior concentração. Nesta situação, se o aumento na concentração do eletrólito for suficiente para aumentar a concentração da camada mais interna, a reação eletroquímica na interface é acelerada e com isso, há uma diminuição na resistência elétrica. Para que o valor da corrente seja mantido, observa-se, portanto, uma diminuição no potencial ($E = iR$).

Neste estudo que fizemos em função das concentrações, a adição do complexo aniônico contendo o dopante resulta num aumento na concentração iônica do sistema, e tal aumento é que deve refletir no valor de potencial estimado. A natureza do ânion, seja ele proveniente do eletrólito ou do dopante, deve ter alguma influência sobre o valor do potencial, porém não temos como estimar numericamente a diferença que o ânion empregado acarretaria.

O que os valores dos efeitos principais nos mostraram é que tanto para a concentração do eletrólito como para a do dopante, há uma queda no potencial de ruptura de cerca de 40 V, quando a concentração passa do nível inferior para o superior. As duas variáveis levaram a valores muito próximos para o efeito principal nesta resposta, Tabela 3.12.

TABELA 3.12: Efeitos principais e de interação para as respostas dE/dt e E_R do planejamento fatorial 3^2 .

Efeitos Principais	Resposta dE/dt / V/s	Resposta E_R / V
E	-0,34	-40,18
D	-0,39	-42,42
Efeito de Interação		
ED	0,018	10,69

Embora não tenhamos efetuado o teste de significância estatística, já que não temos réplicas de todas as condições, pelo valor muito baixo encontrado para o efeito de interação na resposta da taxa de crescimento, é razoável pensar que as variáveis não interagem neste caso, e assim, poderíamos estudá-las individualmente ao avaliar o efeito de cada concentração sobre a velocidade de crescimento dos filmes. Deixando claro que para este intervalo em específico. Mesmo os efeitos principais de E e D podem não ter significância estatística, mostrando a não influência de tais variáveis sobre esta resposta, conforme já foi comentado. Já a resposta potencial de ruptura, apresentou um valor alto para o efeito de interação, mostrando que o efeito da concentração do eletrólito nesta resposta é dependente da outra variável, a concentração do dopante.

A Tabela 3.13 a seguir, mostra como foi a variação entre os níveis para este conjunto de dados.

TABELA 3.13: Variação das respostas entre os níveis para cada uma das variáveis estudadas (concentração do eletrólito / E e concentração do dopante / D). Em negrito, está o valor da variação total que corresponde ao efeito principal.

Variação entre os níveis	Resposta dE/dt / V/s		Resposta E_R / V	
	E	D	E	D
$y_0 - y_-$	-0,17	-0,087	-29,80	-23,93
$y_+ - y_0$	-0,17	-0,30	-10,94	-18,52
Variação total (efeito)	-0,34	-0,39	-40,74	-42,44

Mais uma vez, para avaliar a linearidade nas respostas entre os intervalos estudados, vamos considerar a razão entre os coeficientes angulares que são formados pelos segmentos $y_+ - y_0$ e $y_0 - y_-$, dados por α_2 e α_1 , respectivamente. No item anterior mostramos como chegar aos valores de α . Apenas o fator dopante para a resposta dE/dt mostrou um comportamento muito próximo ao linear, com a razão α_2/α_1 dando 1,15. As demais respostas não apresentaram comportamento linear.

Agora, vamos apresentar as demais respostas que avaliamos com base nas curvas E -t, que são: o potencial de ruptura médio e a amplitude das oscilações. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.14.

TABELA 3.14: Respostas potencial de ruptura médio (E_{RM}) e amplitude das oscilações para as amostras do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito (E) e do dopante (D).

Amostras	Níveis		Nome da amostra	E_{RM} / V	A / V
	E	D			
1	-1	-1	ED_0501	451,3	3,76
2	0	-1	ED_201	484,6	4,63
3	+1	-1	ED_501	X	X (a)
4	-1	0	ED_0502	464,9	4,06
5	0	0	ED_202	454,2	4,36 (b)
6	+1	0	ED_502	442,2	3,73
7	-1	+1	ED_0505	424,9	11,60 (c)
				431,1	4,82
8	0	+1	ED_205	428,4	18,45
9	+1	+1	ED_505	X	X (d)

(a) região oscilatória com falhas, comportamento reproduzido na replicata também;

(b) representa um trecho menor da região que nas demais amostras;

(c) nesta amostra, a curva apresenta uma transição de oscilação muito clara, daí os dois valores;

(d) região oscilatória mista de pequenas e grandes amplitudes.

Nem todas as amostras puderam ter suas respostas encontradas em decorrência de uma região oscilatória bastante irregular, seja pela presença de regiões mistas de grandes e pequenas oscilações ou por falhas. Tivemos ainda uma amostra que apresentou uma transição evidente na região oscilatória, passando de uma grande amplitude das oscilações para uma menor amplitude. As Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 ilustram todas as nove curvas E -t para este conjunto de amostras.

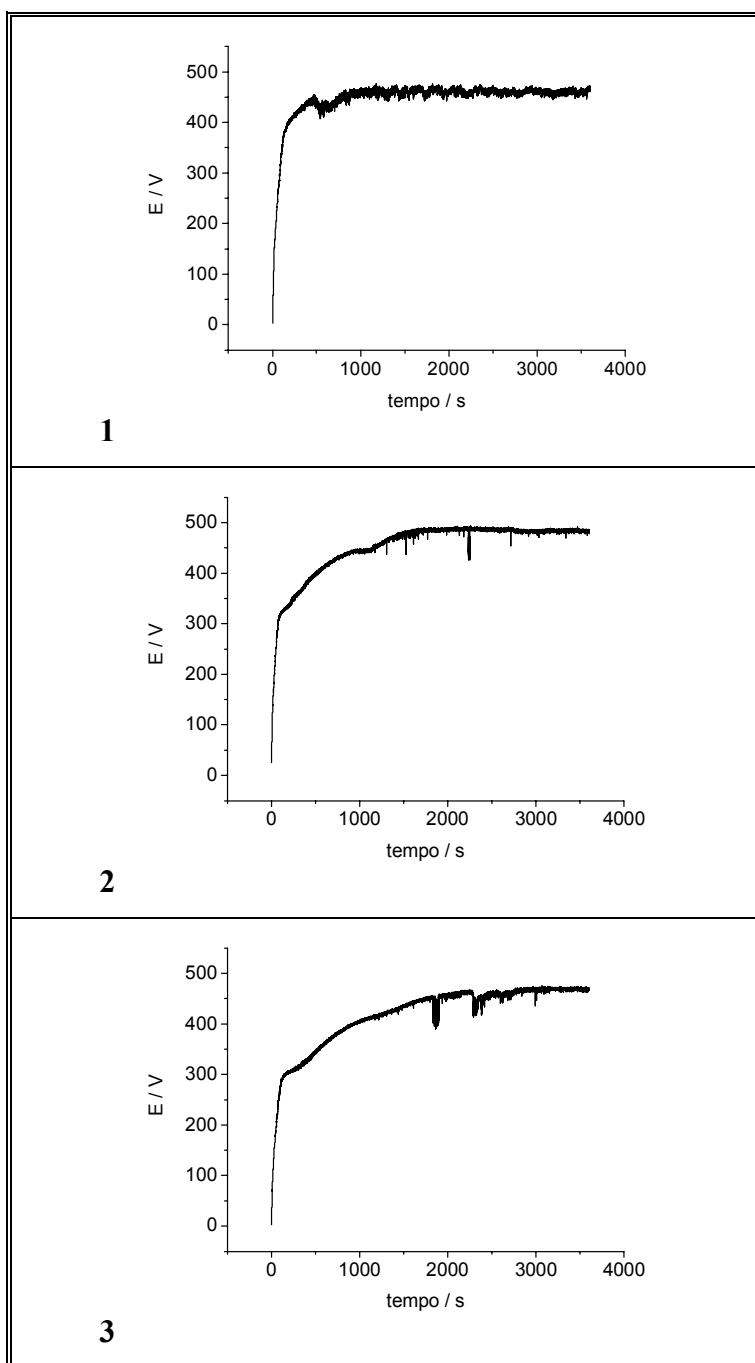


FIGURA 3.15: Curvas E -t para as amostras 1 (ED_0501), 2 (ED_201) e 3 (ED_501) do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito e do dopante.

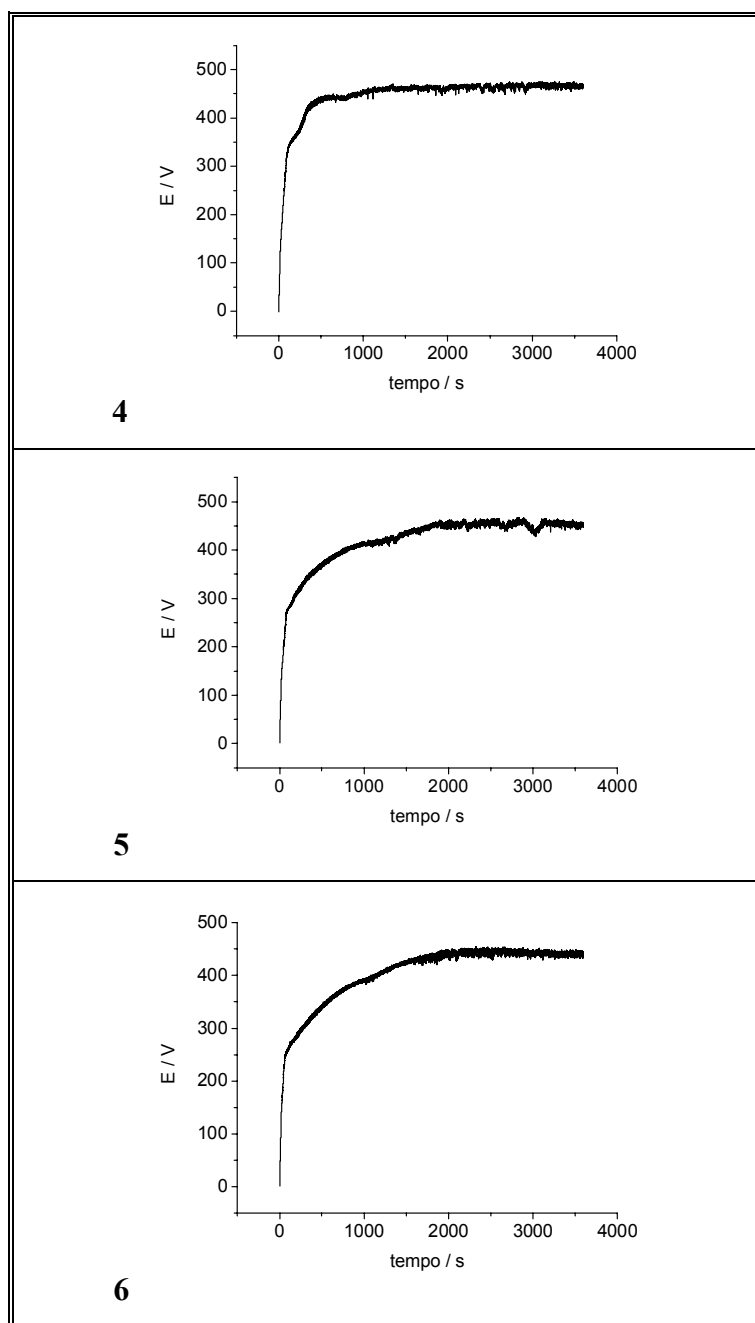


FIGURA 3.16: Curvas E -t para as amostras 4 (ED_0502), 5 (ED_202) e 6 (ED_502) do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito e do dopante.

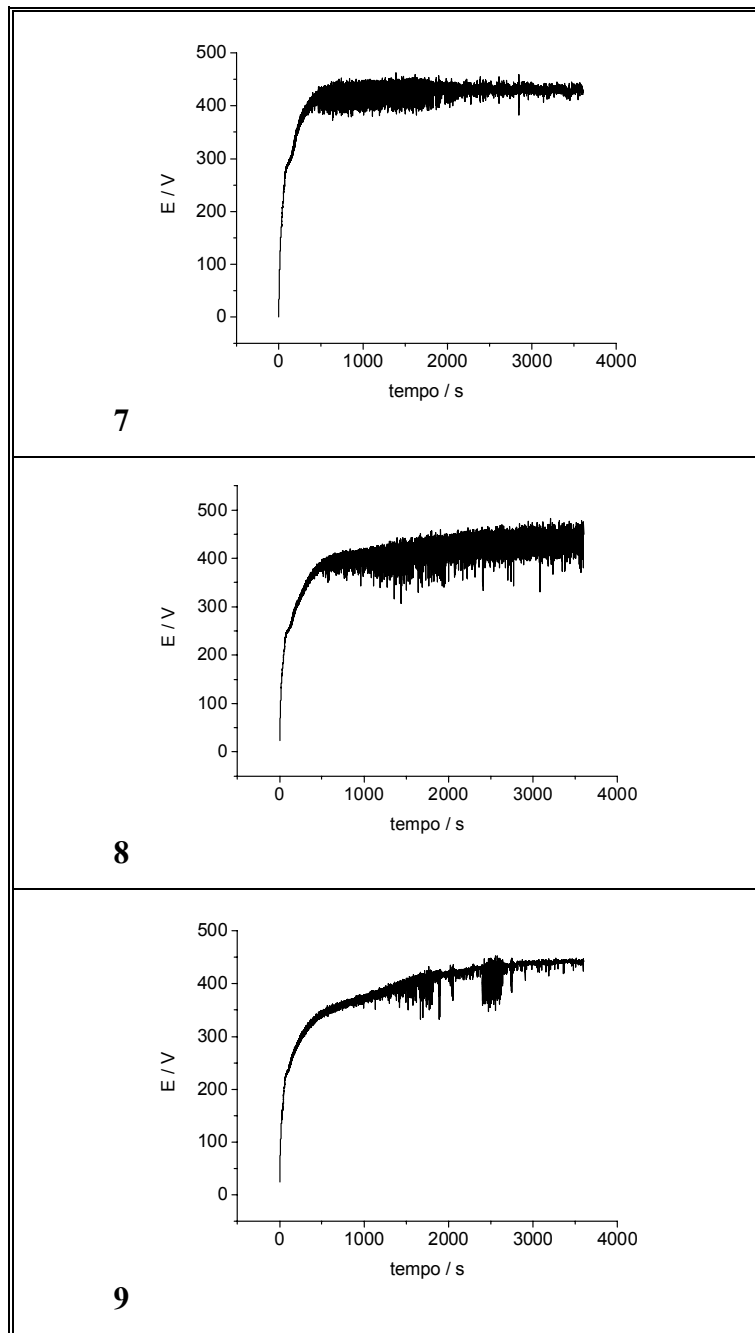


FIGURA 3.17: Curvas E -t para as amostras 7 (ED_0505), 8 (ED_205) e 9 (ED_505) do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito e do dopante.

Com relação às curvas das Figuras anteriores e aos dados da Tabela 3.14, que são referentes a ela, podemos observar que a amplitude das oscilações sofre um aumento bastante significativo quando os filmes foram preparados a uma maior concentração do dopante. Observe que uma maior concentração do eletrólito já havia sido empregada em combinação com os outros dois níveis de concentração do dopante (amostras 3 e 6), e a amplitude ainda assim apresentou um valor baixo.

Para estas respostas não podemos calcular os efeitos principais e de interação pela falta de alguns valores, e, portanto, também não temos como apontar os trechos que são de maior contribuição na resposta, nem verificar a linearidade no comportamento da mesma.

Uma das razões que nos levou à escolha da densidade de corrente de 32 mA/cm² e da temperatura de 05 °C, para trabalharmos neste planejamento das concentrações, foi o fato de que, sob tais condições, encontramos o maior percentual da fase estabilizada no estudo anterior. Portanto, preparados os filmes anódicos dopados, partimos agora para a verificação de como tal fase se comportou frente às variações nas concentrações, tanto do eletrólito como do dopante. Na Tabela 3.15, temos os percentuais para a fase estabilizada destes filmes.

TABELA 3.15: Percentual de fase estabilizada (%FE) para as amostras do planejamento fatorial 3² envolvendo as concentrações do eletrólito (E) e do dopante (D).

Amostras	Níveis		Nome da amostra	%FE
	E	D		
1	-1	-1	ED_0501	35,53
2	0	-1	ED_201	44,10
3	+1	-1	ED_501	32,71
4	-1	0	ED_0502	45,47
5	0	0	ED_202	35,28
6	+1	0	ED_502	66,11
7	-1	+1	ED_0505	60,67
8	0	+1	ED_205	15,89
9	+1	+1	ED_505	47,60

Observando a Tabela acima e as condições em que as amostras foram preparadas, percebe-se que a maneira como o percentual se relaciona com tais condições de preparação não é tão direta. Se mantivermos o mesmo nível inferior do eletrólito e variarmos a concentração do dopante, notamos que há um aumento do percentual da fase à medida que o nível do dopante aumenta (amostras 1, 4 e 7). Uma relação contrária é obtida quando o nível do dopante aumenta e o nível do eletrólito é mantido no valor intermediário (amostras 2, 5 e 8). Quando o nível do eletrólito está em seu valor mais alto, o percentual começa aumentando com o nível do dopante, e depois decresce ao passar do nível 0 para + (amostras 3, 6 e 9).

Quando tais resultados são expressos como os efeitos principais e de interação das variáveis, o que encontramos é um valor muito pequeno atribuído a esses efeitos, Tabela 3.16. Entretanto, um fato curioso foi perceber que a variação da resposta entre cada trecho dos níveis estudados foi até alta, porém em sentido contrário, ver Tabela 3.17. Para a variável concentração do eletrólito, por exemplo, o percentual da fase estabilizada decresceu em média 7,7% quando a concentração passou do nível inferior para o nível intermediário, mas aumentou em cerca de 8,5% quando a concentração foi do nível intermediário para o superior. Uma situação similar também foi encontrada na maneira como a concentração do dopante influenciou na resposta.

TABELA 3.16: Efeitos principais e de interação para a resposta %FE do planejamento fatorial 3^2 envolvendo as concentrações (eletrólito e dopante).

Efeitos Principais	Resposta %FE
E	0,79
D	1,97
Efeito de Interação	
ED	-2,56

TABELA 3.17: Variação da resposta (%FE) entre os níveis para cada uma das variáveis estudadas: E e D. Em negrito, está o valor da variação total (efeito principal).

Variação entre os níveis	Resposta %FE	
	E	D
$y_0 - y_-$	-7,73	5,75
$y_+ - y_0$	8,53	-3,78
Variação total	0,79	1,97

A seguir, vamos observar graficamente como foi a variação entre os níveis quando a resposta analisada foi o percentual da fase estabilizada, Figura 3.18. Com esta representação fica mais evidente a variação sofrida em cada trecho, porém em sentido contrário, que levou a um baixo valor para o efeito principal nas duas variáveis.

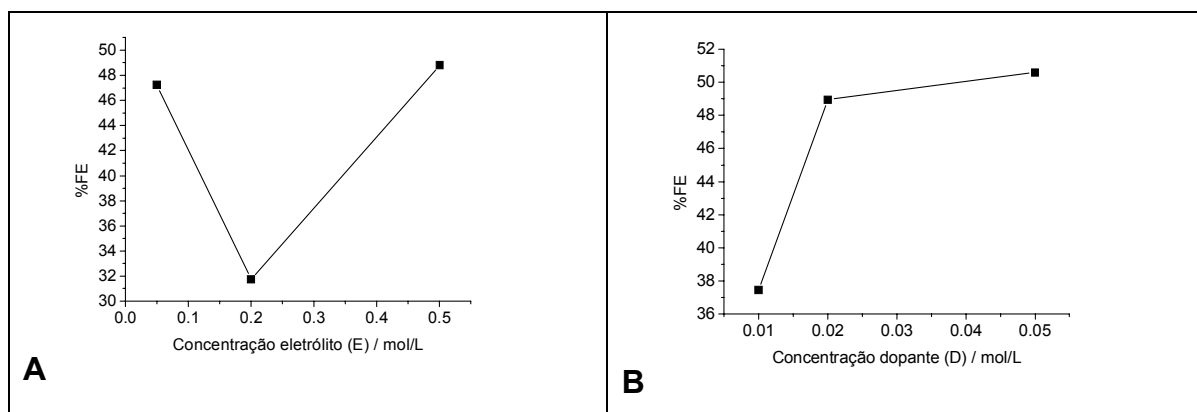


FIGURA 3.18: Observação gráfica da variação entre os níveis para as variáveis E e D sobre a resposta percentual de fase estabilizada.

Embora ainda não tenhamos comentado, uma observação que merece atenção é relativa ao valor do efeito de interação das variáveis, que foi mais alto do que os valores para os efeitos principais. Mais uma vez, mostra-se a importância de estudar as variáveis conjuntamente, como nos proporciona a execução de experimentos baseados em planejamentos fatoriais.

O fato é que, com este conjunto de amostras, ficou muito clara a influência exercida sobre a concentração das duas espécies no processo de formação da fase estabilizada, quando já estamos trabalhando em uma situação de densidade de corrente e temperatura que também mostraram favorecer o processo. Entretanto, apesar da influência evidenciada, não sabemos como interpretar a forte interação apresentada pelas duas concentrações com variações opostas entre os níveis. Justificar o motivo de termos encontrado um percentual na faixa dos 60% para as amostras ED_502 e ED_0505, mas a tendência não ter sido mantida para ED_205 e ED_505, por exemplo. É pertinente esclarecer que fizemos o raio-X para uma réplica da amostra ED_205, e obtivemos o mesmo percentual baixo (em torno de 19%).

Na Figura 3.19, apresentamos os difratogramas das amostras 8 e 6, que correspondem aos difratogramas das condições de menor (A) e maior percentual (B) da fase estabilizada, respectivamente.

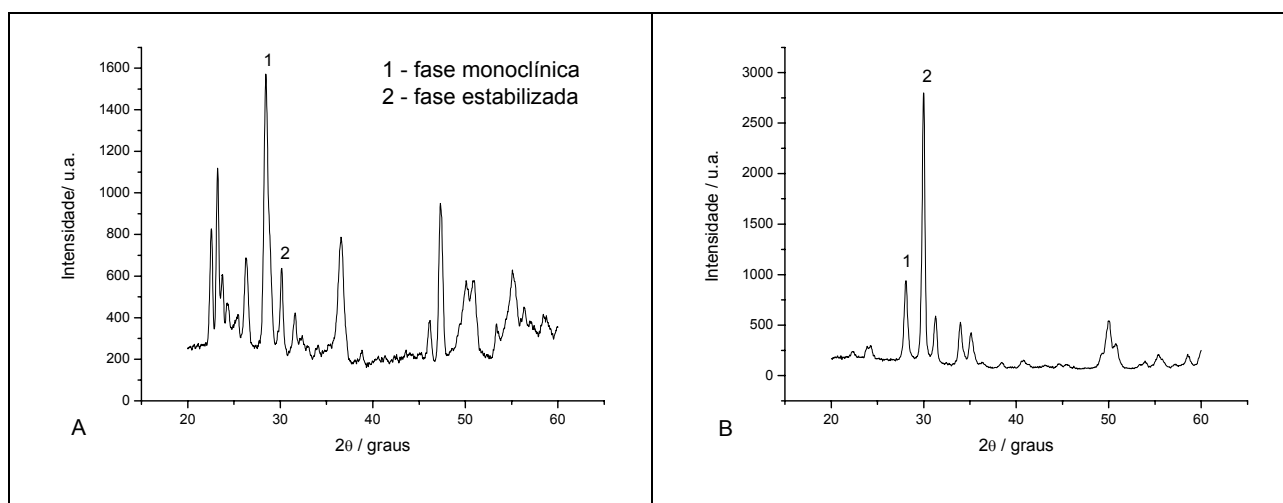


FIGURA 3.19: Difratogramas para as duas condições de menor (A) e maior (B) %FE do planejamento fatorial 3^2 , respectivamente, amostras 8 e 6.

Apresentaremos nas Figuras a seguir, à caracterização morfológica de alguns destes filmes. A primeira micrografia mostrada pertence à amostra 8 (ED_205), cujo percentual para a fase estabilizada nos difratogramas foi o mais baixo encontrado dentre as nove amostras.

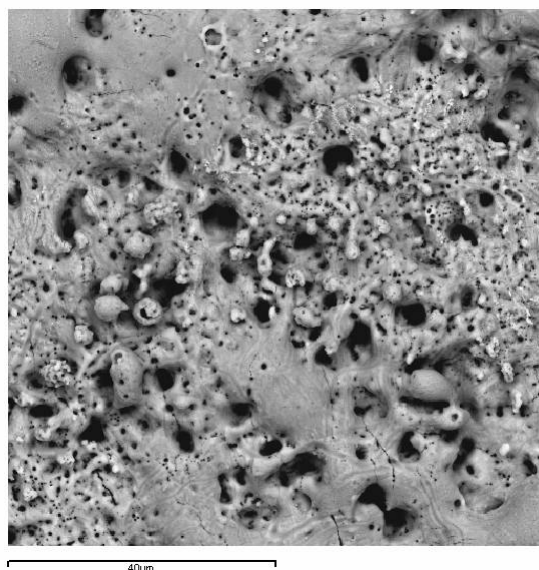


FIGURA 3.20: Micrografia da amostra ED_205 (densidade de corrente 32 mA/cm^2 e temperatura de $05 \text{ }^\circ\text{C}$) sob uma ampliação de $1.000\times$.

Mesmo antes de compará-la com as demais, que continuarão a serem mostradas logo a seguir, percebe-se que há uma formação de poros e que estes parecem bem irregulares. A Figura 3.21, mostra a morfologia da amostra ED_505 em duas ampliações diferentes. Esta amostra apresenta um valor para o percentual da fase estabilizada em torno de 47%.

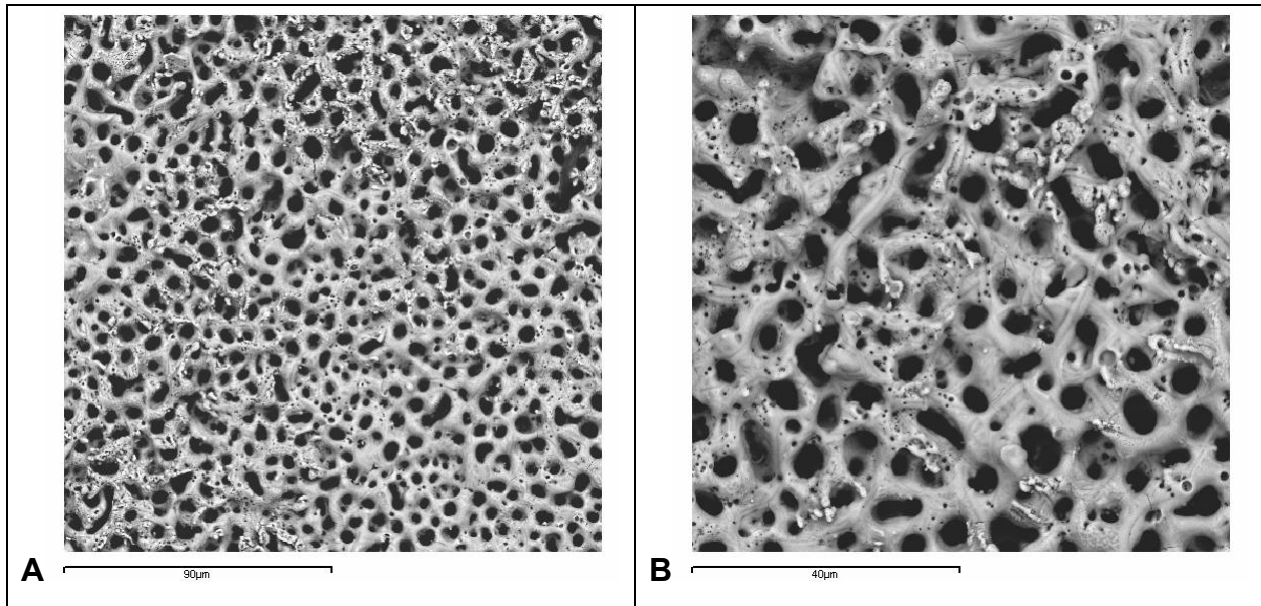


FIGURA 3.21: Micrografia da amostra ED_505 (densidade de corrente 32 mA/cm² e temperatura de 05 °C) sob uma ampliação de 500 x (A) e 1.000x (B).

Esta amostra foi mostrada sob duas ampliações distintas a fim de que se possa comparar melhor tal morfologia com a anteriormente apresentada. A estrutura porosa é agora distribuída por todo o filme e não mais se observa a região compacta do filme barreira. Numa menor ampliação pode-se confirmar melhor o exposto para uma maior área. Mais uma vez, é importante deixar claro que as fotos são registradas tomando uma região que representa o comportamento observado ao longo de todo o filme.

As próximas Figuras a serem apresentadas, são as micrografias das amostras que apresentaram um maior percentual da fase estabilizada, em torno dos 60%, ED_0505 e ED_502.

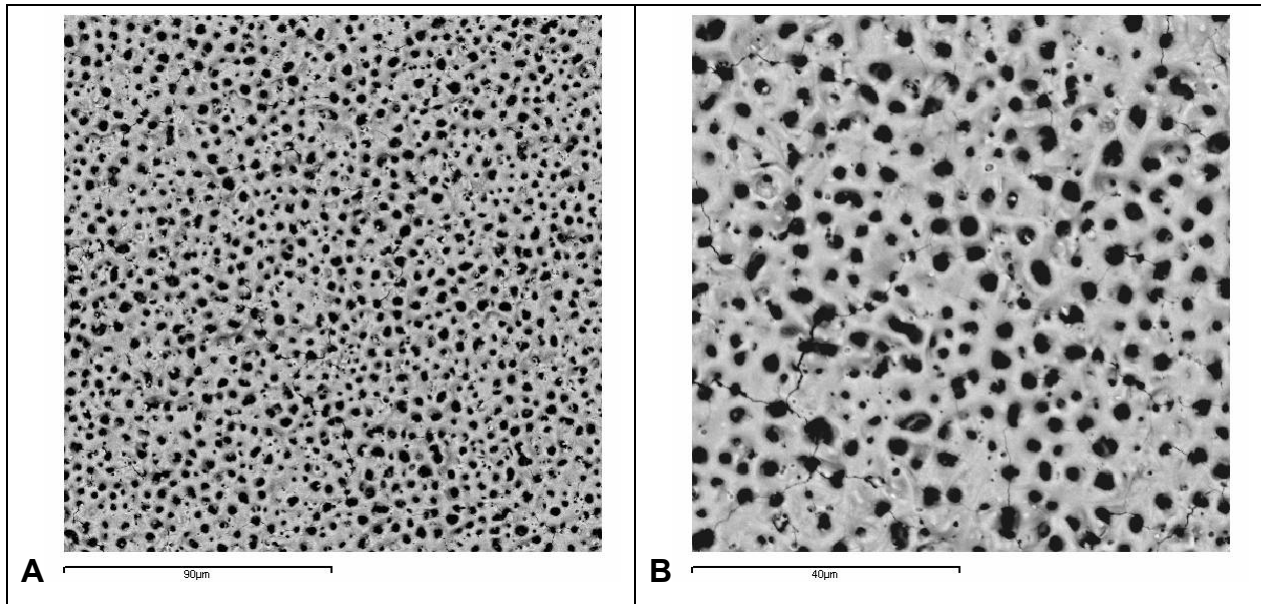


FIGURA 3.22: Micrografia da amostra ED_0505 (densidade de corrente 32 mA/cm² e temperatura de 05 °C) sob uma ampliação de 500 x (A) e 1.000x (B).

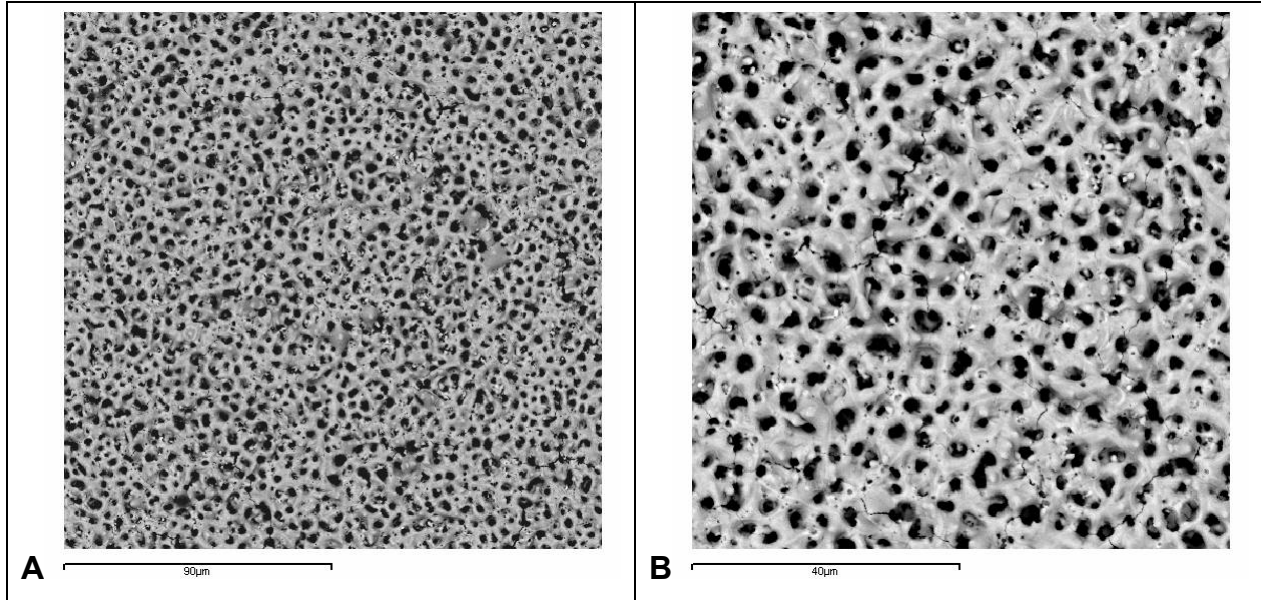


FIGURA 3.23: Micrografia da amostra ED_502 (densidade de corrente 32 mA/cm² e temperatura de 05 °C) sob uma ampliação de 500 x (A) e 1.000x (B).

As amostras selecionadas para uma análise da morfologia, e acima apresentadas, apontam para uma relação existente entre o percentual da fase

estabilizada e a formação de poros nestes filmes dopados com nióbio. O que se tentou mostrar pela seqüência em que os dados foram apresentados, é que à medida que o percentual da fase estabilizada foi sendo aumentado, uma maior formação de poros foi verificada, ao passo que a camada compacta do filme barreira deixou de ser vista nos filmes. Para as amostras em torno dos 60% de fase estabilizada (Figuras 3.22 e 3.23), quando comparadas com aquela de 47%, (Figura 3.21) ainda se observa, além das características já citadas, poros de menor tamanho, conferindo a amostra maior uniformidade.

Uma maneira de confrontar os dados com a observação que fizemos anteriormente foi tratando algumas imagens, visando quantificar os poros bem como determinar seu tamanho médio. Na Tabela 3.18, a seguir, temos a área média dos poros das três imagens representadas pelas Figuras 3.21 a 3.23. Se considerarmos uma geometria circular para o poro, como uma aproximação, então esta área pode ser vista como o raio médio dos poros ($A = \pi r^2$).

TABELA 3.18: Valores obtidos para a área média dos poros das amostras representadas nas Figuras 3.21 a 3.23.

<i>Amostra</i>	<i>%FE</i>	<i>Área média / $10^3 \mu m^2$</i>	<i>Fração da área recoberta por poros / %</i>
ED_505	47,60	$16,6 \pm 0,6$	21,7
ED_0505	60,67	$5,9 \pm 0,09$	13,5
ED_502	66,11	$4,7 \pm 0,08$	14,9

Segundo os valores encontrados, pôde-se comprovar a observação anterior, pois de fato, à medida que o percentual da fase estabilizada cresceu, menor foi a área média dos poros, ou, menor foi o raio médio destes poros.

Não fizemos o EDX para um grande número destas amostras, mas encontramos para a amostra ED_505, por exemplo, um percentual atômico de Nb da ordem de 14% quando a região analisada foi em torno do poro. Entretanto, para a amostra ED_205, aquela cujo percentual da fase estabilizada foi de apenas 15%, o EDX mostrou um percentual de Nb muito alto em relação a qualquer outra amostra. As Figuras 3.24 e 3.25 representam o espectro de EDX e a micrografia referente à região analisada, respectivamente.

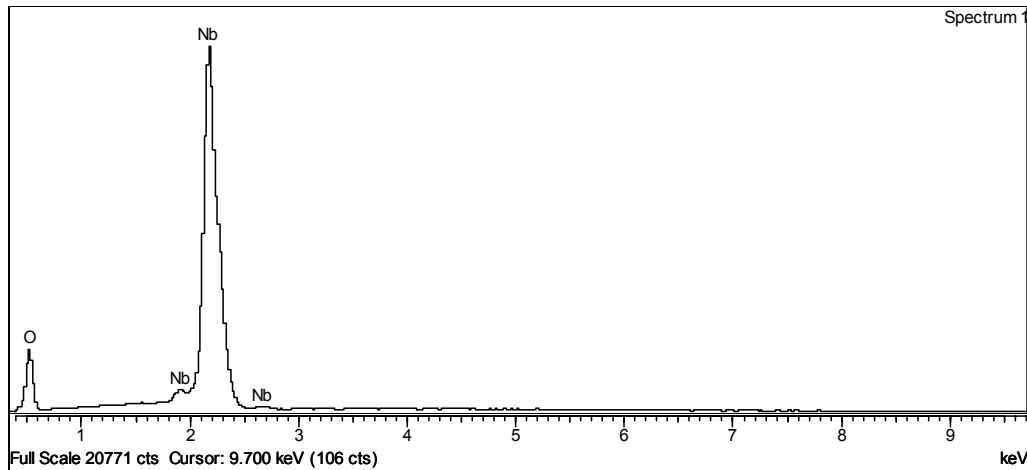


FIGURA 3.24: Espectro de EDX para a amostra ED_205. A análise mostrou os seguintes percentuais atômicos: O – 75,59% e Nb – 24,41%.

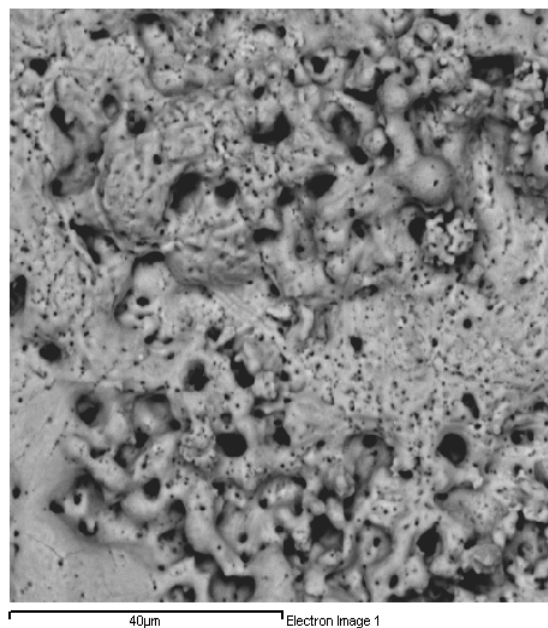


FIGURA 3.25: Uma outra micrografia para a amostra ED_205, representando a região analisada por EDX, cujo espectro foi mostrado na Figura 3.24.

O baixo percentual da fase estabilizada desta amostra ED_205, havia nos chamado muito a atenção, pois ela vem na seqüência das outras duas que resultaram num maior percentual; além disso, apresentou uma amplitude de oscilação muito alta, o que reflete uma anodização que foi acompanhada de muitas centelhas, e isto parece favorecer a formação da fase, portanto, esperávamos um

resultado diferente. O alto percentual de nióbio que foi encontrado no EDX, o zircônio nem sequer apareceu, pode ser a explicação para o que houve. É provável que a condição que gerou os mais intensos sparks, dentre as estudadas neste planejamento, tenha levado à formação do pentóxido de nióbio em grande extensão sobre toda a superfície do filme. Ressaltando que outra região da amostra foi analisada e o EDX também mostrou percentual atômico de Nb da ordem de 25%.

Apresentado os resultados referentes a este planejamento, envolvendo as concentrações do eletrólito e do dopante, convém agora discorrer sobre alguns modelos da literatura para a formação de poros, numa tentativa de interpretar melhor a estrutura porosa destas amostras e sua relação com a fase estabilizada, e ainda, com as condições de anodização em que elas são favorecidas.

Conforme já dito na Introdução desta Tese, a estrutura porosa destes óxidos de metais válvulas foi exaustivamente estudada para a alumina, o estudo de outros metais quanto à formação de poros ainda é, no entanto, muito incipiente. Deste modo, ao discutirmos modelos para a formação desta estrutura, é bastante razoável que nos reportemos a trabalhos e propostas que foram feitos para a alumina.

O alumínio quando anodizado em solução ácida apresenta, inicialmente, a formação de uma camada de óxido compacta, também denominada de filme barreira. Na seqüência, tem-se o crescimento de um filme poroso que se processa abaixo do potencial de ruptura. No caso da alumina, o espessamento dos poros aumenta com o tempo de anodização, porém a formação de novos poros pode ser negligenciada. Em geral, empregam-se temperaturas abaixo da ambiente para prevenir a dissolução do filme em meio ácido (CHOI et al., 2004).

Segundo Hoar & Mott, conforme citado por RAJA et al. (2005), em um trabalho que data de 1959, a formação do filme poroso seria auxiliada pelos ânions OH^- e o crescimento do filme barreira seria devido ao transporte de íons O^{2-} . A formação do poro foi considerada pelos autores como sendo decorrente de uma dissolução assistida pelo campo dos íons Al^{3+} na interface filme / eletrólito.

THOMPSON (1997) considera a formação de “caminhos de penetração” dentro do filme de óxido que causaria um aumento local na força do campo. Entretanto, o autor não discute sobre as possíveis etapas que dariam origem a tais caminhos. Em concordância com os trabalhos do Thompson, SIEJKA & ORTEGA (1997) consideram a presença de caminhos através do qual se processaria o transporte das vacâncias de oxigênio. Tais autores mostram ainda, que uma simples

dissolução (seja química ou assistida pelo campo) não é condição suficiente para a formação dos poros.

JESSENSKY et al. (1998) têm sugerido um mecanismo para o crescimento de estruturas bem ordenadas durante a anodização do Al que se baseia no estresse compressivo associado com a expansão de volume no óxido em formação. As forças repulsivas (devido ao estresse) entre poros vizinhos seriam os responsáveis pelo arranjo bem ordenado de poros hexagonais. Tal estresse compressivo durante a anodização foi atribuído ao movimento aniônico ainda na década de 60, segundo trabalho do BRADHURST & LEACH (1966). No entanto, os autores consideraram naquela ocasião que usar a expansão do volume para explicar o estresse era uma simplificação muito grande do problema.

Com relação a outros metais válvulas, a estrutura porosa tem sido obtida em muitos trabalhos, através da adição de pequenas quantidades do íon fluoreto ao eletrólito, dessa maneira, os poros são formados a potenciais relativamente baixos, entre 10 e 60 V, antes da ruptura eletrolítica. (TSUCHIYA & SCHMUKI, 2004), (TSUCHIYA & SCHMUKI, 2005), (KANECO et al., 2007).

ZWILLING et al. (1999), observaram que a superfície dos filmes porosos de dióxido de titânio formados em solução contendo íon fluoreto são mais cristalinos, com estrutura do tipo rutilo, e o filme compacto sendo amorfo.

A formação de poros em titânio, por exemplo, sem a adição de íons fluoreto ao eletrólito, é relatada na literatura como sendo possível apenas a potenciais onde os sparks são observáveis. Assim, se tem a proposta de que o potencial de ruptura durante a anodização do titânio esteja relacionado com a cristalização, que pode levar ao estresse compressivo e a evolução de bolhas de oxigênio (CHOI et al., 2004).

Ao contrário da alumina, no caso da anodização do titânio a densidade de poros formados acima do potencial de ruptura aumenta com o tempo, enquanto que a espessura máxima do óxido é determinada, principalmente, pelo potencial aplicado e não pelo tempo de anodização (CHOI et al., 2004).

DELPLANCKE & WINAND (1988), também estudando o titânio, já relatavam a limitação a altas densidades de corrente de um filme uniforme em decorrência da ruptura elétrica dos mesmos. Ressaltavam que a ruptura seria acompanhada pelo spark, evaporação parcial do óxido, transformações alotrópicas e, finalmente, pela formação de filmes com poros. Dentre algumas observações importantes do artigo,

os autores constatarem que é impossível a obtenção de uma estrutura porosa sem o fenômeno do spark. A incorporação do íon sulfato foi considerada de importância, e tais íons seriam os responsáveis pelo efeito de ruptura. E ainda, durante a ruptura, para uma certa densidade de corrente, quanto maior a quantidade específica de eletricidade, mais importante a transformação da fase anatase em rutilo.

CHOI et al. (2004), apresentam em seu artigo, um modelo para o crescimento eletroquímico do óxido de titânio poroso que é formado a potenciais acima daquele de ruptura. Inicialmente, o espessamento do filme barreira compacto prossegue com o aumento do potencial de anodização. Então, este óxido sofre uma transição, quando é transformado numa estrutura cristalina densa, tal como anatase ou rutilo, com isso, o estresse compressivo no filme aumenta significativamente. A ruptura do filme barreira ocorre e novos poros entre os cristalitos são formados, o que corresponde à ocorrência dos sparks. Segundo sugere o artigo, as áreas de ruptura elétrica do óxido são imediatamente cobertas com um novo óxido de titânio, a que os autores chamam por repassivação, devido à característica de metal válvula do titânio. Quando a ruptura ocorre mais uma vez dentro do poro repassivado, parece haver a formação de pequenos poros dentro daquele outro.

ZHAO et al. (2005), que estudaram o crescimento eletroquímico do óxido de titânio poroso em solução de HF, também sugerem um modelo que muito se assemelha àquele descrito no parágrafo acima. Os autores citam o estresse que existe no óxido devido às mudanças de volume que acompanham a oxidação do titânio. Tal estresse motiva a formação do óxido cristalino. Quando ele é transformado em uma estrutura cristalina densa, como as fases anatase e rutilo, o estresse no óxido diminui. Estas transformações cristalográficas estão intimamente relacionadas à ruptura, destacam os autores ao mencionar outros trabalhos. Uma dissolução seletiva passa a ser verificada em decorrência dos diferentes estresses e estados cristalinos.

Diante do exposto, não existe um consenso sobre um mecanismo que justifique a formação dos poros. Isso sem considerar a discussão que existe na literatura para entender a geometria e o ordenamento destas estruturas. Desta forma, a seleção dos trabalhos utilizados nesta breve revisão não foi aleatória, veremos como algumas considerações se equivalem a resultados e observações que foram feitos ao longo deste Capítulo.

Em discussão anterior dos nossos resultados, a condição de alta densidade de corrente como um ponto chave para a maior transformação da fase monoclinica à fase dita estabilizada, havia sido ressaltada. Antes mesmo de chegar na região de ruptura, onde há liberação de energia muito grande sob dadas condições, o eletrodo metálico sofre um aquecimento durante a passagem da corrente para o crescimento do óxido, de acordo com o efeito Joule. Tal aquecimento, pode ser suficiente para promover transições de fase neste óxido em crescimento, ainda que seja pela formação de pequenos cristalitos. É razoável então pensar, que esta transformação deve se intensificar à medida que aumentamos a densidade de corrente que passa através do filme. As distintas fases criadas no óxido podem levar a um estresse no material, que responde por isso através da ruptura eletrolítica que sofre.

Tal estresse a que está submetido o óxido durante seu crescimento pode levar a variações de volume, que por sua vez, pode gerar fendas e trincas no filme. Estas falhas na superfície são bastante propícias para a propagação do *spark* durante a ruptura do óxido (MONFORT et al., 2007).

Em adição, ao estresse promovido pelas diferentes fases, os filmes formados a uma maior densidade de corrente (32 mA/cm^2) crescem a uma velocidade bem superior com relação àqueles formados em densidades mais baixas (como 8 mA/cm^2), isso pode levar também a um óxido com maior número de defeitos em sua superfície, devido a uma incorporação aniônica maior e mais desordenada. Tais defeitos, podem corroborar com o processo de ruptura de modo a intensificá-la uma vez que ela tenha início.

Não podemos deixar de lembrar da importância da temperatura no processo. Baixas temperaturas formaram filmes de maiores percentuais de fase estabilizada do que as demais. Uma temperatura da ordem de 5°C , como a que empregamos, pode promover um “*quenching*” da fase formada, além do efeito da viscosidade que abordamos anteriormente. A maior viscosidade retardaria a saída dos ânions para longe da interface filme / eletrólito, quando se sabe que os ânions têm papel fundamental porque são incorporados no filme e responsáveis pela ruptura.

O que nossos resultados mostraram ainda, é que mesmo obedecendo as condições de baixa temperatura e alta densidade de corrente, a fase estabilizada bem como a formação de poros para os filmes de ZrO_2 puros não foi significativa, até que a adição de íons nióbio mudou esse quadro. No estudo inicial com o Nb, obtivemos um percentual da fase em torno de 45% e uma morfologia com maior

formação de poros. A combinação entre as concentrações do eletrólito e do dopante mostrou uma interação muito forte, e sob uma dada relação, o percentual aumentou para a faixa dos 66%, enquanto que a morfologia foi grandemente alterada, apresentando uma característica bastante porosa. Isto mostra o efeito do nióbio sobre a cristalinidade do óxido, mostrando que de fato podemos dopar estes filmes de óxido através de processo eletroquímico, e principalmente, mantê-los estabilizados a uma temperatura ambiente.

A dificuldade em se obter zircônia porosa com maior percentual de fase cristalina, sem dopagem e nem adição de íon fluoreto, quando comparamos com o titânio, pode estar relacionada com o tipo de condutor que é formado. O titânio é um semicondutor do tipo n com bandgap em torno de 3.2 a 3.8 eV (CHOI et al., 2004), já o zircônio tem características mais isolantes com bandgap em torno de 8.0 eV (PARKHUTIK et al., 1992). Lembrando que de acordo com alguns trabalhos expostos, tanto nesta discussão como no Capítulo 1, o titânio forma poros e apresenta transição de seu estado amorfo para as fases anatase e rutilo, quando é anodizado a potenciais na região de ruptura do filme, sem adicionar cátions metálicos que poderiam atuar como dopantes.

Uma impressão muito forte do nosso trabalho, foi o paralelo sempre presente entre o percentual da fase estabilizada que obtivemos pela técnica de DRX, com a morfologia do filme por MEV. À medida que conseguimos formar filmes de maior cristalinidade, mais porosa era a morfologia observada. Por outro lado, tem-se a condição de anodização necessária para isto ocorrer, que de um modo geral, corresponde àquela capaz de promover uma grande formação dos sparks. Assim como proposto por CHOI et al. (2004), é razoável pensar que o processo de ruptura tenha grande influência sobre a cristalização do óxido. Quanto maior a energia liberada nos sparks, maior deve ser o aquecimento local do filme de óxido, promovendo uma fusão localizada deste óxido, e com isso, permitindo que íons presentes no eletrólito entrem no óxido em formação, modificando sua composição química e estrutural (DIAMANTI & PEDEFERRI, 2007).

Nossas micrografias para aquelas amostras de maior cristalinidade mostram o total recobrimento da superfície com poros, a camada compacta do filme barreira já não é mais verificada. Ora, o filme barreira é a parte amorfa do óxido, quando ele é predominante no filme a fase monoclinica é muito alta no difratograma; ao passo que, quando a formação porosa ocupa toda a superfície, a fase estabilizada do óxido

de zircônio tem seu percentual elevado, mostrando que a cristalinidade do material leva a formação dos poros. Uma conclusão semelhante à nossa foi encontrada por ZWILLING et al. (1999), conforme apresentamos no decorrer desta discussão.

Uma colocação interessante no modelo para o crescimento de poros proposto por CHOI et al., (2004), é quando ele fala da repassivação que os poros sofrem após a ruptura, e que com a seqüência do processo pequenos poros vem a se formar sobre o próprio poro repassivado. Se olharmos com atenção a micrografia da Figura 3.21, na maior ampliação, veremos a formação de poros muito pequenos sobre a “boca” do poro maior. Nas demais isto também ocorre, mas como os poros são menores, na ampliação em que aparece a foto não fica tão evidente. Tal formação pode estar em acordo com a proposição dos autores mencionados. A repassivação do poro também é discutida no trabalho de ZHAO et al. (2005).

Embora tenhamos levantado a hipótese de estresse mecânico do filme, devido às distintas fases que se formam em seu crescimento, para justificar a formação porosa, existem outros fatores que podem estar envolvidos no processo, em menor extensão ou não, como a dissolução assistida pelo campo, ou dissolução química. Entretanto, processos de dissolução podem ter maior influência na formação de poros a temperaturas mais elevadas, como a de 40 °C que trabalhamos. Como mostramos, isso pode ser um fato, já que vimos uma razoável formação de poros não acompanhada pelo aumento da cristalinidade nesta temperatura (item 3.2.1).

Finalizando, resta-nos lembrar do grande interesse da comunidade científica em materiais porosos. O interesse na biocompatibilidade, por exemplo, é bastante atual, e apesar dos esforços nessa direção voltados para o titânio, este apresenta como desvantagem um módulo de Young tido como alto para tais fins. O zircônio apresenta um módulo mais baixo, sendo encarado como um metal alternativo. (YAN & HAN, 2007) A vantagem na obtenção dos poros através da anodização a potenciais aonde a ruptura eletrolítica vem a ocorrer, é segundo SUL et al. (2002), em decorrência da maior adesão do filme ao substrato.

3.3 – Resultados para a anodização do óxido de zircônio dopado com Ca.

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a dopagem anódica dos filmes de óxido de zircônio com cálcio. Analisaremos como algumas das variáveis estudadas modificaram os processos de ruptura e a estrutura cristalina dos filmes dopados que foram preparados.

Assim como para o nióbio, a intenção em estudar a dopagem com cálcio consiste em preparar um óxido de zircônio parcialmente estabilizado a uma temperatura ambiente, praticamente. Mais adiante discutiremos como os íons Ca^{2+} podem ser transportados para dentro do filme do óxido e promover a estabilização do material.

Conforme mostrado no Capítulo II, o procedimento experimental envolvido na preparação dos filmes dopados com Ca foi diferente para aqueles dopados com Nb. Entretanto, apesar das diferenças, optamos por iniciar o estudo para este dopante através de um planejamento fatorial análogo ao que realizamos para o Nb, envolvendo as variáveis de preparação densidade de corrente e temperatura, nos mesmos três níveis estudados para o Nb. Na Tabela 2.5 (Capítulo anterior), encontram-se as condições em que tais amostras foram anodizadas.

Na Tabela 3.19, temos as respostas avaliadas para este planejamento com o cálcio a partir das curvas E -t. Como podemos perceber, as respostas são as mesmas que foram avaliadas nos demais planejamentos até então estudados.

Mais uma vez ressaltando, devemos ser cautelosos ao compararmos os filmes de ZrO_2 / Nb / ácido fosfórico (ou mesmo ácido oxálico) com estes de ZrO_2 / Ca, pois as condições diferem pela concentração do eletrólito empregado. Aqui, dada a instabilidade da solução, tivemos que usar 90 mL da solução 0,05 mol/L de $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ com apenas 10 mL da solução 0,1 mol/L de ácido fosfórico.

Os filmes dopados com Ca apresentaram uma taxa de crescimento maior do que os seus correspondentes dopados com Nb no mesmo eletrólito. Assim como a taxa de crescimento, a ruptura elétrica dos filmes com o Ca apresentaram valores mais elevados. Embora não tenhamos calculado o potencial de ruptura médio nem a amplitude das oscilações nas amostras dopadas com Nb, em ácido fosfórico, dentre todas as amostras já preparadas, os valores máximos em amplitude foram encontrados para tais amostras com Ca. É fato também, decorrente da observação

experimental, de que foram estas amostras que durante a anodização levaram a um processo de faiscamento intenso, os *sparks* podiam ser além de vistos, escutados de modo bastante claro.

Outra observação experimental é a de que a anodização das amostras nas temperaturas de 5 e 25 °C, e nas maiores densidades de corrente, levou a uma mudança de cor da solução eletrolítica. O eletrólito de incolor adquire uma cor amarela, e também pode ser notada a liberação de um odor muito forte. Quanto mais baixa a temperatura e maior a corrente, mais amarela ficava a solução e mais forte o seu odor. Ou seja, temos um processo de decomposição do complexo do EDTA, que voltaremos a discutir mais à frente.

TABELA 3.19: Respostas, taxa de crescimento do filme (dE/dt), potencial de ruptura (E_R), tempo de ruptura (t_R), potencial de ruptura médio (E_{RM}) e amplitude das oscilações (A), para as amostras do planejamento fatorial 3^2 para o dopante Ca, envolvendo as variáveis densidade de corrente e temperatura.

Código das amostras	dE/dt / V/s	E_R / V	t_R / s	E_{RM} / V	A / V
Ca0805	0,88	426,9	986	456,2	6,1
Ca2005	3,34	459,9	286	520,5	22,6
Ca3205	6,44	473,5	174	500,0	14,2
Ca0825	0,59	382,1	1223	392,8	4,33
Ca2025	3,65	450,9	291	—	—
Ca3225	5,94	456,2	171	524,0	26,8
Ca0840	0,66	343,9	1103	342,9	2,9
Ca2040	2,66	411,2	396	404,6	4,7
Ca3240	4,83	445,8	211	—	—

A seguir, Tabela 3.20, apresentamos os efeitos para as respostas potencial de ruptura e taxa de crescimento dos filmes. De acordo com os dados, o potencial de ruptura apresenta um aumento médio de 37,11 V quando passamos do nível inferior para o nível superior da variável densidade de corrente. Já para a variável

temperatura há uma diminuição na resposta com o aumento dos níveis. O efeito de tais variáveis sobre a ruptura dos filmes foi um pouco mais elevado em comparação aos efeitos de outras condições anteriores. Apesar disso, o efeito das duas variáveis sobre a taxa de crescimento se apresentou dentro de uma faixa já verificada antes.

TABELA 3.20: Efeitos para as respostas potencial de ruptura (E_R) e taxa de crescimento (dE/dt) dos filmes de óxido de zircônio dopados com Ca e preparados segundo planejamento fatorial 2^3 .

	E_R / V	$dE/dt / V/s$
Média	421,8	3,2
Efeitos Principais		
j	37,1	2,5
T	-26,56	-0,41
Efeitos de interação		
jT	13,8	-0,35

Um fato bastante surpreendente que foi encontrado durante a preparação destes filmes, surgiu através do comportamento apresentado pela curva E -t para duas das condições estudadas. Estas curvas estão mostradas na Figura 3.26.

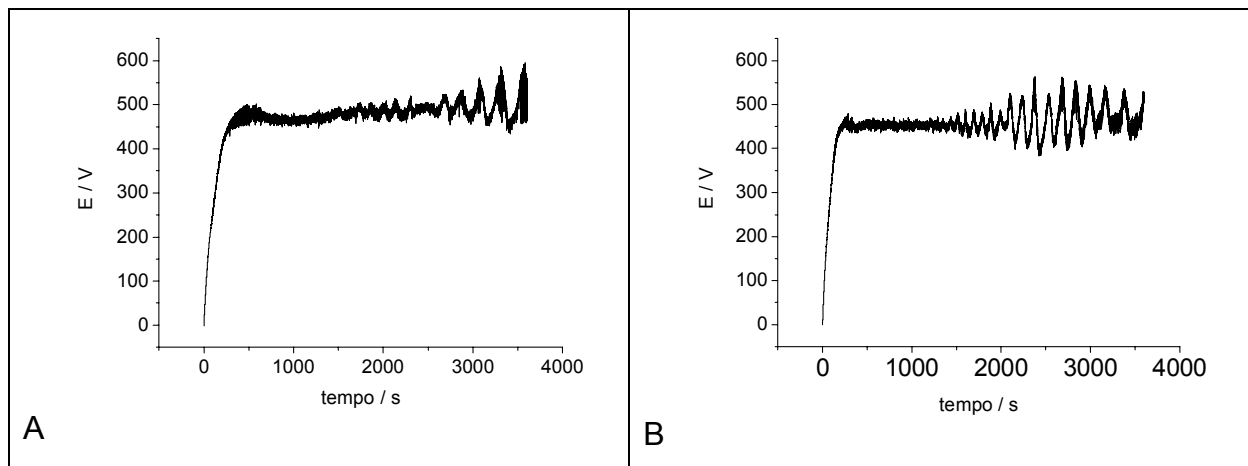


FIGURA 3.26: Curvas E -t para as amostras Ca2025 (A) e Ca3240 (B) do planejamento fatorial 3^2 para a dopagem com Ca.

A região oscilatória para estas duas amostras apresentou um comportamento muito diferenciado em relação a qualquer outra amostra que até então havíamos obtido. Um comportamento que estamos chamando por “batimento”, em analogia ao batimento cardíaco. Tais amostras foram repetidas e o comportamento foi verificado em todas as réplicas (a condição Ca3240 foi replicada mais 5 vezes). As réplicas foram feitas alguns meses após as primeiras amostras terem sido preparadas, de modo que não se pode atribuir o comportamento a algum erro sistemático ocorrido na anodização, e que se estendeu em réplicas seguidas.

A seguir, Figura 3.27, temos uma curva E -t para uma amostra Ca3240 quando empregamos um tempo de anodização de 4 horas. Nossa intenção foi a de verificar o batimento para um tempo prolongado, avaliando deste modo o comportamento do padrão com o passar do tempo. Representamos na Figura a ampliação de duas regiões, onde observamos uma mudança na característica do batimento.

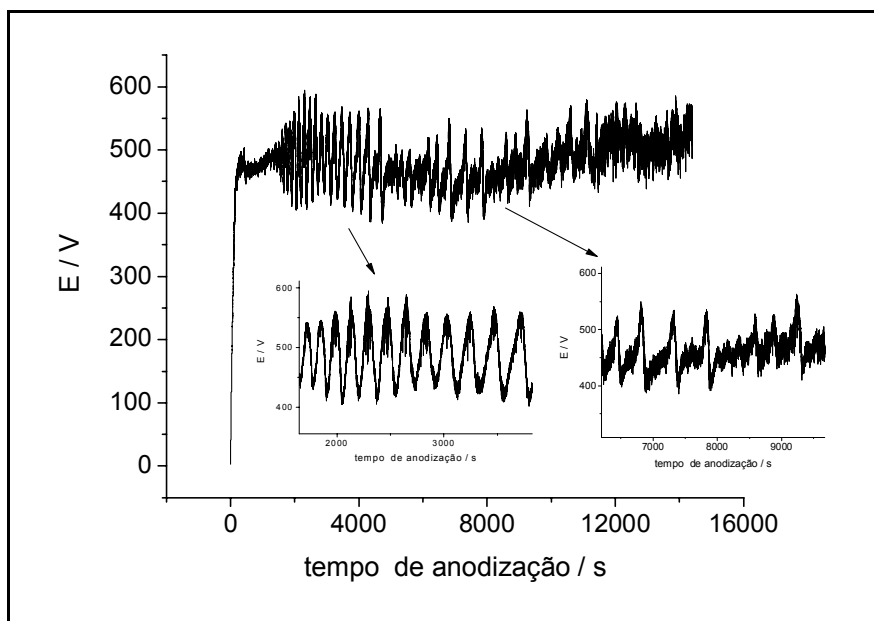


FIGURA 3.27: Curva E –t da condição Ca3240 para um tempo de anodização de 4 horas. No detalhe da Figura, estão as ampliações de duas regiões da curva.

Para esta amostra, quando o batimento tem início os *sparks* são intensos, o que corresponde à região de aumento do potencial. Depois de alcançado o pico máximo de potencial, este volta a decrescer e nesta fase os *sparks* diminuem, quase nem são vistos no mínimo de amplitude; então mais uma vez o potencial cresce, os *sparks* voltam com bastante intensidade, e tudo se repete.

Uma amostra com nas mesmas condições do filme Ca3240 foi preparada empregando como substrato uma placa de zircônio da Aldrich. Já comentamos em outra ocasião a diferença entre as placas da Aldrich e Alfa Aesar. Pois bem, o resultado encontrado foi bem diferente daquele comportamento de batimento, apenas uma expressiva amplitude de potencial foi verificada, Figura 3.28. Também foi bem distinto o percentual da fase estabilizada desta amostra, que chegou próximo a 50% (48,6), e conforme veremos mais adiante, a amostra da Alfa Aesar não passou dos 30%. Esta amostra serve, mais uma vez, como exemplo da grande diferença e importância do substrato no processo.

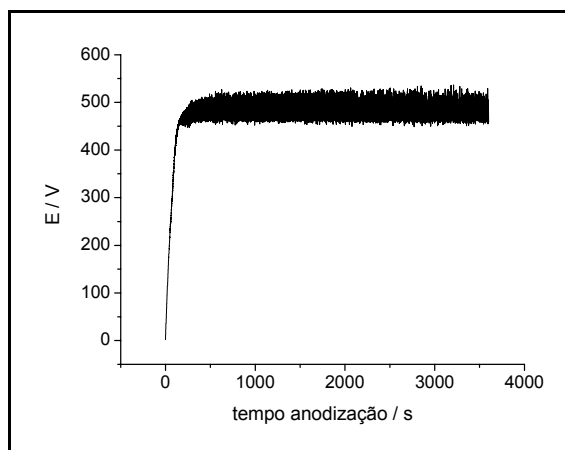


FIGURA 3.28: Curva E -t da condição Ca3240 anodizada sobre um substrato de zircônio da Aldrich.

Na Figura 3.29, abaixo, temos mais duas curvas E -t para amostras dopadas com Ca. As curvas ilustradas representam outras duas condições experimentais em que a anodização foi conduzida, nível superior da densidade de corrente para as temperaturas de 05 e 25 °C, Figura A e B, respectivamente. São amostras que apresentaram uma amplitude de oscilação bastante elevada, mas que não evidenciaram, claramente, o comportamento de batimento.

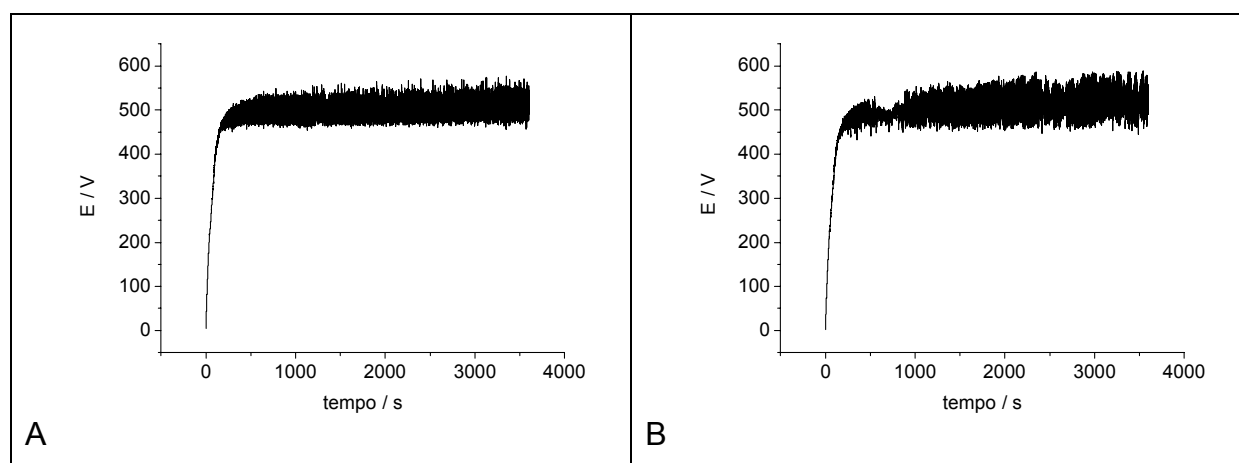


FIGURA 3.29: Curvas E -t para as amostras Ca3205 (A) e Ca3225 (B) do planejamento fatorial 3^2 para a dopagem com Ca.

Assim como nos filmes dopados por nióbio, estes filmes foram caracterizados, estruturalmente, por difratometria de raios-X para podermos encontrar o percentual

da fase estabilizada formada para cada condição. O valor deste percentual, para as nove condições de anodização estudadas, encontra-se na Tabela 3.21.

TABELA 3.21: Percentual da fase estabilizada nos difratogramas dos filmes de ZrO_2 dopados com Ca, segundo planejamento fatorial 3^2 .

Código das amostras	%FE
Ca0805	30,87
Ca2005	60,71
Ca3205	62,14
Ca0825	30,43
Ca2025	27,68
Ca3225	30,06
Ca0840	22,66
Ca2040	26,38
Ca3240	26,70

De um modo geral, a estabilização do filme de óxido não foi muito grande para as amostras dopadas com o cálcio, exceto pelas duas condições de maior densidade de corrente na temperatura de 5 °C, cujos percentuais ficaram na faixa dos 60%. Assim como na dopagem com Nb, os maiores percentuais foram obtidos sob condições de baixa temperatura e altas densidades de corrente.

Já havíamos comentado antes que foi nos filmes dopados com Ca que se percebeu um processo de faiscamento intenso durante as anodizações. Vale ressaltar aqui, que a intensificação dos *sparks* foi mais acentuada sob dadas condições, como maiores densidades de correntes e baixas temperaturas. Isso coincide com as amostras que apresentaram maior estabilização. Provavelmente, sob uma condição que promove uma maior descarga elétrica, há uma maior decomposição do complexo de EDTA que assim, libera os íons cálcio para interagir com a rede do óxido de zircônio que se formou no crescimento. A decomposição do óxido é uma hipótese plausível, visto que é também sob tais condições que mais se observa mudança na cor e no odor do eletrólito.

Para a amostra Ca3205, fizemos um acompanhamento da evolução da fase estabilizada com o tempo máximo de anodização. Os tempos de anodização e o percentual encontrado para cada condição estão apresentados na Tabela 3.22.

TABELA 3.22: Variação do percentual da fase estabilizada com o tempo de anodização para uma amostra na condição de Ca3205, ou seja, densidade de corrente de 32 mA/cm² e temperatura de 5 °C.

<i>Tempo de anodização / s</i>	<i>%FE</i>
400	45,8
1.500	68,4
3.600	62,1
4.000	57,4
5.100	50,7

Para o tempo de anodização de 400 s apenas, sob tais condições de corrente e temperatura, o potencial de ruptura já havia sido alcançado, bem como os *sparks* já eram vistos quando a anodização foi interrompida. O que se observou foi o crescimento do percentual para a fase estabilizada até o tempo de 1.500 s e um gradual decréscimo deste valor à medida que o tempo de anodização foi estendido. Uma condição como esta que gera intensos sparks, com amplitude elevada durante toda a anodização, levou a uma amostra que, visivelmente, foi gasta nas bordas para tempos prolongados.

A seguir, apresentamos a caracterização morfológica destes filmes. Daremos início às micrografias para a condição da amostra Ca3205 para três tempos de anodização distintos. As Figuras 3.30, 3.31 e 3.32 correspondem às amostras anodizadas durante 400, 1.500 e 3.600 s, respectivamente.

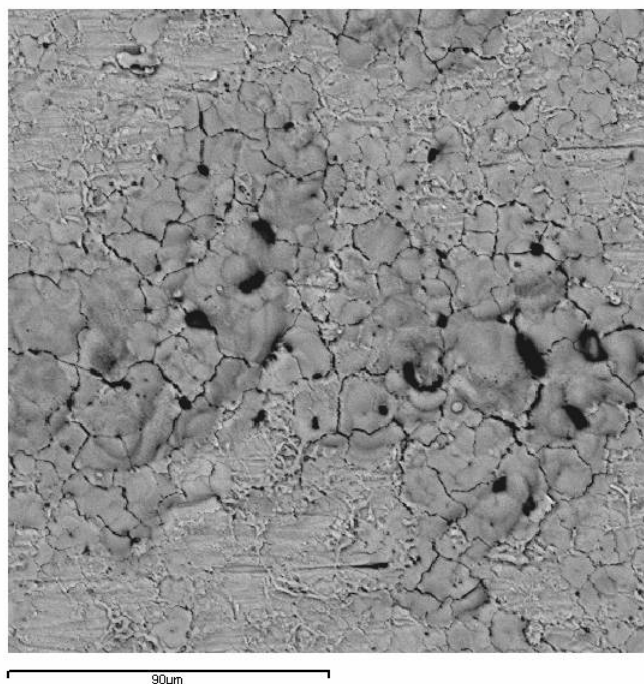


FIGURA 3.30: Micrografia de uma amostra preparada sob as mesmas condições de Ca3205, porém para um tempo de anodização de 400 s. Ampliação de 500 x.

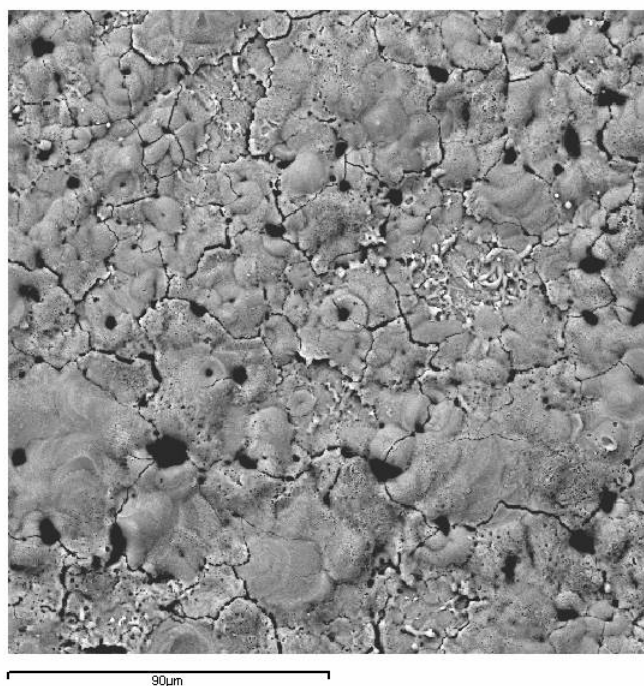


FIGURA 3.31: Micrografia de uma amostra preparada sob as mesmas condições de Ca3205, porém para um tempo de anodização de 1.500 s. Ampliação de 500 x.

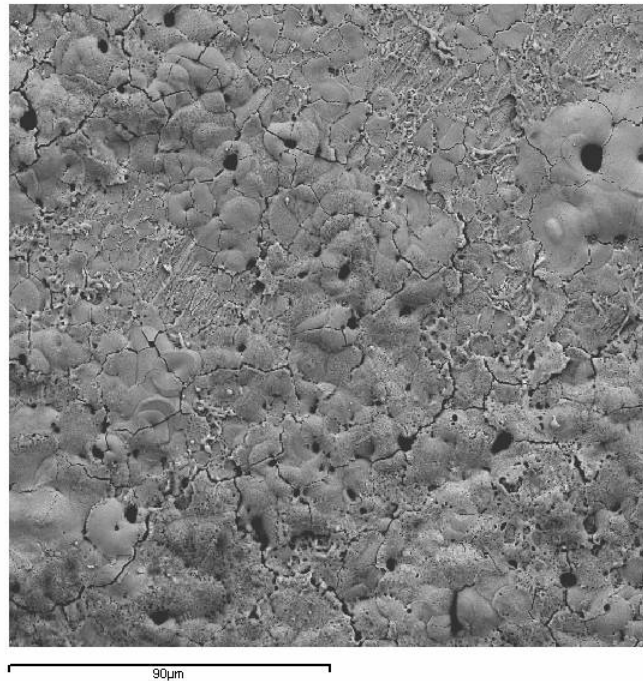


FIGURA 3.32: Micrografia da amostra Ca3205. Tempo de anodização de 3.600 s. Ampliação de 500 x.

Ao contrário de algumas amostras de óxido de zircônio dopado com Nb e de elevado percentual de fase estabilizada, cuja característica morfológica foi a presença de uma estrutura bastante porosa, as amostras para o óxido de zircônio dopadas com Ca e de maior percentual de fase estabilizada, não apresentaram uma formação significativa de poros. Predominou uma morfologia muito irregular, com muitas trincas, típica para filmes de óxido puro em ácido fosfórico, onde mesmo os poros formados foram muito irregulares, seja pelo tamanho ou pela sua distribuição ao longo da superfície.

Apesar desta morfologia mais irregular, ainda é possível notar a maior ocupação dos poros sobre a superfície dos filmes que mostraram maior percentual de fase estabilizada (Figuras 3.31 e 3.32), em detrimento daquele com percentual abaixo dos 50% (Figura 3.30). Embora não esteja representada aqui, isto pode ser visto com maior clareza nas micrografias sob uma ampliação menor, pois estas abrangem uma maior área da superfície. Assim, a relação poro e percentual de fase estabilizada, salientada para o Nb, parece ser verificada também no caso do Ca.

O EDX da amostra Ca3205 (para 3.600 s), tomada para a mesma região em que foi registrada a micrografia, mostrou um percentual muito baixo de Ca (1,49%). O espectro de EDX está mostrado na Figura 3.33. Assim como nas amostras preparadas em ácido fosfórico, porém usando o Nb como dopante, o percentual

atômico do dopante no espectro foi muito pequeno, ou praticamente inexistente. Isso pode indicar uma influência do eletrólito nesse comportamento, de maneira que mesmo nas amostras onde a dopagem parece ter sido eficiente, o dopante não aparece no filme, ou mais do que isso, mostrar que o mecanismo de dopagem do óxido pelo Ca tem suas peculiaridades, comparado ao Nb.

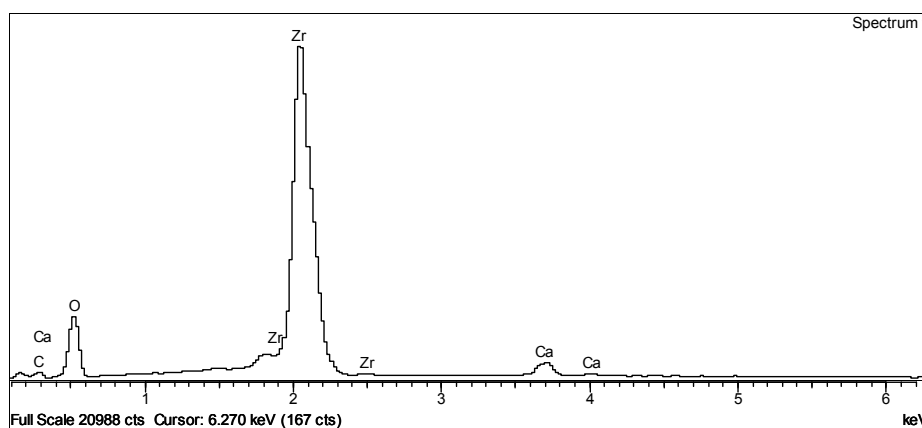


FIGURA 3.33: Espectro de EDX para a amostra Ca3205. A análise mostrou os seguintes percentuais atômicos: O – 66,72%, Zr – 20,28%, C – 11,51% e Ca – 1,49.

A análise de EDX também foi feita para outras amostras dopadas com Ca e que foram apresentadas no presente planejamento 3^2 . Entretanto, em todas elas o percentual atômico de Ca não ultrapassou os 2%. Foi para a amostra de maior percentual de fase estabilizada, obtida nas condições da amostra Ca3205, mas com tempo de anodização de 1.500 s, que obtivemos um percentual atômico de Ca um pouco maior. Além disso, percentuais diferentes foram encontrados dependendo da área analisada. Na Figura 3.34, temos uma outra micrografia para o filme preparado até 1.500 s, nas condições da amostra Ca3205, mostrando as duas regiões onde fizemos o EDX. Os espectros de EDX são muito parecidos com aquele da Figura 3.32, por este motivo eles serão omitidos, o que nos importa são os percentuais atômicos e estão foram os seguintes:

- Região 1: percentual atômico do Ca – 3,5 %
- Região 2: percentual atômico do Ca – 0,8%

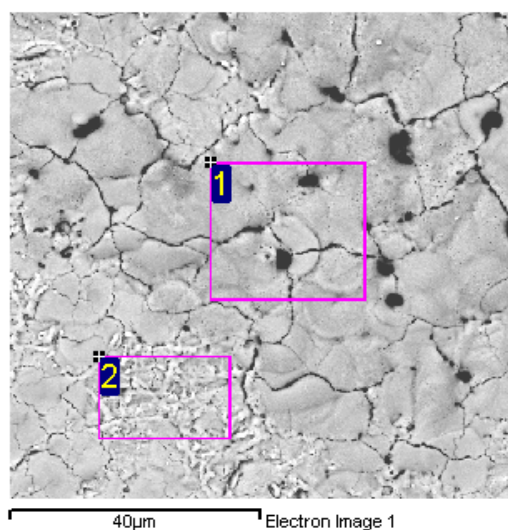


FIGURA 3.34: Micrografia da amostra preparada sob as mesmas condições de Ca3205 ($j = 32 \text{ mA/cm}^2$ e $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$) com tempo de anodização de 1.500 s. Ampliação de 1.000 x.

A amostra Ca3240, cujo comportamento foi diferenciado devido aos batimentos, apresentou um baixo percentual da fase estabilizada e também uma morfologia com menos poros. A superfície irregular e as trincas ainda são características da amostra, Figura 3.35.

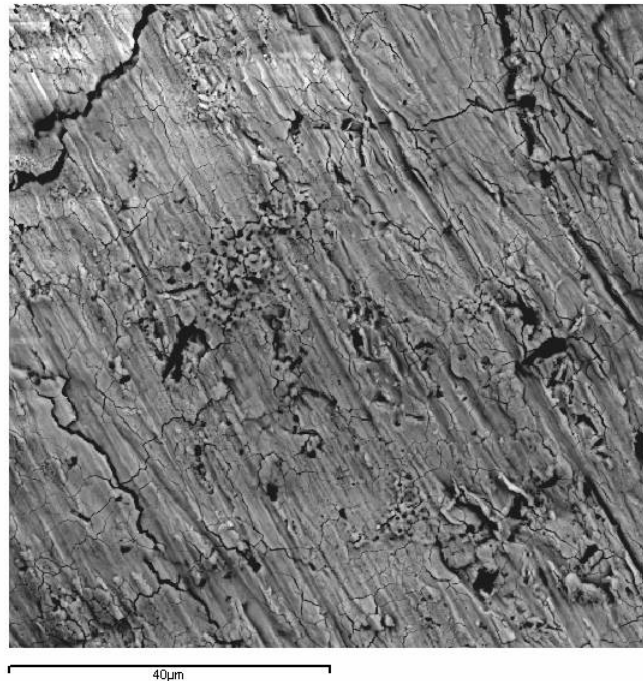


FIGURA 3.35: Micrografia para a amostra Ca3240 (densidade de corrente de 32 mA/cm² e temperatura de 40 °C) sob uma ampliação de 1.000x.

Como neste estudo, em que o Ca foi empregado como dopante, a solução eletrolítica se apresentou um pouco instável, precipitando com algumas variações que foram feitas na concentração, não tivemos muita flexibilidade para propor um novo planejamento envolvendo apenas as concentrações do eletrólito e do dopante, assim como fizemos para o estudo com nióbio. Desta maneira, o que fizemos foram algumas novas amostras, porém sem o uso de planejamentos fatoriais, em que a concentração do ácido foi alterada, quer tenha sido pelo volume adicionado na composição da solução eletrolítica, quer tenha sido pelo aumento em sua concentração, e mantendo os 10 mL na solução de anodização. As condições em que tais novas amostras foram preparadas estão mostradas na Tabela 2.6 do capítulo dedicado ao procedimento experimental.

Antes de apresentarmos os resultados que obtivemos, convém ressaltar que partimos da condição da amostra Ca3205 como uma referência para preparar as demais. O motivo dessa escolha foi sem dúvida devido ao fato dela ter apresentado alto percentual da fase estabilizada no difratograma.

Seis novas amostras tiveram suas respostas avaliadas tanto com base em suas curvas E -t, como pelos difratogramas. As respostas encontradas estão

dispostas na Tabela 3.23, onde a amostra Ca_A corresponde à amostra Ca3205, tomada como referência experimental para as demais.

TABELA 3.23: Respostas encontradas a partir das curvas E -t e dos difratogramas para os seis filmes estudados segundo a composição da Tabela 2.6. Lembrando que o volume total da solução de anodização foi de 100 mL em todas as amostras.

Código das amostras	Volume do ácido , mL	[H ₃ PO ₄] , mol/L	dE/dt / V/s	E _R / V	E _{RM} / V	A / V	% FE
Ca_A	10	0,1	6,44	473,5	500,0	14,2	62,1
Ca_B	20	0,1	6,91	464,1	504,3	14,8	50,6
Ca_C	30	0,1	7,03	467,5	504,9	14,1	40,9
Ca_D	10	0,2	6,76	446,2	512,1	21,1	41,4
Ca_E	20	0,2	7,44	466,0	—	—	31,4
Ca_F	30	0,2	6,32	453,8	—	—	22,0

O aumento no volume do ácido fosfórico, e conseqüentemente, na concentração do eletrólito, levou a uma diminuição no %FE. Quanto mais aumentamos a concentração do ácido, maior foi a diminuição do pH do meio, e assim, o complexo que é instável em meio ácido pode começar a precipitar, ainda que de modo imperceptível aos nossos olhos, e isto diminuiria a concentração do metal próximo à superfície do óxido. Se houver formação do óxido de cálcio, também podemos pensar na dissolução deste à medida que o pH decresce.

Nas demais respostas, os valores não mudam de forma acentuada, mas ainda assim percebe-se uma diminuição no potencial de ruptura, como seria de se esperar para amostras de maior concentração iônica. Uma mudança mais representativa para as outras respostas começou a surgir na amplitude das oscilações ao passar para a amostra Ca_D. Infelizmente, não conseguimos calcular as amplitudes para as outras duas amostras Ca_E e Ca_F e ratificar esta diferença. Tais amostras também apresentaram um comportamento oscilatório diferenciado e

que se caracterizou pelo comportamento que denominamos por batimento (ou modulação). Muito embora, os batimentos não tenham as mesmas características daquele que encontramos para as amostras Ca2025 e Ca3240. A seguir, Figura 3.36, temos apresentadas as duas curvas E -t para essas novas amostras com oscilação.

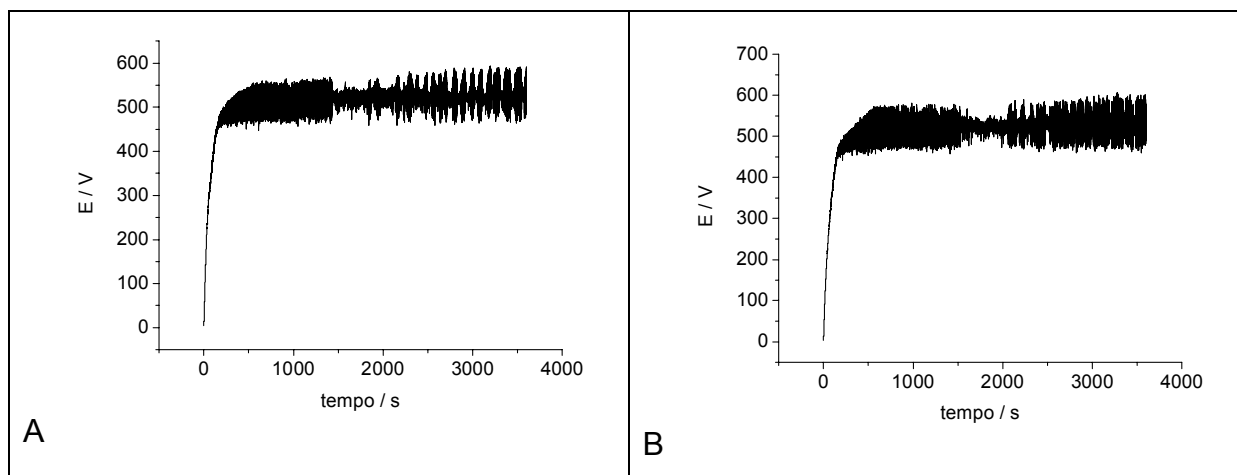


FIGURA 3.36: Curvas E -t para as amostras Ca_E (A) e Ca_F (B), da Tabela 3.21, ilustrando o comportamento de batimento na região oscilatória para mais duas amostras.

Uma observação empírica de caráter experimental sobre os dados da Tabela 3.23, é a de que quando aumentamos a concentração do ácido em Ca_E e Ca_F, a solução do eletrólito apresentou uma menor mudança na sua coloração com o decorrer da anodização, enquanto que para as demais amostras, a cor amarela foi mais perceptível. Isto parece ser um indício da menor decomposição do complexo em meio mais ácido.

A relação que foi estabelecida entre o crescimento da fase estabilizada e a característica porosa das amostras dopadas com nióbio, parece existir nestas amostras dopadas com cálcio. A dificuldade, porém, em vislumbrar tal relação vem do fato de que os poros surgem em meio a uma morfologia muito irregular e, sua distribuição não se dá de maneira uniforme ao longo de toda a placa.

Ainda sobre a morfologia dos filmes preparados na presença do cálcio, é bastante comum encontrar uma região de maior elevação, geralmente em torno dos poros, que parece surgir, num primeiro momento, da eclosão de uma bolha na

superfície do filme, como fica bem evidenciado na micrografia representada pela Figura 3.37.

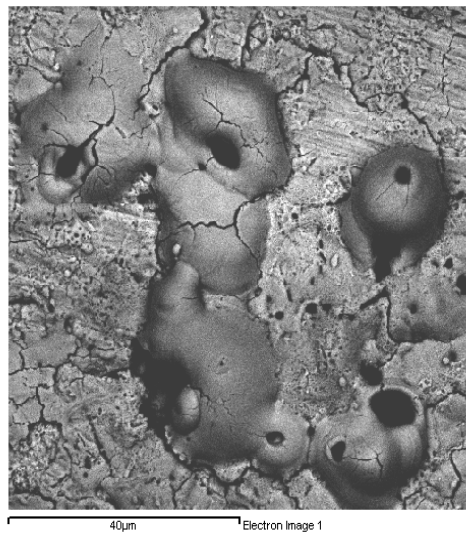


FIGURA 3.37: Micrografia para a amostra Ca3225 (densidade de corrente de 32 mA/cm² e temperatura de 25 °C). Ampliação de 1.000x.

Aparentemente, no processo de formação do poro parece que temos um aumento tão expressivo na temperatura local do óxido que pode fundir o material e até mesmo ionizá-lo. Quando um sólido funde adquire este aspecto de derretido, que no caso do óxido, foi imediatamente resfriado pela temperatura da solução. Este *quenching* manteve o aspecto do fundido, enquanto que a ionização ou vaporização pode ter expulsado alguma espécie que estava no filme. Esta saída pode ter sido acompanhada pela formação de uma bolha e elevação da região ao redor. A bolha pode nem sequer ter chegado a eclodir, pois seria razoável pensar na formação de buracos como defeitos superficiais do óxido. Portanto, com o cessar do *spark* a fusão local do filme seria interrompida e rapidamente resfriada pela baixa temperatura do eletrólito, formando o que parece um poro.

A implicação da hipótese levantada anteriormente para explicar a formação do poro pode nos reportar a seguinte pergunta: os mecanismos de dopagem do Ca e do Nb seriam distintos? Muito provavelmente, existem diferenças sim. Mostramos no item anterior, a importância do nióbio na estabilização da fase e na formação do poro. Para o cálcio, demos a entender que a ionização ou vaporização de uma certa espécie seria a responsável pelo poro formado. Segundo nossos resultados de EDX

o percentual atômico de cálcio no filme é muito baixo. Então, seria o cálcio vaporizado e isso explicaria o EDX? E como a fase é então estabilizada?

Primeiramente, é um fato observado nos resultados o elevado potencial a que os filmes dopados com cálcio alcançam. Chegamos facilmente a valores que ultrapassam os 500 V para, posteriormente, sofrerem a ruptura. Como a corrente iônica prevalece na região de crescimento linear do potencial, a alta velocidade de crescimento e o alto valor do potencial devem estar relacionados com as espécies iônicas envolvidas no processo. O material se comporta como um melhor dielétrico, dada sua maior dificuldade em se romper. Esta característica pode ser em decorrência da formação de CaO (mesmo que pequena) paralelo ao filme de óxido de zircônio. O filme dopado com Ca deve alcançar uma maior espessura que aquele dopado com Nb, e o estresse mecânico a que o óxido está sujeito deve ser muito grande, ocasionando um processo de ruptura muito intenso. Visivelmente, a ruptura eletrolítica sofrida pelos filmes dopados com cálcio é muito mais intensa, se refletindo na enorme quantidade de sparks que são liberados e pelo barulho perfeitamente audível de tais centelhas.

A grande liberação de energia associada a este processo de ruptura pode ser responsável pela estabilização do óxido de zircônio, uma hipótese que já foi aventada no trabalho de BENSADON et al. (1999). A elevada temperatura a que o óxido é exposto promoveria a transição entre as fases, que ao se formarem logo seriam “congeladas” (quenching) pelo choque térmico com o eletrólito. Durante o processo ainda, as espécies eletrolíticas entrariam no filme e pela alta temperatura, a parte orgânica seria decomposta. Sob as condições em que os *sparks* são intensificados, a cor amarela que a solução adquire corrobora com nossa hipótese de decomposição. Neste momento de entrada das espécies no filme, o Ca também entra arrastado pelo complexo aniônico. Entretanto, nem mesmo o Ca resiste às temperaturas alcançadas, ou o óxido de cálcio que pode coexistir, vaporizando e saindo do filme para a solução.

Isto fecha o ciclo de idéias levantadas, pois o cálcio em seu processo de expulsão do filme de óxido eleva a região ao redor da bolha que vai se formando e gera o poro; sua saída do filme justifica o baixo percentual atômico de Ca verificado no EDX, enquanto que a fase estabilizada do óxido é possível devido à temperatura extremamente elevada que possibilita a transição de fase. Diante do paralelo que sempre surge com o nióbio, então, se os mecanismos têm diferenças, por que ainda

vemos a relação entre poro e fase estabilizada para o cálcio? Porque para os dois dopantes o estresse mecânico seria o ponto de partida do processo, por isso, as condições de anodização onde há maior percentual de fase estabilizada coincidem nestes dopantes, são as condições mais drásticas, e cada qual de sua maneira forma a fase e o poro.

O percentual da fase estabilizada como vimos, decresce para tempos de anodização mais prolongados. Os *sparks* sucessivos, em um processo de amplitude alta e conseqüentemente, temperaturas locais elevadas, podem levar a fusão da própria fase formada, ou de defeitos no filme que concorrem com a fase. Estes defeitos podem gerar uma morfologia distinta no óxido, justificando a não homogeneidade na superfície do mesmo.

Outro resultado bastante interessante que encontramos, foi quanto à modulação do potencial na curva $E - t$, sobretudo para a condição Ca3240. Um comportamento que resolvemos chamar por batimento. Embora não tenhamos clareza em relação a uma série de questões envolvendo tal situação, temos como proposta para entendimento do sistema a possibilidade da existência de múltiplos estados estacionários, ou seja, um sistema que apresenta biestabilidade (ATKINS & DE PAULA, 2002).

Nosso sistema se comportaria, de um modo mais amplo, como uma reação oscilante. Nas reações oscilantes, as concentrações de reagentes, intermediários e produtos de certas reações químicas podem variar periodicamente, tanto no espaço quanto no tempo. As oscilações ocorrem diante de um mecanismo de retro-alimentação, no qual um produto aumenta ou diminui a velocidade da reação, e só podem perdurar indefinidamente, caso a reação ocorra sob condições que a mantenham longe do equilíbrio (ATKINS & DE PAULA, 2002).

Então, vamos pensar em algumas reações químicas que possam se estabelecer no processo anódico de formação do óxido de zircônio dopado com cálcio. Temos a oxidação do zircônio metálico, o cátion formado pode reagir com a água do meio e formar o hidróxido; assim como o cálcio pode formar seu óxido correspondente e, posteriormente, ser dissolvido e voltar para a solução. Em algum momento, o batimento tem início, e aos poucos estabelece um padrão de aumentos e decréscimos sucessivos do potencial.

O que dispara este processo não foi investigado, mas é provável que sob certas condições haja predominância na formação do CaO na superfície do óxido de

zircônio. Com isso, o potencial torna a crescer até o momento onde se dá uma nova ruptura do filme, levando à formação de centelhas. Este processo corresponderia à região de subida no batimento, onde em torno do máximo é que notamos os sparks. Na região seguinte, de decréscimo do potencial, o cálcio deve retornar à solução nas imediações da interface com o filme. Com os elétrons liberados durante os sparks, o cálcio então deve se precipitar no óxido como metal e posteriormente, torna a formar o CaO, quando se tem mais uma vez o crescimento do potencial, e o ciclo se repete. Isto caracteriza uma reação oscilante, ou de retro-alimentação, cujas espécies envolvidas seriam o CaO, o elétron proveniente do spark e o cátion metálico. O EDTA também pode fazer parte do mecanismo de retro-alimentação no papel de complexante do cálcio, transportando-o de volta à superfície do eletrodo.

Uma hipótese para entender o que daria o “start” ao processo oscilatório, pode estar relacionada ao acúmulo de cálcio na superfície do óxido. Condições drásticas que propiciam amplitudes de oscilação do potencial muito alta, aquelas associadas à intensa observação de centelhas, não favorecem ao acúmulo porque a todo o momento o cálcio entra e sai do filme. Enquanto que condições mais brandas de amplitude, como se observa em temperaturas do eletrólito mais elevadas, o cálcio pode ser carregado para a superfície do filme e lá permanecer, até o início do batimento.

Trabalhos anteriores realizados em nosso laboratório, que estudaram a dopagem anódica com o Ca, não observaram a existência desse comportamento de batimento em nenhuma das condições de anodização (BENSADON et al., 1999) (XAVIER, 2002). Estes trabalhos acima mencionados, empregaram na anodização dos filmes uma placa de zircônio da Aldrich, aquela que não sofre tratamento térmico.

Conforme apresentado na Figura 3.28, quando a placa Aldrich foi empregada para a anodização nas condições da amostra Ca3240, o batimento também não foi observado. Isso aponta para uma forte influência do substrato no mecanismo de retro-alimentação sugerido para o comportamento de batimento.

A placa da Alfa Aesar, com annealing, pode favorecer a cinética que leva às oscilações num sistema biestável. Enquanto que para aquela sem annealing (Aldrich), pode haver “caminhos de fuga” e / ou paralelos que inibem o processo oscilatório, ou de retro-alimentação.

A morfologia deste filme que apresentou um comportamento de batimento típico (Ca3240) é bem mais regular que as demais amostras. Isto porque houve um processo de destruição e reconstrução da superfície do filme constante, de modo que ao longo do tempo a morfologia que se obtém é mais homogênea. Por exemplo, a amostra Ca2025 também apresentou batimento, porém este surgiu após um maior tempo de anodização, de modo que a morfologia ainda se apresentou mais irregular e com alguns poros.

Finalizando este item, é importante ressaltar a importância do conjunto de resultados alcançados para a dopagem do óxido de zircônio com cálcio, sobretudo pelo comportamento de batimento e sua relação com o tratamento térmico de partida recebido pelo substrato. Embora tenhamos proposto inicialmente a biestabilidade de reações oscilantes para explicar o fenômeno, muito se tem a estudar sobre o sistema para se compreender, realmente, a natureza do processo.

Embora poucos trabalhos tenham explorado a dopagem anódica de um filme de óxido, o que foi até então realizado se voltou para o cálcio (BENSADON et al., 1999) (XAVIER, 2002) (YAN & HAN, 2007). Apesar de não se ter esclarecido os mecanismos envolvidos na dopagem, estabilização da fase, morfologia e o recém descoberto comportamento de batimento, muito se caminhou para o conhecimento do material. No trabalho dos autores YAN & HAN (2007), por exemplo, a zircônia parcialmente estabilizada com CaO (CaO-PSZ) é obtida através da oxidação com micro-arcos. Infelizmente, os autores não discutiram o processo de formação e dopagem do material, nem a formação de poros. A maior preocupação foi estudar a bioatividade do material dentro de uma perspectiva mais aplicada, como na área de implantes. O Ca parece ter sido usado, meramente, para a formação da apatita quando em contato com fluido sanguíneo, sendo este um dos critérios para avaliar se a amostra é bioativa.

3.4 – Resultados para a dupla anodização do óxido de zircônio.

O estudo de reanodização surgiu enquanto investigávamos a maneira como alguns tratamentos prévios no substrato poderiam alterar o comportamento anódico dos filmes, bem como suas características morfológicas e estruturais. Sabendo-se que no metal válvula empregado neste trabalho, o zircônio, um filme de óxido cresce espontaneamente pela sua exposição ao ar do ambiente, teve-se então, a idéia de crescer uma camada de óxido de forma controlada (para tempos curtos de anodização). Crescido este filme inicial, procedia-se com a anodização da maneira adotada nas demais amostras, em geral, pelo tempo de 3.600 s.

Como os resultados preliminares de amostras duplamente anodizadas nos mostraram um aumento da fase estabilizada, assim como uma maior porosidade, em relação aos seus filmes correspondentes preparados em uma única anodização, decidimos investigar um pouco mais a questão. Os resultados aqui apresentados remetem tanto a filmes de óxido de zircônio dopados com nióbio, bem como dopados com cálcio, ressaltando que reanodizados.

Uma das primeiras amostras reanodizadas, cujos resultados nos despertaram atenção, foi àquela correspondente ao filme NbC3225. Inicialmente, empregou-se um tempo de 150 s para a primeira anodização, quando então, prosseguiu-se com a reanodização pelo tempo habitual de 3.600 s. Observou-se um aumento em torno de 16% do percentual de fase estabilizada, bem como sua micrografia mostrou uma maior porosidade. Resolveu-se então, estudar o comportamento frente a outros tempos para a primeira anodização, os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.24.

Houve um aumento no %FE em relação à amostra de referência (NbC3225) para tempos de primeira anodização mais curtos. Tempos mais prolongados como 200 e 250 s levaram a um decréscimo no percentual, mantendo-se próximo ao valor da amostra anodizada de uma única vez.

TABELA 3.24: Resultados para o percentual da fase estabilizada de amostras reanodizadas na condição de NbC3225 (nióbio em ácido oxálico, $j = 32 \text{ mA/cm}^2$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), empregando diferentes tempos na primeira anodização. % FE da amostra de referência NbC3225 igual a 26,13.

Código das amostras	τ_1 / s	% FE
re_NbC3225_80	80	38,01
re_NbC3225_120	120	34,86
re_NbC3225_150	150	42,83
re_NbC3225_200	200	24,00
re_NbC3225_250	250	27,13

A seguir, vamos apresentar as micrografias para as amostras NbC3225 (já mostrada no item 3.2) e re_NbC3225_150, Figura 3.38, (A) e (B), respectivamente.

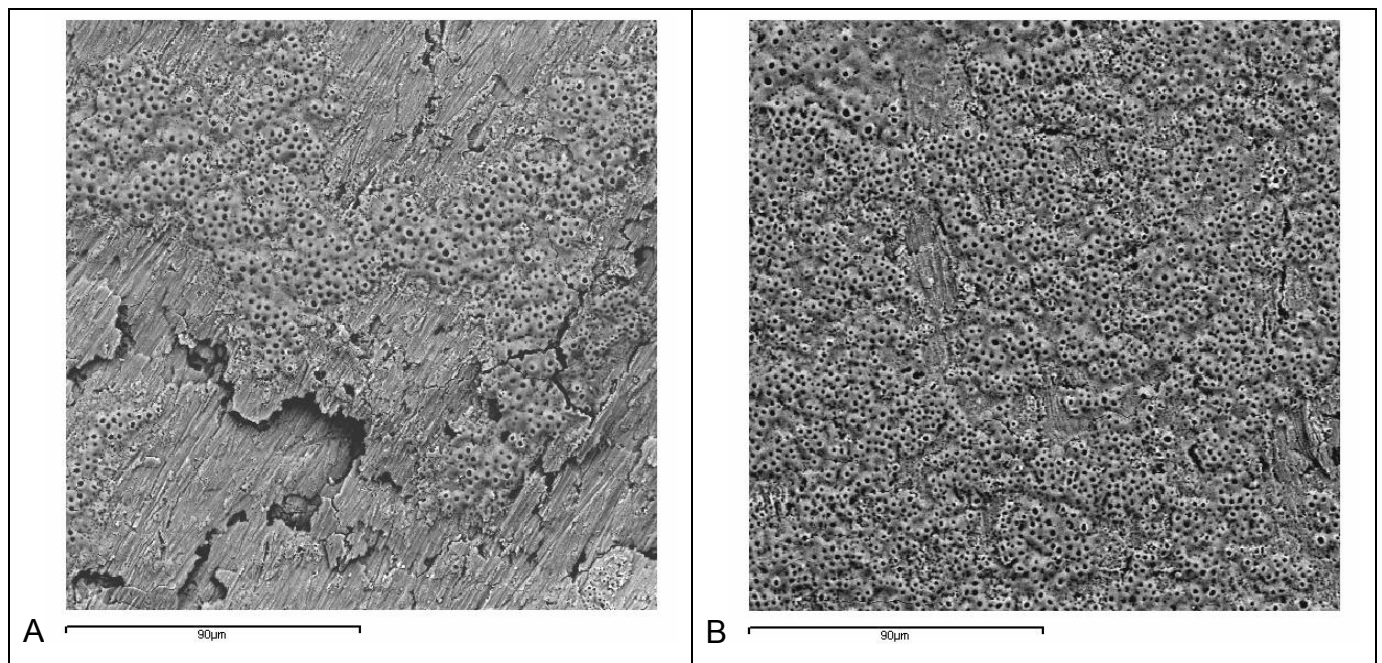


FIGURA 3.38: Micrografias das amostras NbC3225 (A) e re_NbC3225_150 (B) sob uma ampliação de 500 x.

Conforme observação feita em itens anteriores, ao maior percentual de fase estabilizada temos associado uma morfologia mais porosa para os filmes. E isto foi mais uma vez observado nestas amostras, cujas micrografias estão apresentadas

acima. Houve um aumento significativo no recobrimento pelos poros ao longo de todo substrato para o filme reanodizado. Uma grande formação de poros ainda pode ser observada quando o tempo da primeira anodização foi de 80s, enquanto que para o tempo de 250 s, cujo percentual já foi muito baixo, a morfologia volta a se assemelhar aquela do filme NbC3225. As micrografias para estes outros dois tempos na primeira anodização estão apresentadas na Figura 3.39 a seguir.

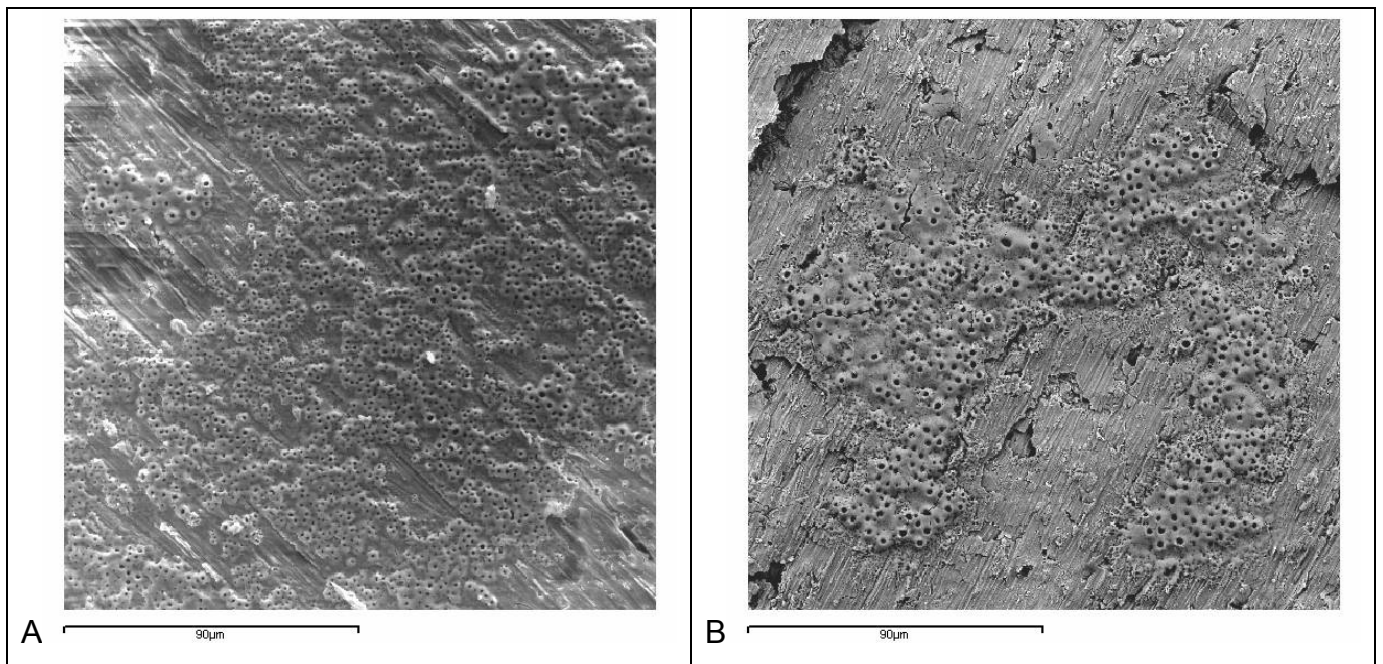


FIGURA 3.39: Micrografias das amostras re_NbC3225_80 (A) e re_NbC3225_250 (B) sob uma ampliação de 500 x.

Amostras equivalentes à NbC3205 e ED_201, por exemplo, também foram preparadas utilizando uma anodização prévia. Porém, o que observamos para as amostras reanodizadas a uma baixa temperatura, de um modo geral, foi que não houve mudança no percentual de estabilização da fase. O mesmo foi encontrado para os filmes obtidos a uma temperatura de 40 °C. Mesmo na temperatura de 25 °C e para densidades de corrente menores que 32 mA/cm² a variação no percentual foi muito discreta.

Este aumento expressivo do percentual pela reanodização da amostra se mostrou, portanto, muito particular para o caso da amostra NbC3225, com a ressalva de que foram feitas réplicas. A mudança na morfologia é outra maneira de

ratificar as variações que a reanodização promoveu no óxido de zircônio dopado com Nb sob tais condições.

Diante do exposto, decidimos então, investigar a reanodização através de um planejamento fatorial de duas variáveis em 3 níveis, Tabela 3.25. As variáveis foram o tempo da primeira anodização (τ_1) e a densidade de corrente (j), para uma temperatura fixa de 25 °C.

TABELA 3.25: Planejamento fatorial 3² das condições de reanodização dos filmes de ZrO₂ dopados com Nb a 25 °C. Concentração do ácido oxálico 0,05 mol/L e do dopante Nb 0,02 mol/L. Variáveis estudadas: tempo da 1ª anodização (τ_1) e densidade de corrente (j).

Código das amostras	τ_1	j	τ_1 / s	$j / \text{mA/cm}^2$	%FE	%FE brancos
8020_25	-1	-1	80	20	32,86	26,0
15020_25	0	-1	150	20	31,31	
25020_25	+1	-1	250	20	40,55	
8032_25	-1	0	80	32	38,01	26,13
15032_25	0	0	150	32	42,83	
25032_25	+1	0	250	32	27,13	
8040_25	-1	+1	80	40	33,49	39,60
15040_25	0	+1	150	40	28,61	
25040_25	+1	+1	250	40	25,63	

Na Tabela 3.25 encontra-se uma coluna chamada %FE brancos. Esta coluna apresenta o %FE das amostras que foram anodizadas para aquela densidade de corrente, na temperatura de 25 °C, em uma única etapa. Servem como uma referência (branco) para cada conjunto de três amostras reanodizadas. Por exemplo, quando a amostra foi anodizada de uma única vez na densidade de corrente de 40 mA/cm², o percentual da fase foi de 39,60. Quando procedemos com uma anodização prévia nos tempos indicados, e então reanodizamos, o percentual da fase mostrou um decréscimo nos seus valores para qualquer τ_1 adotado.

Segundo pode-se notar, este planejamento foi efetuado em torno das condições de NbC3225, cujos resultados para a reanodização já havíamos comentado. O fato é que para cada conjunto de corrente avaliado não se verificou uma tendência única para o comportamento do percentual com o tempo τ_1 . Na mais baixa densidade de corrente o percentual só teve um aumento expressivo quando τ_1 foi de 250 s. Já para 32 mA/cm², houve um aumento do percentual, e logo em seguida seu decréscimo para 250 s. Enquanto isso, na maior densidade de corrente, o percentual decresceu continuamente com o aumento de τ_1 .

Esta análise feita no parágrafo acima foi linear, enfocando a fixação dos parâmetros e fazendo variar apenas o tempo τ_1 . Entretanto, ao considerarmos o fatorial envolvendo a variação de parâmetros simultaneamente, o efeito de interação foi o mais importante dentre todos os efeitos. Esta informação pode explicar, em parte, esta aparente ausência numa tendência.

Finalizando o estudo de reanodização com o nióbio, preparamos amostras equivalentes ao conjunto 8032, 15032 e 25032 já apresentadas, porém para uma temperatura de 15 °C. Conforme havíamos observado em outros experimentos (a 5 °C), em temperaturas mais baixas não se notou aumento do percentual com a reanodização, Tabela 3.26.

TABELA 3.26: Experimentos de reanodização para a temperatura de 15 °C e densidade de corrente de 32 mA/cm². O tempo τ_1 foi a variável avaliada.

Código das amostras	τ_1 / s	j / mA/cm ²	%FE	%FE s/ pré-anod.
8032_15	80	32	41,49	44,16
15032_15	150	32	34,56	
25032_15	250	32	34,14	

A reanodização também foi estudada para o óxido de zircônio dopado com cálcio. Avaliamos como o tempo da 1ª anodização interfere no percentual de fase estabilizada para a condição da amostra Ca3205, aquela que apresentou o maior percentual dentre as amostras do planejamento para o cálcio (item 3.3), da ordem

de 62%. Na Tabela 3.27 apresentamos os diferentes valores de τ_1 e os percentuais correspondentes encontrados.

TABELA 3.27: Experimentos de reanodização para o ZrO₂ dopado com Ca, em torno da condição Ca3205, variando o tempo τ_1 ($j = 32 \text{ mA/cm}^2$ e $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$).

Amostra	τ_1 / s	%FE
re_Ca_50	50	53,59
re_Ca_150	150	51,52
re_Ca_200	200	63,22
re_Ca_250	250	66,93
re_Ca_300	300	63,27
re_Ca_350	350	61,63
re_Ca_450	450	60,28
re_Ca_500	500	54,55
re_Ca_550	550	54,89
re_Ca_600	600	57,69
re_Ca_1500	1.500	50,49

A observação da Tabela anterior nos mostra que para tempos τ_1 curtos ou muito prolongados, os valores para os percentuais sofrem uma queda em relação ao valor encontrado para a amostra anodizada de uma única vez.

Contrariamente ao estudo de dupla anodização para o óxido dopado com nióbio, uma variação menor do percentual foi encontrada para o estudo na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Quanto à morfologia das amostras reanodizadas com o Ca, não houve uma mudança significativa, além daquele perfil morfológico que já havia sido observado em resultados anteriores. O mesmo pode-se dizer com relação às curvas $E - t$, que sofreram pequenas variações, a mais expressiva na amplitude, que se mostrou um pouco mais pronunciada em certas amostras. A Figura 3.40 a seguir, representa as amostras Ca3205 (A) e re_Ca_250 (B), nesta última, aparece no detalhe a primeira anodização até os 250 s.

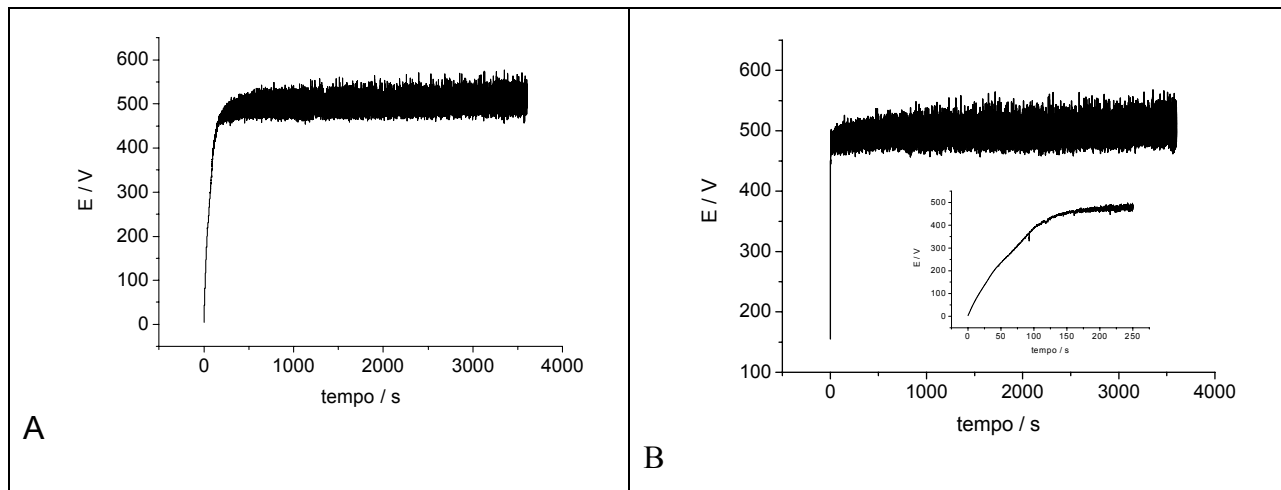


FIGURA 3.40: Curvas E –t para as amostras Ca3205 (A) e re_Ca_250 (B), sendo esta última uma das amostras reanodizadas do conjunto apresentado na Tabela 3.28. No detalhe da Figura B, temos a curva para a primeira anodização.

A reanodização das amostras de óxido mostrou exercer alguma influência sobre as características estruturais e morfológicas de tais filmes, pelo que foi exposto ao longo deste item. O fato de não termos observado uma tendência mais ampla dos efeitos desta reanodização sobre as tais características, dificulta uma melhor análise e entendimento do que ocorre no processo. Aspectos relacionados à modificação da superfície de partida, como defeitos e mudança na rugosidade, bem como àqueles que podem estar associados ao transporte de espécies para dentro do filme durante seu crescimento e posterior ruptura, são alguns exemplos de como a reanodização pode interferir nas propriedades do óxido formado.

CAPÍTULO IV

Neste quarto capítulo apresentamos uma nova abordagem para analisar os dados de anodização, empregando a análise multivariada através de uma metodologia conhecida por Análise de Componentes Principais.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO:

PARTE II – ESTUDO POR COMPONENTES PRINCIPAIS

4.1 – Introdução à Análise por Componentes Principais

A análise por componentes principais, PCA (do inglês “Principal Component Analysis”), forma a base para a análise multivariada de dados e foi primeiramente formulada, na estatística, por Pearson (citado por MASSART et al., 1990). Desde sua proposta, a utilidade de PCA tem sido descoberta por muitas áreas da ciência, recebendo várias terminologias. Na química, PCA foi introduzida por Malinowski por volta de 1960 sob o nome de análise por fator principal (MASSART et al., 1990).

O ponto de partida em toda análise multivariada de dados é a matriz destes dados denotada por X . As N linhas desta matriz são chamadas de objetos e correspondem, muitas vezes, às amostras químicas ou geológicas, por exemplo. As K colunas são denominadas por variáveis e compreendem as medidas que foram feitas dos objetos ou amostras.

Alguns dos objetivos que se pode ter em mente ao se analisar uma matriz de dados, são: redução dos dados, simplificação, modelagem, detecção de amostras anômalas (*outliers*), seleção de variáveis, classificação, predição entre outros. Os objetivos a serem alcançados devem ser definidos pelo problema que se deseja estudar, e nem todos eles precisam ser considerados ao mesmo tempo. Muitas vezes o que se pretende encontrar são os possíveis relacionamentos entre as diferentes amostras. Um relacionamento interessante, por exemplo, é dado quando conseguimos identificar classes de amostras que sejam similares e agrupá-las,

sendo possível ainda checar qual ou quais variáveis são as mais responsáveis por tais similaridades.

De um modo geral, podemos dizer que quase toda matriz de dados pode ser simplificada por PCA. Imagine uma matriz de dados contendo uma grande quantidade de amostras e variáveis estudadas, dificilmente a mente humana conseguirá compreender toda essa quantidade de informações. Analisar tais dados por PCA pode ser usado para fazer uma seleção das amostras e variáveis na construção de um modelo empírico de como um sistema químico ou físico se comporta. Tal modelo pode ser usado na predição do comportamento em novas condições. PCA é capaz de estimar a estrutura de correlação das variáveis, pois a importância de uma variável no modelo de componentes principais é indicado pelo tamanho de sua variância residual, o que é bastante útil se quisermos fazer uma seleção de variáveis.

PCA é fundamentalmente similar à análise de fator, ou análise de autovetores, ou mesmo mapeamento percentual. É um método de transformar dados complexos em uma nova perspectiva, a partir da qual as informações mais importantes ou relevantes tornam-se mais óbvias. Isto é acompanhado pela construção de um novo conjunto de variáveis que são uma combinação linear das variáveis contidas nos dados originais. Estas novas variáveis, também chamadas de autovetores ou fatores, podem ser obtidas de um novo conjunto de eixos que têm a propriedade de serem ortogonais (não correlacionadas) uns aos outros. Além disso, os eixos são criados na ordem de variância dos dados para a qual eles podem explicar. Como resultado, o primeiro fator, ou componente, descreve mais da variância do conjunto de dados que o segundo fator e assim sucessivamente. O relacionamento entre as amostras não é mudado nesta transformação, mas como os novos eixos são ordenados pela sua importância (já que a variância que ele descreve é uma medida de quanta informação pode ser distinguida nos dados que ele contém), podemos ver graficamente as diferenças mais importantes entre as amostras com um gráfico de baixa dimensionalidade, com sorte três dimensões ou menos.

A idéia chave do PCA é aproximar a matriz original dos dados X por um produto de duas matrizes pequenas – os “scores” e os “loadings” – de acordo com:

eletrólito empregado, onde na cor azul estão as amostras de ácido fosfórico e na cor vermelha estão as amostras em ácido oxálico. Conforme podemos observar, não houve separação das amostras em função do eletrólito usado, mas já pode ser percebido que existe um agrupamento das amostras.

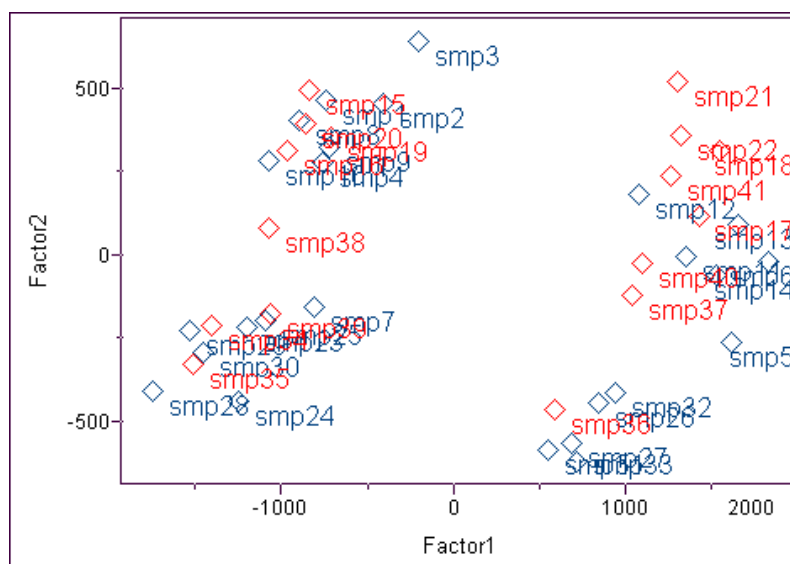


FIGURA 4.1: Scores das amostras de ZrO_2 puro no plano definido pelas duas primeiras componentes principais. Amostras classificadas quanto ao eletrólito empregado: azul – ácido fosfórico, e vermelho – ácido oxálico.

Antes de prosseguirmos, convém discutir um pouco mais sobre o que vem a ser os scores. Os scores são as coordenadas das amostras no novo eixo de coordenadas, onde os eixos são definidos pelas componentes principais. Estes novos eixos são usados para visualizar as variações relevantes que possam existir no conjunto de dados em uma menor dimensão. Os gráficos revelam como as amostras estão relacionadas umas as outras, amostras que estão próximas em um dado gráfico dos scores são similares com respeito às medidas originais, de maneira que através do gráfico como um todo se pode ter uma idéia da variação total.

Vamos a partir de agora, verificar quais os agrupamentos existentes em função das outras variáveis estudadas. Nas Figuras 4.2 e 4.3, temos os scores para as mesmas duas componentes principais da figura anterior, também respondendo por quase 98% da variância total. A diferença está na classificação das amostras. Esta classificação é feita da seguinte maneira: na matriz dos dados, é acrescentada uma (ou mais) nova coluna onde valores são dados para cada amostra de acordo

com a classe que se quer ressaltar. Por exemplo, 1 para as amostras obtidas a uma maior corrente e 2 para as amostras obtidas a menor corrente, de modo que quando o programa executa o PCA ele dá diferentes cores para cada nível daquela classe.

Para a Figura 4.2, as amostras foram classificadas quanto à densidade de corrente empregada na anodização. Podemos observar que PC1 separa muito bem as amostras obtidas nos distintos níveis, acrescentamos um linha passando pelo zero de PC1 para melhor ilustrar.

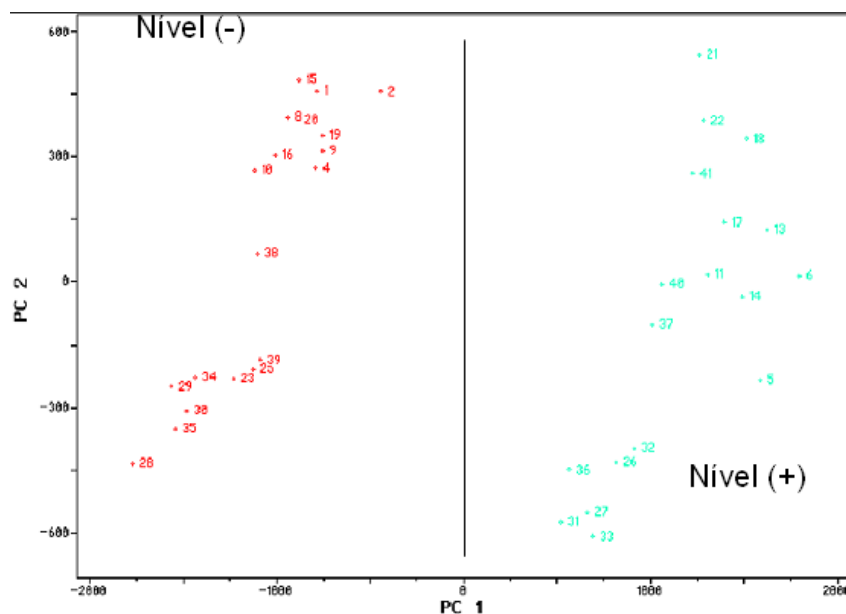


Figura 4.2: Scores das amostras de ZrO₂ puro no plano definido pelas duas primeiras componentes principais. Amostras classificadas quanto à densidade de corrente na anodização.

Já PC2 separa as amostras razoavelmente bem quanto à temperatura do eletrólito empregada na anodização, Figura 4.3. A separação não é tão boa, já que algumas amostras se misturam, mas ainda assim podemos ver o agrupamento natural das amostras quando elas são classificadas quanto à temperatura.

As amostras não se agruparam quando classificadas pela concentração do eletrólito, mesmo combinando PC1 ou PC2 com outra componente principal de menor variância. Isto é razoável sob o aspecto de que PC1 e PC2 sozinhas

respondem por quase 98% da variância total, de modo que PC3 (com pouco mais de 1%) não foi mais capaz de agrupar as amostras.

É importante esclarecer que a Figura 4.1 apesar de ter uma aparência diferente das outras duas apresentadas (4.2 e 4.3) foi obtida da mesma maneira que as demais. A aparente diferença está pelo programa usado, que foi outro, mas a análise não mudou em nada por isso.

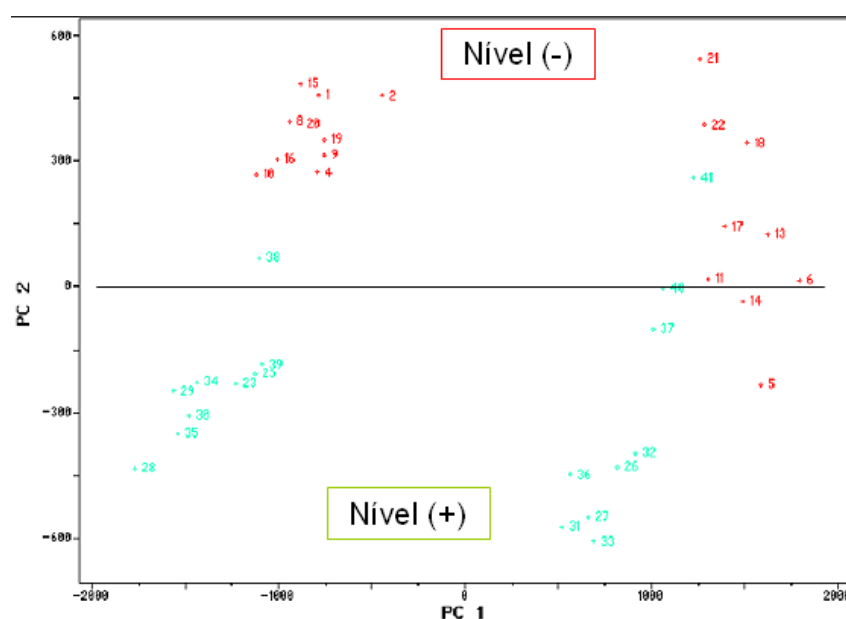


FIGURA 4.3: Scores das amostras de ZrO_2 puro no plano definido pelas duas primeiras componentes principais. Amostras classificadas quanto à temperatura do eletrólito.

Na análise de componentes principais é importante que o gráfico dos *scores* não seja analisado sozinho, pois embora seja importante ver o agrupamento natural dos dados, é fundamental também conhecer quais as variáveis que são responsáveis pela variação no conjunto de dados originais. Isto é acompanhado através dos *loadings*.

Os *loadings* correspondem aos cossenos do ângulo entre a componente principal e as variáveis originais, e descrevem como as variáveis medidas originalmente estão relacionadas a cada um dos novos eixos das PC's. Quando o valor do *loading* se aproxima de um (ou -1), o ângulo entre a PC e a variável original se aproxima de 0 (ou 180) graus. Isto indica que a PC está paralela à variável, significando, portanto, que a variável contribui bastante para a variação daquela

componente principal. Já se o cosseno é próximo de zero, o ângulo entre a PC e a variável original é próximo de 90 graus. Neste caso, a variável é perpendicular à PC e não contribui para a variância descrita por aquela PC.

Na Figura 4.4, temos duas representações distintas para os *loadings*. Usaremos o gráfico da direita (PC's vs variáveis) para justificar as considerações que serão feitas aqui, porém tais informações podem ser extraídas a partir de qualquer um dos dois gráficos. Tal gráfico mostra para quais variáveis temos o maior peso, por isso ele pode ser mais ilustrativo. Vemos que para PC1, representado pela curva em vermelho, aos maiores valores dos *loadings* estão relacionadas às variáveis mais baixas, estas por sua vez são aquelas que representam a região de crescimento do filme. Já PC2, na cor verde, tem os maiores pesos para as variáveis que correspondem à região oscilatória.

As informações obtidas a partir do gráfico dos *loadings* servem então para entender a maneira como as variáveis influenciam no agrupamento das amostras dado pelo gráfico dos *scores*. Portanto, agora é possível entender a boa separação das amostras nos dois níveis da densidade de corrente estudadas, uma vez que PC1 tem um alto valor para o *loading* (banda) se comparado ao maior valor da componente PC2.

Chegar a tais conclusões com base na análise conjunta dos *scores* e dos *loadings* não foi de fato uma grande surpresa. Já havíamos percebido a forte influência da densidade de corrente sobre a região de crescimento do filme, seja sobre o filme puro ou dopado, o que ilustramos já desde a Figura 3.1. Ainda assim, foi bastante interessante a percepção do agrupamento das amostras, a relação entre a primeira componente e a densidade de corrente, separando bem as amostras, enquanto que a segunda componente mostrou maior relação com a temperatura. Entretanto, o que realmente mais nos chamou a atenção, foi a maneira como o *loading* (Figura 4.4 da esquerda) se apresentou: na forma de trajetória!!! Como veremos nos próximos itens, deste Capítulo, foi com base nessa observação que a análise por componentes principais tomou um novo rumo e encontrou sua maior motivação neste trabalho.

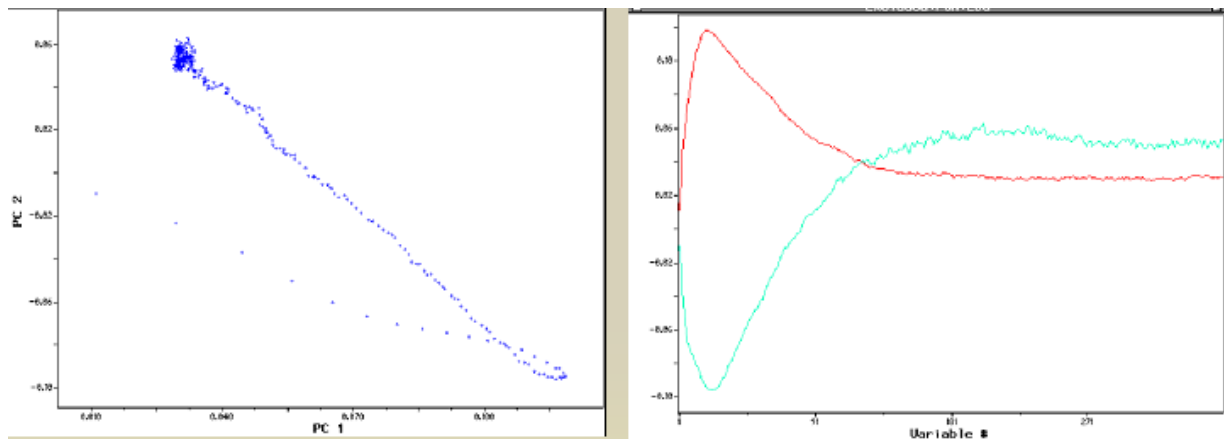


FIGURA 4.4: Duas representações distintas para os “loadings” das amostras de ZrO_2 puro. No gráfico da direita (PC vs. Variáveis) a curva em vermelho é a componente PC1 e a curva na cor verde é a PC2.

Esta breve revisão sobre a análise por componentes principais está baseada nas seguintes referências bibliográficas: MASSART et al., 1990; BEEBE et al., 1998; THORNHILL et al., 2002; BRERETON, 2003; HORI & SUGIYAMA, 2003; WINEFORDNER, 2004.

4.2 – Descrição da Metodologia de Análise por PCA.

Redução do número de pontos da matriz inicial:

O primeiro problema que nos deparamos frente à análise por PCA foi quanto ao número de pontos da matriz com que trabalharíamos. Lembrando que, a matriz em nosso caso é constituída de um certo conjunto de amostras, e que as variáveis são os pontos da curva $E-t$, cuja aquisição é feita durante a anodização por um período de 3.600 s. Porém, cada curva tem, no mínimo, da ordem de 25.000 pontos. Para um conjunto representado pelos dados usados como exemplo, no item anterior, teríamos uma matriz de 41 linhas e 25.000 colunas. Com uma matriz dessa ordem não conseguimos usar os programas disponíveis para efetuar a análise, como o *Pirouette* e o *Einsight*. Mesmo no Matlab, o problema continuou existindo (mais adiante falaremos dos programas empregados na análise). Dessa maneira tivemos

que partir para uma redução do número de pontos daquelas que são as nossas variáveis.

Assim sendo, uma rotina foi criada no Excel possibilitando tal redução, que se processou, inicialmente, da seguinte maneira: tomamos o ponto médio a cada 10 s ao longo da curva de anodização, de modo que ao final ficamos com um número reduzido de 360 variáveis para todas as amostras.

A matriz passou então a ser de 41 linhas por 360 colunas, e após esta redução fomos capazes de executar o PCA com sucesso através dos programas *Pirouette* e *Einsight*.

Entretanto, uma dúvida surgiu em torno deste procedimento, onde foi questionado se o resultado da análise depois de uma redução tão grande no número de pontos levaria a um comportamento representativo, afinal reduzimos de 25.000 para 360 variáveis. Tal dúvida foi esclarecida quando conseguimos usar o Matlab para a análise de PCA (e posteriormente o Multivariate Analysis), e nele conseguimos aumentar o número de variáveis na matriz. Apesar de ainda termos uma limitação com o número de pontos, conseguimos passar das 360 para 5.000 variáveis. Quando isso ocorreu, pudemos perceber que a trajetória na representação dos *loadings*, que de fato é o que nos interessa, não foi alterada pelo maior número de variáveis, apenas mais pontos formaram a mesma trajetória, ou seja, a curva foi ficando mais “cheia”. Alguns detalhes surgiram à medida que fomos aumentando o número de variáveis na matriz de 360, para 720, 3.600 e 5.000. Mas quando temos da ordem de 5.000 pontos já temos uma curva para a trajetória bastante rica em detalhes e com muitos pontos.

Mais adiante, mostraremos para um certo conjunto de dados os gráficos dos *loadings* aumentando a quantidade de variáveis na matriz inicial, de modo a melhor ilustrar o que comentamos acima.

Programas usados para a análise por componentes principais:

Alguns programas estão disponíveis no mercado para a realização da análise não apenas por PCA, como também são capazes de executar outras análises, como a análise hierárquica de agrupamentos (HCA) e a análise de métodos

supervisionados para classificação, como SIMCA e KNN. Alguns destes programas são: Pirouette, Teach me, Einsight etc.

Para a realização de uma parte deste trabalho, tivemos acesso ao programa Pirouette, gentilmente cedido pela Professora Márcia Ferreira (IQ/UNICAMP), e usado na etapa preliminar. Um outro programa usado foi o Einsight, que é de livre acesso e executa apenas as rotinas de PCA e HCA. Apesar da utilidade, sobretudo do último programa, continuávamos frente ao problema do grande número de variáveis na matriz. Deste modo, passamos a empregar o MATLAB para a realização das análises. Este programa possui uma rotina conhecida como SVD (singular value decomposition), ou decomposição em valores singulares, que está baseada em:

Uma matriz A do tipo m por n (real ou complexa) pode sempre ser escrita como:

$$A = U S V'$$

onde U e V são ortogonais (unitárias) e S é diagonal. As colunas da matriz m por m U são os auto-vetores da matriz $A A'$, enquanto que as colunas da matriz n por n V são os auto-vetores da matriz $A' A$. Além disso os chamados valores singulares que são os elementos da diagonal de S são as raízes quadradas dos auto-valores não nulos de $A A'$ e de $A' A$.

No matlab para calcularmos a decomposição em valores singulares (SVD) de uma matriz A usamos o comando

```
>> [U,S,V] = svd(A)
```

As matrizes resultantes são análogas àquelas que temos no PCA, de maneira que ao final podemos associar os scores como o produto das matrizes US enquanto que os loadings correspondem à V . Após o Matlab executar o cálculo, basta exportarmos a matriz para um programa gerador de gráficos e trabalhar normalmente.

Além do Matlab, usamos um programa conhecido por *Multivariate Analysis* (MVA) que executa algumas rotinas, dentre elas a do PCA. Este programa trabalha no ambiente do Excel (macro) quando instalado, e apresenta menor limitação quanto ao número de pontos do que o Matlab.

Na introdução feita ao assunto, ressaltamos que devemos tomar o cuidado com a organização dos dados e também quanto à transformação destes, consistindo

num pré-tratamento feito nas amostras; ou, podemos ainda realizar um pré-processamento nas variáveis, que pode ser centrando os dados na média, ou através do autoescalamento etc. Para a análise de nossas amostras, não foi necessário nenhum tipo de pré-processamento nas variáveis, além da redução na matriz dos dados de entrada.

4.3 – Resultados da análise por PCA:

4.3.1 – Resultados para as diferentes reduções na matriz original dos dados.

Conforme já discutido na descrição da metodologia, um dos problemas que enfrentamos foi na redução da matriz original dos dados, que possui da ordem de 25.000 pontos ou mais. Nossa primeira redução de 25.000 para 360 variáveis trouxe para debate a capacidade que esta matriz tão reduzida teria de representar o sistema. Nossa limitação no tamanho da matriz era decorrente do programa empregado para fazer a análise, portanto, quando passamos a empregar o Matlab ou o MVA para executar o PCA, conseguimos trabalhar com matrizes maiores, de até 5.000 colunas.

O que mostraremos, a seguir, são as curvas (*loadings*) para as distintas reduções que foram efetuadas sobre a matriz inicial com cerca de 25.000 variáveis. As Figuras 4.5 a 4.8 representam o *loading* de uma mesma amostra (ED_201) com 4 reduções distintas para a matriz inicial. As reduções usadas estão indicadas na legenda de cada Figura.

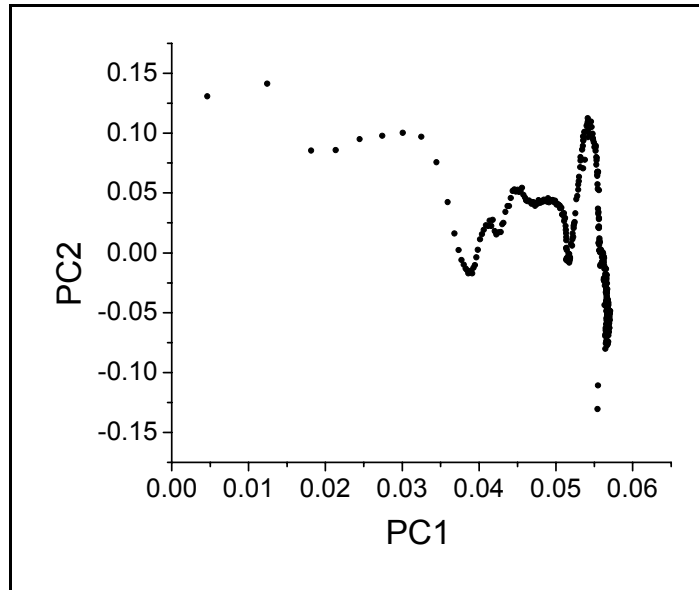


FIGURA 4.5: *Loading* para a amostra ED_201 com redução de 1 ponto a cada 10 s, ou seja, matriz resultante com 360 variáveis.

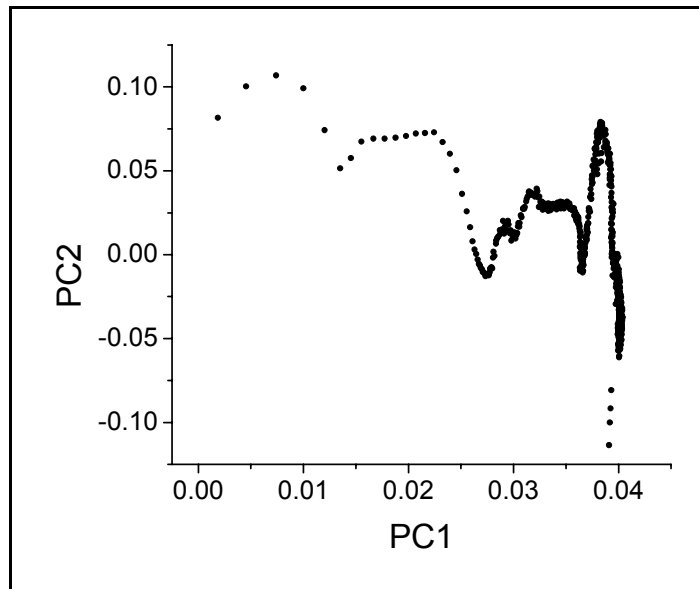


FIGURA 4.6: *Loading* para a amostra ED_201 com redução de 1 ponto a cada 5 s, ou seja, matriz resultante com 720 variáveis.

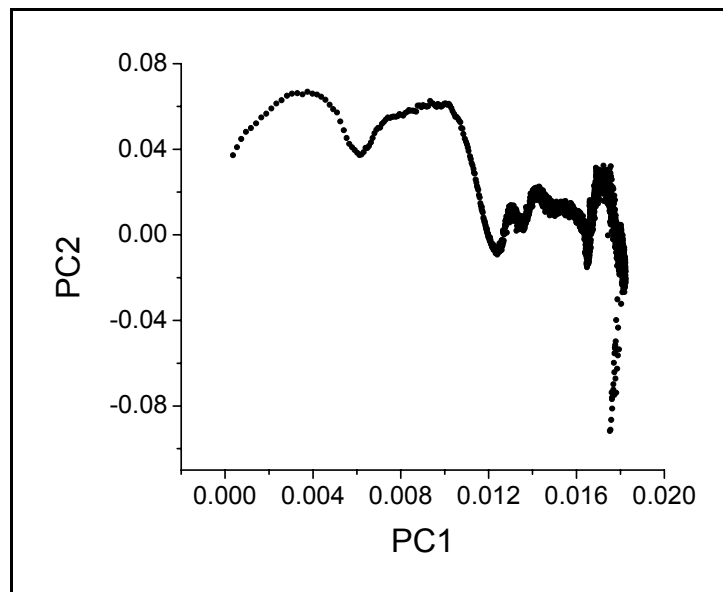


FIGURA 4.7: *Loading* para a amostra ED_201 com redução de 1 ponto por segundo, ou seja, matriz resultante com 3.600 variáveis.

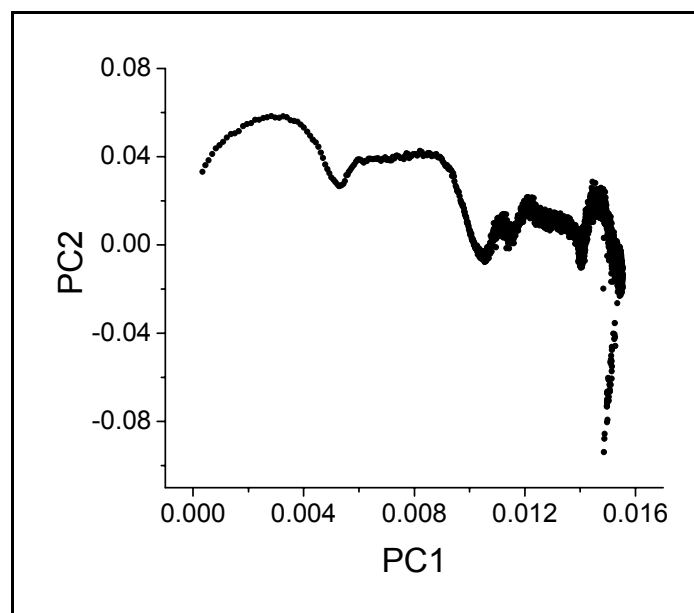


FIGURA 4.8: *Loading* para a amostra ED_201 com redução de 1 ponto a cada 0,72 s, ou seja, matriz resultante com 5.000 variáveis.

Diante das Figuras apresentadas, percebe-se que o aumento do número de variáveis na matriz acrescenta maior “definição” às curvas dos loadings, mas, altera pouco a trajetória encontrada para cada amostra. Quando tínhamos disponível apenas o Einsight, e uma redução para 360 variáveis, já prevíamos que tal relação não sofreria fortes mudanças caso o número de variáveis fosse acrescido na matriz.

Vamos imaginar uma matriz de dados que quando representada no plano cartesiano corresponda a algo similar ao que temos na Figura 4.9A. Quando a análise por componentes principais é feita, o eixo cartesiano sofre uma rotação de modo que, no novo sistema de coordenadas, a primeira componente (PC1) corresponda ao eixo que expresse a maior variância. Se antes da análise reduzirmos a matriz original, ao tomar a média de alguns pontos, podemos chegar a uma situação representada na Figura 4.9B. Observe, porém, que a relação entre as novas coordenadas serão mantidas, pois aqueles valores médios continuarão a serem bem representados por PC1.

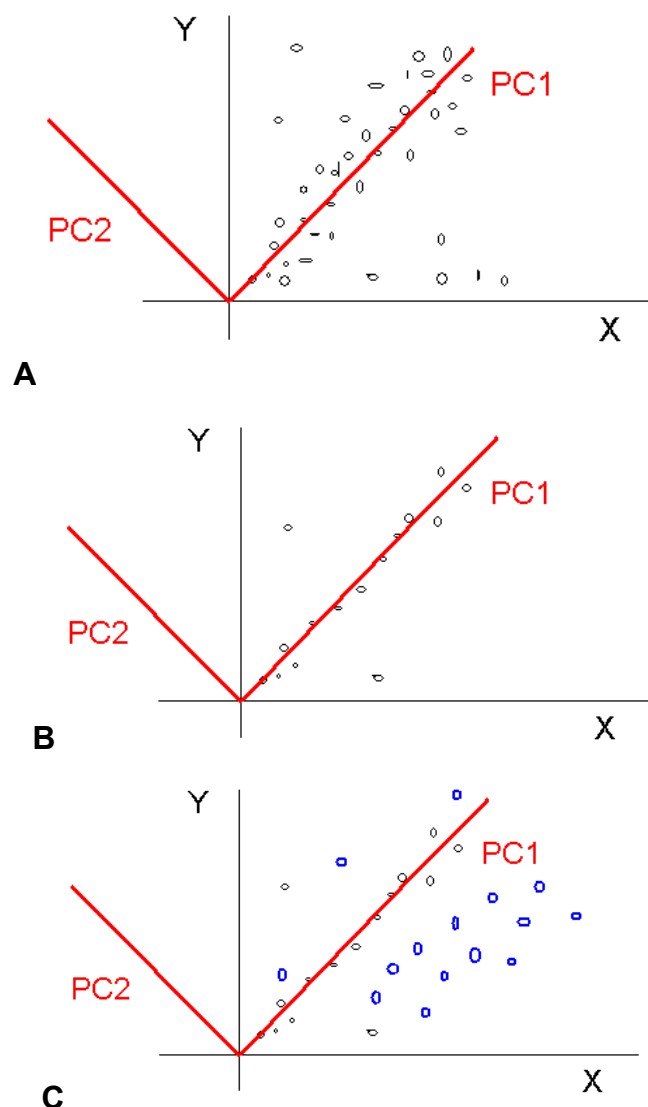


FIGURA 4.9: Esquema representativo da rotação dos eixos na análise por PCA para uma dada matriz (A), para esta matriz reduzida através da média de alguns pontos da matriz inicial (B), e em (C), quando nova(s) amostra(s) foi acrescentada na matriz.

Entretanto, quando acrescentamos ou retiramos uma amostra qualquer, a representação do *loading* pode sofrer uma mudança bem mais expressiva. Isto porque cada amostra contribui na representação global com características muito peculiares, e para que PC1 continue a expressar a maior variância, seu eixo deverá sofrer nova rotação. Vamos novamente usar a Figura acima como ilustração. Quando se acrescenta uma ou mais amostras à matriz de dados, representada pelos pontos em azul, a PC1 da Figura 4.9C já não representa mais o eixo de maior variância, e numa nova análise seu valor deverá mudar para atender tal requerimento. Isto pode ser usado para o entendimento do que acontece com o *loading* mesmo quando as amostras envolvidas se tratam de réplicas.

4.3.2 – Análise temporal do potencial anódico através da decomposição em componentes principais.

As duas primeiras componentes principais podem ser vistas como as variáveis dependentes do tempo que determinam o potencial anódico desses filmes de óxido, fazendo com que a análise de PCA tenha um caráter de análise temporal para o sistema. Desta forma, tal potencial pode ser representado por uma função bidimensional:

$$V(t) = F(PC1(t), PC2(t))$$

Através da representação gráfica PC1 vs PC2 encontramos a trajetória do potencial no espaço de fase descrito por essas componentes. Componentes superiores são desconsideradas porque PC1 e PC2 respondem por praticamente 100% da variância dos dados.

O fato de haver uma trajetória é um sinal de que há uma correlação temporal entre as duas componentes. A existência de uma correlação temporal por sua vez, mostra que a região oscilatória na curva de crescimento não é estatisticamente aleatória, ou seja, onde um *spark* vai ocorrer depende do anterior, são eventos dependentes. Portanto, nosso sistema mostra um comportamento dinâmico estocástico.

A não aleatoriedade da trajetória também pode explicar o fato de que o comportamento do *loading* foi mantido quase inalterado seja para 360, 3.600 ou 5.000 variáveis, conforme acabamos de mostrar no item anterior.

A componente PC1 mostra um caráter unidirecional crescente e deve estar relacionada com a formação do filme. Já a componente PC2, assume valores que variam em torno do zero, e pode estar relacionada à região oscilatória. Mostraremos mais adiante uma hipótese para a interpretação física dessas componentes.

Como o sinal potencial em função do tempo apresenta um comportamento estocástico, a análise temporal deve ser realizada com base no comportamento médio das amostras, sendo possível inferir com isso, parâmetros relacionados ao processo, segundo será mostrado no item 4.3.4.

4.3.3 – Análise de PCA para diferentes conjuntos de amostras.

Conforme já dissemos na introdução deste Capítulo, um relacionamento interessante que podemos chegar através da análise de PCA é obtido pelo agrupamento de amostras similares, podendo-se ainda, identificar qual ou quais variáveis são responsáveis por tal agrupamento.

Quando amostras do óxido de zircônio puro foram analisadas por PCA, o que se observou foi uma tendência bastante clara da PC1 separar as amostras quanto à densidade de corrente (Figura 4.2), enquanto que PC2 separou razoavelmente bem as amostras pela temperatura em que foram anodizadas (Figura 4.3). Como a densidade de corrente confere à curva de crescimento uma inclinação bem distinta dependendo do valor empregado, 8 e 32 mA/cm² por exemplo, acreditava-se que nos demais conjuntos de amostras preparadas, este parâmetro continuaria a agrupar bem as amostras já em PC1. Entretanto, conforme a Figura 4.10, que corresponde ao *score* das amostras dopadas com Nb e que foram estudadas pelo fatorial em 3 níveis quanto à temperatura e densidade de corrente, pôde-se notar que a separação foi diferente daquela esperada.

A primeira componente principal não separou as amostras em classe alguma, uma vez que não passou pelo zero, assumindo apenas valores positivos. Apenas na segunda componente pudemos observar a separação em função da densidade de

corrente, onde as amostras preparadas a 8 mA/cm^2 se agruparam em valores negativos de PC2, enquanto que as demais assumiram valores positivos.

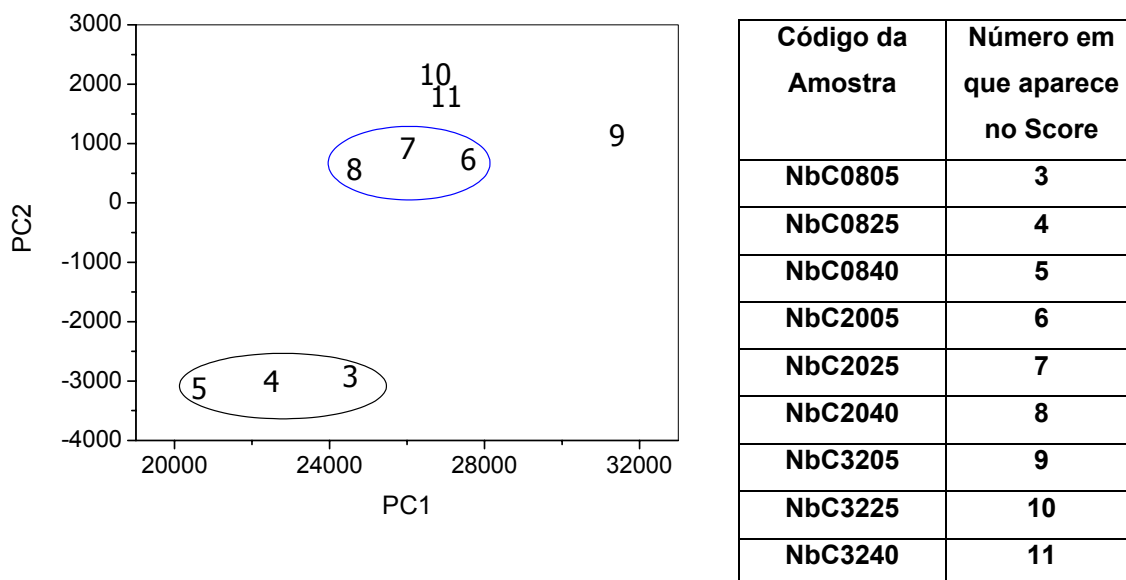


FIGURA 4.10: Score das amostras do sistema ZrO_2 / Nb para o fatorial 3^2 envolvendo a densidade de corrente e a temperatura de anodização.

Este comportamento nos fornece um indício de que as amostras são mais semelhantes entre si, do que aquelas para o óxido puro, já que uma distinção entre elas só passa a ser vista na PC2 (que responde por menos de 1% da variância). Lembrando que o gráfico dos scores mostra o relacionamento das amostras no novo eixo de coordenadas, e a proximidade delas neste gráfico remete à similaridade com respeito às medidas originais.

O comportamento dos *loadings* para este conjunto de dados está mostrado na Figura 4.11, com PC1 vs PC2, e também na Figura 4.12, onde as componentes se apresentam em função das variáveis (redução para 5.000 – 1 ponto a cada 0,72 s). Segundo podemos observar, PC1 em função das variáveis representa o próprio comportamento médio das curvas de crescimento dessas amostras. Já a componente PC2 nos mostrará quais as variáveis que foram responsáveis pela separação verificada nos scores. E, segundo a representação da Figura 4.12, as variáveis de maior peso estão mais correlacionadas com a região de crescimento dos filmes.

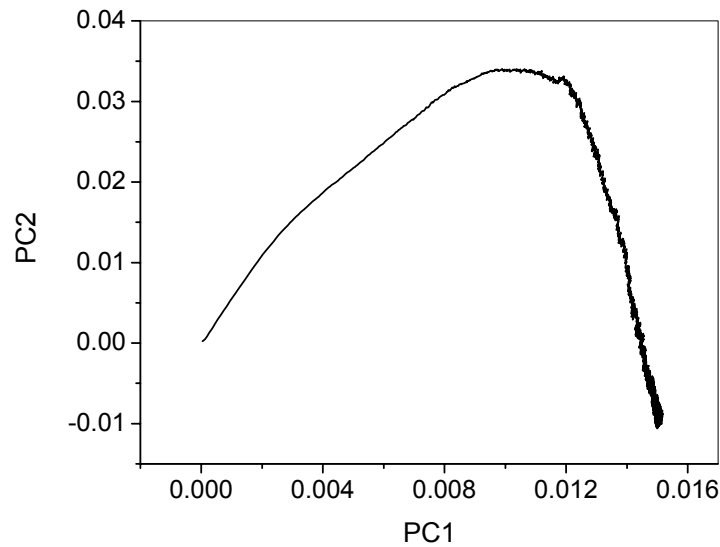


FIGURA 4.11: *Loading* para a análise de PCA das amostras do sistema ZrO_2 / Nb , cujo *score* foi apresentado na Figura 4.10.

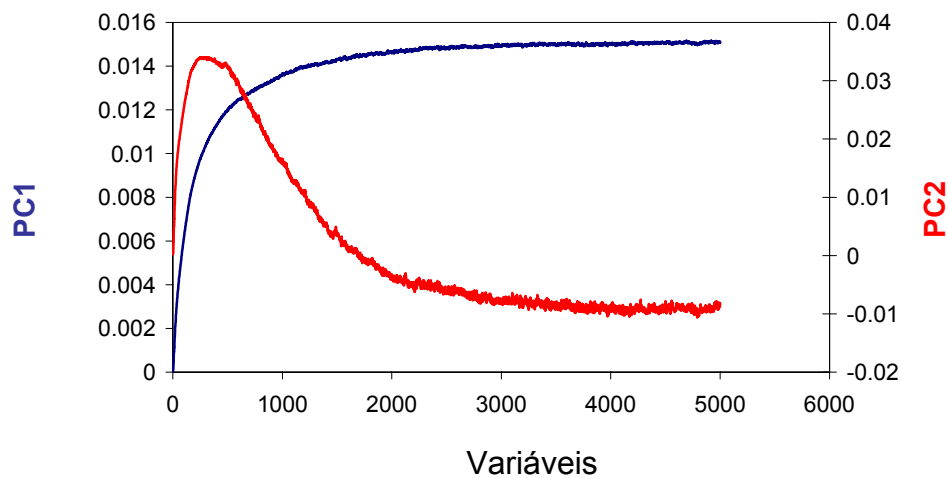


FIGURA 4.12: Uma outra representação para o *loading* anterior (sistema ZrO_2 / Nb), onde as componentes aparecem em função das variáveis.

De um modo geral, a análise de PCA para este conjunto de dados nos revela que a região de crescimento é aquela que distingue as amostras e como a separação observada foi devido à densidade de corrente, este parâmetro de anodização deve ser fundamental no processo de formação do óxido. Na região oscilatória, por exemplo, o peso da componente PC2 é muito baixo, indicando que com base nesta região apenas não somos capazes de diferenciar as amostras.

Da análise por componentes principais neste trabalho, e pensando no amplo conjunto avaliado, inclusive aqueles que não se encontram ilustrados neste texto, o que se tem percebido é uma forte relação entre a PC1 e os processos lineares no crescimento do óxido, enquanto que a PC2 carrega consigo as informações mais ligadas à região oscilatória (processos não-lineares). Isto ficará ainda mais evidente no próximo item. Uma hipótese para interpretar fisicamente o significado disto, pode ser relacionando às componentes com as correntes majoritárias do processo: a iônica e a eletrônica.

Relacionando PC2 à componente eletrônica da corrente, e voltando a analisar a Figura 4.12, é razoável pensar que esta corrente cresça paralela aos processos iônicos até o momento onde o acúmulo de carga leve à ruptura elétrica do filme, com isso, esta componente eletrônica cai, e pensando em termos dos *loadings*, é quando o peso da componente no processo decresce.

A análise de PCA foi realizada para os demais conjuntos de dados estudados no presente trabalho, como o fatorial em meio de ácido fosfórico (equivalente ao apresentado anteriormente), o fatorial envolvendo as concentrações do eletrólito e do dopante, aquele para o cálcio, e também ao compor matrizes com dados dos diferentes conjuntos. Vamos apresentar a seguir apenas mais dois destes conjuntos de dados.

As Figuras 4.13 e 4.14 a seguir representam o *score* e o *loading*, respectivamente, para o fatorial de 3 níveis onde foram estudadas as concentrações do eletrólito e do dopante.

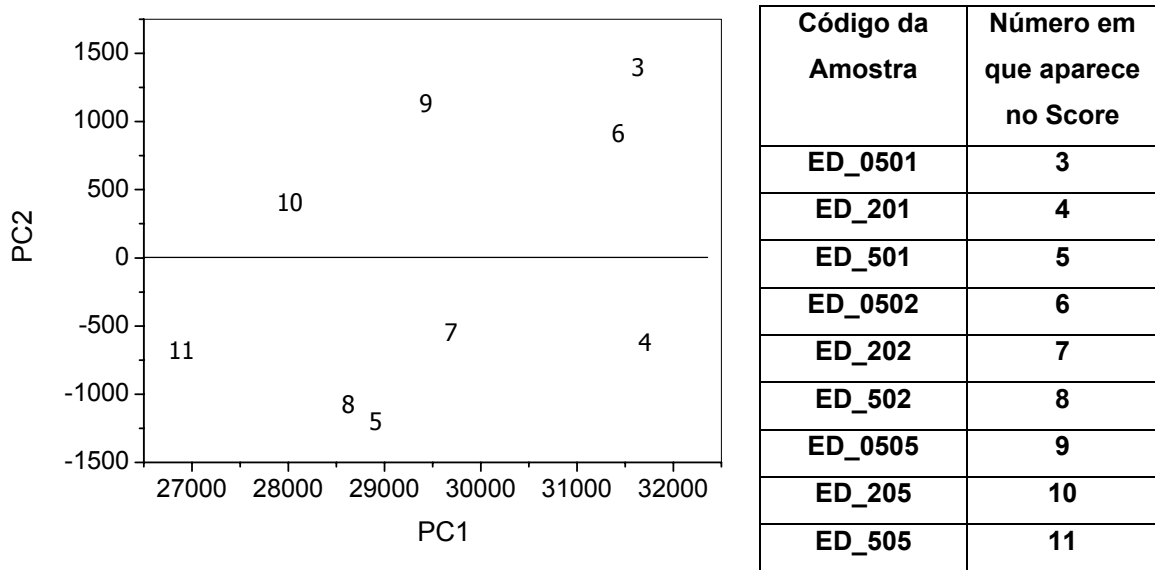


FIGURA 4.13: Score das amostras do sistema ZrO_2 / Nb para o fatorial 3^2 envolvendo as concentrações do eletrólito e do dopante.

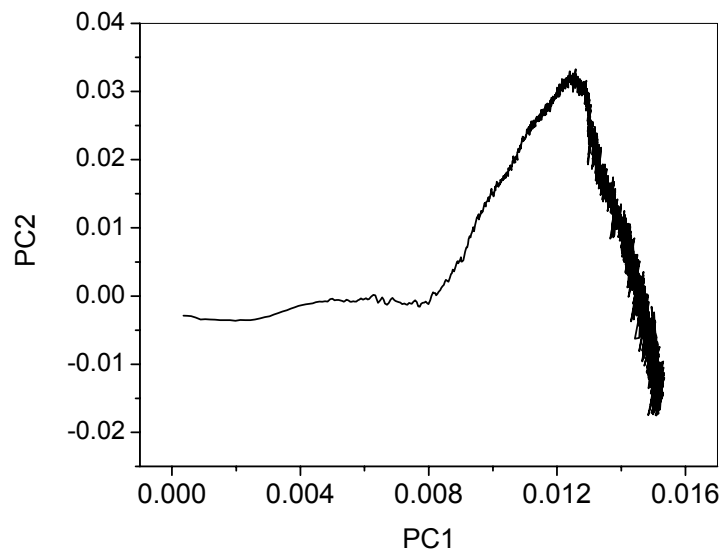


FIGURA 4.14: Loading para a análise de PCA das amostras do sistema ZrO_2 / Nb , cujo score foi apresentado na Figura 4.13.

O score nos mostra que houve uma separação das amostras também na segunda componente, e esta foi dada pela concentração do eletrólito. Observem que aos valores positivos de PC2 estão relacionados o nível inferior do eletrólito, exceto pela amostra 10. Já para os valores negativos, temos as amostras anodizadas nos valores intermediários e superiores do nível concentração do eletrólito. Não houve separação pela concentração do dopante.

Já o *loading* nos mostra que a componente PC2 tem muito pouca influência sobre a PC1 durante o trecho inicial da curva, veja que seu valor é praticamente zero, até que seu peso começa a crescer. Se PC2 tem de fato alguma relação com a componente eletrônica da corrente, isto mostra então, que nestas amostras há uma região de predominância apenas da componente iônica. Para o conjunto que estudamos antes, observem que PC2 cresce com a PC1 desde o início (Figura 4.11), só depois PC2 decresce enquanto que a PC1 continua a crescer.

Para corroborar a nossa hipótese de que as componentes principais da análise de PCA estejam relacionadas com as componentes da corrente, vamos pensar no seguinte aspecto: neste fatorial envolvendo as concentrações, a densidade de corrente foi a mesma para todas as amostras, conseqüentemente, o campo elétrico a que todas foram expostas também foi o mesmo. Então, seria plausível que, em se tratando das mesmas condições iniciais para todas, o comportamento médio das amostras reflita apenas a componente iônica durante um certo tempo, quando mais uma vez devido ao acúmulo de cargas, a componente eletrônica venha a compor a corrente.

Os resultados da análise de PCA para as amostras de óxido de zircônio dopadas agora com o cálcio estão apresentados logo a seguir, Figuras 4.15 a 4.17.

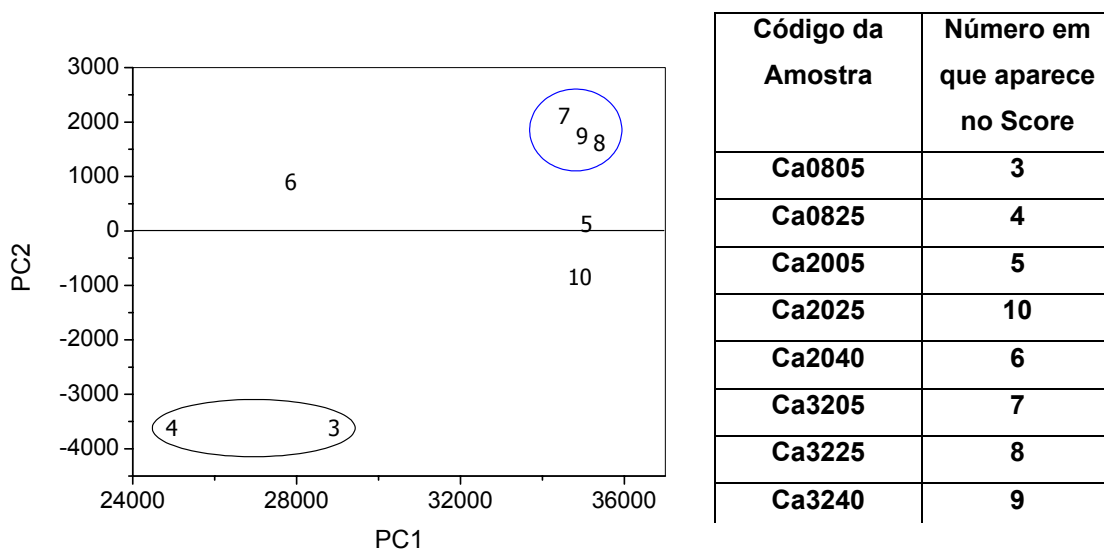


FIGURA 4.15: Score das amostras do sistema ZrO_2 / Ca / ácido fosfórico para o fatorial 3^2 envolvendo a densidade de corrente e a temperatura de anodização.

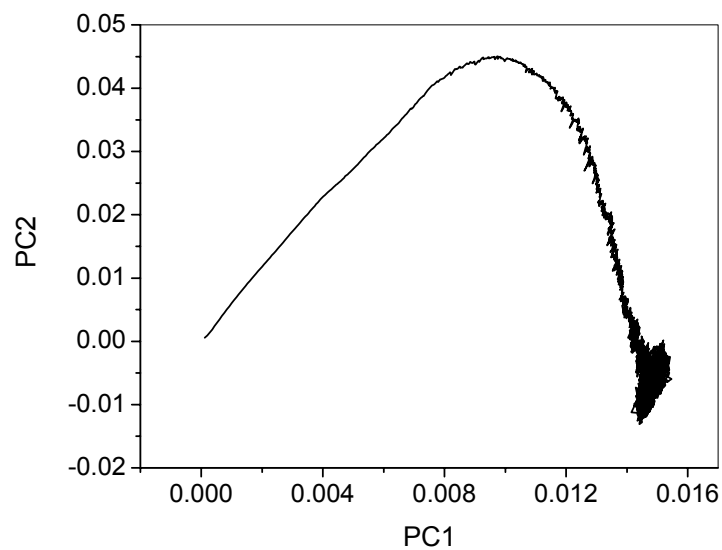


FIGURA 4.16: Loading para a análise de PCA das amostras do sistema ZrO_2 / Ca / ácido fosfórico, cujo score foi apresentado na Figura 4.15.

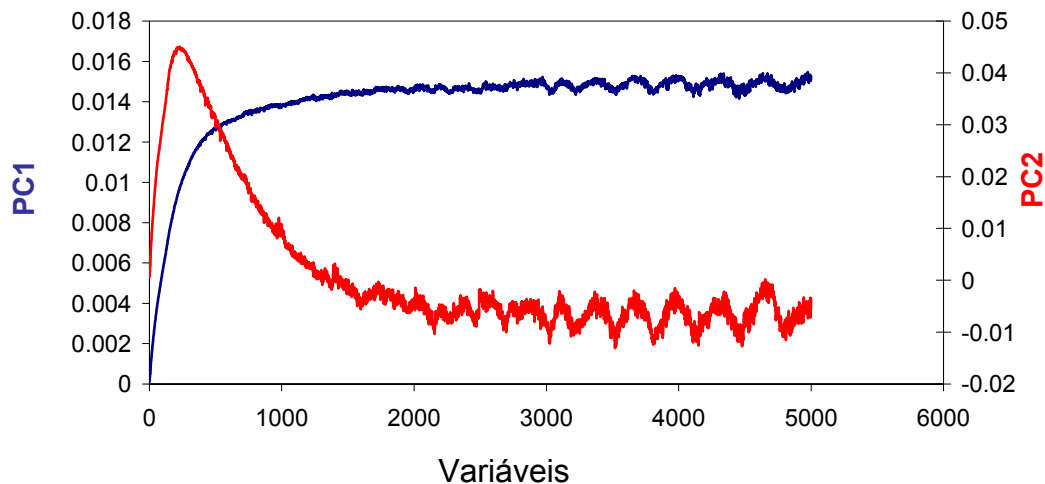


FIGURA 4.17: Uma outra representação para o *loading* do sistema $ZrO_2 / Ca /$ ácido fosfórico, onde as componentes aparecem em função das variáveis.

O *score* para este conjunto do cálcio também mostrou uma separação na PC2 pela densidade de corrente empregada. Mostraram-se mais bem agrupadas as amostras dos níveis extremos, inferior e superior, enquanto que aquelas do nível intermediário ficaram divididas entre as duas componentes.

Assim como no fatorial do Nb, onde a densidade de corrente e a temperatura também foram as variáveis envolvidas, neste conjunto para o Ca o comportamento do *loading* também mostrou um crescimento concomitante entre as duas componentes principais desde o início da curva. O decréscimo da PC2 vindo a ocorrer posteriormente. Segue uma discussão análoga àquela que fizemos anteriormente.

Das oito amostras analisadas, apenas duas mostram o comportamento de batimento na curva E -t, ainda assim ele aparece nas componentes PC1 e PC2. Isto mostra como é forte a impressão deste comportamento, sendo ainda tão presente nas componentes que representam uma composição média de todo o conjunto.

A análise de PCA nos chamou a atenção desde os primeiros conjuntos avaliados empregando a técnica, um dos motivos para isso, foi dado pela trajetória observada no gráfico do *loading*. Mais do que isso, a trajetória segue partindo das variáveis iniciais de maneira seqüenciada, até um ponto onde não há mais distinção na seqüência formada por elas. Ou seja, elas convergem para um ponto atrator a partir do qual, não se consegue mais observar, nem sequer prever, onde a próxima variável vai estar. Esta região na curva do *loading* é mais escura por conter maior

número de pontos. Tais pontos podem se concentrar ao longo de uma região maior, como no *loading* da Figura 4.14, ou convergir para uma região mais próxima ao fim da curva, como na Figura 4.16.

Mostraremos na próxima seção, que esta região onde se inicia a perda na sequência das variáveis coincide com região pós-ruptura dos filmes, ou seja, com os processos oscilatórios.

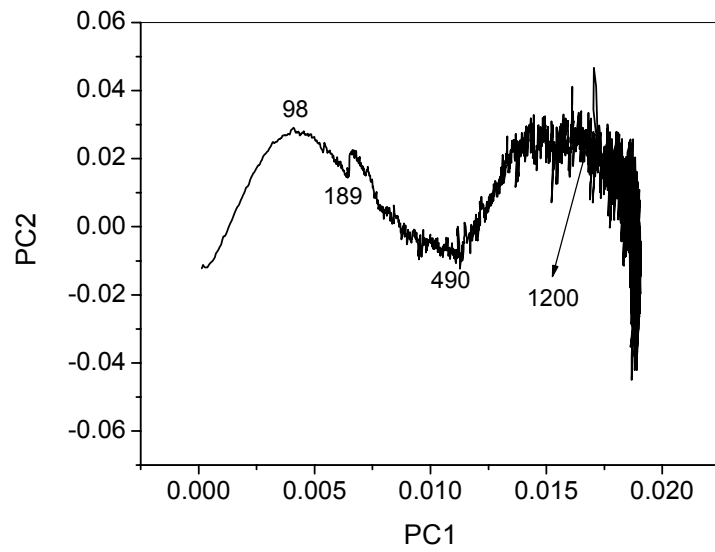
Uma das perspectivas deste trabalho é dar continuidade a estes estudos com PCA, e estar avaliando a dinâmica dessa região que mostra se comportar de modo caótico.

4.3.4 – Análise de PCA para réplicas de uma mesma condição.

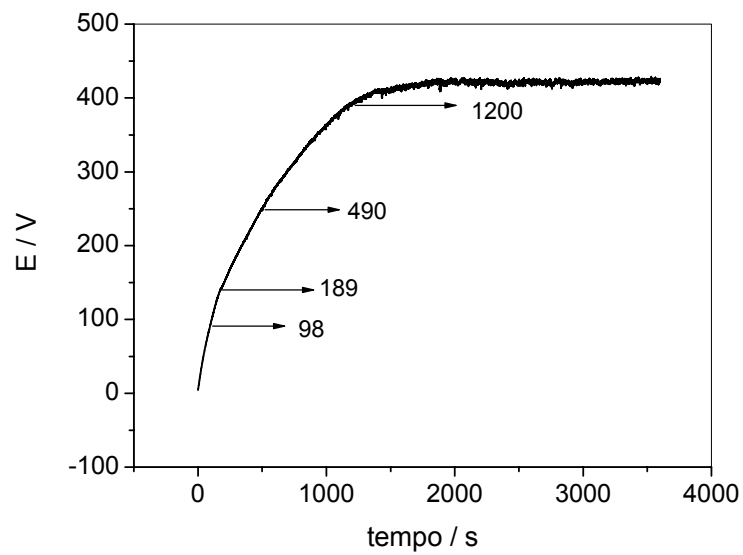
Nesta seção mostraremos como a análise por componentes principais pode ser útil na avaliação de réplicas de uma mesma condição de anodização, e quais informações podem ser extraídas a partir desta análise.

Um total de 20 condições experimentais distintas, entre óxido puro, óxido dopado com nióbio e óxido dopado com cálcio, foram selecionadas e replicadas cada uma de 4 a 5 vezes. O procedimento para este estudo, consistiu em analisar por PCA o conjunto de cada amostra replicada. A partir do *score* obtido na análise, tomávamos as duas amostras de maior similaridade, aquelas mais próximas no gráfico, e fazíamos nova análise de PCA. A razão para isto ficará clara mais adiante.

A seguir, apresentaremos as curvas dos *loadings* (todas elas com 3.600 variáveis), e suas respectivas curvas $E - t$, para algumas dessas amostras em condições distintas, e mais adiante faremos uma discussão geral para o comportamento e informações relevantes a serem destacadas.

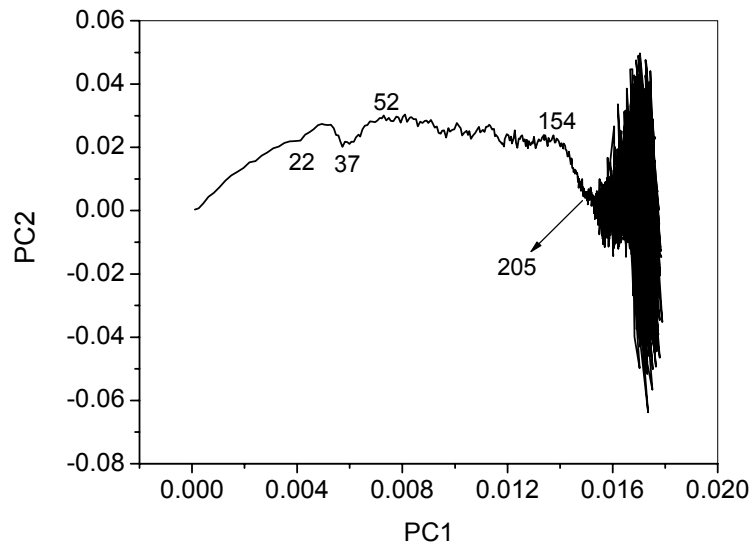


A

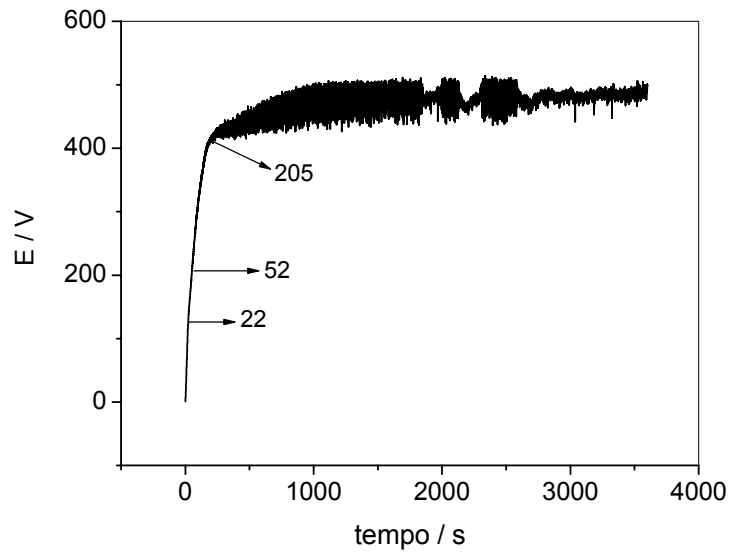


B

FIGURA 4.18: *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio puro, condição da amostra C080505.

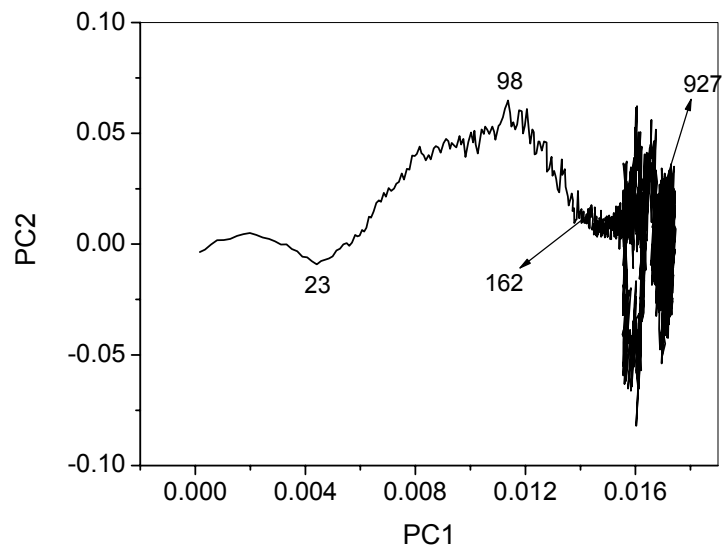


A

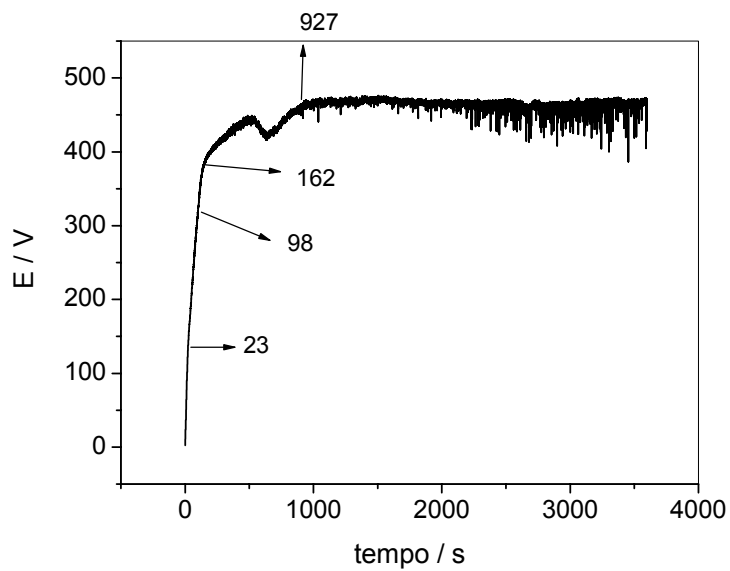


B

FIGURA 4.19: *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio puro, condição da amostra C32205.

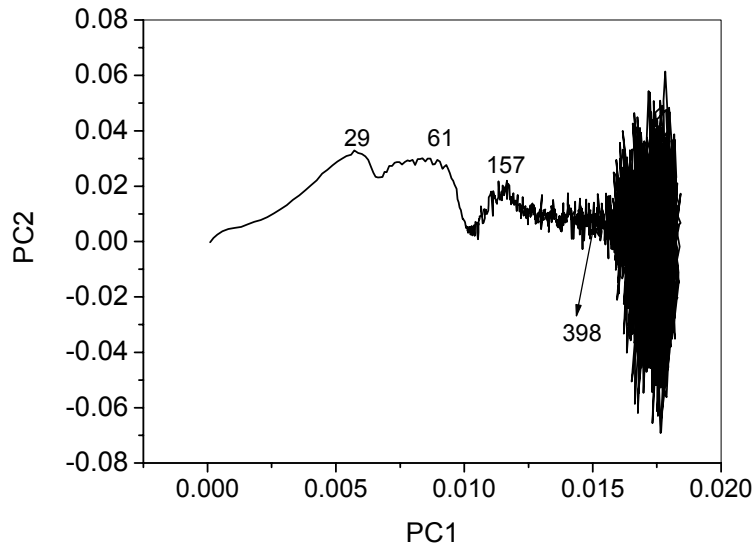


A

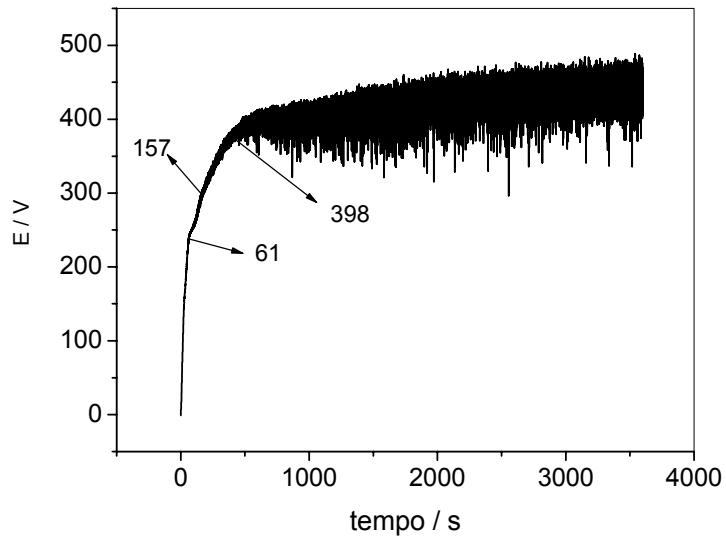


B

FIGURA 4.20: *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com nióbio, condição da amostra ED_0501.

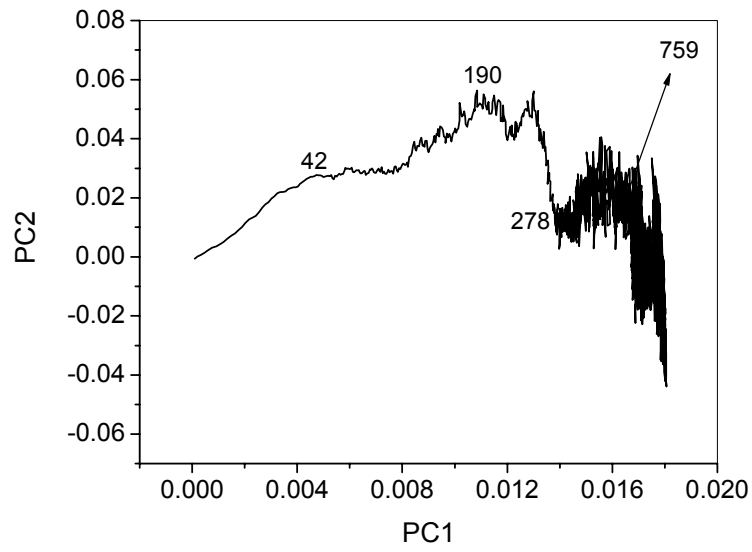


A

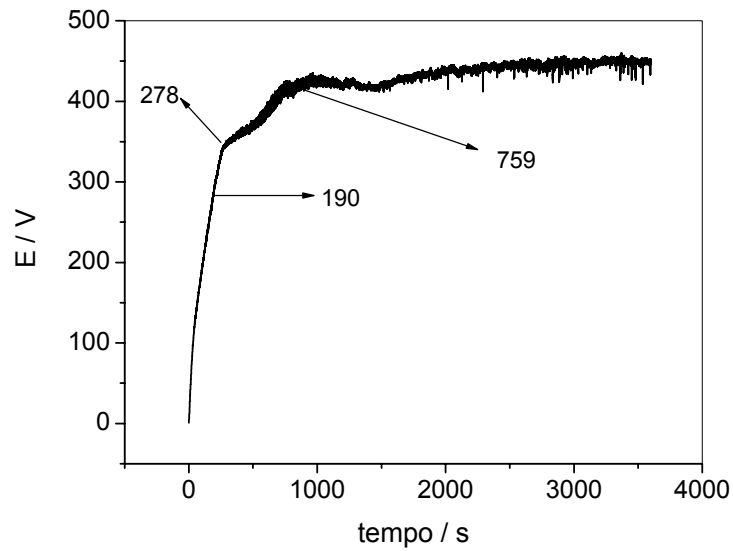


B

FIGURA 4.21: *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com nióbio, condição da amostra ED_205.

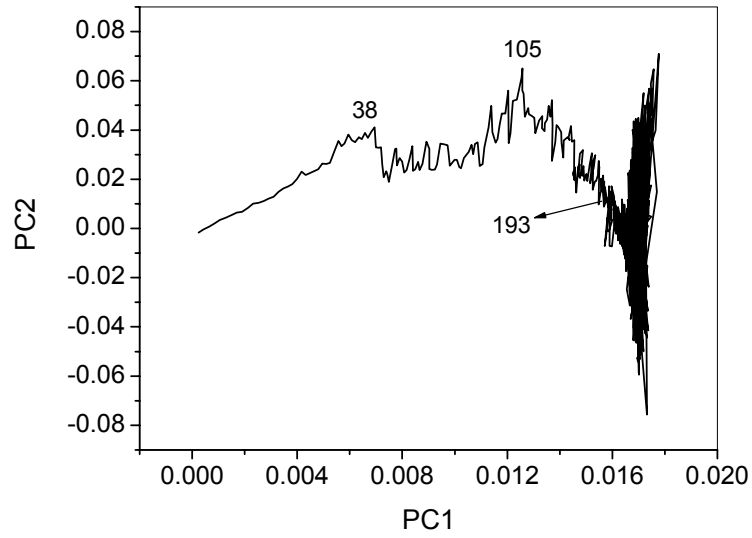


A

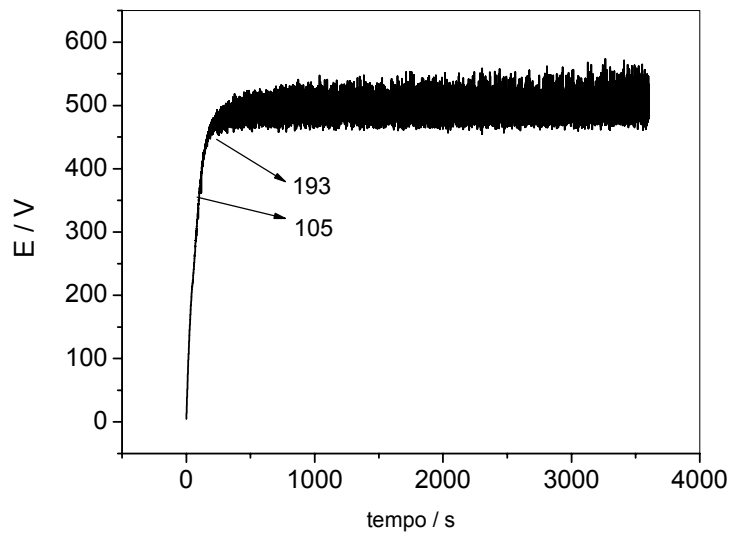


B

FIGURA 4.22: *Loading* (A) e curva $E-t$ (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com nióbio, condição da amostra NbC2005.

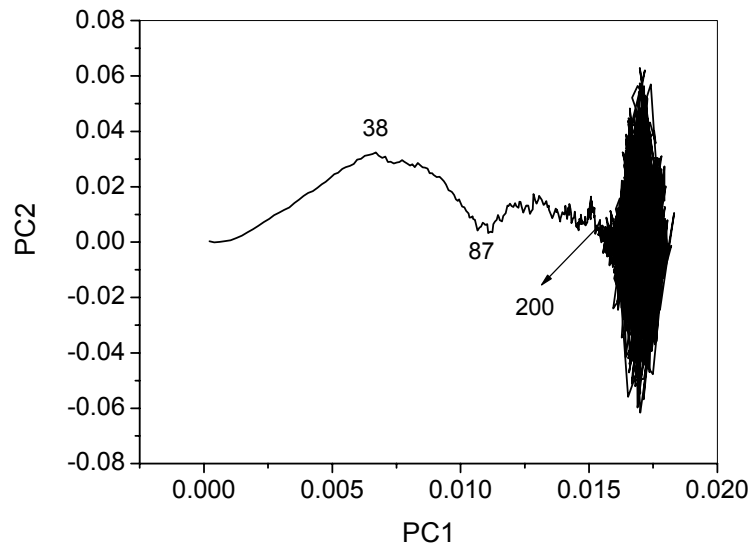


A

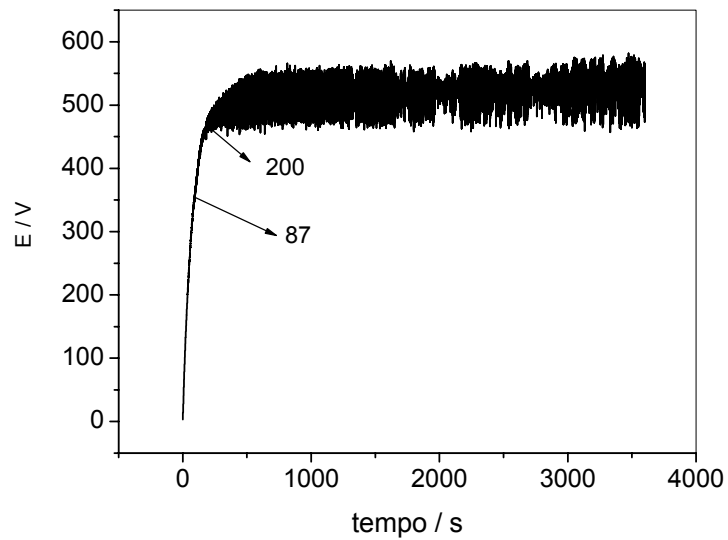


B

FIGURA 4.23: *Loading* (A) e curva $E - t$ (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com cálcio, condição da amostra Ca3205.

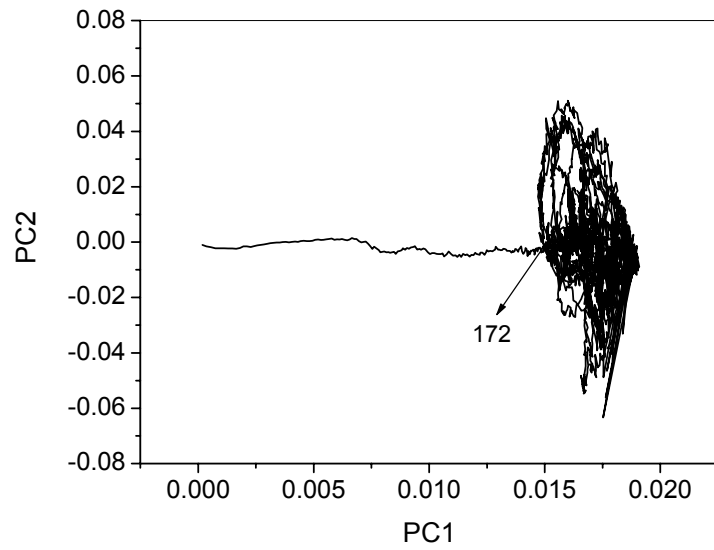


A

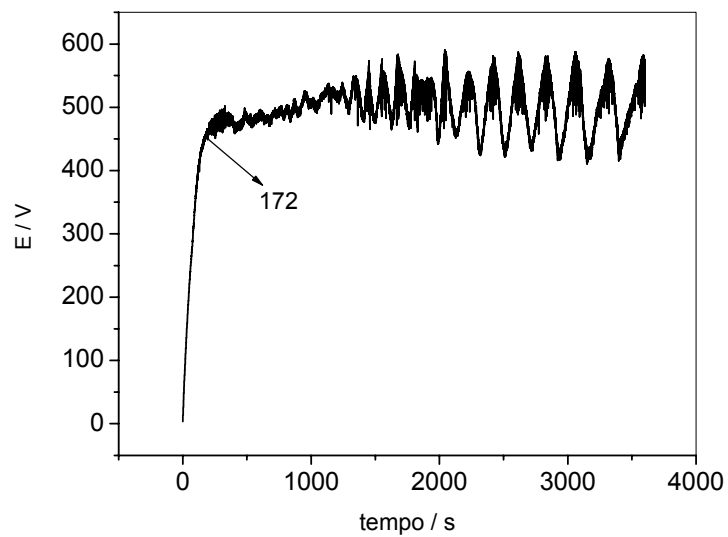


B

FIGURA 4.24: *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com cálcio, condição da amostra Ca2002.



A



B

FIGURA 4.25: *Loading* (A) e curva E –t (B) para uma amostra de óxido de zircônio dopado com cálcio, condição da amostra Ca3240.

Os principais aspectos que se pretende explorar a partir da análise de PCA para réplicas de uma mesma condição estão contemplados nestas oito amostras, selecionadas de modo a ilustrar as diferentes condições estudadas. Todos os *loadings* foram acompanhados pelas suas curvas $E - t$, porque em nossa análise nos reportaremos a tais curvas.

Inicialmente, vamos destacar um aspecto bem interessante sobre a região de crescimento do filme revelado pelo PCA. A linearidade da região de crescimento é na verdade bastante irregular. Quando no *loading* temos o surgimento de algum pico ou vale, é porque há uma mudança na concavidade da aparente reta na região linear, quanto mais expressiva tal mudança, mais saliente será a região correspondente no *loading*. Na maioria dos casos, esta mudança torna-se imperceptível a depender do tamanho da Figura, mas sob ampliação da região passamos a verificar o que já nos mostrava o *loading*.

Esta mudança, ainda que sutil, na linearidade do processo inicial de formação do filme pode ser um indício dos diferentes processos que venham a ocorrer nesta região. A evolução de gás, por exemplo, responsável pela diminuição na eficiência da corrente. Mudanças devido ao transporte de espécies iônicas que são incorporadas ao filme em seu crescimento; ou ainda, processos eletrônicos interferindo nesta região. Podemos relacionar também a processos oriundos do estresse mecânico do filme, que segundo Di QUARTO et al. (1986) provocam uma mudança na inclinação da curva na região de crescimento.

A partir dos *loadings*, também foi possível identificar a região onde a ruptura elétrica ocorre, já que em linhas gerais, há um aumento bastante acentuado da oscilação, seguido pela região de convergência dos pontos. Como não há um consenso sobre como determinar o ponto onde a ruptura elétrica do filme ocorre, a análise dos *loadings* fornece uma maneira alternativa de encontrar esta região, e nos mostra que provavelmente não há um ponto específico onde isto ocorra, pois é fruto de um processo que se inicia aos poucos e concomitantemente em diversos pontos do filme. Sendo, portanto, mais adequado pensar em termos de regiões.

Toda representação do *loading* apresentada nas Figuras 4.18 a 4.25 vem seguida da curva $E - t$, e uma das regiões destacadas é justamente aquela em torno da qual ocorre a ruptura elétrica. Pode-se perceber que para algumas condições o valor do tempo onde a ruptura ocorre é bem característico (condições das Figuras 4.19, 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25), pois há um aumento abrupto das oscilações e estas

tendem a convergir para um ponto, e ficam oscilando em torno deste. Nestas situações, inferir o potencial de ruptura pela curva do *loading* é muito mais preciso do que através da curva $E - t$, onde um ponto arbitrário é tomado em torno da mudança de inclinação.

Uma questão em aberto na literatura continua sendo sobre os processos de pré-ruptura do filme, onde eles se iniciam. A partir da análise de PCA para réplicas de uma dada condição tem ficado evidente que este processo de pré-ruptura começa em muitos casos, num estágio ainda muito inicial da formação do óxido, onde a curva no gráfico do *loading* começa a parecer ter “ruído”, ou seja, oscilações na curva começam a surgir. Isto fica bem claro em muitas destas amostras exemplificadas, como na Figura 4.23 (amostra Ca3205), que com 38 s de anodização já começa a dar sinais de que eventos de pré-ruptura tiveram início.

Na literatura se menciona a escassez de trabalhos que enfoquem essa questão, como já destacava PARKHUTIK et al. (1992) em seu capítulo de revisão. Recentemente, MONFORT et al. (2007) atribuíram valores aos potenciais de ruptura usando a mudança brusca na inclinação da curva de crescimento, assim como fizemos no Capítulo 3. Estes autores também inferiram um potencial de pré-ruptura às suas curvas, porém não mencionaram com clareza os critérios para a escolha deste ponto, apenas destacam que isso ocorre em torno de 40 V antes do potencial de ruptura.

A análise de PCA empregando apenas duas réplicas de uma mesma condição pode ser usada como um método muito mais criterioso para atribuir o início da região de pré-ruptura, ao invés da observação visual das primeiras centelhas, por exemplo. Pode ser uma ferramenta muito útil ao estudo desta região linear, para compreensão dos fenômenos envolvidos no transporte dos íons e nos processos de ruptura de um modo geral.

Um fato muito curioso foi verificado na amostra Ca3240, Figura 4.25, aquela cujo comportamento de batimento foi observado. Ao contrário de quase todas as outras amostras analisadas, para esta amostra a região linear foi muito mais regular, sem apresentar picos ou vales. Observem que PC2 foi praticamente zero, enquanto a PC1 estava com seu peso crescendo. Muito semelhante foi o comportamento da condição Ca2025, outra amostra que apresentou batimento. Esta observação, e o fato dela surgir nas duas amostras com um comportamento na curva $E - t$ bem

distinto, leva-nos a acreditar que possa existir uma correlação entre o batimento e o comportamento visto no *loading*.

Pensando novamente na PC2 como a componente eletrônica da corrente, a irregularidade na região linear pode ser decorrente da interferência desta corrente numa região onde a componente iônica é majoritária para o crescimento do filme. No caso das amostras com batimento, a influência da componente eletrônica estaria sendo negligenciada no processo, e este filme crescido apenas sob o regime de uma corrente iônica em seu estágio inicial, pode ser um indício da influência deste regime como uma condição necessária para que se observe o batimento.

Os filmes do óxido dopados com nióbio, por exemplo, não apresentaram sob nenhuma circunstância um comportamento característico de batimento, e observando o *loading* das amostras para este dopante, percebe-se uma região que precede a de ruptura bastante irregular. Os eventos de pré-ruptura são bastante nítidos e ocorrem em tempos curtos de anodização. Uma situação similar também é encontrada para os filmes do óxido sem dopagem com Nb ou Ca.

Mostramos neste Capítulo como empregar uma técnica bastante usada pelos químicos analíticos, em uma perspectiva bastante diferente, ao analisar resultados de curvas de anodização. Com a análise por PCA fomos capazes de verificar o agrupamento de amostras preparadas sob condições distintas e entender a maneira como as variáveis interferem na similaridade entre elas; identificamos de modo mais criterioso as regiões de pré-ruptura e ruptura elétrica dos filmes pela análise de suas réplicas; pelo comportamento dos *loadings* mostramos a existência de um ponto atrator para onde convergem as variáveis, e a perspectiva de usar esta técnica para estudar o sistema dinâmico da região oscilatória. Por fim, o próprio comportamento do batimento poderá ser mais bem elucidado pela análise por componentes principais, em numa análise conjunta com outras técnicas, como a de ondaletas, e com o apoio de trabalhos da literatura física que abordam o fenômeno de batimentos ópticos (CHIQUITO & RAMOS, 2005) (CARLIN et al., 2005) (ANDRADE & CAMPOS, 2005) (MONERAT et al., 2006).

CAPÍTULO V**5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS**

A modificação de filmes de óxido de zircônio através da dopagem anódica foi empregada no presente estudo, visando a obtenção da zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) em uma temperatura muito próxima da ambiente. Os resultados obtidos mostraram que filmes de Nb-PSZ e Ca-PSZ foram preparados, com a fase estabilizada (de fase cúbica majoritária) alcançando valores próximos a 70%.

Este estudo foi conduzido através do uso de técnicas de planejamento experimental, em sua maioria por meio de fatoriais de três níveis para cada variável estudada. Inicialmente, o óxido puro foi investigado e quatro foram as variáveis estudadas: densidade de corrente, concentração do eletrólito, temperatura e o tipo de eletrólito. Numa segunda etapa, os dois dopantes adotados foram extensivamente estudados, e a influência das diferentes variáveis de preparação continuou a ser objeto de investigação.

De um modo geral, a análise dos efeitos principais e de interação entre as variáveis mostrou ser estatisticamente significativo, sobretudo quando estão envolvidas a densidade de corrente e a temperatura. Tal observação sendo válida tanto para os filmes puros, quanto para aqueles dopados. A grande interação apresentada pelas variáveis pode ser uma explicação para a grande divergência que há na literatura sobre os modelos e os resultados obtidos para estes filmes de óxidos anódicos dos diferentes metais. Isto porque os trabalhos encontrados na literatura, em sua maioria, fazem uma análise linear de como uma variável influencia uma dada resposta do sistema, por exemplo, como a densidade de corrente interfere no potencial de ruptura. Então, é proposta uma relação empírica, que quando usada numa condição experimental um pouco afastada daquela de origem, falha. Isto mostra a importância de estudar as variáveis não apenas de forma linear, e sob este aspecto, o emprego de fatoriais para planejar os experimentos é bastante prudente.

Dentro do contexto discutido acima, temos como proposta futura usar metodologias de otimização experimental, como a de superfície de resposta, ou o simplex, para modelar a região experimental em torno da qual trabalhamos, e propor relações empíricas que as descrevam. Isto resulta numa maior compreensão do sistema através das relações entre as variáveis e as respostas.

Sobre os filmes dopados com nióbio, observamos a maior estabilização da fase sob as condições de mais baixa temperatura estudada (5 °C) e maior densidade de corrente (32 mA/cm²), quando estas variáveis foram estudadas em 3 níveis. Posteriormente, estes valores foram usados em um novo fatorial onde apenas as concentrações, do eletrólito e do dopante, estiveram envolvidas. O efeito de interação das concentrações foi o mais expressivo dentre os efeitos encontrados para este fatorial, e o percentual da fase estabilizada, cujo valor máximo até então era de 45%, alcançou o patamar de quase 70%.

Para este dopante, observou-se ainda uma dependência muito acentuada na formação de poros com a cristalinidade do material. Para os filmes, cujo percentual da fase estabilizada se mostraram mais expressivos, a formação de poros foi maior, com uma distribuição regular por todo substrato. Ou seja, quanto maior a cristalinidade do material, mais poroso se apresentou o filme, e menor foi o tamanho médio deste poro. O estresse gerado pelas diferentes fases que surgem durante o crescimento do filme pode ser um importante fator na cristalinidade do material, e conseqüentemente, na formação dos poros.

Já a dopagem com o cálcio, apresentou alguns aspectos particulares, diferindo da dopagem pelo nióbio. Os maiores percentuais da fase estabilizada também foram encontrados para aquelas mesmas condições de anodização em presença do Nb (5 °C e 32 mA/cm²), entretanto, a morfologia foi bem distinta. A distribuição dos poros sobre o substrato não foi regular e o filme barreira ainda foi observado por toda extensão da placa. No processo de formação do poro para este dopante, há indícios, pelo aspecto da superfície em torno do poro, de um aumento tão expressivo na temperatura local do óxido que parece fundir o material. Provavelmente, os mecanismos de dopagem para o Nb e para o Ca sejam distintos.

Um outro aspecto relevante do trabalho, foi quanto à modulação do potencial na curva de crescimento. Sobretudo, em uma dada condição onde encontramos um comportamento de batimento (em analogia ao batimento cardíaco e o batimento óptico). Acreditamos que sob certas condições, levamos o sistema a um estado de

biestabilidade, onde temos múltiplos estados estacionários. Dada a importância do fenômeno, um estudo mais amplo das condições onde ocorre o batimento é proposto como trabalho futuro, para um melhor entendimento do sistema.

Como propostas para trabalhos futuros, ainda nesta área, temos a ressaltar o acompanhamento da fase estabilizada em diversos tempos durante a anodização do filme, qualquer que seja o dopante, que nos mostrará a evolução da cristalinidade do material, e o ponto onde o percentual da fase é maximizado. E ainda, a partir de que momento da anodização começa a ocorrer uma destruição desta fase. Adicionalmente, temos os experimentos de dupla anodização, que foram pouco explorados, porém, já deram mostras de que é possível aumentar a estabilização do óxido.

O emprego da análise por componentes principais voltada para o estudo de óxidos anódicos foi inovador. Com esta técnica quimiométrica de análise multivariada, podemos realizar uma análise temporal do potencial anódico em termos de duas componentes principais, consideradas as variáveis dependentes do tempo. Com a técnica, obtivemos informação sobre a região de ruptura e pré-ruptura dos filmes, empregando apenas duas réplicas, e de forma sistemática, o que não se encontra na literatura.

Como perspectivas para trabalhos futuros, referente ao emprego de métodos matemáticos na análise dos resultados de anodização, podemos citar:

- o uso de PCA para um estudo dinâmico mais aprofundado da região oscilatória;
- continuar investindo na metodologia de PCA como forma de correlacionar processos físicos com as regiões da curva de crescimento do filme;
- usar análise de PCA para analisar os espectros de infravermelho que foram feitos para estas amostras, e que nem chegamos a apresentar porque, dada a semelhança entre eles, não fomos capazes de extrair informações relevantes. Com o uso do PCA, as diferenças entre as diversas condições poderão surgir, de modo que tenhamos agrupamento nas amostras, e ainda, que possamos inferir as variáveis (bandas no espectro) responsáveis pelas similaridades;

-
- a análise de ondaletas está numa fase ainda muito preliminar, de modo que devemos dar prosseguimento ao estudo dos processos anódicos de modo a caracterizar sua natureza quanto aos aspectos de caos e de fractais;
 - Finalmente, empregar a análise de ruído *Flicker*, desenvolvida por Serge Timashev, e que já vem encontrando emprego na análise do óxido de silício anódico.

CAPÍTULO VI**6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALBELLA, J. M. ; MONTERO, J. & MARTINEZ-DUART, J. M. “Electron injection and avalanche during the anodic oxidation of tantalum”. *J. Electrochem. Soc.*, **131**: 1101, 1984.

ALBELLA, J. M. ; MONTERO, J. & MARTINEZ-DUART, J. M. “A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation”. *Electrochim. Acta*, **32**: 255, 1987.

ALSBERG, B.; WOODWARD, A. & KELL, D. “An introduction to wavelet transforms for chemometricians: A time-frequency approach”. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **37**: 215, 1997.

ANDRADE, D. & CAMPOS, M. “Análise do processo cognitivo na construção das figures de Lissajous”. *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **27**: 587, 2005.

ARCHIBALD, L. C. & LEACH, J. S. L. “The anodic oxidation of zirconium – I. growth stresses in anodic ZrO₂ films”. *Electrochim. Acta*, **22**: 15, 1977.

ARIFUKU, F. ; YONEYAMA, H. & TAMURA, H. “The behavior of incorporated impurities in tantalum anodic oxide films at the dielectric breakdown”. *Electrochim. Acta*, **25**: 863, 1980.

ATKINS, P. & DE PAULA, J. (tradução de E. C. da Silva; M. J. E. M. Cardoso & O. E. Barcia). *Físico-química*. Rio de Janeiro, LTC, 2004.

BALAUER, E.; MACAK, J.; TAVEIRA, L. & SCHMUKI, P. “Tailoring the wettability of TiO₂ nanotube layers”. *Electrochem. Commun.*, **7**: 1066, 2005.

BARROS NETO, B. B.; SCARMINIO, I. & BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Campinas, Editora da Unicamp, 1995.

BAUER, S.; KLEBER, S. & SCHMUKI, P. “TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes”. *Electrochem. Commun.*, **8**: 1321, 2006.

BEEBE, K.; PELL, R. & SEASHOLTZ, M, *Chemometrics: A Practical Guide*. New York, John Wiley & Sons, 1998.

BELLO, M. E. R. B. *Obtenção e Caracterização Eletroquímica do Compósito Polipirrol / Cobalto*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2002. Dissertação de mestrado.

BENSADON, E. ; NASCENTE, P. A. P. ; OLIVI, P. ; BULHÕES, L. O. & PEREIRA, E. C. “Cubic stabilized zirconium oxide anodic films prepared at room temperatures”. *Chem. Mater.*, **11**: 277, 1999.

BERANEK, R.; HILDEBRAND, H. & SCHMUKI, “Self – organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄ / HF electrolytes”. *Electrochem. Solid –State Lett.*, **6**: B12, 2003.

BOCCHETTA, P. ; SUNSERI, C.; CHIAVAROTTI, G. & DI QUARTO, F. “Microporous alumina membranes electrochemically grown”. *Electrochim. Acta*, **48**: 3175, 2003.

BOCCHETTA, P.; SUNSERI, C.; MASI, R. ; PIAZZA, S. & DI QUARTO, F. “Influence of initial treatments of aluminium on the morphological features of electrochemically formed alumina membranes”. *Mater. Sci. Engin. C*, **23**: 1021, 2003.

BOLZAN, M. “Análise da transformada em ondeletas aplicada em sinal geofísico”. *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **26**: 37, 2004.

BRERETON, R. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. Chichester, Wiley, 2003.

BREVENOV, D.; RAMA RAO, G.; LOPEZ, G. & ATANASSOV, P. “Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminium oxide layers”. *Electrochim. Acta*, **49**: 2487, 2004.

CAI, Q. ; YANG, L. & YU, Y. “Investigations on the self-organized growth of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidization”. *Thin Solid Films*, **515**: 1802, 2006.

CAICEDO-MARTINEZ, C.; KOROLEVA, E.; THOMPSON, G.; SKELDON, P.; SHIMIZU, K.; HOELLRIGL, G.; CAMPBELL, C. & McALPINE, E. “Influence of impurities in aluminium on surface treatment”. *Corros. Sci.*, **44**: 2611, 2002.

CARDOSO, M. L. *Caracterização e Preparação de Nanoestruturas de Co em Matrizes Isolantes*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física – UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado.

CARLIN, N.; SZANTO, E. M.; SEALE, W. A. ; JORGE, F. O. ; SOUZA, F. A. ; BECHTOLD, I. H. & GASQUEZ, L. R. “Comportamento caótico em um circuito RLC não-linear”. *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **27**: 225, 2005.

CHAU, F.; LIANG, Y.; GAO, J. & SHAO, X. *Chemometrics: From Basics to Wavelet Transform*. Chemical Analysis Series, Vol. 164. New Jersey, Wiley, 2004.

CHEN, H.; SHI, J.; YU, J.; WANG, L. & YAN, D. “Synthesis of titanium – doped ordered porous zirconium oxide with high-surface-area”. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **39**: 171, 2000.

CHIQUITO, A. J. & RAMOS, A. C. A. “Batimentos e ressonância de diapasões analisados usando um osciloscópio”. *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **27**: 219, 2005.

CHIU, R. L.; CHANG, P. H. & TUNG, C. H. “The effect of anodizing temperature on anodic oxide formed on pure Al thin films”. *Thin Solid Films*, **260**: 47, 1995.

CHOI, J. ; WEHRSPORN, R. ; LEE, J. & GOSELE, U. “Anodization of nanoimprinted titanium: a comparison with formation of porous alumina”. *Electrochim. Acta*, **49**: 2645, 2004.

CHOI, J.; LIM, J.; LEE, S.; CHANG, J.; KIM, K. & CHO, M. “Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H₃PO₄”. *Electrochim. Acta*, **51**: 5502, 2006.

CLAUSSEN, N.; WAGNER, R.; GAUCKLER, L. & PETZOW, G. “Nitride stabilized cubic zirconia”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**: 369, 1978.

COCCHI, M.; SEEBER, R. & ULRICI, A. “WPTER: wavelet packet transform for efficient pattern recognition of signals”. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **57**: 97, 2001.

DELPLANCKE, J. L. & WINAND, R. “Galvanostatic anodization of titanium – I. Structure and compositions of the anodic films”. *Electrochim. Acta*, **33**: 1539, 1988.

DEPCZYNSKI, U.; JETTER, K.; MOLT, K. & NIEMOLLER, A. “The fast wavelet transform on compact intervals as a tool in chemometrics. II Boundary effects, denoising and compression”. *Chemomet. Intell. Lab. Syst.*, **49**: 151, 1999.

Development Core Team (2006). R: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>

DI QUARTO, F.; PIAZZA, S. & SUNSERI, C. “Breakdown phenomena during the growth of anodic oxide films on zirconium metal”. *J. Electrochem. Soc.*, **131**: 2901, 1984.

DI QUARTO, F.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C.; YANG, M. & CAI, S. M. “Photoelectrochemical characterization of thin anodic oxide films on zirconium metal”. *Electrochim. Acta*, **41**: 2511, 1996.

DIAMANTI, M. V. & PEDEFERRI, M. P. “Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation”. *Corros. Sci.*, **49**: 939, 2007.

DIGGLE, J. W. (Ed) *Oxide and Oxides Film*, Vol. 2. M. Dekker, New York , 1973.

DYER, C. K. & LEACH, J. S. L. “Breakdown and efficiency of anodic oxide growth on titanium”. *J. Electrochem. Soc.*, **125**: 1032, 1978.

EL-MAHDY, G. A. “Formation and dissolution behaviour of niobium oxide in phosphoric acid solution”. *Thin Solid Films*, **307**: 141, 1997.

FELINGER, A. & KARE, M. “Wavelet analysis of the baseline noise in HPLC”. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **72**: 225, 2004.

FOSCHINI, C.; SOUZA, D.; PAULIN FILHO, P. & VARELA, J. "AC impedance study of Ni, Fe, Cu, Mn, doped ceria stabilized zirconia ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**: 1143, 2001.

FRATILA-APACHITEI, L.; TERRY, H.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.; DUSZCZYK, J. & KATGERMAN, L. "Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers". *Electrochim. Acta*, **49**: 1127, 2004.

GHICOV, A.; MACAK, J.; TSUCHIYA, H.; KUNZE, J.; HAEUBLEIN, V.; KLEBER, S. & SCHMUKI, P. "TiO₂ nanotube layers: dose effects during nitrogen doping by ion implantation". *Chem. Phys. Lett.*, **419**: 426, 2006a.

GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; HAHN, R.; MACAK, M.; MUNOZ, A. & SCHMUKI, P. "TiO₂ nanotubes: H⁺ insertion and strong electrochromic effects". *Electrochem. Commun.*, **8**: 528, 2006b.

GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; MACAK, J. & SCHMUKI, P. "Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes". *Electrochem. Commun.*, **7**: 505, 2005.

GOMES, M. A. B.; ONOFRE, S.; JUANTO, S., & BULHÕES, L. O. S. ; "Anodization of niobium in sulphuric acid media". *J. Appl. Electrochem.*, **21**: 1023, 1991.

GOOSSENS, A. ; VAZQUEZ, M. & MACDONALD, D. "The nature of electronic states in anodic zirconium oxide films part 1: the potential distribution". *Electrochim. Acta*, **41**: 35, 1996.

GOROKH, G.; MOZALEV, A.; SOLOVEI, D.; KHATKO, V.; LLOBET, E. & CORREIG, X. "Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application". *Electrochim. Acta*, **52**: 1771, 2006.

IKONOPISOV, S. "Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films". *Electrochim. Acta*, **22**: 1077, 1977.

IKONOPISOV, S., GIRGINOV, A. & MACHKOWA, M. "Electrical breaking down of barrier anodic films during their formation". *Electrochim. Acta*, **24**: 451, 1979.

JUNG, M.; KIM, H-G.; LEE, J-K.; JOO, O-S. & MHO, S. "EDLC characteristics of CNTs grown on nanoporous alumina templates". *Electrochim. Acta*, **50**: 857, 2004.

KAKRZEWSKA, K.; RADECKA, M. & REKAS, M. "Effects of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO₂ thin films". *Thin Solid Films*, **310**: 161, 1997.

KANECO, S.; CHEN, Y.; WESTERHOFF, P. & CRITTENDEN, J. "Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: impact of current density and solution conditions". *Scripta Materialia*, **56**: 373, 2007.

KANG, H-J.; KIM, D.; PARK, S-J.; YOO, J-B. & RYU, Y. "Controlled drug release using nanoporous anodic aluminium oxide on stent". *Thin Solid Films*, **515**: 5184, 2006.

- KATO, M.; UCHIDA, E. & KUDO, T. ; *J. Rev. Finish. Soc. Jpn.* , **35**: 475, 1984.
- KHASELEV, O. & TURNER, J. A. "Anodic oxidation of GaInP₂". *Corros. Sci.* , **42**: 1831, 2000.
- KHURI, A. & CORNELL, J. *Response Surface Analysis: designs and analyses*. New York, Marcel Dekker, 1996.
- KIM, J. D. ; PYUM, S. I. & ORIANI, R. A. "Effects of applied current density and potential step on the stress generation during anodic oxidation of tungsten in 0.1 M H₂SO₄ solution". *Electrochim. Acta*, **40**: 1171, 1995.
- KO, S.; LEE, D.; JEE, S.; PARK, H.; LEE, K. & HWANG, W. "Mechanical properties and residual stress in porous anodic alumina structures". *Thin Solid Films*, **515**: 1932, 2006.
- KUROMOTO, N. ; SIMÃO, R. & SOARES, G. "Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages". *Mater. Character.*, **58**: 114, 2007.
- LEE, J-H.; KIM, S-E.; KIM, Y-J.; CHI, C-S. & OH, H-J. "Effects of microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds". *Mater. Chem. Phys.*, **98**: 39, 2006.
- LEUNG, A.; CHAU, F. & GAO, J. "A review on applications of wavelet transform techniques in chemical analysis: 1989 - 1997". *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **43**: 165, 1998.
- MACAK, J. & SCHMUKI, P. "Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes". *Electrochim. Acta*, **52**: 1258, 2006.
- MACAK, J.; SIROTNA, K. & SCHMUKI, P. "Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄ / NaF electrolytes". *Electrochim. Acta*, **50**: 3679, 2005b.
- MACAK, J.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A. & SCHMUKI, P. "Dye –sensitized anodic TiO₂ nanotubes". *Electrochem. Commun.*, **7**: 1133, 2005a.
- MAMUN, A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.; MOLLAH, M.; HOSSAIN, M.A. & COCKE, D. L. "Passive film breakdown during anodic oxidation of zirconium in pH 8 buffer containing chloride and sulfate". *Electrochim. Acta*, **46**: 3343, 2001.
- MARINO, C. E. B.; OLIVEIRA, E. M.; ROCHA-FILHO, R. C. & BIAGGIO, S. R. B. "On the stability of thin anodic oxide films of titanium in acid phosphoric media". *Corros. Sci.*, **43**: 1465, 2001.
- MASSART, D. ; BRERETON, R. ; DESSY, R.; HOPKE, P.; SPIEGELMAN, C. & WEGSCHEIDER, W. "*Chemometrics Tutorials*" Collected from *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems – An International Journal*, Vol 1-5, 1990, Elsevier.

McINTOSH, D. & KYDD, R. "Tailoring the pore size of mesoporous sulfated zirconia". *Micropor. Mesopor. Mater.*, **37**: 281, 2000.

MELENDRES, C.; VAN GILS, S. & TERRY, H. "Toward a quantitative description of the anodic oxide films on aluminium". *Electrochem. Commun.*, **3**: 737, 2001.

MOGODA, A. S. "Electrochemical behaviour of zirconium and the anodic oxide film in aqueous solutions containing chloride ions". *Thin Solid Films*, **357**: 202, 1999.

MONERAT, G. A. ; CORRÊA SILVA, E. V. ; OLIVEIRA-NETO, G. ; ASSUMPÇÃO, A. R. & PAPA, A. R. "Explorando sistemas hamiltonianos: estudo analítico". *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **27**: 587, 2005.

MONFORT, F. ; BERKANI, A. ; MATYKINA, E. ; SKELDON, P. ; THOMPSON, G. E. ; HABAZAKI, H. & SHIMIZU, K. "Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte". *Corros. Sci.*, **49**: 672, 2007.

MONTERO, J.; ALBELLA, J. M. & MARTINEZ-DUART, J. M. "Influence of electrolyte concentration on the anodization and breakdown characteristics of Ta₂O₅ films". *J. Electrochem. Soc.*, **132**: 814, 1985.

MOON, S-M. & PYUN, S. "The mechanism of stress generation during the growth of anodic oxide films on pure aluminium in acidic solutions". *Electrochim. Acta*, **43**: 3117, 1998.

MORETTIN, P. *Ondas e Ondaletas: da análise de Fourier à análise de ondaletas*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo (EDUSP), 1999.

MORRISON, S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. New York, Plenum Press, 1980.

MOZALEV, A.; MAGAINO, S. & IMAI, H. "The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries". *Electrochim. Acta*, **46**: 2825, 2001.

MYERS, R & MONTGOMERY, D. *Response Surface Methodology: process and product optimization using designed experiments*. New York, John Wiley & Sons, 1995.

PARHUTIK, V.; ALBELLA, J. M. & MARTINEZ-DUART, J. M. *Electric breakdown in anodic oxide films*. IN: Modern Aspects of Electrochemistry, 23, CONWAY, B. E. et al. (Eds). New York, Plenum Press, 1992.

PARKHUTIK, V. "Silicon anodic oxides grown in the oscillatory anodisation regime – kinetics of growth, composition and electrical properties". *Solid- State Electron.*, **45**: 1451, 2001.

PARKHUTIK, V.; BUDNIKOV, E. & TIMASHEV, S. "Application of flicker-noise spectroscopy in studies of porous silicon growth and properties". *Mater. Sci. Engin.*, **B69-70**: 53, 2000b.

PARKHUTIK, V.; MATVEEVA, E.; PEREZ, R.; ALAMO, J. & BELTRAN, D. "Mechanism of large oscillations of anodic potential during anodization of silicon in H_3PO_4 / HF solutions". *Mater. Sci. Engin.*, **B69-70**: 553, 2000c.

PARKHUTIK, V.; TIMASHEV, S.; NADAL, A.; FERRER, C.; BUDNIKOV, E. & COLOMINA, F. "Flicker noise spectroscopy – a new method of studying non-stationary effects in electrical conductivity of oxides". *Microelectron. Reliability*, **40**: 601, 2000a.

PASTI, L.; WALCZAK, B.; MASSART, D. & RESCHIGLIAN, P. "Optimization of signal denoising in discrete wavelet transform". *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **48**: 21, 1999.

PATERMARAKIS, G. & MOUSSOUTZANIS, K. "Interpretation of the promoting effect of sulphate salts additives on the development of non-uniform pitted porous anodic Al_2O_3 films in H_2SO_4 electrolyte by a transport phenomenon analysis theory". *Corros. Sci.*, **44**: 1737, 2002.

PATERMARAKIS, G. & MOUSSOUTZANIS, K. "Investigations of the incorporation of electrolyte anions in porous anodic Al_2O_3 films by employing a suitable probe catalytic reaction". *J. Solid- State Electrochem.*, **3**: 193, 1999.

PATERMARAKIS, G. "Transport phenomena inside the pores involved in the kinetics and mechanism of growth of porous anodic Al_2O_3 films on aluminium". *J. Electroanal. Chem.*, **404**: 69, 1996.

PATERMARAKIS, G.; MOUSSOUTZANIS, K. & CHANDRINOS, J. "Preparation of ultra – active alumina designed porous structure by successive hydrothermal and thermal treatments of porous anodic Al_2O_3 films". *Appl. Catal. A: General*, **180**: 345, 1999.

PICONI, C. & MACCAURO, G. "Zirconia as a ceramic biomaterial". *Biomater.*, **20**: 1, 1999.

PLATT, M.; DRYFE, R. & ROBERTS, E. "Electrodeposition of palladium nanoparticles at the liquid-liquid interface using porous alumina templates". *Electrochim. Acta*, **48**: 3037, 2003.

PROFFEN, T. "Analysis of the diffuse neutron and X-ray scattering of stabilized zirconia using the reverse Monte-Carlo method". *Phys. B*, **241-243**: 281, 1998.

QUINELATO, A.; LONGO, E.; PERAZOLLI, L. & VARELA, J. "Effect of ceria content on the sintering of ZrO_2 based ceramics synthesized from a polymeric precursor". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**: 1077, 2000.

RAJA, K.; MISRA, M. & PARAMGURU, K. "Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium". *Electrochim. Acta*, **51**: 154, 2005.

SANTOS JR, E. ; KUROMOTO, N. K. & SOARES, G. "Mechanical properties of titania films used as biomaterials". *Mater. Chem. Phys.*, **102**: 92, 2007.

SHAO, X. & MA, C. "A general approach to derivative calculation using wavelet

transform". *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **69**: 157, 2003.

SHAO, X.; CAI, W. & PAN, Z. "Wavelet transform and its applications in high performance liquid chromatography (HPLC) analysis". *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **45**: 249, 1999.

SILVA, D. X. *Preparação e Caracterização de Filmes Anódicos de Óxido de Zircônio Estabilizados a Temperatura Ambiente*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2002. Tese de doutorado.

SOMIYA, S.; YAMAMOTO, N. & YANAGIDA, H. (Eds.). Science and Technology of Zirconia III. Advances in ceramics vol. 24A, "Proceedings of the Third International Conference on the Science and Technology of Zirconia, Japan, September, 1986". American Ceramic Society, 1988.

SONG, H-J.; KIM, M-K.; JUNG, G-C.; VANG, M-S. & PARK, Y-J. "The effects of spark anodizing of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics". *Surf. Coat. Technol.* (2006), doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.022.

STEFANOV, P.; STOYCHEV, D.; STOYCHEVA, M.; IKONOMOV, J. & MARINOVA, T. "XPS and SEM characterization of zirconia thin films prepared by electrochemical deposition". *Surf. Interface Anal.*, **30**: 628, 2000.

SUBA, C.; LAKATOS –VARSANYI, M.; MIKÓ, A.; KOVACS, L.; VELICH, N.; KÁDÁR, B. & SZABÓ, G. "Study of the electrochemical behaviour of Ti osteosynthesis plates used in maxillofacial surgery". *Mater. Sci. Engin. A* (2006), doi:10.1016/j.msea.2006.10.109.

SUL, Y-T.; JOHANSSON, C.; JEONG, Y. & ALBREKTSSON, T. "The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes". *Medical Engin. & Phys.*, **23**: 329, 2001.

SUL, Y-T.; JOHANSSON, C.; PETRONIS, S.; KROZER, A.; JEONG, Y.; WENNERBERG, A. & ALBREKTSSON, T. "Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition". *Biomater.*, **23**: 491, 2002.

TEÓFILO, R. F. & FERREIRA, M. M. C. "Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial". *Quím. Nova*: **29**, 338, 2006.

THORNHILL, N. ; SHAH, S. ; HUANG, B. & VISHNUBHOTLA, A. "Spectral principal component analysis of dynamic process data". *Control Engin. Practice*, **10**: 833, 2002.

TIMASHEV, S. & VROBEL, S. "Applications of Flicker Noise Spectroscopy", 2003. <http://www.if-online.org/ifpage3b.htm> - último acesso em 03 de abril de 2007.

TORRENCE, C. & COMPO, G. "A practical guide to wavelet analysis". *Bull. Amer. Metereol. Soc.*, **79**: 1998.

TSUCHIYA, H. & SCHMUKI, P. "Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization". *Electrochem. Commun.*, **7**: 49, 2005.

TSUCHIYA, H.; MACAK, J.; GHICOV, A.; RADER, A.; TAVEIRA, L. & SCHMUKI, P. "Characterization of electronic properties of TiO₂ nanotube films". *Corros. Sci.*, **49**: 203, 2007.

TSUCHIYA, H.; MACAK, J.; GHICOV, A.; TAVEIRA, L. & SCHMUKI, P. "Self-organized porous TiO₂ and ZrO₂ produced by anodization". *Corros. Sci.*, **47**: 3324, 2005b.

TSUCHIYA, H.; MACAK, J.; SIEBER, I.; TAVEIRA, L.; BALAUR, E.; GHICOV, A.; SIROTNA, K. & SCHMUKI, P. "Self-organized porous WO₃ formed in NaF electrolytes". *Electrochem. Commun.*, **7**: 295, 2005c.

TSUCHIYA, H.; MACAK, J.; TAVEIRA, L.; BALAUR, E.; GHICOV, A.; SIROTNA, K. & SCHMUKI, P. "Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes". *Electrochem. Commun.*, **7**: 576, 2005a.

TSUCHIYA, H. & SCHMUKI, P. "Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄ / NH₄F electrolytes". *Electrochem. Commun.*, **6**: 1131, 2004.

VALOV, I.; STOYCHEV, D. & MARINOVA, T. "Study of the kinetics of processes during electrochemical deposition of zirconia from nonaqueous electrolytes". *Electrochim. Acta*, **47**: 4419, 2002.

VITIELLO, R.; MACAK, J.; GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; DICK, L. & SCHMUKI, P. "N-doping of anodic TiO₂ nanotubes using heat treatment in ammonia". *Electrochem. Commun.*, **8**: 544, 2006.

WHITCHER, B. Rwave S original by Rene Carmona and R port by Brandon Whitcher. Rwave: time frequency analysis of 1-D signals. R- package version 1.22 <http://www.Orfe.princeton.edu/~rcarmona/>

WINEFORDNER, J. D. (Edited by), *Chemical Analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications*. New Jersey, Wiley – Interscience, 2004.

YAHALOM, J. & HOAR, T. P. "Galvanostatic anodizing of aluminium". *Electrochim. Acta*, **15**: 877, 1970.

YAN, Y & HAN, Y. "Structure and bioactivity of micro-arc oxidized zirconia films". *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 5692, 2007.

YASUDA, K. & SCHMUKI, P. "Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes". *Electrochim. Acta*, **52**: 4053, 2006.

ZHAO, J. ; WANG, X. ; CHEN, R. & LI, L. "Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation". *Solid- State Commun.*, **134**: 705, 2005.

ZITTER, H. & PLENK, H. "The electrochemical behaviour of metallic implant materials as indicator of their biocompatibility". *J. Biomed. Mater. Res.*, **21**: 881, 1987.

ZWILLING, V. ; AUCOUTURIER, M. & DARQUE-CERETTI "Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach". *Electrochim. Acta*, **45**: 921, 1999.

APÊNDICE

A análise de multiresolução com ondaletas é uma técnica matemática relativamente recente que tem sido aplicada a um vasto conjunto de pesquisa em todos os campos do conhecimento humano. Ela está relacionada com um tipo de análise voltada para a decomposição espectral da informação contida em uma série temporal de dados. De uma maneira geral, a chamada Transformada de Ondaleta pode ser usada para analisar séries temporais que contenham potência não-estacionária em diferentes componentes de freqüência. Em nosso trabalho, esse era o caso com a região pós-ruptura das curvas de crescimento dos filmes.

Para a análise dos nossos dados, escolhemos o uso de uma função ondaleta do tipo *Morlet*, consistindo de uma onda plana modulada por uma gaussiana. A escolha desta, foi devido ao fato dela exibir um perfil que é bastante similar aos observados em sinais eletrônicos e de *spark*, e também da melhor aproximação com o tipo de sinal obtido no potencial anódico.

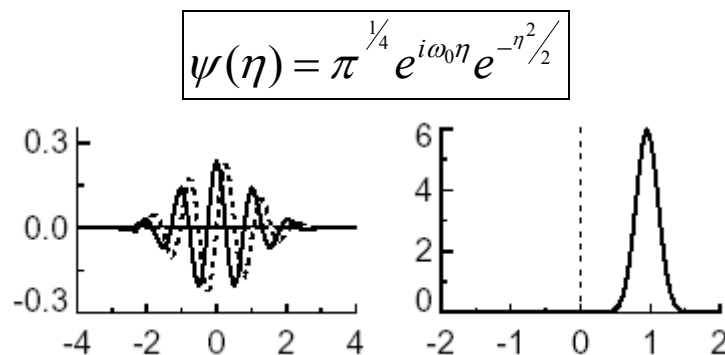


Figura A1: Ondaleta de Morlet onde ω_0 é uma freqüência adimensional assumida ser 2π . Os gráficos exibem a formada curva no domínio do tempo (esquerda) tanto da parte real (sólido) e da parte imaginária (tracejado) e no domínio de freqüência (direita).

De uma maneira geral, o termo ondaleta é usado para se referir seja a ondaletas ortogonais ou não-ortogonais, enquanto que o termo *base de ondaletas* se restringe somente a um conjunto ortogonal de funções. O uso de uma base

ortogonal implica na utilização do método de Transformada de Ondaleta Discreta (TOD), diferentemente da função ondaleta não-ortogonal, que pode ser usada tanto na TOD, como na Transformada de Ondaleta Contínua (TOC). Em nosso trabalho tem sido usada exclusivamente a ondaleta não-ortogonal TOC.

A Transformada de Ondaleta Contínua (TOC) de uma seqüência temporal discreta $\{x_n\}$ é definida como a convolução de $\{x_n\}$ com a versão transladada e escalada de $\psi_0(\eta)$. A partir da variação *escala da ondaleta* (s) e da translação ao longo do *índice de tempo localizado* (n) construímos um mapa mostrando ambos a amplitude de qualquer detalhe versus a escala (equivalente à distribuição espectral na transformada de Fourier) e de como essa distribuição de amplitude varia ao longo do tempo. Embora seja razoável calcular a convolução direta para obtenção da TOC, é mais rápido, computacionalmente, utilizar uma metodologia de Transformada de Fourier Discreta.

Essa metodologia foi utilizada em nossos cálculos através da utilização do pacote RWAVE (WHITCHER, 2004), que é uma biblioteca de funções do programa R (R 2006), as quais fornecem um ambiente para a análise multiresolucional unidimensional de sinais temporais com ruído. Para assegurar que as TOC em cada escala serão diretamente comparáveis umas com as outras, e com as transformadas de outras séries temporais, a função ondaleta em cada escala s é normalizada para ter energia unitária. Desta forma, a transformada de ondaleta é dependente somente da amplitude do coeficiente de Fourier e não da função de ondaleta, o que permite generalizar o comportamento espectral da transformada. Pelo fato da função ondaleta escolhida ser complexa, a transformada de ondaleta obtida também é complexa, geralmente. Então, a transformada pode ser separada em duas componentes, a parte real e a imaginária, ou ainda, em módulo (amplitude) e fase. Finalmente, podemos definir o espectro de potência da ondaleta (EPO) em termos do módulo quadrado da transformada.

Em nosso trabalho, para tornar mais fácil a comparação entre os diferentes EPOs das amostras, utilizamos um procedimento de normalização comum para todos os espectros seguindo a metodologia de TORRENCE (1998). Usando a condição de normalização da função ondaleta é possível mostrar que o EPO pode ser normalizado a partir da divisão do módulo da transformada pela variância da respectiva transformada. Esta normalização dá uma medida relativa da potência do sinal naquela componente da ondaleta relativo ao ruído branco (ruído térmico). A

intensidade relativa da potência da ondaleta foi colocada em progressão logarítmica de forma a acentuar as particularidades das diversas escalas.

Na Fig. A2, encontra-se um respectivo escalograma para uma amostra de filme de óxido de zircônio puro (C080505). No topo da figura está a curva de crescimento, e logo abaixo, a representação bidimensional da TOC em termos de escala de cor (intensidade de potência relativa x tom de cinza). O eixo horizontal representa o índice de tempo η normalizado para 3.600 s, enquanto no eixo vertical, tem-se a respectiva faixa de escala da ondaleta com 16 unidades de escalas (normalizadas para 10), subdividida em 10 subescalas. A TOC neste conjunto é uma matriz de dimensões (160 x 24095).

Seguindo a interpretação da TOC como uma distribuição espectral ao longo do tempo, podemos caracterizar três faixas (bandas) de escalas distintas neste processo. A primeira compreendida entre 7,5 até 9,5, que concentra a maior parte da potência e tem uma evolução contínua em todo o processo, exibindo ainda duas bandas estreitas próximas a 8,4 e 8,9. Esta faixa foi atribuída ao processo de crescimento do filme como um todo. Uma segunda faixa que se segue de 4,5 até 7,0, onde a potência é bem inferior (regiões mais claras), e apresenta uma evolução temporal menos homogênea. Nessa faixa são observadas regiões de elevação e de depressão seguidas ao longo do tempo, mostrando uma significativa oscilação nas componentes de ondaletas de média frequência. Esta faixa deve estar relacionada com os processos cuja cinética é de intervalos de tempo intermediários e cíclicos. A terceira faixa é a de baixa escala (alta frequência), que se encontra de 1,0 até 4,5, onde se têm as oscilações rápidas e aleatórias da potência das componentes de ondaleta. Nesta faixa do escalograma encontram-se tanto os processos de alta frequência de natureza estocástica e aleatória, como os processos oscilatórios não-estacionários. Observamos que a potência é a mais baixa nesta faixa, isso se deve principalmente ao valor relativo entre o potencial anódico de estabilização (~ 400 V) e a amplitude de oscilação (~ 20 V). Um interessante detalhe é mostrado dentro desta faixa, um padrão repetitivo em forma de arco emerge sobre os demais, isto é um indicativo de que algum processo recorrente de alta frequência é dominante ao longo do tempo.

É importante ressaltar que uma das características dominantes do escalograma é a estrutura hierárquica decorrente da distribuição de potência nas escalas da ondaleta. Conforme já observado em outros trabalhos, quando a escala é

grande, há poucas frequências dominantes, enquanto que, à medida que a frequência aumenta (escala diminui), aumenta o número de componentes dominantes (desdobramento de harmônicos), mostrando complicada estrutura de bifurcação.

Outro importante exemplo de TOC é o da amostra de óxido de zircônio dopado com nióbio obtida nas mesmas condições de densidade de corrente, temperatura, e no mesmo eletrólito da amostra anterior.

Na Fig. A3, encontramos características similares ao escalograma anterior. Entretanto podemos ressaltar algumas diferenças importantes e significativas. A primeira é que a distribuição de potência na faixa de alta escala ficou mais concentrada nas duas bandas em 8,4 e 8,9 rendendo um processo com maior definição espectral.

A segunda está relacionada com a faixa de escala intermediária, onde se observou uma inversão temporal na distribuição de potência. Na amostra de zircônio puro, as regiões mais claras (baixa potência) concentram-se no intervalo de 400 a 1.500 s, enquanto que na amostra dopada com nióbio, estão localizadas mais no intervalo final de 1.600 a 2.800 s.

E por último, percebeu-se na faixa de baixa escala uma perda de intensidade no padrão de alta frequência recorrente observado na amostra de zircônio puro. Esse fato indica uma alteração no comportamento dinâmico do sistema com a adição do nióbio, que influenciou acentuadamente este processo.

A TOC também mostrou um efeito importante do eletrólito combinado com o dopante nióbio. Isso foi observado no escalograma mostrado na Fig. A4, onde se encontrou as três faixas de escala com alguns detalhes significativos. A faixa de alta escala ficou mais deslocada e estreita, entre 8,5 e 10 (o deslocamento até 10 foi devido, em parte, ao maior número de pontos obtidos na curva medida) e a distribuição de potência ficou mais concentrada nas bandas estreitas 8,8 e 9,5; mostrando um aumento na escala das componentes de ondaleta dominantes. Ao mesmo tempo, a faixa intermediária passou para 6,0 e 8,0, onde se observou uma inversão de distribuição de potência em relação ao caso do nióbio em ácido oxálico. As regiões de baixa potência se concentraram no intervalo inicial entre 200 e 800 s, ao qual se seguiu uma região de potência média, e então, outra de maior potência ao final. Na faixa de baixa escala, observou-se uma ampliação desta até 6,0, e um aumento no número de componentes com alta frequência. Além disso, não se

percebeu mais o padrão de alta frequência nesta região, notando-se um novo padrão subjacente a ela.

Outro importante exemplo é dado para a amostra dopada com cálcio, cujo escalograma é mostrado na Fig A5. Neste caso é importante tanto a influência do dopante como do eletrólito na caracterização do escalograma.

Na faixa de alta escala, a distribuição de potência é mais acentuada e as bandas em 8,8 e 9,5 são mais largas. Na faixa intermediária, observou-se uma distribuição de potência mais acentuada e duas importantes zonas que são atribuídas aos processos corrosivos que ocorreram na placa com respectivas descontinuidades de potencial em 600 e 1.600 s. Porque a TOC é uma importante ferramenta para localizar os processos descontínuos, eles são evidenciados como duas zonas de alta potencia nas faixas de escala intermediária e baixa com curta duração. Na faixa de alta frequência observou-se um novo padrão de distribuição de potência, similar àquele da amostra de nióbio em ácido fosfórico, com maior intensidade.

Complementando a análise com TOC, investigou-se o fenômeno de batimento observado nas amostras dopadas com cálcio em ácido fosfórico, sob condições de alta corrente (32 mA/cm^2) e temperatura (40°C).

Tendo em vista que o aspecto principal da curva de anodização é o surgimento de um padrão de modulação com início em 1.500 s, observamos no escalograma uma distribuição de potência muito distinto na faixa de escala intermediária, que promove as componentes de ondaleta associadas ao processo de batimento, dando uma indicação de quais processos cinéticos devem ser responsáveis pelo processo de batimento, aqueles de frequência intermediária. Um importante aspecto que deve ser ressaltado é que todas as outras características do escalograma são preservadas com alterações mínimas, mostrando que o processo de batimento não interfere significativamente com os outros processos eletroquímicos presentes no processo de anodização.

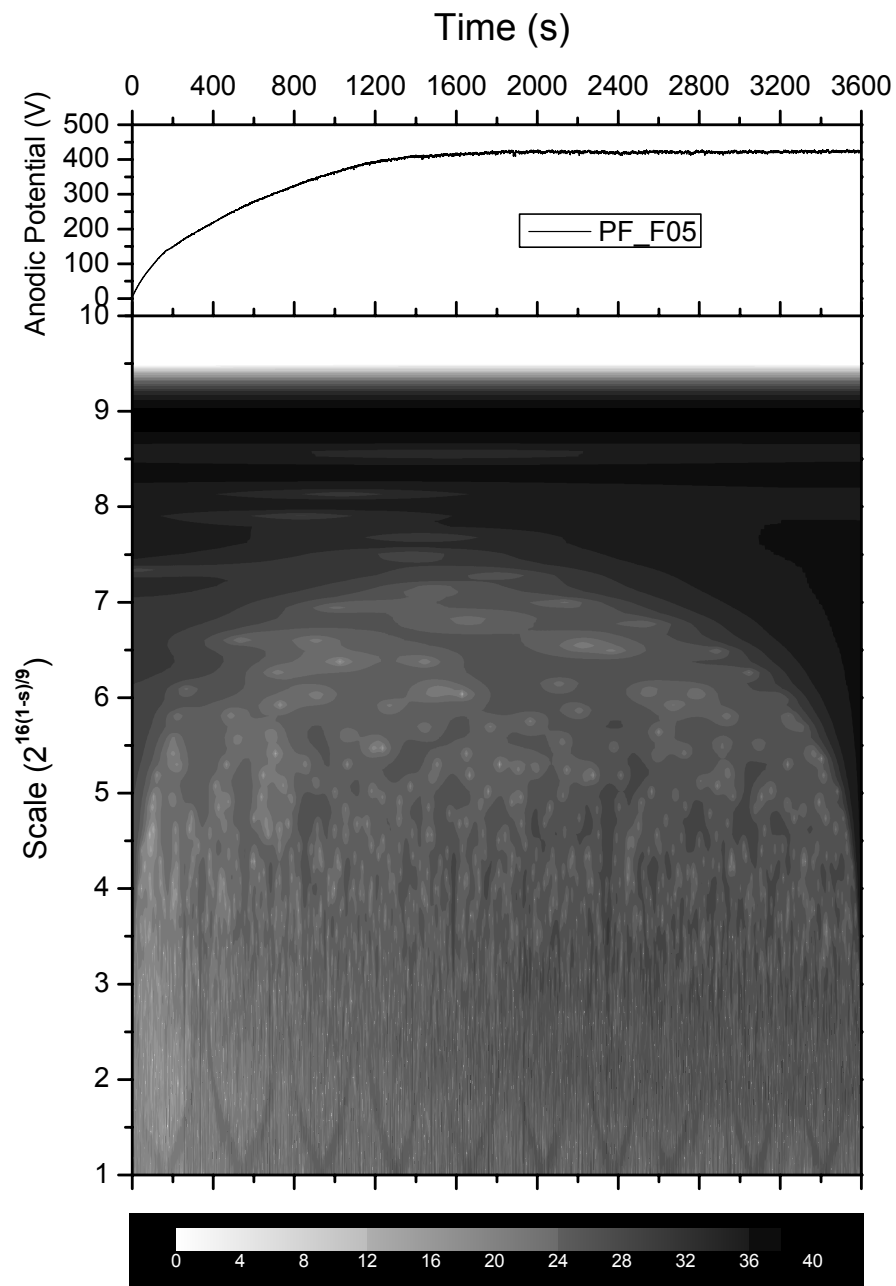


FIGURA A2: Escalograma de potência para amostra do óxido de zircônio puro, amostra C080505. No gráfico acima está a curva de crescimento E –t.

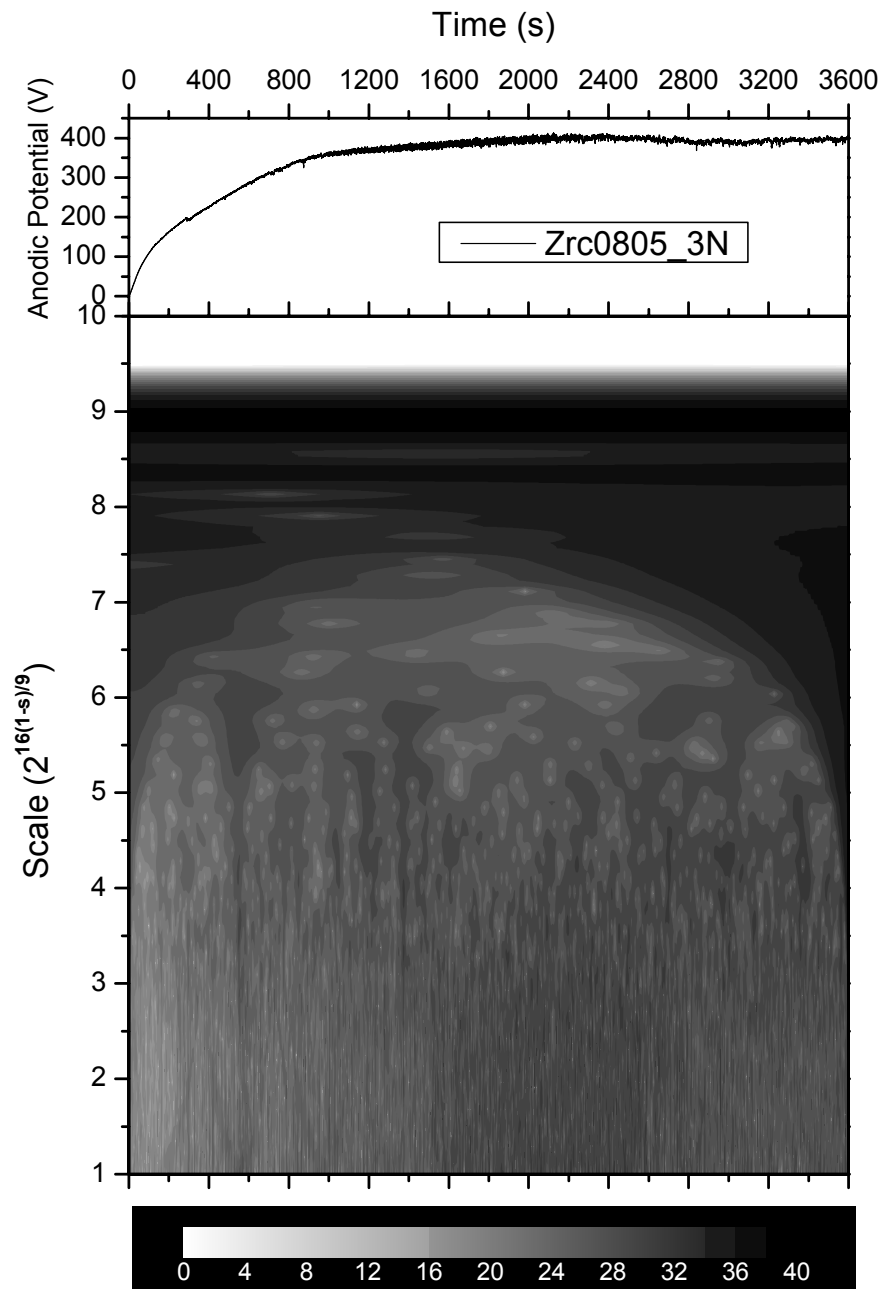


FIGURA A3: Escalograma de potência para amostra de óxido de zircônio dopado com nióbio em ácido oxálico (NbC0805). No gráfico acima está a curva de crescimento $E-t$.

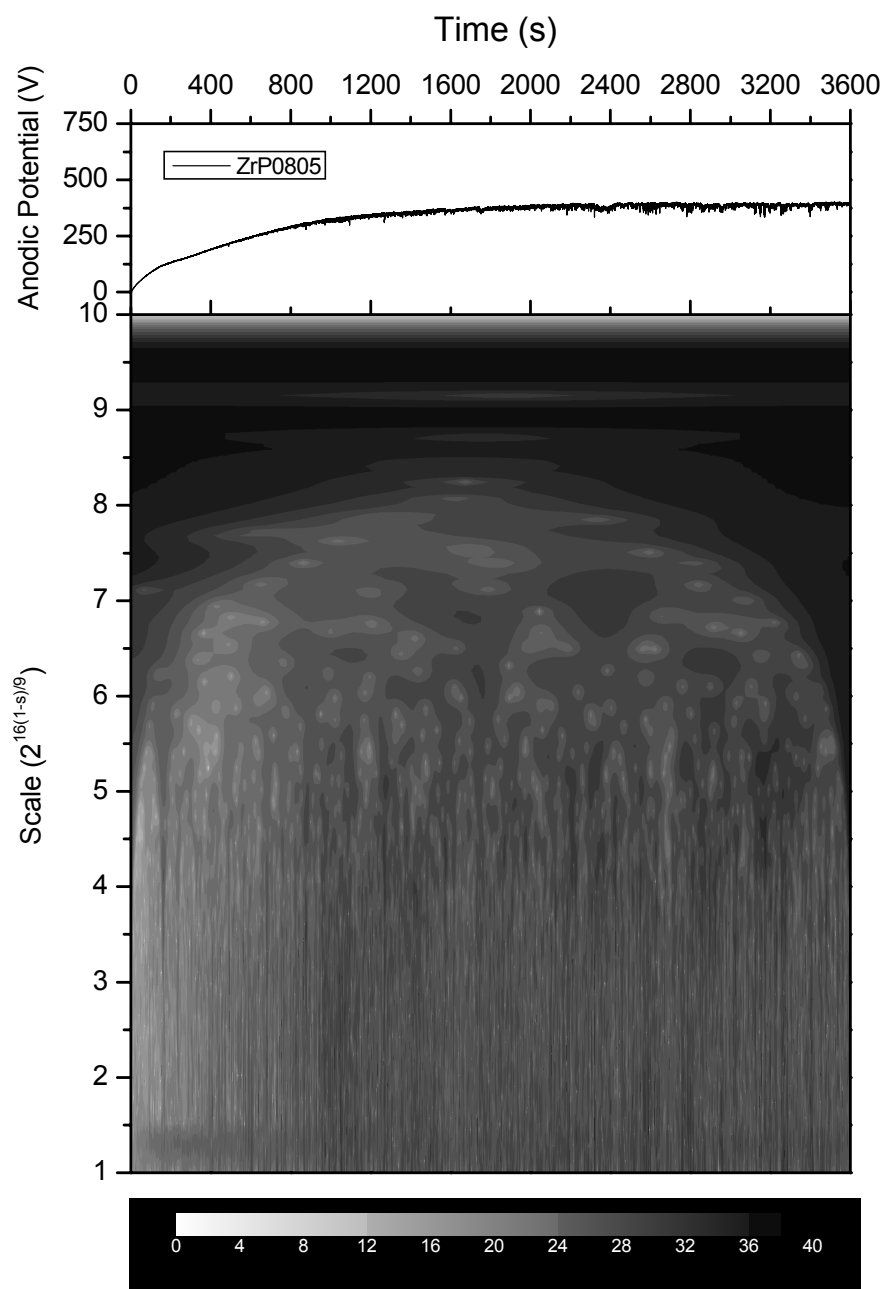


FIGURA A4: Escalograma de potência para amostra de óxido de zircônio dopado com nióbio agora em solução de ácido fosfórico (NbP0805). No gráfico acima está a curva de crescimento E -t.

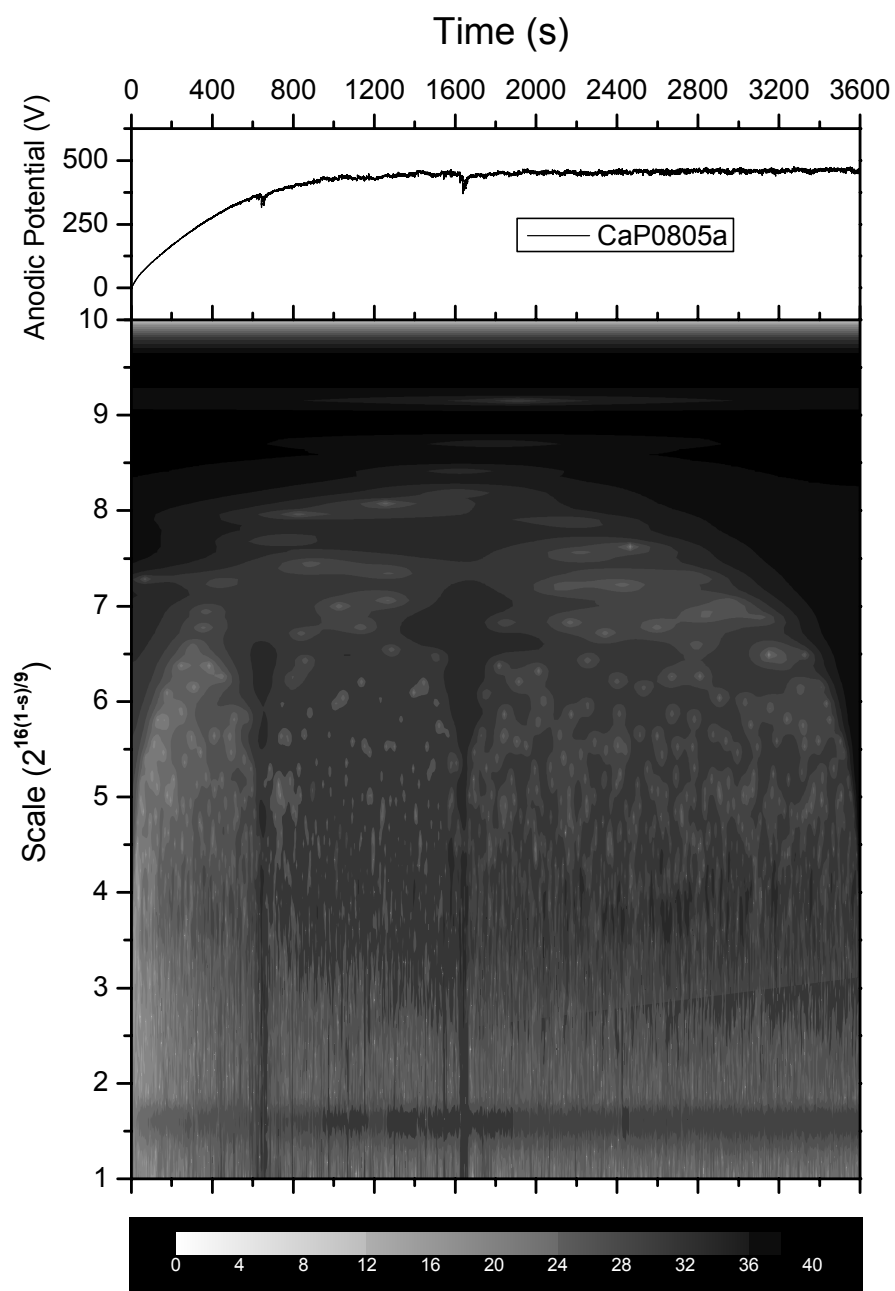


FIGURA A5: Escalograma de potência para amostra de óxido de zircônio dopado com cálcio (Ca0805). No gráfico acima está a curva de crescimento E –t.

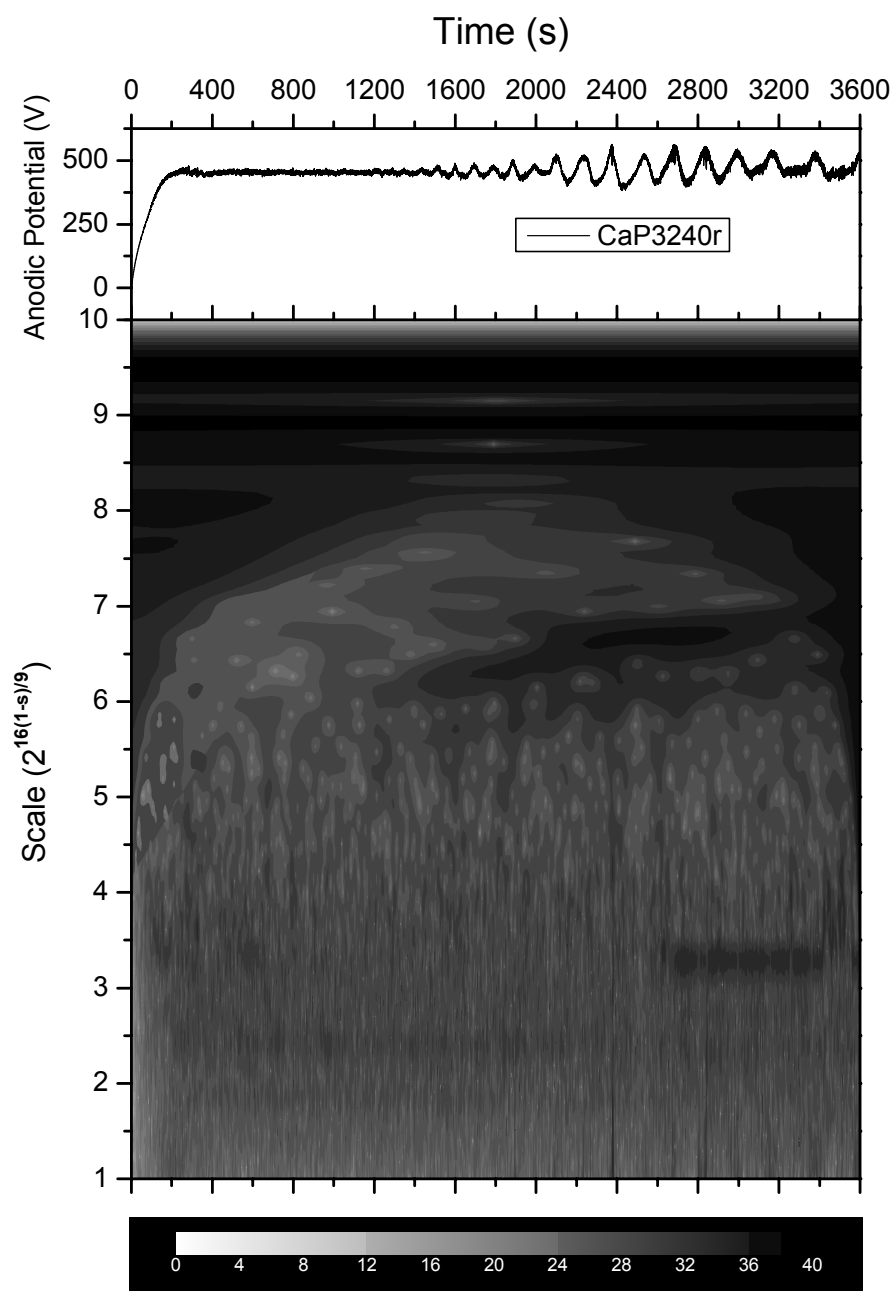


FIGURA A6: Escalograma de potência para amostra de óxido de zircônio dopado com cálcio (Ca3240). No gráfico acima está a curva de crescimento $E-t$.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)