
Copyright 2018, ABRACO

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

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

Anodização de nióbio em licor pirolenhoso

Italo Machado de Sá^a, Luã Tainachi Mueller^b, Angela Beatrice Dewes Moura^c, Luciane Thais Fuhr^d, Sandra Raquel Kunst^e, Cláudia Trindade Oliveira^f

Abstract

Most of the national black wattle production is in Rio Grande do Sul, where it is planted to supply the tannin extraction industry from its bark. The part of the wood is destined to the production of energy through direct firing as firewood or partial as charcoal, for the supply of restaurants and commerce of the state. Thus, the production of charcoal is a very common activity in the state, in which the process of coal production generates large amounts of smoke and vapors, which when condensed generate the pyrolignous liquor. Thus the production of pyrolignous liquor improves the quality of the gases released into the atmosphere, helping to improve the quality of the air in the producing areas. Pirolenous liqueur has been added to the environment without causing it detriment, in this way, not needing treatments for disposal or possible treatment of effluents. In this sense, pyroligneous liquor can be used as electrolyte in the galvanic industry. Among the possible processes of the use of the liquor, anodization stands out, in which the oxide is formed with the own metal to be anodized, being not necessary the deposition of metal coming from the electrolyte. The formation of the oxide guarantees to the metal an anticorrosive protection, allowing several metals, such as titanium, niobium, aluminum among others, find several applications. Therefore, this work aims to show for the first time the anodization of niobium with the use of pyrolignous liquor. For this, niobium samples were anodized in different concentrations of pyrolignous liquor with variation of parameters of the anodizing process. The samples were analyzed for the growth of oxides by means of anodizing curves and morphology by scanning electron microscopy. The results showed that the oxide formed has a pink hue corresponding to a thickness of approximately 300 μm , indicating that it is possible to anodize niobium in pyrolignous liquor.

Keywords: *pyrolenous liquor, anodizing, niobium.*

^a Engenheiro, Universidade Feevale

^b Bolsista de iniciação científica, Universidade Feevale

^c Doutora, Professora, Universidade Feevale

^d Mestre, Professora, Universidade Feevale, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^e Doutora, Professora, Universidade Feevale

^f Doutora, Professora, Universidade Feevale

Resumo

A maior parte da produção nacional de acácia negra, se encontra no Rio Grande do Sul, onde é plantada para o abastecimento da indústria de extração de tanino proveniente da sua casca. A parte do lenho é destinada à produção de energia através de queima direta como lenha ou parcial como carvão vegetal, para o abastecimento de restaurantes e comércios do estado. Com isso, a produção de carvão vegetal é uma atividade muito comum no estado, em que o processo de fabricação do carvão gera grandes quantidades de fumaça e vapores, que quando condensados geram o licor pirolenhoso. Sendo assim a produção do licor pirolenhoso melhora a qualidade dos gases lançados na atmosfera, colaborando para a melhoria da qualidade do ar nas áreas produtoras. O licor pirolenhoso vem sendo acrescentado ao meio ambiente sem causar detrimento, desta forma, não necessitado de tratamentos para descarte ou possível tratamento de efluentes. Nesse sentido, o licor pirolenhoso pode ser utilizado como eletrólito em indústria galvânica. Dentre os possíveis processos do uso do licor, destaca-se a anodização, em que o óxido é formado com o próprio metal a ser anodizado, não sendo necessário a deposição de metal proveniente do eletrólito. A formação do óxido garante ao metal uma proteção anticorrosiva, permitindo que diversos metais, como exemplo o titânio, o nióbio, o alumínio entre outros, encontram diversas aplicações. Portanto, este trabalho tem como objetivo mostrar pela primeira vez a anodização de nióbio com uso de licor pirolenhoso. Para tanto, amostras de nióbio foram anodizadas em diferentes concentrações de licor pirolenhoso com variação de parâmetros do processo de anodização. As amostras foram analisadas quanto ao crescimento dos óxidos por meio de curvas de anodização e quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o óxido formado apresenta matiz rosada que corresponde a uma espessura aproximada de 300µm, indicando que é possível anodizar nióbio em licor pirolenhoso.

Palavras-chave: licor pirolenhoso, anodização, nióbio.

Introdução

O licor pirolenhoso é um substrato de origem natural conhecido como extrato pirolenhoso, ácido pirolenhoso ou vinagre de madeira. Trata-se de um líquido de coloração amarela a marrom avermelhada que é obtido no Rio Grande do Sul por meio da condensação da fumaça gerada pela queima da acácia negra para produção de carvão vegetal (01). Salienta-se que estudos em análises de licor pirolenhoso já vem sendo realizados na Universidade Feevale (02-06). Nas áreas alimentícia e agrônômica, o licor pirolenhoso tem sido utilizado como um produto natural de fonte renovável e sustentável, e a sua produção contribui para a melhoria da qualidade do ar no entorno das regiões produtoras (01). O licor pirolenhoso é composto por água em sua maioria (80 a 90% - v/v) e uma mistura complexa de diversos compostos orgânicos, sendo o ácido acético o constituinte majoritário (07), o que permite que seja adicionado ao meio-ambiente sem causar danos, não necessitando de tratamentos para descarte. Isto faz do licor uma alternativa ambientalmente correta para uso como eletrólito nas indústrias galvânicas em que o tratamento de efluentes é um dos gargalos deste segmento. Existem poucos estudos com uso de ácido acético em processos de anodização, todos aplicados em titânio e ligas (08-14), sendo verificado somente um artigo sobre a anodização de nióbio (15). O nióbio é um metal com propriedades mecânicas excelentes, como: alto ponto de fusão e alta resistência à corrosão, além de ser biocompatível. Apesar de ser pouco

abundante na crosta terrestre, o Brasil dispõe das maiores reservas minerais de nióbio (cerca de 98%), estimada em aproximadamente 4,1 milhões de toneladas de Nb₂O₅ (16), o que tem justificado o interesse em estudos deste metal. Marcolin et al (15) fizeram um estudo comparativo entre a anodização de nióbio somente com ácido acético e com ácido acético + HF para obtenção de estruturas porosas. Neste estudo, foi proposto um modelo de dissolução causado somente pelo uso de ácido acético como eletrólito orgânico, sendo uma alternativa para produção de óxido poroso sem uso de HF. No entanto, até o presente momento não existem relatos de uso de licor pirolenhoso em anodização. Portanto, este trabalho trata de apresentar pela primeira vez o uso de licor pirolenhoso como alternativa na anodização de nióbio.

Metodologia

O material utilizado neste trabalho foi o nióbio puro (99,8%) na forma de chapa com 100 µm de espessura fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) com composição conforme a tabela 1.

Tabela 1: Composição química da chapa de nióbio fornecida pela CBMM.

Elemento	Concentração
ppm H ₂	<10
ppm O ₂	335
ppm N ₂	83
% C	<0,003
% S	<0,002
ppm Si	<20
ppm Al	<10
ppm B	<1
ppm W	<50
ppm Ta	1270
ppm Mo	<50
ppm Zr	<7
ppm Ni	<20
ppm Cr	<10
ppm Be	3
ppm Hf	<25
ppm Fe	60
ppm Ti	<13

As amostras foram cortadas em dimensões 1,5 x 2,5 cm, lixadas com lixas d'água SiC até a granulometria 4000. Em um dos lados da amostra foi colocado fio de cobre, de maneira a permitir contato elétrico da amostra com a fonte de corrente. A junção do fio de cobre com o substrato foi recoberta com resina epoxídica para isolamento, sendo que a superfície exposta para anodização de cada amostra foi de 3,8 cm². As amostras foram decapadas em solução de HF:HNO₃, imediatamente antes das anodizações. O equipamento utilizado para anodização foi uma fonte de tensão (300V) x corrente (500mA) ligada a um computador com software

proprietário para obtenção dos transientes de anodização. A anodização foi feita em licor pirolenhoso proveniente de acácia negra decantando por 3 meses, diluído 50% v/v em água deionizada. O processo de anodização foi feito de modo galvanostático com aplicação de densidade de corrente de $18,667 \text{ mA/cm}^2$ até a tensão atingir 100V, passando a modo potenciostático. As anodizações foram feitas em triplicata por tempos variados de 300, 600, 1800 e 3600s. No processo de anodização o ânodo era a amostra de nióbio e o cátodo era uma grade de platina. A análise morfológica do óxido a e medida de espessura foi feita por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV Jeol, modelo JSM-6510LV). Na tabela 02 são mostradas as nomenclaturas das amostras anodizadas em função das condições de anodização empregadas no nióbio.

Tabela 2: Nomenclatura das Amostras Anodizadas e Condições de Anodização

Amostra	Eletrólito (v/v)	Densidade de Corrente (mA/cm^2)	Tensão (V)	Tempo (s)
Nb300	Licor Pirolenhoso 50%	18,667	100	300
Nb600	Licor Pirolenhoso 50%	18,667	100	600
Nb1800	Licor Pirolenhoso 50%	18,667	100	1800
Nb3600	Licor Pirolenhoso 50%	18,667	100	3600

Resultados e discussão

A figura 1a) mostra os transientes de potencial x tempo das amostras de nióbio anodizadas em licor pirolenhoso por diferentes tempos, em que não se observa comportamento distinto das amostras. Por esse motivo, optou-se por mostrar o mesmo gráfico (figura 1b) somente até o tempo de 20s.

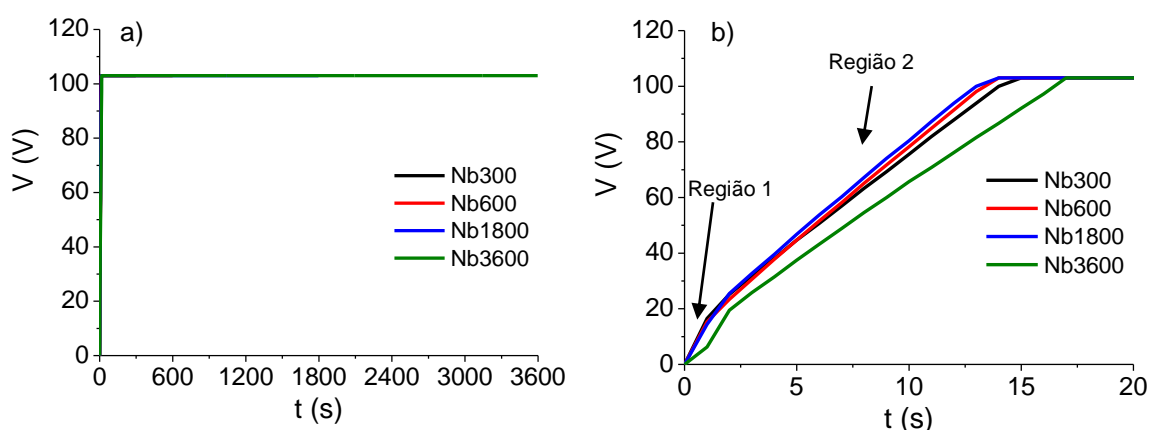


Figura 1 – Transientes de potencial x tempo das amostras de nióbio anodizadas em licor pirolenhoso até a) 3600s e até b) 20s.

A figura 2a) mostra os transientes de densidade de corrente x tempo das amostras anodizadas até 3600s. Semelhante à figura 1, também não se observa comportamento distinto entre as amostras, sendo mostrada a figura 2b) até 50s.

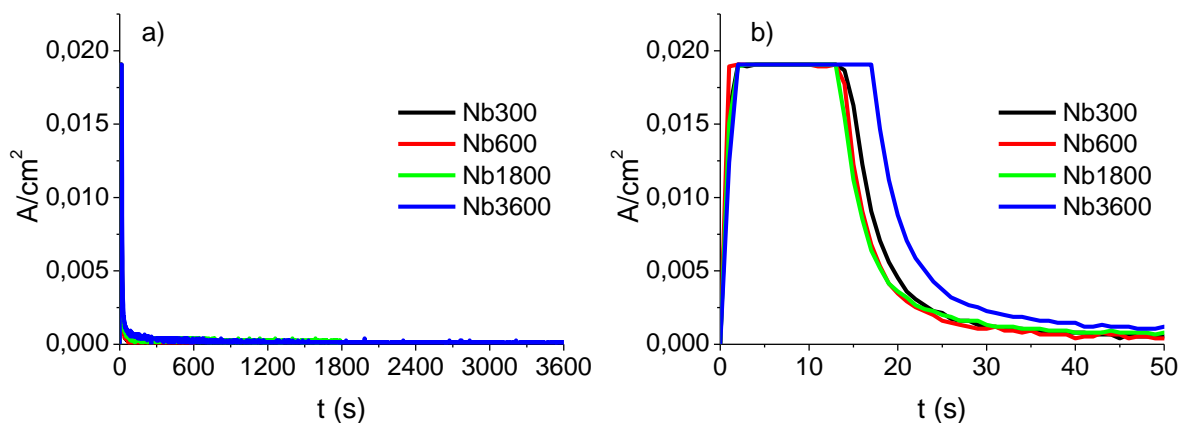


Figura 2 – Transientes de densidade de corrente x tempo das amostras de nióbio anodizadas em licor pirolenhoso até a) 3600s e até b) 50s.

Observa-se na figura 1b) um aumento do potencial em função do tempo até atingir 100V, em que o potencial se mantém constante, seguido de uma queda nos valores de densidade de corrente praticamente nulos (figura 2b). Este aumento de potencial é característico da formação de óxido durante a anodização e é conhecido como taxa de crescimento ($\partial V/\partial t$) (15). Pela lei de Faraday, a taxa de crescimento do óxido está linearmente ligada à condução iônica e seu espessamento está diretamente ligado a $\partial V/\partial t$, desde que não exista nenhuma reação paralela.

Observa-se que todas as amostras apresentam um comportamento semelhante independente do tempo de anodização, o que indica a repetibilidade do processo de anodização. Amostras de nióbio anodizadas em ácido acético em 1 mol/L com aplicação de densidade de corrente de 20 mA/cm² apresentaram taxa de crescimento $\partial V/\partial t$ igual a 3,45 V/s (15), inferior a obtida neste trabalho. Esta diferença pode ser devido a quantidade superior de ácido acético contida no licor pirolenhoso comparativamente à utilizada pelos autores (15). No entanto, o aumento de potencial observado neste trabalho apresenta duas inclinações ($\partial V/\partial t$), as quais são mostradas na Tabela 3, identificadas como Região 1 e 2 na figura 1b).

Tabela 03: Taxa de crescimento de óxidos ($\partial V/\partial t$) nas Regiões 1 e 2 da figura 1.

Amostra	Região 1 - $\partial V/\partial t$ (V/s)	Região 2 - $\partial V/\partial t$ (V/s)
Nb300	18,67 ± 2,31	6,10 ± 0,17
Nb600	17,33 ± 2,52	6,60 ± 0,94
Nb1800	17,83 ± 4,65	6,48 ± 0,10
Nb3600	10,25 ± 1,64	5,18 ± 2,34

Observa-se que nos primeiros segundos de anodização o valor de taxa de crescimento do óxido situa-se na faixa aproximada de 17V/s. Nos segundos subsequentes cai à metade

aproximadamente. Óxidos barreiras crescem amorfos com uma taxa linear de $\partial V/\partial t$, até atingirem uma espessura limite em que mudam a inclinação da curva, com diminuição no valor de $\partial V/\partial t$, característico da ocorrência de *sparking*, onde pode-se observar a quebra do óxido (17). No entanto o fenômeno de *sparking* ocorre com oscilações na densidade de corrente e em potenciais mais elevados do que os observados neste trabalho, o que leva a acreditar que as inclinações observadas provavelmente não se caracterizam como ocorrência de *sparking*. Como o licor pirolenhoso trata-se de um líquido a base de ácido acético e múltiplos compostos orgânicos entre outras substâncias, tem sido citado em outros trabalhos que a anodização em eletrólito orgânico gera curvas bem suaves de anodização, não ocorrendo eventuais flutuações na corrente, atribuindo assim este fenômeno à baixa concentração e difusividade de íons em eletrólito orgânico (18). O eletrólito orgânico possui uma pequena quantidade de oxigênio em comparação a uma solução aquosa, desta forma, a dissolução química do óxido em eletrólito orgânico fica dependente do teor em água empregado (19).

A figura 3 mostra as fotografias do nióbio após a anodização.

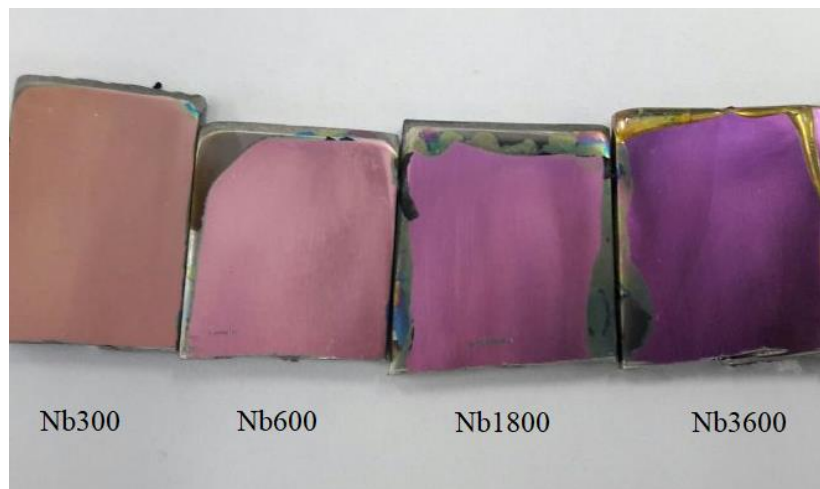


Figura 3 – Fotografias das amostras de nióbio anodizadas em licor pirolenhoso em 300, 600, 1800 e 3600s.

Observa-se que todas as amostras de nióbio apresentaram coloração rosa após a anodização. A caracterização do surgimento das cores interferentes é um indicativo da existência de uma camada de óxido depositada sobre um metal. A ocorrência da interferência luminosa é relatada para filmes finos de óxido, mesmo que ainda se mostrem com a camada colorida com alguma transparência. Caso houvesse a ocorrência de *sparking*, o óxido apresentaria uma coloração escura, próxima do cinza (17), o que não foi observada neste trabalho. A matiz de cor do filme de óxido é influenciada intensamente pelos parâmetros de anodização, como o potencial e corrente aplicados, propriedades do eletrólito utilizado e tratamento de superfície (20, 25). Não somente a coloração, mas toda a cinética de formação do óxido é condicionada a estes parâmetros (20). De acordo com a Lei de Bragg para interferência, a cor constatada tem uma relação direta com a espessura do filme (21). Somado a isso, houve um aumento gradual da intensidade de cor do óxido com o acréscimo do tempo de anodização, iniciando em uma coloração rosa de menor intensidade, chegando a rosa de maior intensidade próxima ao roxo. Cada potencial empregado no decorrer da anodização resulta em uma cor característica, que pode sofrer alterações com a natureza do eletrólito ou com o tempo de anodização (22-24).

A figura 4 mostra as micrografias obtidas ao MEV em vista de topo das amostras de nióbio anodizadas.

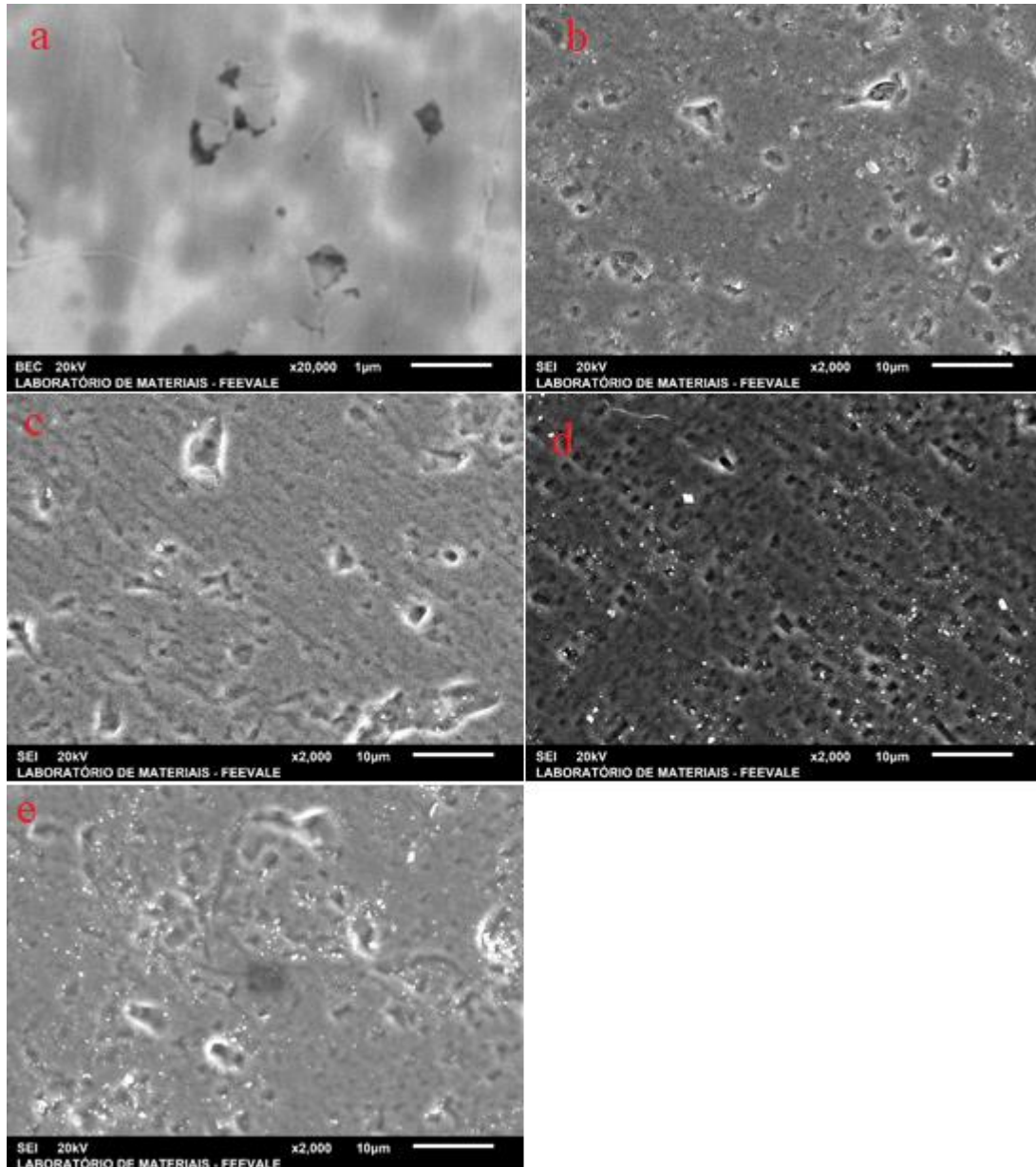


Figura 4 – Micrografias ao MEV de topo das amostras de nióbio a) somente decapada e anodizadas em licor pirolenhoso por tempos b) 300s, c) 600s, d) 1800s e e) 3600s.

A figura 4 a) mostra o metal nióbio após decapagem, em que se observam diferenças de tonalidades no metal de base causado pelo ataque químico, o que já era esperado. Com o processo de anodização pelo período de 300s (figura 4b), a superfície da amostra já apresenta uma cobertura indicando a presença de óxido, com a presença de defeitos na superfície, com aspecto de porosidade. Como o óxido foi formado em um tempo pequeno (300s) e a matriz

desta amostra mostra uma coloração pouco acentuada, estes defeitos são provavelmente oriundos do metal de base, indicando que o óxido cobriu superficialmente a camada metálica e possivelmente é bastante fino. Com o aumento do tempo de anodização, (figuras 4c,d) e e), observa-se a ocorrência das mesmas porosidades, sem mudanças significativas na morfologia do óxido. Sabe-se que óxidos porosos formam-se em eletrólitos que atacam quimicamente o metal base, no entanto as curvas de densidade de corrente apontam para a formação de óxido barreira. Como o licor contém compostos orgânicos e similares, deve-se também considerar que os defeitos de porosidade possam ocorrer possivelmente devido ao processo de dissolução durante a formação do óxido. A literatura mostra que o aumento destas imperfeições se dá com a elevação da densidade de corrente. No estudo realizado por Marcolin et al (15) amostras de nióbio foram anodizadas em 1 mol/L de ácido acético com aplicação de densidade de corrente de 10, 20 e 50 mA/cm² por 300 s. Os autores observaram que o aumento da densidade de corrente provocava maior dissolução no óxido durante sua formação. Na amostra obtida em 10 mA/cm² com aplicação de 100V por 300s, os autores observaram, além de imperfeições, a formação de poros, semelhantes a pites na superfície do nióbio.

A figura 5 mostra a micrografia de topo e secção transversal das amostras analisadas no trabalho (26), onde se notam características semelhantes às encontradas neste estudo, com formação de poros da ordem de microns na superfície do metal. Já na secção transversal observa-se a camada de óxido destacada do metal base.

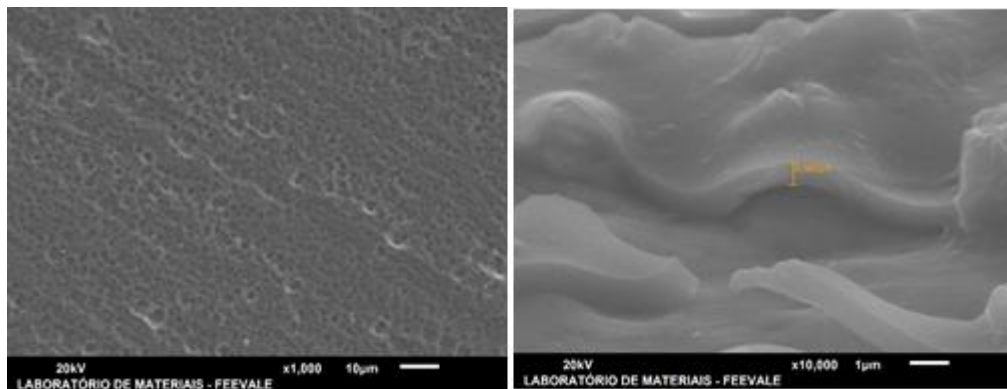


Figura 5 – Micrografia da amostra de óxido de nióbio obtido em 1 mol/L ácido acético, a 100 V por 5 min: vista de topo e seção transversal (26).

O ácido acético, embora seja um eletrólito orgânico, de simples descarte, vem sendo pouco empregado em tratamento superficial de anodização. A pouca literatura apresenta maior destaque no uso do ácido acético na anodização do NiTi, principalmente pelas propriedades de biocompatibilidade da liga, em que a anodização em ácido acético é realizada em baixa temperatura, de forma simples e eficiente para melhorar a resistência à corrosão de NiTi em aplicações biomédicas (27). O desempenho da anodização da liga de NiTi em ácido acético difere acentuadamente das amostras de Ti, com um valor consideravelmente mais baixo para o potencial do ânodo estável e para a espessura da película em densidades de corrente de anodização semelhantes. Em ácido acético, a espessura máxima de uma película anódica intacta é inferior a 25 nm, sendo que películas mais espessas, obtidas em potenciais superiores, contêm imperfeições em sua morfologia com aspecto de pits (27).

Na figura 6 são mostradas as secções transversais obtidas ao MEV das amostras de nióbio anodizadas. Observam-se nestas figuras que os óxidos se apresentam uniformes e contínuos, com uma espessura homogênea, característico da formação de óxido barreira.

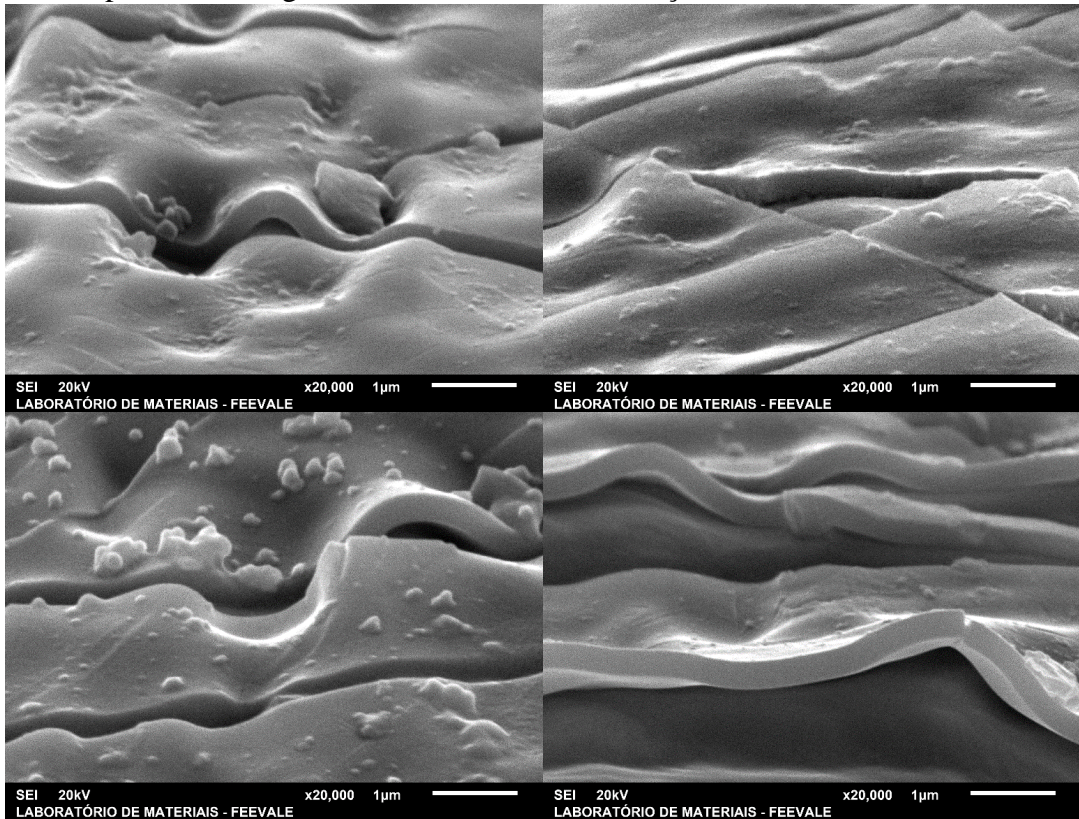


Figura 6 – Micrografias MEV de secção transversal das amostras de nióbio anodizadas em licor pirolenhoso por tempos de (a) 300s, (b) 600s, (c) 1800s e (d) 3600s.

Na Tabela 4 são mostradas as espessuras dos óxidos obtidas das imagens da figura 6.

Tabela 04: Espessura oxido de nióbio em licor pirolenhoso

Amostra	Média (μm)	Desvio Padrão (μm)
Nb300	0,283	0,017
Nb600	0,290	0,009
Nb1800	0,285	0,024
Nb3600	0,303	0,012

De acordo com a Tabela 4, o aumento da espessura não foi tão significativo quanto se esperava, devido à variação de coloração observada na figura 2. No entanto, para todas as condições de anodização, a matiz observada foi rosa, o que indica que no intervalo de coloração do rosa (figura 3) a espessura aproximada é de $300\mu\text{m}$, apesar das variações de rosa observadas.

A anodização para a aquisição de películas coloridas é um procedimento historicamente conhecido no mercado de joias (22, 23, 28, 30) e arquitetônico (31). Foram realizados trabalhos afim de determinar parâmetros de processo, para controlar o crescimento do filme e consequentemente a cor interferente gerada [28,29,31]. Ainda que processos industriais habituais usem eletrólitos como o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o ácido acético, a procura por eletrólitos alternativos vem sendo descrita na literatura [28], o que pode ser uma excelente oportunidade para o uso de licor pirolenhoso citado neste trabalho.

Conclusões

Neste trabalho é descrito pela primeira vez o uso de licor pirolenhoso, proveniente da Região do Vale do Sinos, na anodização de nióbio.

Os transientes de potencial e densidade de corrente originados durante as anodizações mostram que os óxidos formados em licor pirolenhoso são barreira. No entanto, o tempo de anodização leva a um provável processo de dissolução do óxido, devido ao ácido acético presente no licor pirolenhoso.

Os óxidos formados apresentam matizes rosadas, as quais ficam mais intensas com o tempo de anodização, variando de rosa fraco até uma coloração quase roxa. No entanto, apesar das variações de coloração observadas, a cor rosa ocorre em espessuras aproximadas de 300 µm.

Observa-se que é possível anodizar nióbio me licor pirolenhoso de acordo com os parâmetros de processo utilizados neste trabalho, possibilitando sua aplicação me diversos setores do mercado.

Referências bibliográficas

- (1) A.D.Campos, Circular Técnica 65, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, ISSN 1981-5999, 2007.
- (2) CHIAMENTI, L. ; FRATTA, L. X. S. ; PICOLI, S. U. ; KREUTZ, O.C. ; MORISSO, F.D.P. ; Angela Beatrice Dewes Moura . Ação Antimicrobiana do Licor pirolenhoso sobre Coliformes. Revista Conhecimento Online, v. 2, p. 47-54, 2016.
- (3) Furtado, C M ; STOLZ, A. ; PINTO, Fernanda L. ; MOURA, A. B. D. ; MORISSO, F.D.P. ; PITARELO, A. ; RAMOS, L. ; Von Mühlen, C ; RIEGEL, I. C. . PYROLIGNEOUS LIQUOR PRODUCED FROM *Acacia mearnsii* DE WILD WOOD UNDER CONTROLLED CONDITIONS AS A RENEWABLE SOURCE OF CHEMICALS. Química Nova (Impresso), v. 38, p. 1068-1078, 2015.
- (4) DAROIT, Doriana ; MOURA, A. B. D. ; MARTINS, I.P.D. . Vegetable Charcoal and Pyrolygneous Acid: Technological, Economical and Legal Aspects of its Production and Commerce. JOURNAL OF TECHNOLOGY MANAGEMENT & INNOVATION, v. 8, p. 310-320, 2013.
- (5) Izabel cristina Riegel ; MOURA, A. B. D. ; Fernando Morisso ; Fabiano de Souza Mello . INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DA PIRÓLISE DA ACÁCIA-NEGRA

- (Acacia Mearnsii DE WILD.) CULTIVADA NO RS. Revista Árvore (Impresso), v. XX, p. 01-10, 2008.
- (6) Izabel Cristina Riegel ; MOURA, A. B. D. ; Fernando Dal Pont Morisso ; MELLO, F. S. . Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (Acacia mearnsii de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil.. Revista Árvore, v. 32, p. 533-543, 2008.
- (7) M. Alves, J. O. Cazetta, M. A. Nunes, C. A. L. de Oliveira, C. A. Colombi, Rev. Bras. Frutic., 29, n. 2 (2007) 382-385.
- (8) F.T. Chenga, P. Shia, G.K.H. Pang, M.H. Wong, H.C. Manc., Journal of Alloys and Compounds, 438 (2007) 238-242.
- (9) M.H. Wong, F.T. Cheng, H.C. Man., Journal of Alloys and Compounds, 466 (2008) L5-L10.
- (10) P. Shi, F.T. Cheng, H.C. Man, Materials Letters, 61 (2007) 2385-2388.
- (11) N. Bayata, S. Sanjabia, Z.H. Barber, Applied Surface Science, 257 (2011) 8493-8499.
- (12) H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, Electrochemistry Communications, 7 (2005) 576-580.
- (13) R. Ge, W. Fu, H. Yang, Y. Zhang, W. Zhao, Z. Liu, C. Wang, H. Zhu, Q. Yu, G. Zou, Materials Letters, 62 (2008) 2688-2691.
- (14) Y-T Sul, C. B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson, Medical Engineering & Physics, 23 (2001) 329-346.
- (15) MARCOLIN, Patrícia et al. OBTAINING NIOBIUM OXIDES IN ACETIC ACID WITH ADDITION OF HF. Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração, [s.l.], p.xx-xx, 2018. Editora Cubo Multimídia. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1310>.
- (16) COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO - CBMM (Minas Gerais). NIOBIUM TECHNICAL LIBRARY. 2017. Disponível em: <<http://www.cbmmtech.ch/Paginas/niobium-technical-library-access.aspx#main>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- (17) Oliveira, C. T. Caracterização Microestrutural e Eletroquímica de Óxidos de Nióbio Crescidos por Anodização. Tese de Doutorado, PPG3M, UFRGS, 2007. 98p.
- (18) YANG, D.J.; KIM, H.G.; CHO, S.J.; CHOI, W.Y. Thickness-conversion ratio from titanium to TiO₂ nanotubes fabricated by anodization method. Mater Lett, vol.62, 2008, p.775-779.
- (19) WAN, J.; YAN, X.; DING, J.; WANG, M.; HU, K. Self-organized highly ordered TiO₂ nanotubes in organic aqueous system. Mater Charact, vol.60, 2009, p.1534-1540.
- (20) DIAMANTI, Maria Vittoria; ORMELLESE, Marco; PEDEFERRI, Mariapia. Alternating current anodizing of titanium in halogen acids combined with Anodic Spark Deposition: Morphological and structural variations. Corrosion Science, [s.l.], v. 52, n. 5, p.1824-1829, maio 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.01.036.
- (21) DELPLANCKE, J.I. et al. Self-colour anodizing of titanium. Surface Technology, Bruxelas, v. 16, n. 1, p.153-162, jan. 1982.
- (22) DIAMANTI, Maria V.; CURTO, Barbara del; PEDEFERRI, Mariapia. Interference Colors of Thin Oxide Layers on Titanium. Color Research And Application, Milao, v. 33, n. 3, p.221-228, jun. 2008.
- (23) DIAMANTI, Maria Vittoria et al. Robust anodic colouring of titanium: Effect of electrolyte and colour durability. Materials & Design, [s.l.], v. 90, p.1085-1091, jan. 2016. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.11.063.

-
- (24) Sul, Young-taeg et al. The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical Engineering And Physics*, Londres, v. 23, n. 1, p.329-346, abr. 2001.
- (25) Sul, Young-taeg et al. Characteristics of the surfaces oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxid thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. *Biomaterials*, Londres, v. 23, n. 1, p.491-501, mar. 2001.
- (26) Silva, J. C. Anodização de Nióbio, Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Mecânica, Universidade Feevale. 2013, 74p.
- (27) SHI, P.; CHENG, F.T.; MAN, H.C. Improvement in corrosion resistance of NiTi by anodization in acetic acid. *Materials Letters*, vol.61, 2007, p. 2385–2388
- (28) DIAMANTI, M.v.; PEDEFERRI, M.p.. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, [s.l.], v. 49, n. 2, p.939-948, fev. 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.04.002. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0010938X06001089?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- (29) DIAMANTI, Maria Vittoria; CURTO, Barbara del; PEDEFERRI, Mariapia. Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications. *Journal Of Applied Biomaterials & Biomechanics*, [s.l.], v. 9, n. 1, p.55-69, 2011. Wichtig Publishing, SRL. DOI: 10.5301/jabb.2011.7429.
- (30) BARTLETT, Lynne. An unusual phenomenon observed when anodising CP titanium to produce coloured surfaces for jewellery and other decorative uses. *Optics & Laser Technology*, [s.l.], v. 38, n. 4-6, p.440-444, jun. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.optlastec.2005.06.026. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0030399205001064?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- (31) DELPLANCKE, J.I. et al. Self-colour anodizing of titanium. *Surface Technology*, Bruxelas, v. 16, n. 1, p.153-162, jan. 1982.