ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE LIGAS Ti-Mo DE INTERESSE PARA BIOMATERIAIS

Nilson T. C. Oliveira[1] e Antonio C. Guastaldi[1] [*]

Artigo submetido em Setembro de 2006 e aceite em Novembro de 2006

RESUMO

Ligas de titânio estão sendo desenvolvidas para uso em implantes ortopédicos devido às suas propriedades mecânicas adequadas, biocompatibilidade e resistência à corrosão. Neste trabalho, foram realizados estudos eletroquímicos nas ligas Ti-Mo com 6, 10 e 20 Mo (% m/m) na estrutura bruta de fusão, em solução de Na_2SO_4 0,15 mol L^{-1} e solução fisiológica de Ringer. Os valores dos potenciais de repouso indicam que estas ligas apresentam tendência semelhante à formação de óxido espontâneo, enquanto que os perfis obtidos por voltametria cíclica mostram que estas não sofrem corrosão por pites até potenciais de crescimento iguais a 8,0 V (*vs* ECS). Nos estudos potenciodinâmicos associados aos cronoamperométricos, as análises do potencial de circuito aberto indicaram que a presença do íon cloreto não afeta a estabilidade dos óxidos anódicos formados.

Palavras-Chaves: *Ligas Ti-Mo, Corrosão, Biomateriais, Implantes*

ELECTROCHEMICAL STUDIES ON Ti-Mo ALLOYS OF INTEREST TO BIOMATERIALS

ABSTRACT

Ti alloys are being developed to be used in orthopedic implants due their mechanical properties, biocompatibility and corrosion resistance. At this paper are reported electrochemical studies on the as-cast Ti-Mo alloys with 6, 10 and 20 Mo (wt.%), in 0,15 mol/L Na_2SO_4 solution and Ringer physiological solution. Analyses of the rest-potential indicated that all alloys present the same tendency to a spontaneous passivation, while cyclic voltammograms showed not transpassivation up to potentials of 8,0 V (*vs* ECS), indicating high corrosion resistance. The comparison among open-circuit profiles of the anodic oxides growth in Ringer and Na_2SO_4 solutions, are showing that the presence of chloride ions during the anodization is not influencing the oxides chemical stability.

Keywords: *Ti-Mo alloys, Corrosion, Biomaterials, Implants*

1. INTRODUÇÃO

Ligas de Ti, por apresentarem propriedades mecânicas apropriadas, resistência à corrosão, biocompatibilidade, boa durabilidade, entre outras qualidades, tornam-se materiais interessantes para pesquisas na área biomédica. O desenvolvimento de um biomaterial, que preencha os requisitos de biocompatibilidade e biofuncionalidade, demanda um estudo aprofundado de suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e propriedades biológicas, de forma a desempenhar de maneira adequada às funções para o qual é projetado [1-2].

Com o objetivo de se obter ligas metálicas com estruturas e propriedades mecânicas (módulo de elasticidade) mais adequadas àquelas dos ossos e resistência à corrosão semelhantes às da liga Ti-6Al-4V, amplamente empregada como biomaterial na área de implantes ortopédicos, estão sendo desenvolvidas e estudadas novas ligas à base de Ti, com adição de diferentes elementos de liga. Estes elementos, geralmente, podem ser classificados como estabilizadores alfa (ex. Al e O) ou beta (ex. V e Mo), aumentando a temperatura na qual a fase alfa é estável ou estabilizando a fase beta a baixas temperaturas, respectivamente. Os elementos de liga Ni, Mo e Pd, por exemplo, melhoram a resistência a corrosão do titânio comercialmente puro em determinados meios [3].

Recentemente, estas ligas têm sido intensamente estudadas em relação à caracterização dos óxidos superficiais formados por diferentes métodos, onde pode-se citar, entre outros, os trabalhos de Lavos-Valereto *et al*. [4] e Oliveira *et al.* [5]. Com o objetivo de obter mais informações sobre o filme passivo formado sobre a liga Ti-6Al-7Nb em condições simulando o meio fisiológico, Lavos-Valereto *et al.* [4] estudaram a influência do potencial no comportamento eletroquímico da liga em solução de Hank aerada, a 25 ºC, pH 7,8; Oliveira *et al.* [5], por sua vez, realizaram análises eletroquímicas sobre as ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr, brutas de fusão e tratadas termicamente, em eletrólitos distintos (simulando ou não o meio fisiológico).

Recentemente, ligas Ti-Mo têm sido objeto de diferentes estudos eletroquímicos. Pode-se citar, por exemplo, o trabalho de Wang *et al.* [6], onde a composição de filmes passivos sobre ligas de Ti-15Mo, formados em HCl 1,0 e 4,0 mol L^{-1} e H_2SO_4 2,0 mol L^{-1} a 70 ºC sob polarização anódica foram investigados por XPS e técnicas eletroquímicas. A baixos potenciais de polarização anódica foi verificado que a superfície do óxido é rica em Mo enquanto que a altos potenciais há um enriquecimento de Ti. Por sua vez, Sakaguchi *et al.* [7] estudaram a resistência à corrosão da liga Ti-30Mo por testes de imersão e medidas eletroquímicas. A resistência à corrosão obtida por testes de imersão em solução de HCl 35% foi

[1] Grupo de Biomateriais, Dep. de Físico-Química, Instituto de Química / UNESP, Caixa postal: 355; C.E.P: 14801-970 – Araraquara – SP – Brasil. Tel. +55 16 33016655; Fax +55 16 33227932.

[*] A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: guastald@iq.unesp.br

aproximadamente 10 vezes maior que a do Ti puro, enquanto que as curvas de polarização potenciodinâmica mostraram que a liga apresenta potencial de corrosão mais nobre e densidade de corrente mais baixa que o Ti puro.

Habazaki *et al.* [8] estudaram filmes de óxidos tipo barreira em ligas Ti-Mo (11,5-37,0 % Mo) crescidos a 20 V e 100 V em solução de pentaborato de amônio 0,1 mol L^{-1}. Os resultados indicaram que a estrutura dos filmes anódicos formados sobre Ti pode ser modificada pela incorporação de Mo vindo do substrato e que filmes anódicos amorfos e uniformes podem ser obtidos com uma relativa alta capacitância e uma baixa densidade de defeitos. Por fim, Popa *et al.* [9] analisaram o comportamento de novas ligas industriais Ti-Mo-Ni-Pd em meios ácidos (ácido oxálico 10%, ácido clorídrico 1% e 10% e ácido sulfúrico 5, 10, 20 e 30%) em diferentes temperaturas (25, 50 e 75 ºC). Verificaram que o efeito dos componentes (Ni, Mo e Pd) no comportamento desta liga em soluções ácidas é deslocar o potencial de circuito aberto para valores mais positivos induzindo passivação espontânea por formação de um óxido compacto e protetor de TiO_2 em sua superfície.

O presente trabalho teve como objetivo realizar estudos eletroquímicos sobre ligas Ti-Mo com diferentes composições, na estrutura bruta de fusão, obtidas pelo método de fusão a arco voltaico, em um eletrólito simulando o meio fisiológico à temperatura ambiente. Consultas à literatura científica usando vários motores de busca, como por exemplo, *SciELO – Web of Knowledge*, entre outros, não indicaram trabalho científico coincidente com o descrito neste artigo.

2. METODOLOGIA

As ligas Ti-Mo com 6, 10 e 20 Mo (% m/m) foram preparadas por fusão a arco voltaico, em atmosfera de argônio, seguindo um procedimento descrito na literatura [10,11]. Suas composições químicas foram analisadas por Espectrometria de Energia Dispersiva – EDS e Fluorescência de Raios X – XRF.

2.1 Estudos eletroquímicos

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional, com 0,44 cm^2 de área exposta para o eletrodo de trabalho, tendo como contra-eletrodo um cilindro de grafite e como o referência Eletrodo de Calomelano saturado. As soluções eletrolíticas de trabalho foram Na_2SO_4 0,15 mol L^{-1} e Ringer (NaCl 8,61 g L^{-1}, $CaCl_2$ 0,49 g L^{-1}, KCl 0,30 g L^{-1}), aeradas e mantidas à temperatura ambiente. Todas as ligas foram estudadas na estrutura bruta de fusão.

As medidas eletroquímicas descritas nos *itens* abaixo foram realizadas com auxílio de um potenciostato/galvanostato da marca Solartron, modelo 1287, interfaceado com um microcomputador PC pentium 200 MHz.

2.2 Medidas dos potenciais de repouso

O procedimento utilizado para medir o potencial de repouso das ligas nas diferentes soluções estudadas consistia em polir o eletrodo com lixa de granulação 1500 e fixá-lo na célula eletroquímica contendo a solução eletrolítica. A variação no valor do potencial era acompanhada até que o mesmo permanecesse constante.

2.3 Voltametria cíclica

Inicialmente o eletrodo era polido com lixa 1500, lavado com água deionizada e em seguida colocado na célula com solução eletrolítica. Aplicava-se então um potencial inicial catódico (situado na região de desprendimento de hidrogênio) e iniciava-se imediatamente uma varredura de potencial no sentido catódico → anódico com diferentes velocidades de varredura: 100, 50, 25, 5 e 1 mV s^{-1}, até um potencial final de crescimento (E_F) igual a 8,0 V. Quando esse potencial era atingido, fazia-se uma varredura inversa até voltar ao potencial inicial. Este procedimento era repetido até ser confirmada a reprodutibilidade das medidas.

2.4 Estudos da estabilidade dos óxidos anódicos

O procedimento experimental foi o mesmo utilizado Oliveira *et al*. [11] e Oliveira *et al*. [12]. Inicialmente, preparava-se a superfície dos eletrodos com polimento em lixa de granulação 1500, e em seguida fazia-se um ensaio voltametria de varredura linear de potenciais a 50 mV s^{-1} para o crescimento do óxido, onde o potencial final era mantido até o valor da corrente atingir um valor estacionário. Em seguida, o circuito era aberto e acompanhava-se o processo espontâneo de variação do potencial com o tempo. O potencial final de crescimento, E_F, situava-se dentro dos limites estabelecidos pela região passiva.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise química

A composição química das ligas Ti-Mo foi obtida utilizando-se as técnicas de Espectrometria de Energia Dispersiva – EDS e Fluorescência de raios X – XRF. Os resultados obtidos por estas técnicas nas análises em diferentes pontos indicaram que a composição está próxima à nominal para todas as ligas, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1
Análise de elementos por EDS e XRF para ligas Ti-Mo

Liga	EDS	XRF
Composição nominal	**Mo/(m/m %)**	**Mo/(m/m %)**
Ti-6Mo	6,5	6,3
Ti-10Mo	9,7	10,1
Ti-20Mo	17,8	18,2

3.2 Potenciais de repouso

Um experimento típico para o estudo da estabilidade metálica consiste na medida de seus potenciais de repouso, E_{rep} [13]. Através deste processo espontâneo pode-se conhecer e comparar a magnitude dos potenciais de repouso e o tempo necessário para sua estabilização. Mogoda *et al*. [14] e [15] utilizaram esta técnica para estudar como um filme de ZrO_2 crescido anodicamente sobre Zr se comporta em soluções de H_3PO_4 com diferentes pHs e em soluções de H_2SO_4 com diferentes aditivos ($FeSO_4$, HI e K_2CrO_4), respectivamente.

O comportamento de novas ligas industriais Ti-Mo-Ni-Pd em meios ácidos (ácido oxálico 10%, ácido clorídrico 1% e 10% e ácido sulfúrico 5, 10, 20 e 30%) em diferentes temperaturas (25, 50 e 75 ºC) foram estudadas por Popa *et al.* [9]. Esta liga contém elementos que facilitam diretamente a passivação (Ni e Mo) e um metal nobre, Pd, que diminui diretamente os processos catódicos. O efeito destes componentes no comportamento da liga em soluções ácidas é deslocar o potencial de circuito aberto para valores mais positivos induzindo a passivação espontânea por formação em sua superfície, de um óxido compacto e protetor de TiO_2. Este filme confere uma alta estabilidade resistência à corrosão para esta liga [9].

Os resultados obtidos no presente trabalho, para ambas as soluções eletrolíticas estudadas, Na_2SO_4 (0,15 mol L^{-1}) e solução de Ringer (Fig.1), apresentam um perfil semelhante, com o potencial variando lentamente para valores mais positivos, até atingir a um valor estacionário. Esta variação para valores mais positivos é um indicativo que a superfície metálica está sendo modificada por um filme de óxido do metal e também que as ligas sofrem passivação espontânea nas soluções estudadas. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Popa *et al.* [9].

Analisando-se os resultados obtidos, pode-se verificar que as ligas estudadas apresentam valores próximos, dentro do erro experimental. Isto indica que as estas ligas possuem tendência semelhante à formação de óxido espontâneo.

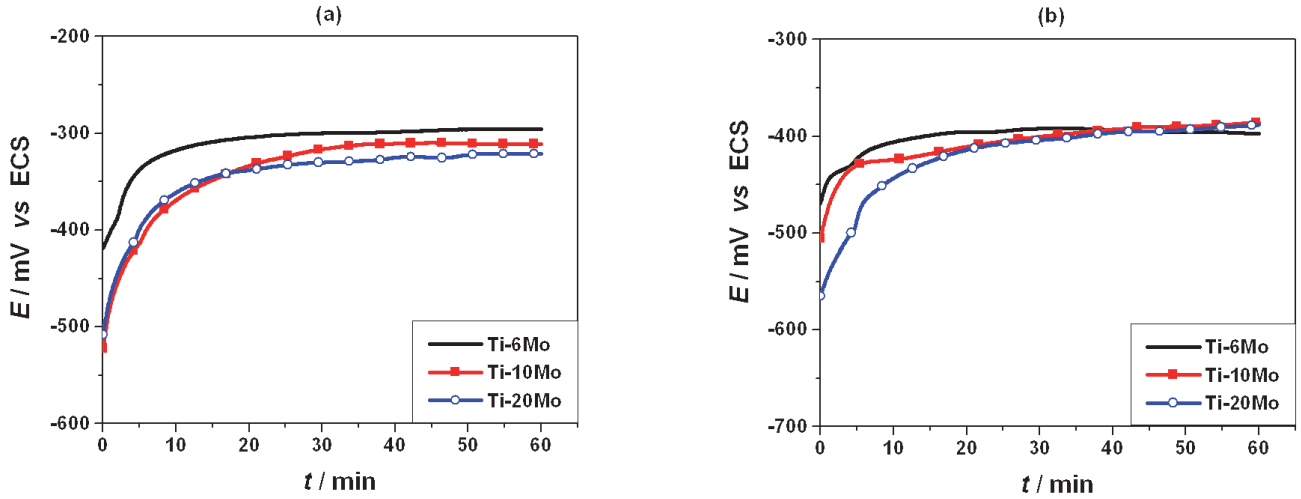

Fig. 1 – Variação do potencial de repouso para as ligas Ti-6Mo, Ti-10Mo e Ti-20Mo, nas soluções de (a) Na_2SO_4 0,15 mol L^{-1} e (b) Ringer.

A partir desses resultados, pôde-se fazer uma comparação entre os valores de potencial de repouso obtidos para as ligas nas diferentes soluções estudadas (Figs. 1a e 1b), sendo que os valores mais anódicos são encontrados na solução de Na_2SO_4, enquanto que os mais catódicos na solução de Ringer. Este fato parece indicar que na solução de Na_2SO_4 as ligas apresentam um filme de óxido espontâneo com melhores características protetoras que aqueles formados na solução Ringer.

3.3 Voltametria cíclica

Os voltamogramas obtidos para as ligas Ti-Mo na solução de Na_2SO_4 encontram-se na Fig. 2a. Pode-se notar um perfil típico para metais válvula [16], isto é, durante a varredura catódica-anódica de potencial encontram-se a região de formação e crescimento do óxido anódico, região passiva e não é verificada a transpassivação. Já na varredura inversa, a corrente cai rapidamente a valores próximos de zero e mantém-se assim até o final da varredura, sem evidenciar redução do óxido crescido anteriormente. A ausência da região transpassiva e da redução do óxido são características importantes dos metais válvula na maioria dos eletrólitos.

Na solução de Ringer (Fig. 2b), pode-se verificar que mesmo em soluções contendo íons Cl^-, os perfis voltamétricos indicam a formação de um filme passivante sobre a superfície das ligas, com posterior crescimento do mesmo, sem a ocorrência de transpassivação até o potencial final de crescimento (E_F) igual a 8,0 V. O fato de não ter sido verificada corrosão por pites nas varreduras de potencial em soluções contendo íons Cl^-, sugere uma elevada resistência à corrosão destas ligas. Resultado semelhante foi obtido por Oliveira *et al.*[5] para a liga Ti-13Nb-13Zr tanto com ou sem tratamento térmico, que não apresentou transpassivação até potenciais de crescimento iguais a 8 V em condições semelhantes às utilizadas neste trabalho. Por outro lado, os mesmos autores encontraram que a liga Ti-50Zr (% at.) apresentou corrosão por pites, sugerindo que a adição de Zr ao Ti, ao contrário do Mo, favoreceu a corrosão por pites.

O valor encontrado para i_{pas} em todos os casos estudados foi da ordem de μA, indicando que os filmes de óxido formados nestas condições conferem boa proteção ao substrato metálico, numa determinada região de potenciais onde esta

corrente se mantém constante. Resultado semelhante foi obtido por Sakaguchi *et al.* [7], que estudaram a resistência à corrosão da liga Ti-30Mo por testes de imersão e medidas eletroquímicas. A resistência à corrosão obtida por testes de imersão em solução de HCl 35% foi aproximadamente 10 vezes maior que a do Ti puro, enquanto que as curvas de polarização potenciodinâmica mostraram que a liga apresenta potencial de corrosão mais nobre e densidade de corrente mais baixa que o Ti puro.

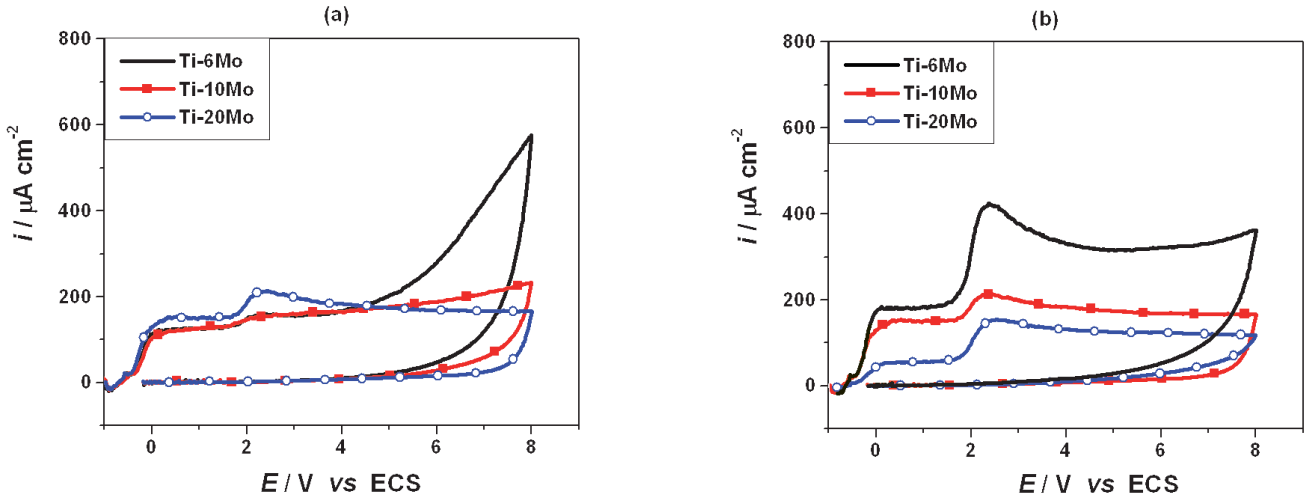

Fig. 2 – Voltametrias cíclicas para as ligas Ti-6Mo, Ti-10Mo e Ti-20Mo, em solução de (a) Na_2SO_4 e (b) solução de Ringer. v_F = 50 mV s^{-1}.

É interessante notar também que, para potenciais maiores que 4,0 V (Fig. 2) começa haver um aumento da corrente durante a varredura catódica-anódica de potencial. Este aumento da corrente é típico para o Ti e suas ligas [17] e deve-se a reação paralela de oxidação da água com posterior desprendimento de oxigênio. Deve-se ressaltar que com o aumento do teor de Mo há uma diminuição nesta corrente, sugerindo a formação de um filme de óxido mais resistivo, ou seja, mais protetor.

A variação da velocidade de varredura pode ocasionar mudanças nas velocidades de formação e crescimento dos óxidos, migração de íons no interior do óxido, etc., modificando a resistência à corrosão de um metal. Por isto, com o objetivo de complementar os estudos de resistência à corrosão foram feitas, para as ligas Ti-Mo em solução contendo íons Cl^-, voltametrias cíclicas com diferentes velocidade de varredura. Os resultados obtidos (Fig. 3) mostram um perfil *i vs E* semelhante em todas as velocidades e que o valor da corrente passiva diminui com a diminuição da velocidade. Pode-se notar também que em nenhum caso houve corrosão por pites, indicando que mesmo em condições mais severas (velocidades mais lentas), as ligas estudadas apresentam resistência à corrosão por pites.

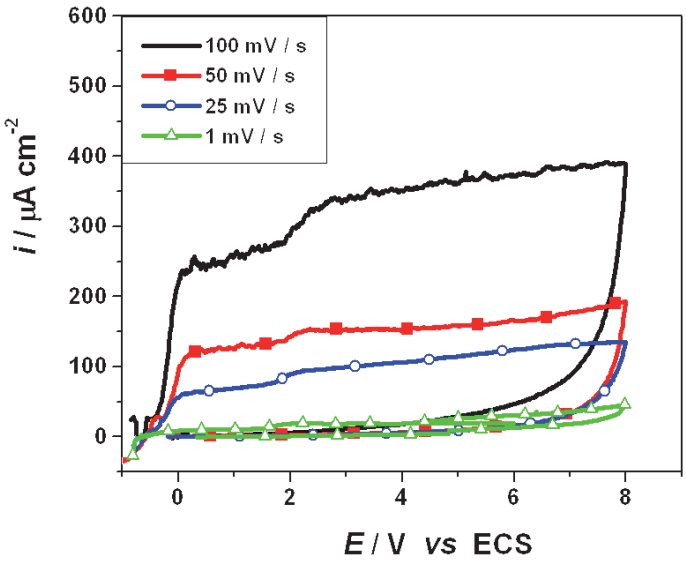

Fig. 3 – Voltametrias cíclicas para a liga Ti-10Mo, em solução de Ringer. v_F = 1, 25, 50 e 100 mV s^{-1}.

3.4 Estudos da estabilidade dos óxidos anódicos

Tendo-se alguns dos parâmetros eletroquímicos dos sistemas sob análise, foram feitos estudos da estabilidade dos óxidos crescidos anodicamente sobre todas as ligas estudadas. Os estudos foram feitos nas soluções de Na_2SO_4 e Ringer, para verificar possíveis diferenças nas propriedades dos filmes crescidos nestas diferentes soluções.

Os perfis obtidos foram semelhantes e exemplificando os resultados obtidos, na Fig. 4a encontram-se a curva de formação do óxido sobre a liga Ti-20Mo em solução de Na_2SO_4 com E_F = 8,0 V, e na Fig. 4b encontra-se o perfil cronoamperométrico obtido para este mesmo sistema após a formação do filme. Analisando-se este perfil, pode-se verificar que o valor da corrente cai rapidamente no início e mais lentamente após um determinado tempo, até ficar estacionária. Atribui-se essa variação lenta e contínua da corrente passiva ao envelhecimento do filme de óxido anódico, com possível desidratação e rearranjos estruturais devido à presença do campo elétrico. Este envelhecimento aumenta a resistência à corrosão e pode tornar o filme mais compacto [17].

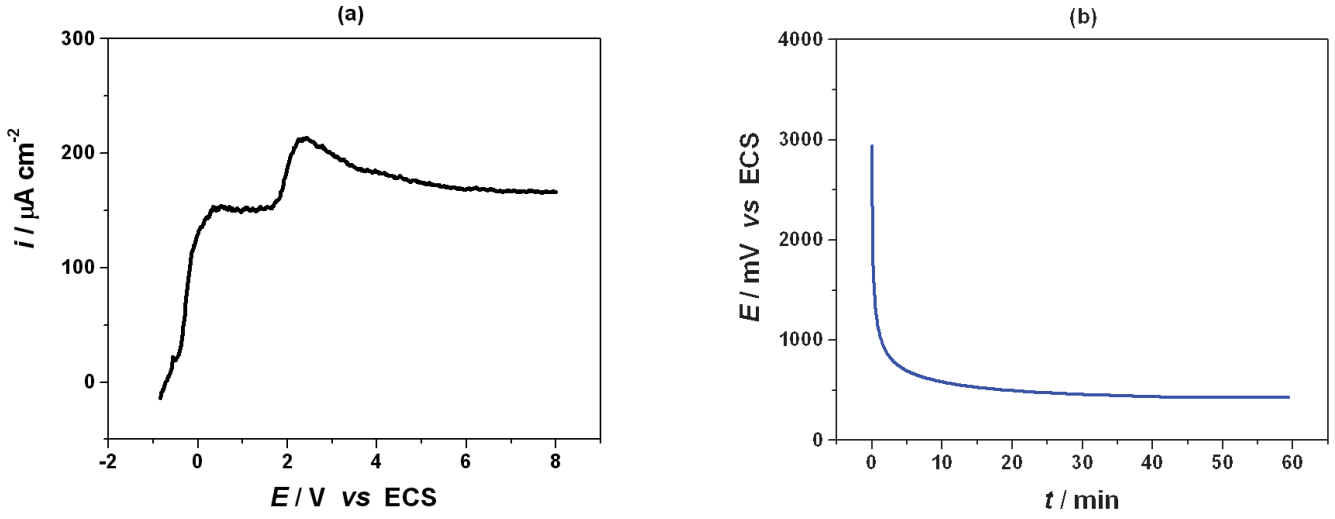

Fig. 4 – (a) Curvas de formação do filme de óxido e
(b) curva cronoamperométrica sobre Ti-20Mo em solução de Na_2SO_4 com E_F = 8,0 V.

Após o crescimento e envelhecido do óxido, o circuito era aberto e assim estudava-se a sua estabilidade através do processo de dissolução espontânea, uma vez que esta analise é um experimento típico para o estudo da estabilidade de óxidos.

Feitos estes estudos para todas as ligas, pôde-se definir, comparar e analisar os valores do potencial de circuito aberto para o sistema óxido anódico / solução.

3.4.1 Potencial de circuito aberto (E_{ca}) para as ligas / óxidos anódicos

Os resultados obtidos foram semelhantes para todas as ligas, por isso representando todos eles, na Fig. 5 são apresentadas as curvas de variação de E_{ca} para os óxidos anódicos crescidos sobre a liga Ti-20Mo a diferentes E_Fs, em solução de

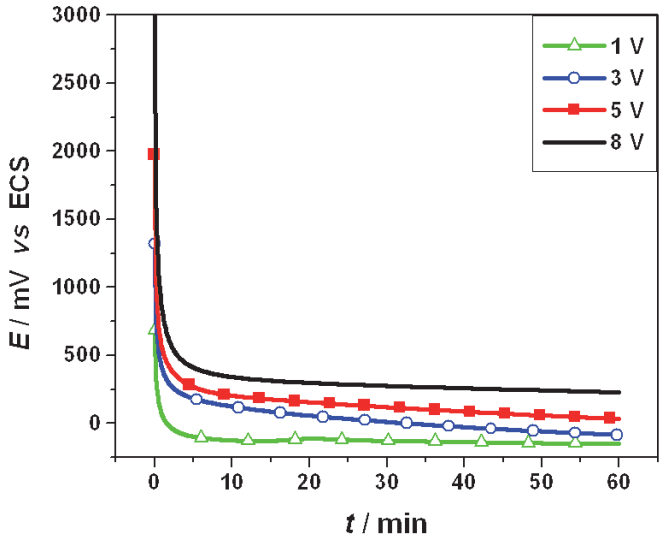

Fig. 5 – Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-20Mo, em solução de Na_2SO_4, após envelhecimento do óxido crescido a diferentes E_F.

Na_2SO_4. Pode-se notar que, quanto maior o potencial de crescimento do óxido, maior é o potencial de circuito aberto, por isso, as análises seguintes foram feitas apenas para E_F = 8,0 V.

Este resultado é semelhante ao obtido por Abd El-Motaal [18] que estudou eletroquimicamente diferenças entre um filme de óxido crescido sobre zircônio em soluções de HNO_3 e H_2SO_4. Isso se deve ao fato que quanto maior é o potencial de crescimento, mais espesso o filme de óxido pode estar favorecendo a passivação do metal e, segundo El-Taib Heakal *et al*. [19], quanto mais positivo for o potencial de circuito aberto mais nobre é o filme formado, pois há mais rearranjos estruturais tornando o filme de óxido mais protetor contra a corrosão.

Comparando-se agora E_{ca} para óxidos crescidos a E_F = 8,0 V em diferentes soluções eletrolíticas (Figs. 6a e 6b), pode-se verificar que para os óxidos formados nas soluções de Na_2SO_4 e de Ringer não foi verificada diferença significativa entre os E_{ca}, indicando que a presença do íon cloreto não está afetando a estabilidade dos óxidos crescidos anodicamente, ao contrário do encontrado para os óxidos formados espontâneamente.

Uma comparação importante que pode ser feita utilizando esta técnica é a análise da influência da concentração de molibdênio nas ligas estudadas no potencial de circuito aberto do filme de óxido anódico crescido sobre as mesmas. Nos resultados apresentados nas Figs. 6a e 6b pode-se verificar que não há diferença significativa nos valores de E_{ca} para todas as ligas, em ambas as soluções.

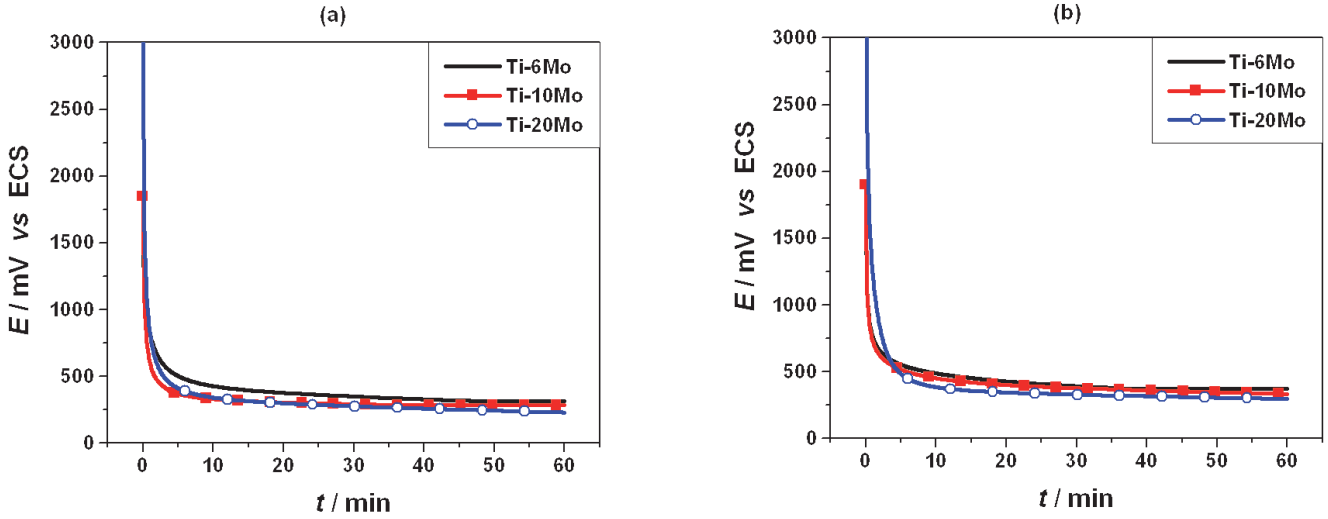

Fig. 6 – Potenciais de circuito aberto em função do tempo para diferentes ligas Ti-Mo, em solução de (a) Na_2SO_4 e (b) Ringer, após envelhecimento do óxido crescido a E_F = 8,0 V.

4. CONCLUSÃO

As análises dos valores de potencial de repouso indicaram que as ligas estudadas possuem tendência semelhante à formação de óxido espontâneo. Estes filmes apresentaram melhores características protetoras quando formados na solução de Na_2SO_4 do que na solução fisiológica de Ringer.

Os resultados obtidos por voltametria cíclica mostraram que estas ligas não apresentaram transpassivação até potenciais de crescimento iguais a 8,0 V em soluções contendo Cl^-, mesmo a velocidades de varredura lentas, evidenciando uma elevada resistência à corrosão em meios simulando o ambiente fisiológico. Estes resultados mostraram também que com o aumento do teor de Mo nas ligas há uma diminuição da corrente de oxigênio, indicando que as ligas com teor mais alto deste elemento apresentam filmes de óxidos anódicos mais resistivos.

Nos estudos potenciodinâmicos associados aos cronoamperométricos as análises do potencial de circuito aberto indicaram que a presença de um íon mais agressivo, como o cloreto, não está afetando a estabilidade dos óxidos anódicos formados, ao contrario do encontrado para os óxidos formados espontaneamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela bolsa (Processo n.º 04/11751-8) e auxílios concedidos (processo n.º 2005/04050-6).

REFERÊNCIAS

[1] M. NIINOMI, D. KURODA, K. FUKUNAGA, M. MORINAGA, Y. KATO, T. YASHIRO and A. SUZUKI, *Mat. Sci. Eng.*, A263, 193 (1999).

[2] A. C. GUASTALDI, *Metalurgia & Materiais*, 59, Jul., 442 (2003).

[3] ASM Handbook – Vol. 9: Metallography and Microestructures (1992).

[4] I. C. LAVOS-VALERETO, S. WOLYNEC, I. RAMIRES, A. C. GUASTALDI and I. COSTA, *J. Mat. Sci. Mat. Med.*, 25, 55 (2004).

[5] N. T. C. OLIVEIRA, E. A. FERREIRA, L. T. DUARTE, S. R. BIAGGIO, R. C. ROCHA-FILHO and N. BOCCHI, *Electrochim. Acta*, 51, 10, 2068 (2006).

[6] G. WANG, H. WANG and X. LIU, *J. Mat. Eng. Perf.*, 2, 6, 199 (1997).

[7] S. SAKAGUCHI, K. NAKAHARA and Y. HAYASHI, *Metals and Materials International*, 2, 5, 193 (1999).

[8] H. HABAZAKI, M. UOZUMI, H. KONNO, S. NAGATA and K. SHIMIZU, *Surf. & Coat. Tech.*, 169, 151 (2003).

[9] M. V. POPA, E. VASILESCU, P. DROB and C. VASILESCU, *Revista De Chimie*, 56, 9, 908 (2005).

[10] E. KOBAYASHI, S. MATSUMOTO, T. YONEYAMA and H. HAMANAKA, *J. Biomed. Mat. Res*., 29, 943 (1995).

[11] N. T. C. OLIVEIRA, S. R. BIAGGIO, S. PIAZZA, C. SUNSERI and F. DI QUARTO, *Electrochim. Acta*, 49, 4563 (2004).

[12] N. T. C. OLIVEIRA, S. R. BIAGGIO, R. C. ROCHA-FILHO and N. BOCCHI, *J. Braz. Chem. Soc*., 13, 4, 463 (2002).

[13] D. J. BLACKWOOD, L. M. PETER and D. E. WILLIAMS, *Electrochim. Acta*, 33, 8, 1143 (1988).

[14] A. S. MOGODA, F. EL-TAIB HEAKAL and A. A. GHONEIM, *Thin Solid Films*, 219, 146 (1992).

[15] A. S. MOGODA, M. M. HEFNY, S. A. SALIH and H. E. EL-FAIKY, *Thin Solid Films*, 250, 87 (1994).

[16] N. T. C. OLIVEIRA, S. R. BIAGGIO, R. C. ROCHA-FILHO and N. BOCCHI, *J. Biomed. Mat. Res. A*, 74A, 3, 397 (2005).

[17] C. E. B. MARINO, E. M. OLIVEIRA, R. C. ROCHA-FILHO and S. R. BIAGGIO, *Corr. Sci*., 43, 1465 (2001).

[18] S. M. ABD EL-MOTAAL, N. H. HILAL and W. A. BADAWY, *Electrochim. Acta*, 39, 17, 2611 (1994).

[19] F. EL-TAIB HEAKAL, A. S. MOGODA, A. A. MAZHAR and M. S. EL-BASIOUNY *Corr. Sci.*, 27, 5, 453 (1987).