



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CLÁUDIO EMANUEL SILVA OLIVEIRA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO COBRE EM LIGAS TERNÁRIAS DE NiTiCu PARA
UTILIZAÇÃO EM BIOMATERIAIS**

CAMPINA GRANDE - PB

2016

CLÁUDIO EMANUEL SILVA OLIVEIRA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO COBRE EM LIGAS TERNÁRIAS DE NiTiCu PARA
UTILIZAÇÃO EM BIOMATERIAIS**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luis Gonzaga S. Vasconcelos

CAMPINA GRANDE - PB
2016

CLÁUDIO EMANUEL SILVA OLIVEIRA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO COBRE EM LIGAS TERNÁRIAS DE NiTiCu PARA
UTILIZAÇÃO EM BIOMATERIAIS**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos - UAEQ/CCT/UFCG
Orientador

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito - UAEQ/CCT/UFCG
Examinador Interno

Prof. Dr^a. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira- UAEA/CCTA/UFCG
Examinadora Externa

Prof. Dr. Vimário Simões Silva - UAEQ/CCT/UFCG
Examinador Externo

Prof. Dr^a. Djane de Fátima Oliveira – DQ/CCT/UEPB
Examinadora Externa

CAMPINA GRANDE - PB

2016

*À Deus pela confiança, proteção, discernimento e força
para concluir mais uma etapa.*

Aos meus pais Cláudio Oliveira e Maria do Carmo,

A minha avó Maria Oliveira,

A minha irmã Heloisa Luana,

*E a toda minha família pelo amor, carinho e palavras de incentivo e sabedoria,
nos momentos mais difíceis.*

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado força e discernimento para conseguir superar todos os momentos difíceis que surgiram ao longo desse Doutorado, e que me fizeram ser alguém mais forte, sem desacreditar que existe um Deus que me guia e me dava forças sempre, me livrando de toda a maldade de algumas pessoas ao longo desses anos.

Aos meus pais Cláudio Oliveira e Maria do Carmo, a minha irmã Heloisa Luana e a minha avó Maria Oliveira, agradeço em especial por cada palavra de apoio, afago, oração e paciência, que foram importantes para me energizar nos momentos de fraqueza física e espiritual, e que são pessoas que mostram dia a dia o quão agraciado por Deus eu fui, por ter recebido esses seres humanos como minha família nesse planeta tão imenso. Não há palavras e nem atitudes que dimensionem o amor que sinto por vocês, meus amores, minha família, minha base, minha vida e o motivo da minha existência.

Ao meu orientador o Professor Luis Vasconcelos, agradeço imensamente pelo acolhimento em um dos momentos mais difíceis que passei ao longo desse Doutorado, pelas suas palavras, pela coragem de me orientar mesmo não trabalhando com a minha linha de pesquisa, pela confiança e acompanhamento em todos os momentos que precisei, se tornando um pai pra mim ao longo desse período e um anjo da guarda aqui na Terra, tornando-se alguém que passei a admirar e respeitar ainda mais pelo ser humano maravilhoso que demonstrou ser.

Aos Professores Carlos José e João Batista que fazem parte do Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA), por disponibilizarem seus laboratórios para preparação e realização de alguns testes propostos nesse trabalho.

Agradeço enormemente pelo apoio e ajuda na realização de alguns ensaios, aos colegas Daniella Bezerra, Magna Araújo, Henrique Martinni, Grassi Estephanie, Fernando Pereira (Fernandinho) e João Vitor, que fazem parte do Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA).

Agradeço ainda de forma especial ao Professor José Ribeiro pela confiança e pela disponibilização do seu tempo e do seu Laboratório de Bio-Eletroquímica na

Universidade Federal do Piauí, pois sem esse apoio e suporte até nos momentos de dúvidas, a principal parte desta pesquisa não teria sido realizada com êxito.

Aos amigos Marcos Figueiredo, Andréa Brandão, Luiz Oliveira, Jocielys Rodrigues, João Lopes, Sanderlayne Anália, Gustavo Silva, Angela Andrade e Dry Valentim (Drika), que são amigos queridos e que foram de extrema importância para que eu superasse cada problema e fase difícil ao longo desses anos de Doutorado, sempre passando boas energias, palavras de conforto e auxílio sempre que eu necessitava, além da paciência nos momentos de ausência, de cansaço físico e mental.

Aos meus sobrinhos/afilhados Maria Luiza e Matheus que mesmo sendo tão novos conseguiram entender os momentos de distanciamento e ausência do Tio Cau, mas que nunca deixaram de com seus sorrisos e vozes darem uma injeção de alegria e conforto.

À Clebert José Alves, Claudianor Oliveira Alves, Alice Cristina Oliveira Alves, Cleone Maria Alves, Cláudio Azevedo e Geralda Caetano, tios (as) que sempre apoiam, acolhem e aconselham em todos os momentos.

Aos amigos-irmãos Andréa Brandão e Luiz Oliveira, e aos sobrinhos-afilhados Maria Luiza e Matheus, que se tornaram minha segunda família, aquela família que adotamos com o passar dos anos, pela afinidade, pelo apoio, por me ouvir, me aconselhar e acima de tudo acompanhar minha caminhada diária, mesmo nos momentos onde o distanciamento e ausência são inevitáveis, mas que são amenizadas ao ver uma foto ou ouvir um áudio com as vozes de vocês.

Agradeço também a todos os demais colegas e professores que não foram citados, mas que me proporcionaram momentos de aprendizado profissional e pessoal ao longo dessa jornada.

RESUMO

A utilização de ligas de Nitinol (NiTi) são extremamente importantes na fabricação de dispositivos biomédicos, por combinarem as características peculiares dessas ligas metálicas como superelasticidade e efeito memória de forma. Em decorrência da alta concentração do Níquel nas ligas de NiTi, teoricamente é possível a dissolução do Níquel nos líquidos corpóreos em decorrência dos processos de corrosão, podendo ocasionar efeitos indesejados. Os fenômenos de biocompatibilidade e biotoxicidade do NiTi têm sido exaustivamente estudados, visando assim, minimizar os danos da utilização desses materiais. Em decorrência desses estudos, foi proposto neste trabalho de pesquisa a diminuição da concentração do metal Níquel nas ligas de NiTi e a sua substituição pelo metal Cobre, formando assim uma liga metálica de NiTiCu. Foram utilizadas técnicas eletroquímicas para observação da corrosão e as características encontradas em cada liga de NiTiCu com composição diferenciada e compará-las com as de NiTi para uma melhor abordagem do problema e identificação das semelhanças e diferenças percebidas entre as ligas estudadas, além de uma comparação superficial desse material com uso de técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Calorimetria Diferencial de Varredura e Microdureza de Vicks. O comportamento eletroquímico das ligas de NiTi e NiTiCu, foram estudadas utilizando de técnicas eletroquímicas de Polarização Linear, Voltametria Cíclica e Impedância Eletroquímica, em dois meios corrosivos Solução de Hanks (sangue artificial) e Solução de Saliva Artificial que se assemelham bastante as condições corpóreas das áreas de utilização desses biomateriais, a uma temperatura ambiente de aproximadamente 25°C, para verificação da durabilidade das ligas metálicas. Observou-se que quanto maior a concentração de Cobre nas ligas de NiTiCu, menos resistente a corrosão esse material terá. Na caracterização superficial, verifica-se que as ligas contendo a menor concentração de Cobre, possuem características superficiais que se assemelham mais com as condições das ligas de NiTi que já são amplamente utilizadas em dispositivos biomédicos. Com a análise de todos os testes eletroquímicos e de caracterização superficial e estrutural das ligas metálicas de NiTiCu e NiTi, verifica-se que as ligas metálicas contendo NiTiCu com pequenos percentuais de Cobre próximo a 5%, possuem características semelhantes as de NiTi, favorecendo a possível utilização dessa liga ternária de NiTiCu para produção de biomateriais para medicina e odontologia, desde que haja estudos mais amplos e interdisciplinares para análises detalhadas referentes a biocompatibilidade, biotoxicidade e de desenvolvimento celular desta nova liga metálica.

Palavras-Chave: Liga NiTiCu, liga memória de forma, Superelasticidade, Biocompatibilidade, Corrosão, Biomateriais.

ABSTRACT

The use of Nitinol alloys (NiTi) are extremely important in the manufacture of biomedical devices, for combining the unique characteristics of such alloys and superelasticity and shape memory effect. Due to the high concentration of nickel in alloys of NiTi, it is theoretically possible dissolution of nickel in body fluids as a result of corrosion processes, which may cause unwanted effects. The phenomena of biocompatibility and biotoxicity of NiTi have been thoroughly studied, thus aiming to minimize the damage from the use of these materials. As a result of these studies, it was proposed in this research work to decrease in metal concentration in nickel NiTi alloys and their replacement by copper metal, thereby forming an alloy NiTiCu. Electrochemical techniques were used to observe the corrosion and features found in each league NiTiCu with different composition and compare them with the NiTi for a better approach to the problem and identify the similarities and differences perceived between the studied alloys, as well as a comparison surface of the material with the use of scanning electron microscopy techniques, Differential Scanning Calorimetry and Microhardness of Vicks. The electrochemical behavior of the alloys of NiTi and NiTiCu were studied using electrochemical techniques Linear Polarization, Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance in two corrosive media Hanks solution (artificial blood) and Solution Saliva Artificial that closely resemble the bodily conditions areas of use of these biomaterials, at an ambient temperature of about 25 ° C to check the durability of metal alloy. It was observed that the higher the concentration of copper in the alloy NiTiCu less corrosion-resistant the material will have. In the superficial characterization, it appears that the alloys containing the lowest concentration of copper, have surface characteristics that are more similar to the conditions of NiTi alloys are widely utilized in biomedical devices. With the analysis of all electrochemical tests and superficial and structural characterization of metal alloys NiTiCu and NiTi, it is found that alloys containing NiTiCu with copper percentages small close to 5%, have similar characteristics of NiTi, favoring possible use of this ternary alloy NiTiCu for the production of biomaterials for medicine and dentistry, provided there is wider and interdisciplinary studies for detailed analysis regarding biocompatibility, biotoxicity and mobile development of this new alloy.

Keywords: NiTiCu alloy, alloy shape memory, superelasticity, biocompatibility, corrosion, biomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 a - Ilustração do EMF.....	26
Figura 1 b - Curva deformação versus tensão-temperatura.	26
Figura 2 - Mecanismo de EMF	26
Figura 3 - Representação gráfica da lei de Tafel.	28
Figura 4 – Braquetes e fio ortodôntico	28
Figura 5 – Stent Cardiovascular	40
Figura 6 - Ilustração de algumas formas de corrosão.....	45
Figura 7 - Imagem das amostras de NiTi e NiTiCu após processo de embutimento com resina.....	51
Figura 8 - Foto do potenciostato/galvanostato da Methron modelo 302 e da célula eletroquímica a três eletrodos	52
Figura 9 - Curva de Polarizaçã Linear Hipotética para determinação da resistência a polarização.....	54
Figura 10 - Gráfico de Tafel.....	55
Figura 11 - Valores de taxa de corrosão obtidos para todas as amostras em solução de Hanks	60
Figura 12 - Valores de taxa de corrosão obtidos para todas as amostras em solução de Saliva Artificial.....	61
Figura 13 - Comparativo entre os valores de taxa de corrosão obtidos para todas as amostras em solução de Hanks e de Saliva Artificial.....	62
Figura 14 - Valores de Resistência a Polarização obtidos para todas as amostras em solução de Hanks.....	64
Figura 15 - Valores de Resistência a Polarização obtidos para todas as amostras em solução de Saliva Artificial.....	65
Figura 16 - Comparativo entre os valores de Resistência a Polarização obtidos para todas as amostras em solução de Hanks e de Saliva Artificial	66

Figura 17 - Curva de Voltametria Cíclica para ligas contendo 5% de Cobre em Solução de Hanks	68
Figura 18 - Curva de Voltametria Cíclica para ligas contendo 5% de Cobre em Solução de Saliva Artificial	68
Figura 19 - Curva de Voltametria Cíclica para ligas contendo 10% de Cobre em Solução de Hanks	70
Figura 20 - Curva de Voltametria Cíclica para ligas contendo 10% de Cobre em Solução de Saliva Artificial.	70
Figura 21 - Curva de Voltametria Cíclica para ligas contendo 15% de Cobre em Solução de Hanks	72
Figura 22 - Curva de Voltametria Cíclica para ligas contendo 15% de Cobre em Solução de Saliva Artificial	72
Figura 23 - Curva de Voltametria Cíclica para ligas contendo NiTi em Solução de Hanks.....	74
Figura 24 - Curva de Voltametria Cíclica para ligas contendo NiTi em Solução de Saliva Artificial.....	74
Figura 25 -Curva de Voltametria Cíclica para todas as amostras em Solução de Hanks.....	76
Figura 26 -Curva de Voltametria Cíclica para todas as amostras em Solução de Saliva Artificial.....	76
Figura 27 - Diagrama de Nyquist para todas as amostras estudadas em Solução de Hanks.....	79
Figura 28 - Diagrama de Nyquist para todas as amostras estudadas em Solução de Saliva Artificial	80
Figura 29 - DSC para a liga contendo 5% Cu.....	82
Figura 30 - DSC para a liga contendo 10% Cu.....	82
Figura 31 - DSC para a liga contendo 15% Cu.....	83
Figura 32 - DSC para a liga NiTi	83
Figura 33 - MEV da superfície da amostra de NiTiCu (5% Cu) com aumentos de:	

500x, 1000x, 5000x respectivamente	88
Figura 34 - MEV da superfície da amostra de NiTiCu (10% Cu) com aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	89
Figura 35 - MEV da superfície da amostra de NiTiCu (5% Cu) com aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente	90
Figura 36 - MEV da superfície da amostra de NiTi com aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes/produtos químicos utilizados	48
Tabela 2 - Composição da Solução Balanceada de Hank's.....	48
Tabela 3 -Composição da Solução de Saliva Artificial	49
Tabela 4 - Composição química das LMF a base de NiTi e NiTiCu	50
Tabela 5 - Valores das Temperaturas de Transformação das Composições das Ligas de NiTiCu e NiTi.....	84
Tabela 6 - Valores de Microdureza das amostras de NiTi e NiTiCu	86

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A - Área;

a - Atividade ou Concentração Efetiva das espécies envolvidas;

A_f - Temperatura de Término da Transformação Austenítica;

A_i - Temperatura de Início da Transformação Austenítica;

Al - Alumínio;

ASTM - American Society for Testing and Materials;

Au - Ouro;

b_a - Declive de Tafel Anódica;

b_c - Declive de Tafel Catódica;

CCC - Cúbica de Corpo Centrado;

Cd - Cádmio;

CDP - Corpos-de-prova;

cm - Centímetros;

Co - Cobalto;

Cr - Cromo;

CR - Taxa de Corrosão;

Cu - Cobre;

d - densidade;

DCE - Dupla Camada Elétrica;

DSC - Calorimetria Diferencial;

E_{corr} - Potencial de Corrosão;

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva;

E_e - Potencial de Equilíbrio;

E_e⁰ - Potencial de Equilíbrio Padrão;

E_f - Potencial Final;

E_i - Potencial Inicial;

EMF - Efeito Memória de Forma;

E_{oc} - Potencial de Circuito Aberto;

EW - peso equivalente;

F - Constante de Faraday;

FDA - Food and Drug Administration;

Fe - Ferro;

f.e.m. - Força Eletromotriz;

f_i - fração de massa do *i*-ésimo elemento da liga;

FISPQ – Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos

g - Grama;

A1 - Amostra 1;

A2 - Amostra 2;

A3 - Amostra 3;

A4 - Amostra 4;

ΔG - Variação de Energia Livre;

ΔG^0 - Variação de Energia Livre Padrão;

H - Hidrogênio;

I_{corr} - Corrente de Corrosão;

j_a - Densidade de Corrente Parcial Anódica;

j_c - Densidade de Corrente Parcial Catódica;

J_{corr} - Densidade de Corrente de Corrosão;

j_o - Densidade de Corrente de Troca;

K - Constante de Equilíbrio termodinâmico;

L - Litro;

LMF - Liga Memória de Forma;

ln - Logaritmo Natural;

M_{eq} - Massa Equivalente;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

M_i - Temperatura de Início da Transformação Martensítica;

MIT - Martensita Induzida por Tensão;

M_f - Temperatura de Término da Transformação Martensítica;

N - Nitrogênio;

n - Número de Elétrons Envolvidos na Reação;

η - Sobretensão;

η_a - Sobretensão Anódica;

η_c - Sobretensão Catódica;

η^A - Sobretensão de Ativação;

η_a^A - Sobretensão de Ativação Anódica;

η_c^A - Sobretensão de Ativação Catódica;

Ni - Níquel;

NOL - Naval Ordnance Laboratory;

O - Oxigênio;

Ox - Oxidação;

pH - Potencial Hidrogeniônico;

R - Constante dos Gases;

Ra - Rugosidade de Superfície;

Red - Redução;

R_p - Resistência de Polarização;

SE - Superelasticidade;

t - Tempo;

T - Temperatura Absoluta;

TCP - Fosfato Tricálcio;

Ti - Titânio;

V - Vanádio;

V_{corr} - Velocidade de Corrosão;

W_i - massa atômica do i-ésimo elemento da liga;

Zn - Zinco;

z_i - valência do i-ésimo elemento da liga;

α - coeficiente de transferência de carga;

% - Porcentagem;

°C - Grau Celsius;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBEJTIVOS	20
1.1.1 OBEJTIVO GERAL	20
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 OS BIOMATERIAIS E SUA IMPORTÂNCIA	21
2.2 AS LIGAS METÁLICAS DE NITI E NITICU	22
2.2.1 O Sistema NiTi.....	25
2.2.1.1 Transformações martensíticas em ligas NiTi.....	25
2.2.1.2 Mecanismos de efeito memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE).....	26
2.3 APLICAÇÕES DAS LIGAS DE NITI E SUA BIOCAMPATIBILIDADE.....	27
2.4 COMPORTAMENTO DA LIGA NITI EM MEIO BIOLÓGICO.....	30
2.5 CORROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS.....	33
2.5.1 Fundamentos da Corrosão Eletroquímica	33
2.5.1.1 Termodinâmica eletroquímica	34
2.5.1.2 Velocidade de corrosão.....	35
2.5.1.2.1 Polarização e Sobretensão	36
2.5.2 Passividade	41
2.5.3 Classificações dos Processos Corrosivos	42
2.5.4 Resistência à Corrosão	45
3 METODOLOGIA.....	47
3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	47
3.1.1 Equipamentos e Dispositivos Básicos	47
3.1.2 Aparelhagem de Vidro e Equipamentos Auxiliares	47
3.2 REAGENTES UTILIZADOS	47
3.3 SOLUÇÕES REATIVAS.....	48
3.3.1 Solução-Teste para Ensaio de Corrosão	50

3.4 PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO CDP.....	49
3.4.1 Ligas NiTi e NiTiCu.....	50
3.5 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS EM MEDIDAS E ANÁLISES.....	52
3.5.1 Potenciostato	52
3.5.2 Procedimento de análise nos testes eletroquímicos.....	53
3.5.2.1 Polarização Linear.....	54
3.5.2.2 Impedância Eletroquímica	57
3.5.2.3 Voltametria Cíclica	58
3.5.3 Técnicas de Avaliação Superficial.	59
3.5.3.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	59
3.5.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	59
3.5.3.3 Microdureza de Vickers (HV).....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 TAXA DE CORROSÃO	60
4.2 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR	64
4.3 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA	68
4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	79
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE DAS LIGAS DE NITICU E NITI.....	82
4.6 MICRODUREZA DE VICKS	87
4.7 CARACTERIZAÇÕES DAS SUPERFÍCIES POR MEIO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	88
5 CONCLUSÕES.....	95
REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

As ligas metálicas, em especial um determinado grupo, podem possuir características pontuais como o efeito memória de forma, que as tornam especiais para utilização em algumas áreas da engenharia e na produção de biomateriais. O efeito de memória de forma (EMF), que pode ser definido como a capacidade de um material, após ter sido deformado plasticamente em seu estado martensítico, voltar ao estado ou forma original com o aquecimento a temperaturas superiores à temperatura de transformação martensítica. Isso acontece com a transformação da sua estrutura cristalina de martensita para austenita via processos térmicos, resultando grandes deformações.

As ligas de níquel-titânio, com efeito, memória de forma são conhecidas mundialmente desde a década de 70 e são, atualmente, muitas vezes empregadas em engenharia e em tecnologia mecânica com aplicações práticas tais como fabricação de dispositivos e artefatos para ortodontia, medicina e robótica; incluindo o setor aeroespacial (JACKSON et al., 1972, HUMBEECK et al., 1998; OTSUKA, 2002).

Dependendo da aplicação desse material metálico, um desempenho satisfatório contra-ataque corrosivo é um dos requisitos essenciais para o emprego de NiTi EMF. De qualquer forma, os resultados dos primeiros testes de corrosão conduzidos sobre ligas de NiTi, revelaram que essas ligas binárias podem resistir à corrosão por pites em ambiente marinho (JACKSON et al, 1972).

Estudos têm demonstrado que a resistência à corrosão do NiTi é atribuída à presença de um filme fino de óxido passivo cobrindo a superfície dessa liga binária. A formação de um filme de óxido muito estável, contínuo e altamente aderente sobre a superfície do NiTi é a condição básica para configurar uma barreira de proteção efetiva contra corrosão quando a liga é submetida a um eletrólito suficientemente agressivo; especialmente em soluções aquosas com cloreto de sódio dissolvido. Caso contrário, a quebra de passividade da liga é uma possibilidade real podendo sofrer corrosão localizada a partir de sítios específicos (RONDELLI, 1996; SHABALOVSKAYA, 2003).

Com o surgimento de stents expansíveis por balão no ano de 1988 por Palmaz, e a aprovação do FDA para procedimentos vasculares periféricos em 1990 e vasculares coronários em 1994, milhões de indivíduos foram submetidos a

procedimentos de implantes de stents coronários (OTSUKA, 2002).

O desenvolvimento de maneira acelerada neste campo da medicina, teve como base os excelentes resultados obtidos, expandindo assim a utilização dessas ligas metálicas também para tratamentos ortodônticos e obtendo resultados positivos em decorrência das características de Superelasticidade e Efeito Memória de Forma desses materiais.

Porém, em decorrência da alta concentração do Níquel em ligas metálicas de NiTi é possível a dissolução do Níquel nos líquidos corpóreos por corrosão, podendo ocasionar efeitos indesejados como rejeição, sendo necessário cada vez mais estudar os fenômenos da biocompatibilidade e biotoxicidade das ligas de NiTi. Exposição a níveis elevados de Níquel podem acarretar sérios problemas respiratórios, reações alérgicas locais e sistêmicas, além de inibição da reprodução celular.

O níquel metálico e ligas de níquel são possivelmente carcinogênicos ao corpo humano, mas um teor inferior a 0,2% atende as exigências para a sua aplicação na medicina e odontologia (FILHO, 2010). Por esse motivo, existem inúmeros estudos que visam minimizar as concentrações de Níquel das ligas de NiTi e acrescentar um terceiro metal para formação de uma liga metálica ternária, sem que haja perda das principais características que tornam as ligas de NiTi amplamente utilizadas atualmente.

Todavia, para que seja possível a evolução nas etapas de projeto e processamento desses biomateriais para utilização na Medicina e Odontologia, é de grande importância uma detalhada caracterização dos materiais utilizados, bem como do produto finalizado, pois com esse amplo conhecimento de suas características é possível melhorá-las.

Uma das abordagens utilizadas para este tipo de caracterização é a análise das novas ligas ternárias NiTiCu, comparando-as com as ligas de NiTi que já possuem uma utilização bem consolidada, para determinar semelhanças e diferenças relevantes entre eles e quais as propriedades relevantes e dignas de melhoria em cada um.

Desta forma, este trabalho está comprometido com um estudo inovador, que teve como base a produção de ligas metálicas com incremento de concentrações elevadas e nunca estudadas de 5%, 10% e 15% de Cobre nas ligas binárias de NiTi, gerando assim ligas ternárias de NiTiCu para posterior estudo eletroquímico e de

caracterização superficial das diferentes concentrações das ligas de NiTiCu comparando-as com a liga de NiTi equiatômica, no intuito de observar suas características e perceber como a adição de Cobre podem alterar o comportamento do material em estudo, quanto a sua resistência a corrosão e as suas alterações superficiais, para posterior utilização como um biomaterial na medicina e odontologia.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar resistência à corrosão e a subsequente caracterização morfológica das ligas metálicas binárias de NiTi (equiatômicas) e ligas metálicas ternárias de NiTiCu.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter ligas com característica memória de forma a base de NiTi e NiTiCu pelo processo de fusão a plasma seguida de moldagem por injeção.
- Produzir amostras em forma de discos para ensaios de caracterização microestrutural, mecânica e de resistência à corrosão.
- Analisar a corrosão eletroquímica das ligas metálicas de NiTi (equiatômica) e NiTiCu (50%Ti- 45%Ni- 5%Cu; 50%Ti- 40%Ni- 10%Cu; 50%Ti- 35%Ni- 15%Cu) em Solução de Hank's e Solução de Saliva Artificial em temperatura ambiente de aproximadamente 25°C;
- Verificar a aplicabilidade das técnicas eletroquímicas de polarização linear, impedância e voltametria cíclica aplicadas nas amostras.
- Verificar a aplicabilidade de ensaios de caracterização mecânica e microestrutural das ligas de NiTi e NiTiCu, tais como: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microdureza de Vicks e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Comparar a resistência à corrosão entre as ligas de NiTi e NiTiCu, em solução de Solução Balanceada de Hank's e Solução de Saliva Artificial.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 OS BIOMATERIAIS E SUA IMPORTÂNCIA

Nos últimos anos existe grande procura e avanço no estudo dos biomateriais, devido a capacidade se ser empregado em diversos ramos da ciência e tecnologia, como por exemplo na medicina, odontologia, medicina veterinária e farmacologia. Esses biomateriais podem ser utilizados na forma de implantes e em contato direto com tecidos humanos. Segundo Park (1979), pode-se considerar também como biomaterias os bisturis, lâminas e demais instrumentos cirúrgicos que mesmo estando fora do corpo humano entram em contato com fluidos corpóreos.

Os biomateriais são substâncias, seja ela pura ou combinada de origem natural ou sintética, com exceção de drogas, que venham a ser utilizadas por um período de tempo indeterminado, visando tratar, aumentar ou substituir, de forma parcial ou total, órgãos, tecidos ou funções corporais danificadas por doenças ou acidentes nos seres humanos (WILLIAMS, 1987).

Tais materiais devem ter a capacidade de serem tolerados pelo organismo humano de forma permanente ou transitória, pois são utilizados como parte ou como um todo de um sistema, visando tratar, restaurar ou substituir algum órgão, tecido ou função corpórea " (MIRTCHI,1989).

Para que um material possa ser aceito e utilizado clinicamente como um material de implante e seja considerado um biomaterial, é necessário acatar a dois critérios fundamentais, sendo biocompatível e biofuncional.

A Biocompatibilidade está relacionada com a capacidade de um material ou componente de desempenhar sua função, com o grau desejado de incorporação no organismo, sem provocar qualquer efeito local ou sistêmico indesejável neste organismo (WILLIAMS, 1999).

Pode-se também afirmar que a biocompatibilidade é descrita como a capacidade de um dispositivo de não apresentar efeitos tóxicos ou prejudiciais em sistemas biológicos; porém esta definição é bastante incompleta, pois trata apenas da ausência de reações negativas sem incluir interações positivas desejáveis. Segundo a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), biocompatibilidade é a comparação entre a resposta produzida por um tecido implantado com o material

em estudo e a resposta reconhecida e estabelecida como adequada com materiais-controle (ASTM-F1088).

Já a biofuncionalidade está relacionada com a capacidade do material ou componente de apresentar desempenho imediato e com êxito da função específica (estática e dinâmica) da parte do corpo que está sendo substituída (RAVAGLIOLI, 1992).

De acordo com Hench (1993) e Rigo (1999), os biomateriais podem ser reunidos em classes, segundo a resposta fisiológica obtida em:

- **Biotoleráveis:** materiais apenas aceitos pelo organismo. São isolados dos tecidos adjacentes pelo método de encapsulamento por uma camada de tecido fibroso de espessura inversamente proporcional à sua tolerabilidade. A maioria dos polímeros sintéticos e dos metais compõem esta classe.

- **Bioinertes:** materiais tolerados pelo organismo e que induzem uma resposta mínima local do sistema imunológico, formando um envoltório fibroso de espessura praticamente inexistente. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio e carbono.

- **Bioativos:** materiais que permitem uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, interagindo intimamente com este e possibilitando a formação de uma ligação química. Nesta classe estão os vidros e vitrocerâmicos à base de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

- **Absorvíveis:** materiais que são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo após certo período de tempo em contato com os tecidos. Exemplos destes materiais são o fosfato tricálcico (TCP) e o poli-(ácido láctico).

2.2 AS LIGAS METÁLICAS DE NiTi E NiTiCu

Um determinado grupo de ligas metálicas possuem características bastante especiais como a Superelasticidade (SE) e o Efeito Memória de Forma (EMF). Estas propriedades estão relacionadas com a capacidade que essas ligas metálicas possuem de recuperar a forma original após sofrerem grandes deformações ou quando são aquecidas a temperaturas relativamente baixas, readquirindo a configuração anterior à deformação.

Dentre as ligas que apresentam Superelasticidade (SE) e/ou Efeito Memória de Forma (EMF), evidencia-se aquelas dos sistemas NiTi, CuZnAl, CuAlNi e AuCd,

que admitem deformações reversíveis entre 3% e 8% (KRISHNAN et al., 1974; SHAW e KYRIAKIDES, 1995; HUMBEECK e STALMANS, 1998; OTSUKA e WAYMAN, 1998; HODGSON et al., 1999; MCNANEY et al., 2003).

Toda a percepção e os estudos para verificação dos efeitos de SE e/ou EMF começaram a ser observados no ano de 1932, com o primeiro registro de uma transformação martensítica com memória de forma, devida a Chang e Read (apud Hodgson *et al.*, 1999), em que a reversibilidade da transformação foi observada em AuCd através de metalografia e calorimetria diferencial (DSC). Em 1938, a transformação foi verificada em latão (CuZn) e, em 1962, Buehler *et al.* (apud Hodgson et al., 1999) verificaram o efeito em liga níquel-titânio (NiTi) equiatômica, no “Naval Ordnance Laboratory – NOL” em Silver Springs, Maryland – EUA. Passados dez anos, alguns produtos fabricados com o material estavam disponíveis no mercado e a compreensão do efeito já se encontrava avançada. Nesse contexto, as ligas de NiTi e à base de Cu, tornaram-se alvo da maioria dos esforços de pesquisa e exploração comercial, dentre os grupos das ligas que exibem EMF. (HODGSON et al., 1999).

A primeira utilização em grande escala de uma Liga Memória de Forma (LMF) deu-se em 1971, com uma conexão de NiTi para tubulação hidráulica de titânio da aeronave Grumman F-14 (Melton, 1998; Wayman, 1980; Otsuka & Ren, 1999). Porém, foram necessários aproximadamente 25 anos para que as LMF se tornassem materiais funcionais bem conhecidos. A competição, inicialmente estabelecida entre as ligas à base de Cu e as de NiTi, evoluiu para a consolidação da superioridade das ligas de NiTi na maioria das aplicações comerciais (HUMBEECK, 1999).

Otsuka e Ren (1999) atribuíram a existência de um número superior a 10.000 patentes de aplicações de materiais com EMF e/ou SE, dentre eles as ligas de NiTi. Teve-se então a primeira utilização comercial da propriedade de superelasticidade destes materiais nos aros ortodônticos, sendo utilizado inicialmente um material martensítico à temperatura ambiente. Destacaram o emprego, naquela época, do mecanismo de superelasticidade da martensita induzida por tensão (MIT), sendo este particularmente adequado às aplicações médicas e dentárias, uma vez que a otimização do efeito pode ser conseguida facilmente em uma faixa de temperaturas entre a ambiente e a do corpo humano.

Ao contrário das aplicações das ligas com EMF, que muitas vezes podem ser

projetadas com o emprego de outros materiais a um custo mais baixo (bimetais, por exemplo), a propriedade da superelasticidade é apresentada tipicamente apenas por esses materiais. Além do fato de que as ligas NiTi são os metais com maior “efeito mola” hoje disponíveis, o projeto de componentes superelásticos é relativamente simples, não demandando ciclagem térmica ou mecanismos de reconfiguração no resfriamento (HUMBEECK, 1999).

Utilizava-se classicamente na medicina e odontologia ligas dos sistemas Fe-Cr-Ni, Co-Cr e Ti-Al-V, mais recentemente as ligas de NiTi têm sido consideradas biomateriais mais adequados, tendo em vista suas propriedades de biofuncionalidade (habilidade de desempenhar a função desejada pelo tempo previsto dentro do corpo), biocompatibilidade (não ser tóxico durante o período em que estiver implantado), estabilidade mecânica, resistência à corrosão, dentre outras. Além de aros ortodônticos, esses materiais têm sido empregados em instrumentos endodônticos rotativos acionados a motor (limas endodônticas), pinos para implantes, próteses de raízes dentárias, fio-guia para cateteres de uso médico (endoscópios ativos), *stents* de desobstrução cardiovascular, filtros de coágulos sangüíneos venais, dispositivos vários de uso ortopédico, tais como placas ósseas para fixação de fraturas e próteses porosas de articulações, dentre outros (OTSUKA e WAYMAN, 1998; HODGSON et al., 1999; OTSUKA e REN, 1999).

No processo de produção das ligas de NiTi com Efeito Memória de Forma com uma composição aproximadamente equiatômica, verifica-se alguns problemas como a necessidade de controle rigoroso da composição química, bem como a dificuldade de trabalho a frio e por último a necessidade de tratamento termomecânico para produzir a propriedade de memória de forma. Como o Ti líquido reage fortemente com oxigênio, o material para produção da liga é fundido a vácuo por indução sob alta frequência, através de feixe de elétrons, plasma ou a arco com argônio (SUZUKI, 1998).

A capacidade de se trabalhar a quente melhora com o aumento da temperatura, em especial sob temperaturas acima de 527°C, e a temperatura ótima está situada em torno de 800°C. Já a capacidade de se trabalhar a frio é bem pior que a quente, sendo bastante prejudicada pela composição da liga, piorando com o aumento do teor de Ni, especialmente se este exceder 51%at. Após ser trefilado, o fio de NiTi é conformado em sua configuração final e em seguida sofre tratamento térmico para adquirir a propriedade de memória de forma. O tratamento térmico para

superelasticidade é basicamente o mesmo que para Efeito Memória de Forma, tendo em vista que essas duas propriedades estão inter-relacionadas. Recentemente vêm sendo desenvolvidas técnicas mais sofisticadas para a produção de ligas com memória de forma, empregando metalurgia do pó (SUZUKI, 1998).

2.2.1 O Sistema NiTi

2.2.1.1 Transformações martensíticas em ligas NiTi

São conhecidas como transformações martensíticas as modificações volumétricas de natureza cisalhante, que acontecem devido ao movimento cooperativo de átomos, quando o material sofre resfriamento ou deformação. Tais transformações distinguem-se das maclações, pelo fato de que nestas não ocorre mudança de fase, mas reorientação atômica volumétrica da mesma fase, sendo capaz de produzir deformação plástica que, como tal, é determinada pela aplicação de tensão. Nos dois casos, cada volume realinhado do material sofre uma mudança de forma que distorce a matriz circunvizinha (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994; SHEWMON, 1969).

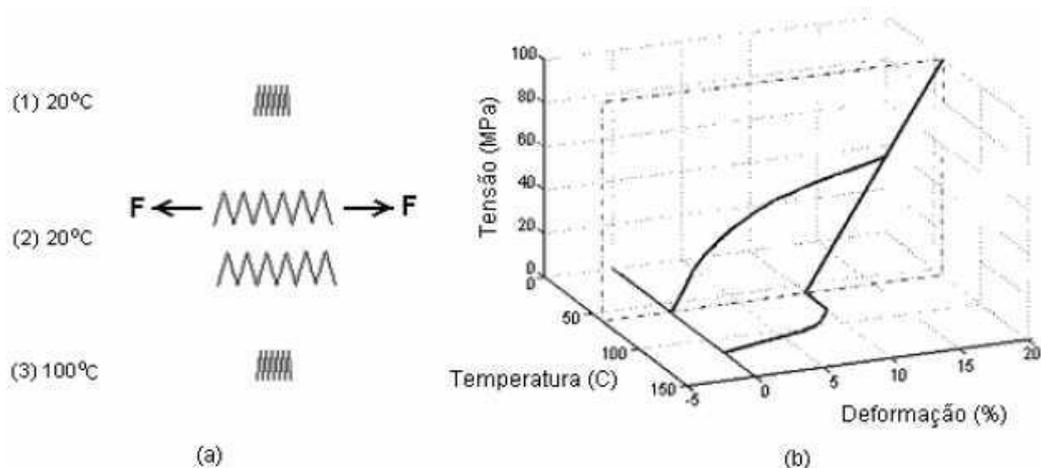
Martensitas são encontradas mais comumente na forma de pequenas placas ou lentes, que se formam sobre os denominados planos de hábito, que são as superfícies de separação entre as duas fases. Estes não são, na maioria dos casos, planos cristalograficamente invariantes (não-distorcidos), uma vez que é difícil a existência de planos comuns entre estruturas cristalinas de duas fases com simetrias de rede distintas. Microscopicamente, as placas de martensita podem apresentar subestruturas de deformação invariante de rede em seu interior, por maclação ou escorregamento, que promovem maior acomodação das deformações da rede, minimizando as distorções dos planos de hábito. Por esta razão, macroscopicamente os planos de hábito são frequentemente considerados invariantes, análogos aos planos de macla (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994).

2.2.1.2 Mecanismos de efeito memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE)

O Efeito Memória de Forma (Figura 1a), está relacionada com a capacidade

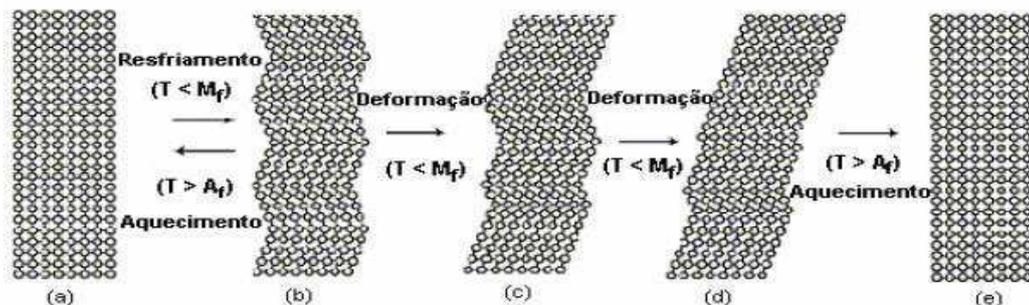
que um material possui, após sofrer grandes deformações devidas à aplicação de tensão, uma vez retirada esta tensão recupera sua forma inicial com o aumento da temperatura. A Figura 1(b) apresenta uma típica curva deformação *versus* tensão-temperatura, correspondente a este comportamento. A recuperação de forma ocorre pela transformação reversa, da martensita para a fase autenítica (Figura 2).

Figura 1: (a) Ilustração do EMF, (b) curva deformação *versus* tensão-temperatura.



Fonte: a) (OTSUKA e WAYMAN, 1998), b) (AURICCHIO e LUBLINER, 1997)

Figura 2: Mecanismo de EMF



Fonte: OTSUKA e WAYMAN, 1998.

No início o material está austenítico (Figura 2(a)) e, com seu resfriamento, forma-se a martensita auto-acomodada, multivariante (Figura 2(b)). Em seguida, é submetido a carregamento mecânico, induzindo a conversão da martensita multivariante em martensita univariante (demaclação ou reorientação de variantes),

adquirindo deformação residual (Figura 2(c), (d)). Finalmente (Figura 2(e)), a configuração inicial é recuperada através de aquecimento acima de A_f (OTSUKA e WAYMAN, 1998).

Segundo Otsuka e Wayman (1998), a deformação pode ser totalmente recuperada quando (a) tiver ocorrido somente por movimento de contornos de macla e (b) a transformação for cristalograficamente reversível. Caso uma das duas condições não for observada, ou ocorrer apenas parcialmente, o EMF não será completo.

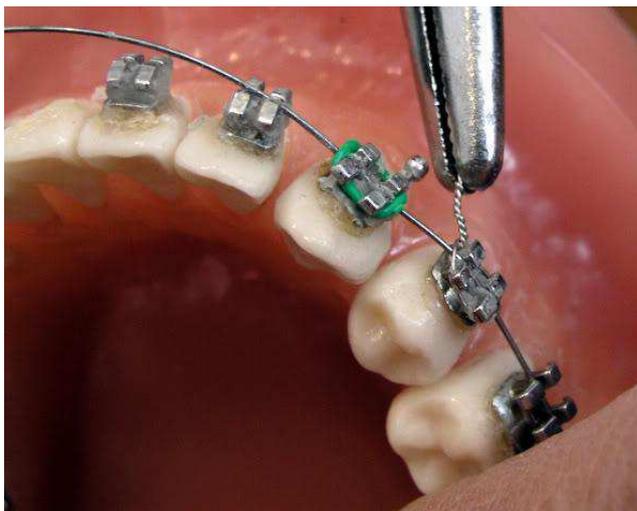
Krishnan et al. (1974) afirmam que a recuperação total nunca é conseguida, resultando sempre alguma deformação plástica, que não é recuperada com o aquecimento até A_f . Uma das razões da reversibilidade da martensita termoelástica é a inerente pequena quantidade de deformação elástica criada pela mudança de estrutura cristalina, de maneira que os limites elásticos das fases envolvidas não são excedidos, não ocorrendo, portanto, deformações plásticas.

As microdeformações que aparecem em torno das placas individuais de martensita são efetivamente canceladas pela formação de grupos de placas mutuamente acomodadas, resultando em pequena mudança de forma líquida (PERKINS, 1981).

2.3 APLICAÇÕES DAS LIGAS DE NiTi E SUA BIOCAMPATIBILIDADE

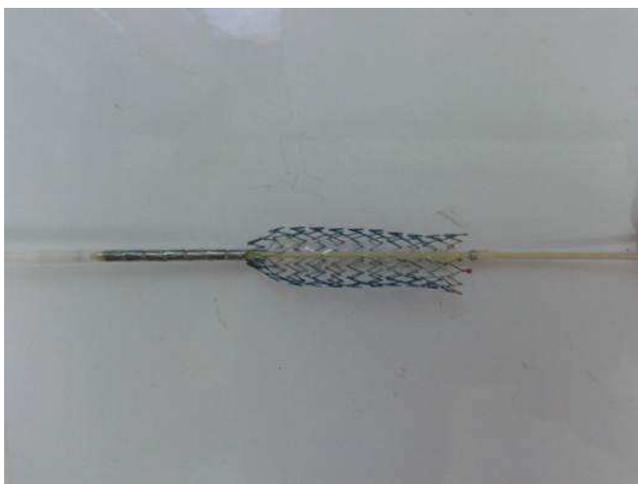
Os dispositivos que são fabricados utilizando-se em sua composição as ligas de NiTi, possuem uma grande gama de aplicações em diversas áreas da medicina, odontologia e engenharia. As aplicações das ligas de NiTi na medicina e odontologia (Figuras 3 e 4) é de grande importância devido as suas características de biocompatibilidade, superelasticidade e o seu efeito memória de forma permitem a utilização dessas ligas em procedimentos cirúrgicos convencionais ou na utilização em novos casos clínicos. No campo da engenharia as ligas de NiTi são utilizadas em antenas de telefone celular, para produção de isca de peixes e na parte de robótica (CORTE, 2008; NDC, 2003).

Figura 3: Braquetes e fio ortodôntico



Fonte: <http://www.papofurado.com/braquete-aparelho-ortodontico.html> (2016)

Figura 4: Stent Cardiovascular



Fonte: Própria (2012)

A biocompatibilidade de um material está estreitamente relacionada com a resposta fisiológica da célula em contato com a sua superfície, neste caso com as ligas de NiTi ou NiTiCu. Os fenômenos de interação entre células e substratos podem ser definidos de forma bastante abrangente, como mecanismos pelos quais as células são capazes de responder a estímulos do meio ambiente externo e como estes influenciam sua adesão, proliferação e diferenciação. Entender os mecanismos que influenciam o comportamento celular na microestrutura da superfície pode ajudar a aperfeiçoar a superfície de futuros implantes. (PFEIFFER et al., 2003; ANSELME e BIRELLE, 2005; FILHO, 2010)

Existem diversos estudos sobre biocompatibilidade desta liga, principalmente se tratando da quantidade de níquel liberada nos organismos dos receptores e os efeitos nocivos que estes podem causar ao desempenho de implantes. No entanto, as características mecânicas atípicas exibidas por esse tipo de liga só existem devido a sua composição química, onde se faz necessário um grande percentual de níquel (CORTE, 2008).

Deve-se avaliar, entretanto, que quando falamos em biocompatibilidade apenas as camadas atômicas mais superficiais do metal interagem com o meio, ao contrário das demais camadas do material que contribuem de maneira ínfima às características mecânicas exibidas pelo todo (CORTE, 2008).

Na literatura é possível identificar casos de corrosão seletiva podendo modificar a quantidade de elementos presentes em alguma região específica da liga. A utilização desse auxílio para a produção de camadas superficiais finas empobrecidas em níquel sobre ligas NiTi é um recurso que deve ser explorado com a finalidade de aperfeiçoar a biocompatibilidade desta liga, como o menor.

Em decorrência da alta concentração do Ni, teoricamente é possível a dissolução do Ni nos líquidos corpóreos por corrosão, podendo ocasionar efeitos indesejados. Os fenômenos da biocompatibilidade e biotoxicidade do NiTi, têm sido exaustivamente estudados. O níquel é um componente normal da dieta, mas sua exposição a níveis elevados pode acarretar sérios problemas respiratórios, reações alérgicas locais e sistêmicas, além de inibição da reprodução celular. O níquel metálico e ligas de níquel são possivelmente carcinogênicos ao corpo humano, mas um teor abaixo de 0,2% atende as exigências médicas (FILHO, 2010).

O Titânio pode corroer muito rápida ou lentamente, dependendo das condições do meio. Pode ocorrer em duas condições: em anaerobiose, onde a água é o agente de oxidação e em aerobiose, onde o oxigênio é o agente de oxidação. No ambiente fisiológico a corrosão ocorre em condições aeróbicas (FILHO, 2010).

O Cobre é encontrado numa grande variedade de sais minerais e de compostos orgânicos, podendo também ser encontrado na natureza na sua forma metálica. A população de um modo geral pode ser exposta ao cobre por inalação, ingestão de alimentos e água ou contato dérmico, porém a principal via de exposição não ocupacional é a oral (ALLAN, 1997).

Não existem dados concretos e divulgados da Toxicidade do Níquel e Cobre

quanto a sua dosagem letal venosa, porém é possível a verificação das dosagens letais orais desses metais na sua forma de Cloreto, conforme identificado por meio das Fichas de Informação de Segurança dos Produtos Químicos (FISPQ).

Segundo a FISPQ do Cloreto de Níquel é possível verificar que a toxicidade aguda em termos de Dose Letal (DL 50) oral em ratos de 105 mg/Kg (ANIDROL, 2016). Com relação aos valores obtidos por meio da FISPQ para o Cloreto de Cobre, verifica-se que a toxicidade aguda referente a Dose Letal (DL 50) oral em ratos é de 584 mg/kg (RESIMAPI, 2016).

Mesmo não existindo na literatura dados pontuais quanto a nível de toxicidade venosa ou oral dos metais Níquel e Cobre em seu estado eletrolítico, podemos levar em consideração os dados de toxicidade aguda oral quando apresentados na forma de Cloretos de Níquel e Cloreto de Cobre, por se tratar de uma possível forma que esses metais podem se fazer presente na corrente sanguínea após sua dissolução devido a corrosão. Desta forma, verifica-se que a concentração para que alcance a toxicidade aguda das doses letais orais no Cloreto de Cobre é mais de 5 vezes maior do que a verificada para o Cloreto de Níquel, indicando assim que o Níquel será mais agressivo ao organismo humano do que o Cobre, sendo interessante o estudo de novas ligas metálicas que possuam Cobre em sua composição e menores concentrações de Níquel.

Para que as ligas de NiTi e NiTiCu sejam utilizadas na medicina ou odontologia é de fundamental importância um estudo amplo e aprofundado referente a biocompatibilidade e biotoxicidade, por isso é extremamente importante analisar o estado geral do indivíduo (paciente) que irá utilizar essas ligas, fatores imunológicos, perfusão tecidual e técnicas cirúrgicas empregadas durante o implante (ANDERSON et al, 1984).

2.4 COMPORTAMENTO DA LIGA NITI EM MEIO BIOLÓGICO

As ligas de NiTi após implantadas se alteram devido a presença de vários íons, proteínas e células, os quais modificam as reações de corrosão, causando assim a corrosão desses implantes metálicos a base de NiTi no corpo humano (WILLIAMS et al., 1996). Verifica-se elevadas concentrações de metal medidas em órgãos distantes devido à ionização, mas também às células

responsáveis pela fagocitose as quais circundam pequenas partículas de metais ou de óxidos metálicos (RYHÄNEN, 1999, p.31).

O NiTi é um excelente material para utilização em terapias minimamente invasivas, tendo em vista que possui boa biocompatibilidade e propriedades mecânicas raramente encontradas em outras ligas metálicas (Duerig *et al.*, 1996). Diversos estudos relatam a boa resistência à corrosão e a biocompatibilidade do NiTi, mas a alta quantidade de Ni na liga (55% em peso) e sua possível dissolução por corrosão ainda provocam algumas discussões quanto a sua biotoxicidade (SHABALOVSKAYA, 1997). Os tecidos corpóreos contêm água, oxigênio dissolvido, proteínas, e vários íons, como cloretos e hidróxidos, o que representa um ambiente agressivo para os metais e ligas usados em implantes (PARK *et al.*, 1992; SHRIER *et al.*, 1995).

O NiTi e ligas de Ti possuem uma boa resistência à corrosão com baixas correntes passivas e elevados potenciais de transpassivação, onde ligas à base de Ni apresentam uma corrente passiva 1000 vezes maior. A baixa corrente passiva do NiTi e das ligas à base de Ti indicam uma velocidade de corrosão inferior e conseqüentemente uma menor perda de íons do metal para o eletrólito ou o meio biológico, verificando-se assim um fator importante para a biocompatibilidade de qualquer liga (BREME, 1989; HIDELBRAND, 1998; BUCHNER, 1980).

A corrosão localizada (por pites), a corrosão galvânica e a corrosão por desgaste são tipicamente observadas em implantes. A corrosão galvânica pode ocorrer quando metais diferentes são usados e permanecem em contato, onde o metal menos nobre se torna anódico e corrói. Corrosão por desgaste ocorre quando existe movimento entre dois metais fazendo com que a camada passiva seja quebrada (BROWN, 1987).

A superfície das ligas metálicas de NiTi possuem grande quantidade de óxido de titânio (TiO_2), menores quantidades de óxidos de níquel (NiO e Ni_2O_3) e níquel metálico e, NiTi constitui a camada interna (HANAWA, 1991). A espessura da camada de óxido varia entre 2-20 nm. Dependendo do tipo de método de preparação, a superfície química e a quantidade de Ni podem variar em grande proporção (TRIGWELL *et al.*, 1997). A superfície de NiTi não tratada é na sua maioria composta por oxigênio, carbono e óxido de titânio com resquícios de Ni, o qual dissolve mais facilmente do que titânio porque seu óxido

é menos estável (OSHIDA et al., 1992).

Segundo Albrektsson et al. (1981) o titânio puro e algumas de suas ligas são considerados os materiais mais biocompatíveis que se conhece. A boa biocompatibilidade acontece em decorrência da estabilidade da camada de óxido de titânio. Durante o implante dos dispositivos contendo NiTi, a camada de óxido formada sobre um dispositivo de titânio cresce e agrega minerais e outros constituintes dos fluidos do organismo, e essas reações causam remodelamento da superfície.

O filme de óxido superficial presente nos implantes é constituído de duas camadas, uma de fosfato de cálcio e outra de óxido de titânio, ou seja, um filme de fosfato e cálcio sobre um filme óxido passivo. Essa boa biocompatibilidade da liga NiTi e outras ligas de Ti se deve em decorrência da presença do filme de fosfato de cálcio, enquanto a resistência à corrosão é adquirida devido ao filme de óxido passivo (HANAWA et al., 1991).

Numerosos fatores são capazes de afetar a corrosão metálica, como por exemplo a porosidade e a rugosidade que aumentam a área superficial do implante passível de reagir. Observa-se também que as áreas carregadas mecanicamente do implante são mais sensíveis do que as áreas sem carregamento (KRUEGER, 1983). Outros pontos como a estrutura, composição e espessura da camada passiva são largamente dependentes do metal e do ambiente, interferindo assim na corrosão metálica. Metais contendo vários elementos, além de impurezas e contaminantes, podem afetar as reações de corrosão (POEHLER, 1983).

A utilização de ligas de NiTi como implantes no corpo humano, propicia a utilização dessas ligas em um ambiente agressivo em decorrência da presença de diversos sais que estão presentes nos fluidos corpóreos. Quando os íons metálicos são dissolvidos de pontos onde a camada de óxido não está completamente desenvolvida, é formado um hidróxido metálico. Este é imediatamente envolvido por moléculas de água e posteriormente atacam a camada passiva. Quando existem íons cloreto, como no plasma humano, esses substituem as moléculas de água da camada passiva. Caso esta camada passiva não está completamente desenvolvida, os íons metálicos dissolvidos formam um complexo com cloreto, o qual é dissolvido nos fluidos do corpo (WILLIAMS et al., 1996).

Quando o filme passivo quebra localmente, a área anódica formada será muito pequena e sendo posteriormente cercada por uma área catódica muito grande, podendo causar uma corrosão local muito rápida e uma inesperada destruição do material (KRUGER, 1983).

A corrosão por pites é a forma mais comum de corrosão em *stents* de NiTi. Estudos apontam que a velocidade de penetração de um pite é aproximadamente 0,0046 cm/ano, e análises indicam a presença de óxidos de titânio como produtos da corrosão em torno do pite (CRAGG et al., 1993).

Segundo Endo et al. (1994), Villermaux et al. (1996) e Wen et al. (1997), existem diversos estudos que visam a proteção das ligas de NiTi contra a corrosão, sendo elas por meio de tratamentos superficiais, como por exemplo o recobrimento superficial com metais e polímeros, adição de cobre para ampliar o potencial de repassivação e também a utilização de laser para tratamento superficial.

Trepanier et al. (1998) realizaram um estudo para avaliar os efeitos sobre a resistência a corrosão ao utilizar tratamentos superficiais como o eletropolimento, tratamento térmico, e passivação com ácido nítrico. Os resultados mostram que todos esses tratamentos melhoram a resistência à corrosão da liga. Este melhoramento foi atribuído à remoção da camada de óxido nativa plasticamente deformada e a sua substituição por uma camada de óxido nova e mais uniforme. Verificou-se que a uniformidade da camada de óxido é o fator predominante para melhorar a resistência à corrosão, mais do que a espessura e composição desta camada.

A resistência à corrosão dos metais, com exceção dos metais nobres, está intimamente ligada com a formação e presença de um filme óxido do que com a não reatividade intrínseca do metal. A formação de um filme óxido superficial é de grande importância para a resistência à corrosão da liga NiTi (SHABALOVSKAYA, 2002).

2.5 CORROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS

2.5.1 Fundamentos da Corrosão Eletroquímica

Os processos corrosivos podem causar falha em serviço dos materiais metálicos, especialmente para as ligas de NiTi utilizadas na fabricação de *stents*, a

partir disso, devemos ter em mente os princípios que regem os processos de degradação por corrosão. Com isso, são expostos a seguir alguns aspectos termodinâmicos e cinéticos que formam a base para o entendimento dos diferentes mecanismos que levam à deterioração do material por corrosão.

Inicialmente, deve-se levar em conta que muitos dos fenômenos de corrosão são de natureza eletroquímica. Eles implicam o envolvimento de duas ou mais reações: a oxidação de um metal (reação parcial anódica) e a redução de um agente oxidante (reação parcial catódica).

O processo de corrosão (dissolução) do metal ocorre com a consequente perda de elétrons pelo mesmo. Nas reações catódicas ocorre o ganho de elétrons a partir do consumo de elétrons produzidos na reação anódica.

Os dois tipos de reação (anódica e catódica) ocorrem de forma simultânea, são interdependentes e a reação global não produz carga elétrica líquida.

Exemplificando com um processo de corrosão aquosa da liga de NiTi, em que ambos elementos metálicos são dissolvidos, onde a reação torna-se:



As reações catódicas podem ser a redução do próton H^+ , a reação de redução de oxigênio dissolvido em meio ácido, ou em meios básicos, ou em meios neutros, ou ainda a redução direta da água líquida. Dependendo da cinética de ambas as reações parciais, teremos a velocidade de corrosão.

2.5.1.1. Termodinâmica eletroquímica

Por diversos anos a termodinâmica vem sendo utilizada nos estudos dos processos de corrosão, com a finalidade de fornecer um conhecimento da variação de energia envolvida nas reações eletroquímicas de corrosão.

A direção espontânea das reações é controlada por essas variações de energia, sendo, portanto, uma medida direta da capacidade de trabalho do sistema, onde sua capacidade máxima pode ser expressa pela máxima energia elétrica

disponível ou força eletromotriz. A variação de energia livre, ΔG , pode ser associada com um potencial eletroquímico na condição de equilíbrio.

Nos processos de corrosão, a superfície de um metal normalmente se encontra coberta com uma camada de óxido, sendo capaz de proteger o metal de seu meio e fazendo com que as reações eletroquímicas que estão em jogo, além das concentrações (atividades) das espécies presentes, são capazes de promover a variação do potencial elétrico. Portanto, para compreendermos em sua totalidade o fenômeno de corrosão, é de fundamental importância saber quais os produtos de corrosão que fazem parte do sistema e sua interação com o meio.

Segundo Moreira (2011), Pourbaix apresentou uma importante contribuição em relação aos seus estudos referentes ao comportamento de sistemas eletroquímicos aquosos, desenvolvendo um método gráfico relacionando potencial e pH, ou seja, desenvolveu mapas termodinâmicos dos sistemas estudados. Os diagramas foram construídos a partir de cálculos baseados na equação de Nernst, fixando-se a concentração das espécies envolvidas - e utilizando-se os potenciais de eletrodo padrão, calculados a partir de dados termodinâmicos de solubilidade de óxidos e hidróxidos; além das constantes de equilíbrio das reações consideradas

No diagrama de Pourbaix, as regiões em que os íons solúveis do metal são estáveis abrangem as áreas de corrosão. Na região de passividade o filme de óxido (ou hidróxido) é estável e, portanto, o metal é definido como “passivo”. O metal é termodinamicamente imune à corrosão em áreas onde somente a sua forma reduzida é estável.

É necessário enfatizar que os diagramas de Pourbaix (termodinâmicos) representam exclusivamente uma origem indicativa que nos permite prever a possibilidade de uma reação ocorrer (ou não) na direção espontânea. Desde que não levam em conta os fatores cinéticos do processo, não sendo capaz de obter informações com relação a velocidade de reação nestes diagramas. Entretanto, nos casos de sistemas eletroquímicos reais, pode-se ajustar a faixa de potenciais para que a corrosão seja termodinamicamente impossível; ou seja, manter o potencial do metal na área de imunidade do diagrama.

Por outro lado, com a elaboração de estudos cinéticos, é possível a construção desses diagramas a partir de dados experimentais obtidos de curvas de polarização de um metal imerso em um eletrólito. Estes diagramas (cinéticos) possuem aplicação prática mais direta e são empregados em tecnologia de corrosão

(MOREIRA, 2011; SHREIR et al., 1995).

2.5.1.2 Velocidade de corrosão

As reações de natureza eletroquímica governam a corrosão de metais em meio aquoso, que produzem ou consomem elétrons durante esse processo. Ocorre um fluxo de elétrons que é medido como corrente elétrica na interface metal-solução, com uma velocidade determinada que possa ser traduzida como a velocidade da reação eletroquímica.

Ao mesmo tempo, origina-se um fluxo de massa a partir das reações eletródicas que se processam no sistema eletroquímico: a corrosão do metal e a redução catódica do espécime oxidado presente.

Na utilização de ligas metálicas, como ocorrido no presente trabalho é necessário um cálculo específico para a massa equivalente (M_{eq}) da liga, levando-se em consideração os elementos metálicos constituintes da mesma. Desta forma é possível a obtenção do cálculo da velocidade de corrosão das ligas metálicas em geral, levando-se em consideração a sua massa equivalente (FONTANA,1987; MOREIRA, 2011).

A proporcionalidade entre a corrente elétrica, ou corrente de corrosão, e a perda (ou ganho) de massa do metal corroído é dada pela lei de Faraday. Na grande maioria, as medidas de corrente de corrosão são expressas como densidade de corrente de corrosão, logo, é possível obter a velocidade de reação ou velocidade de corrosão (V_{corr}) de um metal (FONTANA,1987; MOREIRA, 2011).

2.5.1.2.1. Polarização e Sobretensão

Reações eletroquímicas que ocorrem na condição de equilíbrio apresentam velocidades de reações anódicas e catódicas iguais e de sentidos contrários. Então, para a reação:



Existe um equilíbrio dinâmico estabelecido e podemos assumir que a

densidade de corrente parcial anódica (j_a) é igual à densidade de corrente parcial catódica (j_c), ou seja:

$$j_0 = j_a = (-)j_c \quad (1.4)$$

Em que (j_0) é a densidade de corrente de troca, equivalente à velocidade reversível no equilíbrio; o sinal (-) adotado porque (j_c) é considerado negativo por convenção (ASTM G 3-89, 2004).

Embora não exista realmente corrente líquida alguma circulando pelo sistema, devido à condição de equilíbrio, esta é uma forma conveniente de se representar velocidades de reações eletródicas no equilíbrio. Entretanto, (j_0) é afetado pela natureza da superfície, composição do eletrólito, concentração das espécies participantes, temperatura; entre outros fatores (FONTANA, 1987).

No que diz respeito aos processos de eletrodos nas condições de não-equilíbrio, é necessário entender que existe possibilidade de um eletrodo, inicialmente no equilíbrio, alterar o seu potencial. Se ocorrer circulação de corrente em um sistema eletroquímico, por exemplo, devido à dissolução metálica em um eletrólito definido, o potencial de eletrodo que foi calculado pela expressão de Nernst, sofrerá uma variação e o novo potencial obtido será deslocado no sentido positivo (ou nobre). Com base nisso é possível afirmar que o eletrodo sofreu polarização anódica.

Simultaneamente, o potencial de eletrodo da espécie oxidante será deslocado no sentido negativo (ou ativo) e, conseqüentemente, apresentará polarização catódica.

Essa polarização é quantificada em relação ao potencial de equilíbrio, E_e , e recebe a denominação “sobretensão” (η). Então, para um eletrodo sofrendo corrosão, ou seja, polarizado com um potencial E_p , temos:

$$\eta_a = E_p - E_e \quad (1.5)$$

onde:

η_a = sobretensão anódica.

No caso do oxidante temos, portanto, a sobretensão catódica (η_c) cujo valor é negativo por definição.

Considerando-se que as concentrações das espécies químicas envolvidas em uma reação eletroquímica sejam iguais tanto na interface eletrodo-eletrólito quanto no seio do eletrólito, pode-se assumir que a reação se processa unicamente por transferência de carga devido à presença da dupla camada elétrica (DCE). Para uma reação ocorrer em um tempo finito, a barreira energética (WOLYNEC, 2003) situada dentro da DCE precisa ser vencida; e a energia de ativação necessária para se atingir o pico dessa barreira é o fator determinante desse processo. A velocidade de reação é proporcional ao número de espécies que possuem energia suficiente para sobrepujar essa barreira.

Desde que a etapa mais lenta é a que controla a velocidade de reação (fluxo de carga elétrica), podemos dizer que ela está sob controle de ativação ou submetida a polarização de ativação; sendo a sobretensão resultante denominada “sobretensão de ativação” (η^A). Se o processo é anódico, institui-se a sobretensão de ativação anódica (η_a^A). Por outro lado, no caso catódico, temos a sobretensão de ativação catódica (η_c^A).

Butler e Volmer derivaram uma expressão para uma reação eletródica controlada por ativação (transferência de carga), definida como equação geral da cinética de eletrodo, que correlaciona a densidade de corrente com o potencial; sendo ela descrita por (Wolyneec, 2003):

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n.F}{RT} \eta^A\right) - j_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n.F}{RT} \eta^A\right) \quad (1.6)$$

onde:

j = densidade de corrente,

j_0 = densidade de corrente de troca,

α = coeficiente de transferência de carga,

n = número de elétrons envolvidos na reação,

F = constante de Faraday,

η^A = sobretensão de ativação,

R = constante dos gases,

T = temperatura absoluta.

Desde que (η_c) é negativo por definição, à medida que impomos a um sistema eletroquímico uma maior sobretensão catódica, verificamos que o primeiro termo exponencial da equação [1.6] torna-se desprezível; notadamente quando " $\eta_c < -0,03 V$ " (WOLYNEC, 2003). Portanto, essa equação simplifica-se para:

$$j_c = j_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n.F}{RT} \eta_c^A\right) \quad (1.7)$$

onde:

j_c = densidade de corrente catódica.

η_c^A = sobretensão de ativação catódica.

Utilizando o mesmo raciocínio, no caso de imposição de grandes sobretensões anódicas ($\eta_a > 0,03 V$) (WOLYNEC, 2003):

$$j_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a^A\right) \quad (1.8)$$

onde:

j_a = densidade de corrente anódica.

η_a^A = sobretensão de ativação anódica.

Utilizando o logaritmo decimal ($\log = \ln/2,303$) e rearranjando, as equações tomam a forma das equações de Tafel (WOLYNEC, 2003; FONTANA, 1987).

$$\eta_c^A = b_c \log \frac{|j_c|}{j_0} \quad (1.9)$$

e

$$\eta_a^A = b_a \log \frac{j_a}{j_0} \quad (1.10)$$

onde b_a e b_c são coeficientes empíricos denominados declives de Tafel catódico e anódico, respectivamente; e são dados por:

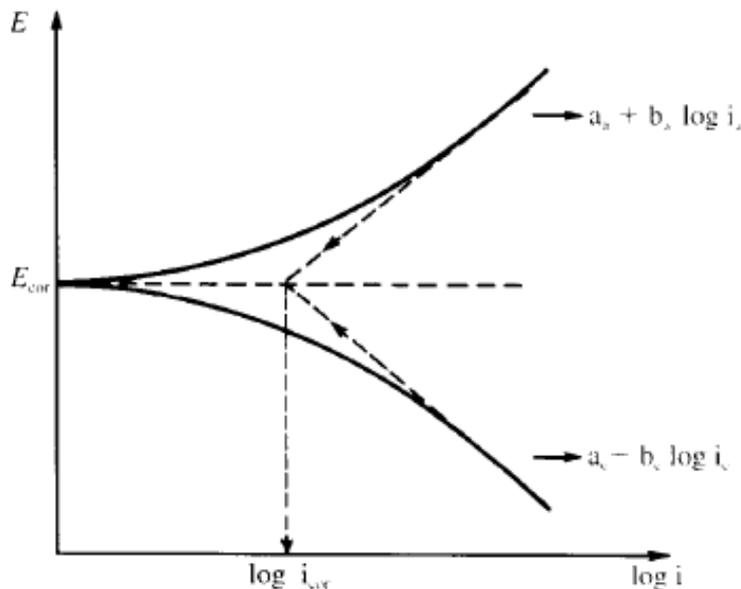
$$b_c = - \frac{2,303RT}{(1-\alpha)nF} \quad (1.11)$$

e

$$b_a = \frac{2,303RT}{\alpha nF} \quad (1.12)$$

Na Figura 5 é possível verificar a representação gráfica das curvas de Tafel, com seus declives catódicos e anódicos.

Figura 5: Representação gráfica da lei de Tafel



Fonte: Gentil,1996.

Nota-se que as equações de Tafel predizem uma variação linear do logaritmo da densidade de corrente com o potencial; e essa característica é uma importante

ferramenta na determinação de velocidade de corrosão eletroquímica conhecida como “Método de Extrapolação da Reta de Tafel”. Em se tratando dos ensaios eletroquímicos realizados neste trabalho, os valores dos coeficientes b_a e b_c representam a inclinação de Tafel anódico e catódico respectivamente, dependendo da direção de polarização. Os coeficientes de Tafel são obtidos a partir de um gráfico que permite por meio da extrapolação geométrica determinar a corrente de corrosão, que é vital para determinar a cinética de degradação de um material (López, 2010).

2.5.2 Passividade

A passivação é um fenômeno observado com certos metais e ligas em certas condições e se caracteriza por uma perda de reatividade do metal ou liga em um determinado meio. Existem metais que se tornam essencialmente inertes e agem como se fossem metais nobres e em contato com um determinado meio sofrem processo de passivação (UHLIG, 1971).

O termo “passividade” é utilizado de maneira genérica para se referir à perda de reatividade química experimentada por certos metais e ligas sob certas condições ambientais (FONTANA, 1987).

A passivação de um metal ocorre quando se forma uma película superficial protetora, que resulta da própria reação de corrosão, e que impede que a reação prossiga. Muitos metais e ligas com aplicações em engenharia, como os aços inoxidáveis e o alumínio, tornam-se facilmente passivos devido à formação de óxidos que constituem uma barreira à difusão, e que separam o metal do meio exterior, baixando substancialmente a velocidade de corrosão.

O processo de corrosão ativa em alguns casos é cessado pela formação da camada de óxido sobre a superfície do metal, desde que a densidade de corrente de corrosão que circula no sistema é diminuída drasticamente, independentemente do potencial, e se mantém estável em uma ampla faixa de potenciais de eletrodo.

A ruptura da camada passiva em pontos da superfície pode originar pites, depende da elevação do potencial até um valor crítico, e também da liga metálica e do meio corrosivo em questão. Pode ocorrer também corrosão no interior de frestas com a eventual formação de pites nessas regiões de eletrólito estagnado. Por outro lado, quando a camada de óxido protetor é resistente à ruptura localizada em potenciais elevados (nobres), pode ocorrer transpassividade (UHLIG, 1971) com a

desintegração acelerada da camada passiva e o conseqüente aumento da velocidade de dissolução do metal ou liga, sendo que a corrente de corrosão aumenta rapidamente em decorrência das reações eletródicas em jogo.

A formação da camada passiva acontece de maneira artificial ou por injeção de corrente elétrica externa no sentido de oxidação do metal e/ou liga empregado, ou por aplicação de tratamento de superfície específico a uma liga ou metal apassivável. Caso haja algum dano superficial na camada passiva em decorrência de processos mecânicos, dependendo das condições do meio, pode ocorrer um processo de regeneração principalmente em meios oxidantes, com a conseqüente repassivação dos materiais metálicas.

2.5.3 Classificações dos Processos Corrosivos

Segundo Gentil (1996), os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo.

Os processos corrosivos podem acontecer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante nesse estudo.

O autor afirma que as formas de corrosão podem ser apresentadas, considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Desta maneira, pode-se ter corrosão segundo:

- a morfologia: uniforme, placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- as causas ou mecanismos: por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- os fatores mecânicos: sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- o meio corrosivo: atmosférico, pelo sol, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos, etc;
- a localização do ataque: por pite, uniforme, intergranular e transgranular.

As características das diferentes formas de corrosão segundo o meio são bastante úteis no estudo dos mecanismos de ataque, e são classificados em:

a) Corrosão Uniforme

É a forma menos agressiva de corrosão. O ataque, neste caso, se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica, e sua penetração média é igual em todos os pontos.

b) Corrosão em Placas

Abrange os casos intermediários entre a corrosão uniforme e a corrosão localizada. Ocorre em algumas regiões da superfície.

c) Corrosão Alveolar

A corrosão alveolar se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro.

d) Corrosão Puntiforme (pite)

Este tipo de ataque, assim como a intergranular e intragranular, é uma das formas mais perigosas em que a corrosão pode-se apresentar. Neste caso a quantidade de material afetado não guarda relação com a magnitude dos inconvenientes. Durante a corrosão puntiforme, ou pite, o ataque se localiza em um ponto isolado da superfície metálica e se propaga até o interior do metal, muitas vezes transpassando.

Uma variação deste tipo de corrosão é a corrosão em frestas, ou Crevice Corrosion.

e) Corrosão Intergranular

Este tipo de corrosão localiza-se entre os grãos da estrutura cristalina do material (contorno de grãos) metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado, como é o caso da corrosão sob tensão fraturante (stress corrosion cracking, SCC).

f) Corrosão Intragranular

Este tipo de corrosão se processa no interior dos grãos cristalinos do material metálico o qual, pela perda de suas propriedades mecânicas, assim como na caso da corrosão intergranular, poderá fraturar à menor sollicitação mecânica com efeitos muito mais catastróficos que o caso da intergranular.

g) Corrosão Filiforme

A corrosão filiforme se processa sob a forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com filmes poliméricos, tintas ou metais ocasionando o deslocamento do revestimento.

h) Corrosão por Esfoliação

A corrosão por esfoliação ocorre em diferentes camadas e o produto de corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados, separa as camadas ocasionando um inchamento do material metálico.

i) Corrosão Grafítica:

Esse processo ocorre no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente e o ferro metálico é convertido em produtos de corrosão restando a grafite intacta, sendo possível observar uma região com aspecto escuro.

j) Dezincificação:

Corrosão que ocorre em ligas de cobre-zinco, também conhecida como latão. Neste processo observa-se a formação de regiões com coloração avermelhada em contraste com a característica cor amarela do latão.

k) Empolamento pelo Hidrogênio:

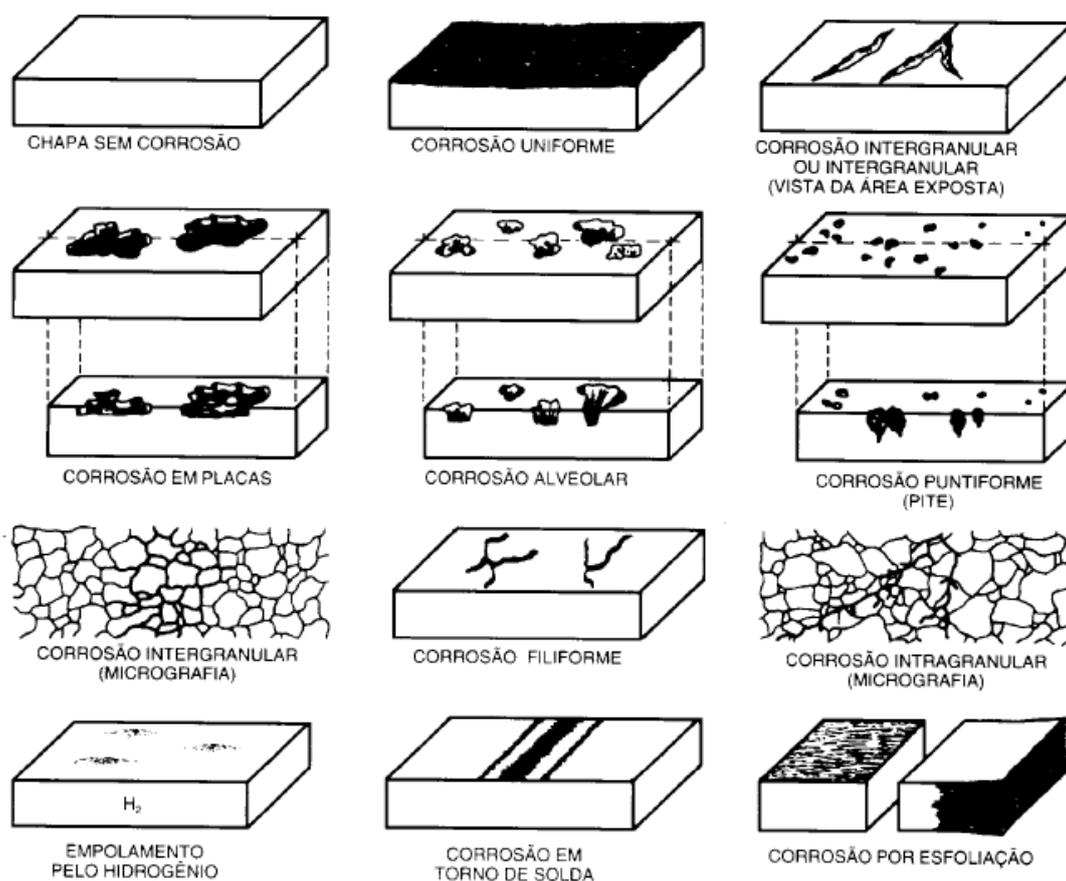
O hidrogênio atômico difundiu-se rapidamente devido ao seu pequeno volume atômico, por regiões com descontinuidade (inclusões e vazios), onde se transforma em hidrogênio molecular, exercendo pressão e originando a formação de bolhas.

l) Em torno do cordão de solda:

Geralmente ocorre em aços inoxidáveis não estabilizados ou com teores de carbono maiores que 0,03%, e a corrosão se processa intergranularmente em torno do cordão de solda.

Algumas das formas de corrosão classificadas anteriormente estão apresentadas na Figura 6.

Figura 6: Ilustração de algumas formas de corrosão.



Fonte: Gentil, 1996.

2.5.4 Resistência à Corrosão

Segundo Wolyneec (2003) e Fontana (2010), a corrosão metálica é resultante de uma reação eletroquímica na qual existe a movimentação iônica pelo eletrólito, normalmente aquoso.

Quando um metal é imerso em uma solução agressiva provoca o surgimento de uma diferença de potencial entre as duas fases, de natureza elétrica e química, denominada potencial eletroquímico (GENTIL, 2003). Após esse processo de corrosão metálica é possível ter o surgimento de uma película que apresenta comportamento passivo e é extremamente fina (aproximadamente 4nm) e, como é altamente aderente à superfície, apresenta a característica de inibir fortemente a ação corrosiva nesta região, não impedindo, porém, o fluxo de elétrons necessários para a reação (WOLYNEC, 2003).

O processo de corrosão eletroquímica ocorre sempre que houver heterogeneidade no sistema material metálico-meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas (GENTIL, 2003).

Deve-se observar que o processo corrosivo em alguns casos, pode ser benéfico e de grande importância industrial, como por exemplo, quando ocorre a oxidação de aços inoxidáveis, de titânio e de ligas que contenham cromo, com formação de películas protetoras de óxidos de titânio e cromo (GENTIL, 2003; IPT, 1993).

São de fundamental importância às etapas de conformação e acabamento do implante podendo ter efeitos significativos na resistência à corrosão do material com que o implante é fabricado. Com isso, testar a resistência à corrosão do material bruto é algo essencial, apesar de não fornecer necessariamente dados críticos relativos ao desempenho do dispositivo. Formas complexas com cantos, reentrâncias e outras irregularidades na geometria podem ter efeito significativo em densidades de corrente localizadas, podendo criar densidades de corrente flutuantes que não podem ser normalizadas para a superfície da peça como um todo (ASTM F2129-08: 2008).

Para implantes cardiovasculares, um ensaio de resistência à corrosão é requerido para avaliar a suscetibilidade dos componentes metálicos da prótese à corrosão em um ambiente fisiológico simulado para a duração pretendida do implante (ISSO/FDIS-25539-2: 2008). Considerar a corrosão neste caso inclui, mas não é limitado a, avaliação dos resultados de testes, revisão de literatura e consideração do histórico do desempenho clínico do(s) material (is) avaliado(s) (ISSO/FDIS-25539-2: 2008). O teste deve ser feito no dispositivo na sua forma e acabamento finais, como seria implantado (ASTM F2129-08: 2008).

O resultado esperado é a habilidade do implante de manter sua integridade. Os danos a serem avaliados incluem falha estrutural do implante, perda da completa aposição à parede do vaso, vazamento, entre outros. Tais falhas podem gerar eventos clínicos importantes como fratura do stent, trombose no implante, migração da prótese, rompimento de aneurisma, trauma vascular, trauma em estruturas adjacentes, obstrução do lúmen/estenose, isquemia entre outros (ASTM F2129-08: 2008).

3. METODOLOGIA

3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Neste trabalho de pesquisa, foram utilizados diversos equipamentos e dispositivos para a realização dos testes eletroquímicos, bem como a caracterização dos materiais em estudo.

3.1.1 Equipamentos e Dispositivos Básicos

Os equipamentos e dispositivos básicos empregados nas operações de preparação, pesagem e montagem dos corpos-de-prova, para a realização dos testes eletroquímicos de corrosão, foram: Lavadora ultra-sônica, marca UNIQUE ULTRASONIC CLEANER; Balança analítica, marca MARTE, modelo AL 500; Peagâmetro, marca INSTRUTHERM, modelo PH 1900; Paquímetro eletrônico digital, marca STARRETT, modelo 727; Acessórios e dispositivos especiais de acoplamento do corpo-de-prova.

3.1.2 Aparelhagem de Vidro e Equipamentos Auxiliares

Para a realização do corte das ligas metálicas estudadas foi empregado uma Cortadeira de precisão com disco diamantado, marca BUEHLER. Outros equipamentos auxiliares de processo e uma aparelhagem de vidro adequada foram amplamente utilizados como, por exemplo, balões de vidro, balões volumétricos, provetas graduadas, pipetas, béckeres, frascos Erlenmeyer, entre outros.

3.2 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes e/ou produtos químicos utilizados nas etapas de polimento, limpeza em geral e nos ensaios eletroquímicos de corrosão estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes/produtos químicos utilizados.

REAGENTE/ PRODUTO QUÍMICO	FABRICANTE	FINALIDADE
Acetona	ISOFAR	Limpeza dos corpos de prova
Água Deionizada	-----	Preparação da Solução
Água Destilada	-----	Limpeza de vidraria
Nitrogênio (Gás)	-----	Aerar o eletrólito
Pasta de Diamante	-----	Polimento
Pasta de Alumina	-----	Polimento

Fonte: Própria (2016)

3.3 SOLUÇÕES REATIVAS

Foram preparadas soluções reativas para os ensaios de corrosão, realizados durante este trabalho. Utilizou-se Soluções Balanceadas de Hank's sem Bicarbonato de Sódio, que possuem uma mistura de sais enriquecida com aminoácidos, vitaminas e outros componentes essenciais utilizados para o crescimento celular e que se assemelha a composição sanguínea. Na Tabela 2 encontra-se a composição da Solução Balanceada de Hank's.

Tabela 2: Composição da Solução Balanceada de Hank's.

Cloreto de Cálcio	0,1855 g.L ⁻¹
Sulfato de Magnésio 7H ₂ O	0,204 g.L ⁻¹
Cloreto de Potássio	0,4 g.L ⁻¹
Fosfato de Potássio Monobásico	0,06 g.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio	0,35 g.L ⁻¹
Cloreto de Sódio	8,00 g.L ⁻¹
Fosfato de Sódio Dibásico	0,0475 g.L ⁻¹
Glicose	1,00 g.L ⁻¹
Fenol Vermelho	0,011 g.L ⁻¹
pH	7,4 + 0,5

Fonte: Cultilab (2012)

Tabela 3: Composição da Solução de Saliva Artificial.

Fosfato de Potássio Monobásico	0,0036%
Fosfato de Potássio Bibásico Anidro	0,08%
Sorbitol 70%	4,27%
Cloreto de Potássio	0,063%
Cloreto de Magnésio	0,012%
Cloreto de Sódio	0,0863%
Cloreto de Cálcio	0,0072%
Sacarina Sódica	0,03%
Conservante	0,83%
Natrosol 225hr	0,1%
Água	q.s.p.

Fonte: Bulas (2012)

3.3.1 Solução-Teste para Ensaio de Corrosão

A solução-teste, empregada nos ensaios eletroquímicos de corrosão, foram preparadas de acordo com as especificações anteriores referentes as composições dos reagentes para preparação da Solução Balanceada de Hanks e da Solução de Saliva Artificial.

Para cada solução citada foi pesado a quantidade especificada no tópico 3.3, em 1L de água deionizada. O processo foi conduzido à temperatura ambiente, sob agitação constante até a dissolução completa do meio em pó, e a solução teste (eletrólito), reservada em recipiente plástico totalmente escuro à uma temperatura de 2°C à 6°C para não ocorrer nenhuma alteração no seu pH, que deve ficar próximo da neutralidade.

3.4 PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO CDP

As ligas de NiTi utilizadas neste trabalho de pesquisa foram as mesmas amostras utilizadas no trabalho de Filho (2010). Já as ligas metálicas de NiTiCu utilizados foram fabricadas na Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/Campus I. As ligas NiTi e NiTiCu foram obtidas pelo método Plasma Skull Push-Pull (PSPP) na máquina Discovery All, da marca EDG. Nesse processo, as cargas (Ti, Ni e Cu) são empilhadas em um cadinho de cobre e sob um eletrodo de tungstênio, responsável pela criação de uma tocha de plasma rotativa que é responsável pela fusão dos elementos em atmosfera

protetora de argônio.

Os tarugos resultantes da injeção do metal fundido em um molde de aço inox, possuem uma massa aproximada de 25 g. Posteriormente esses tarugos foram seccionados utilizando um processo de corte por eletroerosão, onde as amostras que foram analisadas estavam em formas de discos com aproximadamente 1 cm de diâmetro e espessura de 0,5 cm para as ligas de NiTiCu e 1 cm de diâmetro e espessura de 0,1 cm para as ligas de NiTi, medidas obtidas com o uso de paquímetro eletrônico digital.

3.4.1 Ligas NiTi e NiTiCu

As amostras das ligas de NiTi fornecidas para o estudo eram compostas por titânio para uso biomédico (ASTM F67-00), o níquel eletrolítico e cobre, possuindo composição química nominal apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Composição química das LMF à base de NiTi e NiTiCu.

Código da LMF	Composição nominal (% em peso)
Amostra 1	NiTi (equiatômico)
Amostra 2	50%Ti- 45%Ni- 5%Cu
Amostra 3	50%Ti- 40%Ni- 10%Cu
Amostra 4	50%Ti- 35%Ni- 15%Cu

Fonte: Própria (2016)

Para avaliação das ligas metálicas utilizando testes eletroquímicos e da caracterização superficial é de extrema importância a realização de um processo de lixamento das amostras de NiTi e NiTiCu. Visando-se obter amostras com um excelente polimento superficial, foram utilizadas lixas d'água do tipo 360 e 220, além de polimento com pasta de alumina e pasta de diamante com granulometria de 1 μm , 0,3 μm e 0,05 μm , sempre com o auxílio de uma máquina politriz da marca Arotec, modelo Aropol - E. Para finalizar, utilizou-se um banho de ultra-som e acetona PA, além de água deionizada, visando a limpeza das ligas metálicas.

Após a preparação, o corte e o polimento das ligas metálicas foram submetidas a um processo de embutimento, utilizando para isso um pedaço de cano de PVC, resina acrílica autopolimerizável e líquido acrílico autopolimerizável, conforme pode-se observar na Figura 7.

Figura 7: Imagem da amostra das Ligas de NiTi e NiTiCu após processo de embutimento com resina.



Fonte: Própria (2016)

3.5 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS EM MEDIDAS E ANÁLISES

3.5.1 Potenciostato

Para a obtenção de parâmetros de corrosão, a partir de testes eletroquímicos (ASTM G 3-89, 2004; ASTM G 61-86, 2009) adaptados, realizados em corpos-de-prova das ligas de NiTi e NiTiCu, foi empregado um Potenciostato/ Galvanostato da Methrom, modelo PGSTAT 302N, para aquisição de dados. As amostras foram colocadas em uma célula eletroquímica, tendo como eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl em solução de KCl 3 mol.L⁻¹ e com contraeletrodo o Eletrodo de Platina.

Figura 8: Potenciostato/ Galvanostato da Methrom, modelo 302 e da célula eletroquímica a três eletrodos.



Fonte: Metrohm (2016)

3.5.2 Procedimento de análise nos testes eletroquímicos

Finalizados os procedimentos de polimento e limpeza as amostras foram encaminhadas para a realização dos testes eletroquímicos. Estes testes são realizados em uma célula eletroquímica, a qual foi especialmente projetada para esses tipos de análises.

Essa célula eletroquímica consiste de um cilindro de vidro, com compartimentos para o eletrodo de trabalho (que foi a amostra analisada), o contraeletrodo (platina) e o eletrodo de referência (eletrodo de Ag/AgCl). Além disso, durante os testes é inserido na célula eletroquímica um pequeno tubo para o processo desaeração (retirada do oxigênio presente no sistema). O processo de desaeração do sistema ocorre durante todo o tempo da realização do teste eletroquímico com a finalidade de eliminar a presença de gás oxigênio dissolvido no meio para que o mesmo não atue como agente corrosivo.

A solução reativa utilizada nos ensaios de corrosão foi a Solução Balanceada

de Hank's e Solução de Saliva Artificial a uma temperatura de 25°C com variação de (\pm) 1°C.

3.5.2.1 Polarização Linear

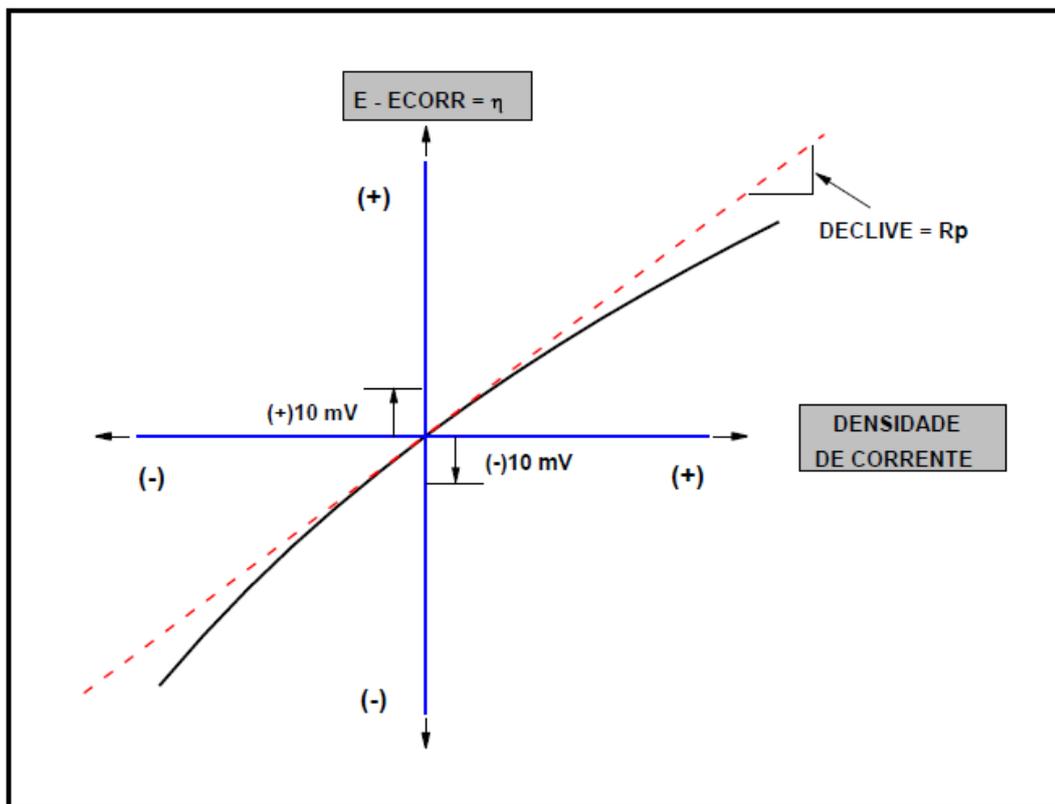
O termo “polarização linear” é empregado para descrever a linearidade da curva de potencial *versus* densidade de corrente, nas vizinhanças do potencial de corrosão, quando pequenas sobretensões ou perturbações de potencial da ordem de (\pm) 10 mV, ou ainda menores é aplicada a amostra em estudo. A origem desse termo é devido aos trabalhos desenvolvidos por Stern e Geary [STERN; GEARY, 1957; STERN, 1958], que desenvolveram também o conceito de resistência de polarização, discutido em seguida.

A resistência de polarização segundo STERN (1958), é definida como o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva potencial *versus* densidade de corrente.

A Figura 9 apresenta um gráfico hipotético de sobretensão aplicada *versus* densidade de corrente, onde pode ser notado o comportamento aproximadamente linear da curva traçada nas imediações do potencial de corrosão; ou seja, dentro da faixa de potenciais de (\pm) 10 mV em relação a (E_{corr}). O declive da reta tangente à curva representa a resistência de polarização (R_p) do material metálico.

A partir da curva obtida no teste de polarização linear por meio do programa atrelado ao potenciostato é possível fazer um ajuste na reta de Tafel e obter os dados de Tafel anódicas e catódicas em um $\log(|I|)$ versus E representação (Gráfico Tafel).

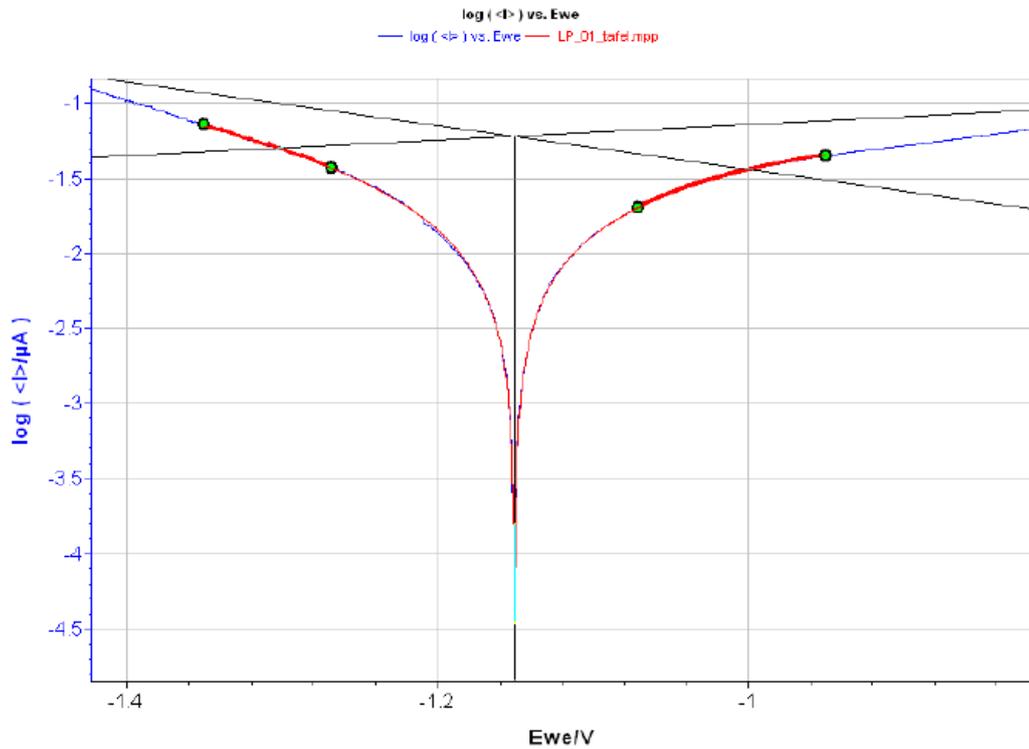
Figura 9: Curva de polarização linear hipotética para determinação da resistência de polarização.



Fonte: ASTM G 3-89, 2004.

O gráfico de Tafel (Figura 10) é exibido no $\log |I|$ vs E_{we} . Duas regressões lineares são feitas automaticamente usando o método dos mínimos quadrados. Cada ajuste linear é limitado com dois marcadores de círculo que podem ser movidos.

Figura 10: Gráfico de Tafel



Fonte: EC-Lab (2011).

Resultados do ajuste Tafel são calculados sempre que um marcador é movido. Conforme é movido o marcador para melhor ajuste de Tafel, o software recalcula o potencial de circuito aberto (E_{corr}) para intersecção regressões lineares, o valor de corrosão de corrente (I_{corr}) e as constantes de Tafel (β_a e β_c). A precisão Fit pode ser estimada com o X^2 , que se trata de um ajuste feito para minimizar possíveis erros ocorridos em faixas de varredura de potenciais muito grandes, reduzindo assim o erro entre a $I_{calc.}$ pelo modelo e o I_{medido} .

Finalmente o software calcula a taxa de corrosão (CR) de acordo com a equação seguinte:

$$CR = \frac{I_{corr} \cdot K \cdot EW}{d \cdot A} \quad (1.13)$$

CR = em milímetros por ano (mmpy)

I_{corr} = corrente de corrosão (A).

K = constante que define as unidades de a taxa de corrosão (3272 milímetros mm / (A-cm-ano)).

EW = peso equivalente (g / equivalente).

d = densidade (g/cm³).

A = área da amostra (em cm²).

Para os ensaios eletroquímicos de polarização linear foram utilizados uma taxa de varredura de 0,300 mV/s para todos os CDP. Os potenciais iniciais e finais para delimitar a varredura foram calculados a partir do potencial de circuito aberto, tendo uma variação de ($E_i = E_{oc} - 30$ mV) e ($E_f = E_{oc} + 30$ mV).

3.5.2.2 Impedância Eletroquímica

A técnica de impedância eletroquímica está baseada na utilização de um potencial dinâmico variado em pequena amplitude a fim de causar no sistema uma pequena variação. O sinal aplicado de potencial é feito de maneira senoidal, da mesma forma uma perturbação senoidal é verificada na corrente do sistema. A diferença entre as senóides descritas pelo potencial aplicado e corrente medida é utilizado na quantificação da impedância do sistema.

Tem-se como vantagens desse método o uso de pequenos sinais que não perturbam as propriedades do eletrodo, assim como a possibilidade de estudar as reações mesmo em meios de baixa condutividade além de ser possível determinar em uma mesma medida a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada do sistema examinado (CORTE, 2008). A impedância eletroquímica também é largamente utilizada nos estudos de corrosão metálica, onde é o método mais recomendado para estudar os mecanismos de corrosão, sendo também aplicada ao estudo de corrosão localizada, também conhecida como corrosão por pites.

A resposta de corrente com relação ao potencial variável aplicado se dá com certa defasagem, conhecida como ângulo de fase. A relação entre o potencial e a corrente de um sistema pode ser expressa por uma expressão semelhante à lei de Ohm:

$$E(t) = Z \cdot I(t) \quad (1.13)$$

Onde Z é a impedância, E é o potencial, I é a corrente e t é o tempo.

3.5.2.3 Voltametria Cíclica

Voltametria cíclica (CV) é a técnica mais utilizada para a aquisição de informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas. A Voltametria Cíclica fornece informações sobre processos redox, heterogênea de transferência de elétrons reações e processos de adsorção. Oferece uma localização rápida do potencial redox da espécie eletroativa.

A Voltametria Cíclica consiste em digitalizar linearmente o potencial de um eletrodo estacionário de trabalho usando uma forma de onda triangular potencial. Durante a varredura em potencial, o potenciostato mede a corrente resultante de reações eletroquímicas (consecutivas para o potencial aplicado). O voltamograma cíclico é uma resposta a corrente em função do potencial aplicado.

Tradicionalmente, esta técnica é realizada usando uma rampa reta analógico. Devido à natureza digital do potenciostato, no entanto, a rampa de reais aplicada consiste em uma série de pequenos passos potenciais que se aproximam da rampa linear desejado.

A técnica de "voltametria cíclica" corresponde a voltametria cíclica normal, usando uma escada digitais potencial, ou seja, ele roda definido incremento potencial regulares no tempo. O software ajusta o passo potencial para ser o menor possível.

A técnica é composta por:

- definição de um bloco de partida em potencial;
- varrer um primeiro potencial com um limite final E_1 ;
- varrer um segundo potencial na direção oposta com um E_2 limite final;
- a possibilidade de repetir n_c vezes o 1º e a 2º varreduras em potencial;
- uma digitalização final condicional inversa à anterior, com o seu próprio limite de E_F .

Note-se que todas as varreduras diferentes têm a mesma taxa de varredura (valor absoluto) (ECLAB, 2011).

3.5.3 Técnicas de Avaliação Superficial

3.5.3.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Foi empregado um equipamento que utiliza um sistema combinado de análise por microscópio eletrônico de varredura e espectrômetro de energia dispersiva (MEV), marca SHIMADZU SSX-550, para análise de produtos de corrosão *in situ* de amostras das ligas de NiTi e NiTiCu para análise da superfície em geral desse material metálico, no seu estado inicial. A utilização da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem como principal objetivo analisar, respectivamente, a morfologia e característica das superfícies nas amostras das ligas em estudo.

3.5.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica que registra o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado.

Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos e exotérmicos, permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas.

Os testes de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), foram realizados no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) Campis I da UFCG, empregando-se um equipamento com atmosfera protetora de nitrogênio. Preparou-se as amostras seguindo os seguintes passos. As amostras foram pesadas em balança analítica, limpas com álcool, secos e colocados em um cadinho de alumínio. Este cadinho, que em seguida era tampado e selado, constituía uma amostra. Foi utilizado um equipamento DSC da TA Instruments, modelo Q80, trabalhando a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min em uma faixa de temperatura situada entre - 60 °C e 120 °C. Como referência, foi usado um segundo cadinho de alumínio vazio e para evitar condensação de água e oxidação do

material, a câmara de aquecimento foi preenchida com nitrogênio.

3.5.3.3 Microdureza de Vicks (HV)

A dureza é uma propriedade mecânica largamente utilizada em estudos e pesquisas mecânicas e metalúrgicas, e principalmente na especificação e comparação de materiais.

Para o conceito de dureza são atribuídos diferentes significados, tais como medida de resistência do material a ações de origem mecânica sobre sua superfície, resistência à penetração, à deformação plástica e ao risco.

O método de microdureza Vicks tem aplicação em toda a gama de durezas encontradas nos diversos materiais; além disso, devido à utilização de cargas relativamente baixas e do tipo de penetrador, o ensaio pode ser aplicado para qualquer espessura bem como para determinar durezas superficiais. Além disso, é possível utilizar a microdureza que permite a determinação de dureza individual de microestruturas, além da determinação de durezas em peças extremamente pequenas e finas.

O nível de dureza das amostras de NiTi e NiTiCu foi avaliada usando um microdurômetro da marca Future Tech, modelo FM-700. Para as análises foi utilizada uma carga equivalente a 200 g e tempo de penetração de 15 s, a temperatura ambiente de 27°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

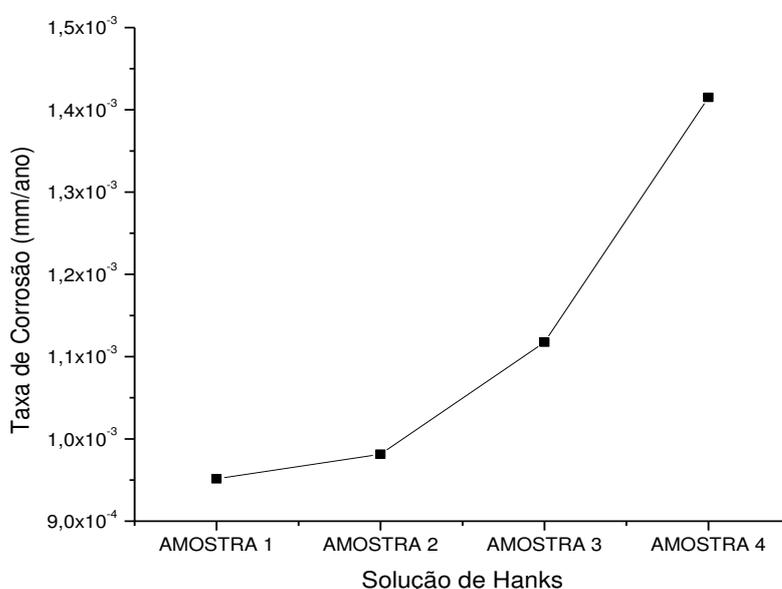
4.1 TAXA DE CORROSÃO

A taxa de corrosão é um dos parâmetros obtidos após um ensaio de resistência à polarização linear, e expressa a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica estudada. A percepção e análise de forma correta da taxa de corrosão de amostras metálicas é de grande importância, pois fornecerá a provável vida útil de equipamentos, instalações e dispositivos, no caso deste trabalho especificamente das ligas de NiTiCu em comparação com a liga de NiTi para aplicação em dispositivos biomédicos.

Os valores das taxas de corrosão podem ser expressos por meio da redução de espessura do material por unidades de tempo, em mm/ano ou em perda de massa por unidade de área, por unidade de tempo, por exemplo, mg/dm²/dia (mdd).

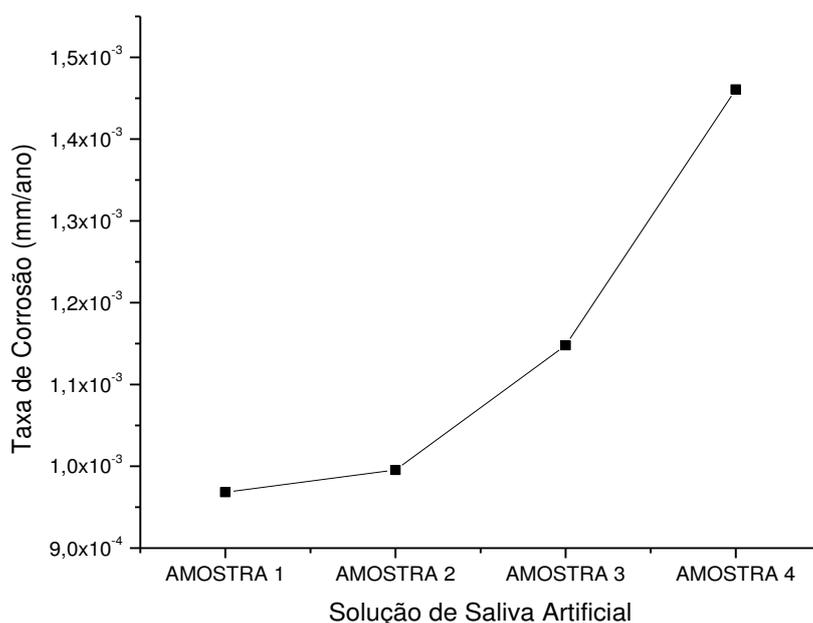
As Figuras 11, 12 e 13 apresentam os valores que demonstram a taxa de corrosão das ligas de NiTiCu comparadas com as ligas mãe NiTi em função da composição de cobre em sua estrutura ou do tipo de meio corrosivo em que estas ligas metálicas foram expostas.

Figura 11: Valores de Taxa de Corrosão obtidos para todas as amostras em Solução de Hanks.



Fonte: Própria (2016)

Figura 12: Valores de Taxa de Corrosão obtidos para todas as amostras em Solução de Saliva Artificial.



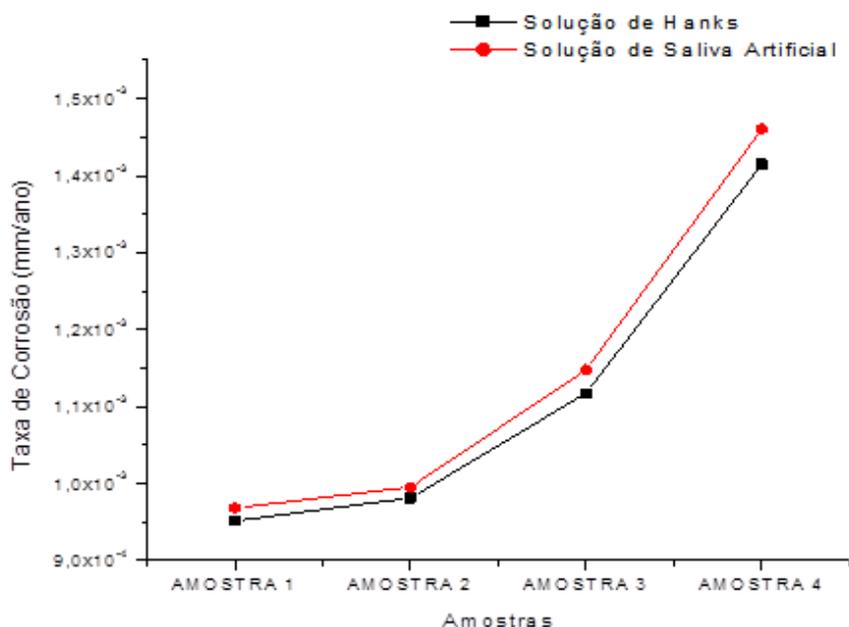
Fonte: Própria (2016)

A taxa de corrosão expressa à velocidade do desgaste verificado na superfície metálica, sendo que quanto menor o valor obtido, mais resistente é o metal ou liga metálica estudada. Com as taxas de corrosão obtidas nos ensaios de polarização linear, para as ligas metálicas expostas a um meio corrosivo a base de solução de Hanks (Figura 11), constata-se que para as amostras 1 (NiTi), 2 (5% Cu), 3 (10% Cu) e 4 (15% Cu), a que possui melhor taxa de corrosão foi a liga principal (liga mãe), que contém apenas NiTi em sua composição e com taxa de corrosão bem próxima a liga principal, está a liga contendo (5% Cu) que contém o menor percentual de cobre entre as ligas.

As demais ligas apresentaram um índice de corrosão mais elevado, devido a diminuição da concentração de níquel em sua composição e conseqüente acréscimo de um percentual maior de cobre. Já para os valores obtidos para taxa de corrosão das amostras expostas a solução de saliva artificial (Figura 12) foi verificado que as amostras 1 (NiTi) e 2 (5% Cu) se mantiveram bem resistentes ao meio corrosivo de saliva artificial, constatando novamente que o aumento do percentual de cobre nas

amostras interfere negativamente na resistência da liga metálica à corrosão.

Figura 13: Comparativo entre os valores de Taxa de Corrosão obtidos para todas as amostras em Solução de Hanks e de Saliva Artificial.



Fonte: Própria (2016)

Comparando os dados obtidos, verifica-se por meio do perfil da Figura 13 que o perfil corrosivo das amostras das amostras 1, 2, 3 e 4 se mantém semelhantes, sendo interferidas principalmente pela concentração de cobre em sua composição, observando-se que em ambas soluções as amostras que apresentam maior corrosão são as que possuem percentual de Cobre com 10% e 15%.

Verifica-se ainda que entre os meios corrosivos, o que possui maior poder corrosivo é a Solução de Saliva Artificial, sendo explicado pela composição dessa solução, que tem como base para sua fabricação uma maior quantidade de substâncias químicas, principalmente sais que podem gerar um meio corrosivo mais agressivo.

De acordo com o que foi estudado por Oliveira (2012), ao realizar testes em ligas de NiTi com composições variadas as amostras de NiTi equiatômicas apresentaram uma taxa de corrosão em torno de 3×10^{-2} mm/ano tendo como meio corrosivo a solução de Hanks e os testes eletroquímicos realizados a uma temperatura em torno de 37°C.

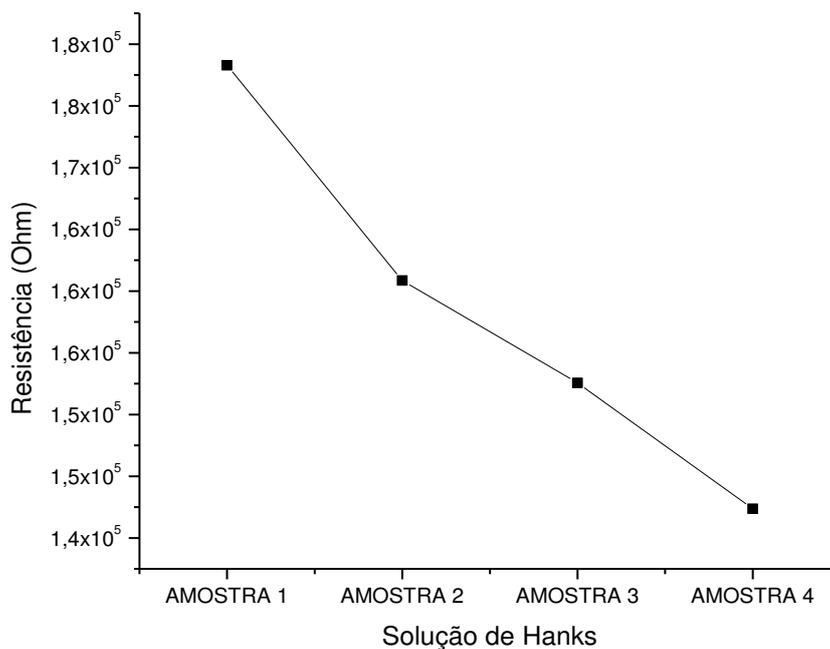
Fazendo uso do mesmo meio corrosivo, porém a uma temperatura de 25°C, os testes realizados neste trabalho de pesquisa demonstram valores para taxa de corrosão inferior para a amostra 1 (NiTi equiatômico) e pela amostra 2 (5%Cu), ambas com taxa de corrosão com valores inferiores a 1×10^{-4} mm/ano.

Existe uma grande probabilidade de que a verificação de uma diferença entre as amostras analisadas neste trabalho e as amostras contendo NiTi analisadas por Oliveira (2012) tenha sofrido uma alteração no que diz respeito a taxa de corrosão em decorrência da temperatura diferenciada que foram utilizadas nos ensaios eletroquímicos de polarização linear, sendo essa variação de temperatura em torno de 12°C, podendo assim a temperatura de realização dos testes e as regiões onde serão utilizados esses biomateriais favorecerem ou não, o aumento ou diminuição da taxa de corrosão das ligas metálicas analisadas neste trabalho.

4.2. ANÁLISE DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR

A utilização da técnica eletroquímica de resistência a polarização linear teve como objetivo verificar a resistência das ligas de NiTiCu e NiTi em Solução de Hanks e de Saliva Artificial, expostas a um potencial externo. Nos testes realizados de polarização linear foi possível obter a partir do ajuste da curva de Tafel, valores de resistência instantânea dos materiais estudados. Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à polarização linear serão expostos nas Figuras 14, 15 e 16, de acordo com a composição das ligas metálicas e com o meio corrosivo a que foram submetidos a esse ensaio eletroquímico.

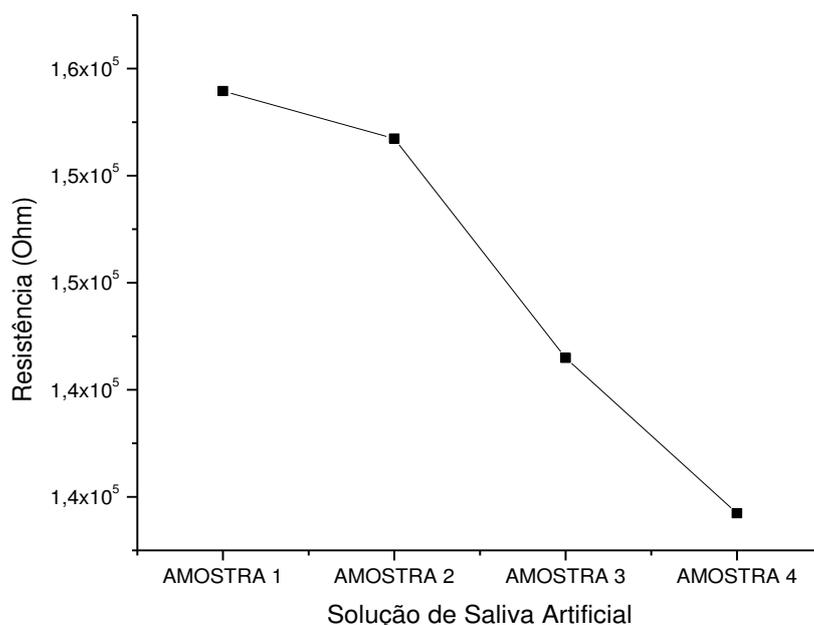
Figura 14: Valores de Resistência a Polarização obtidos para todas as amostras em Solução de Hanks.



Fonte: Própria (2016)

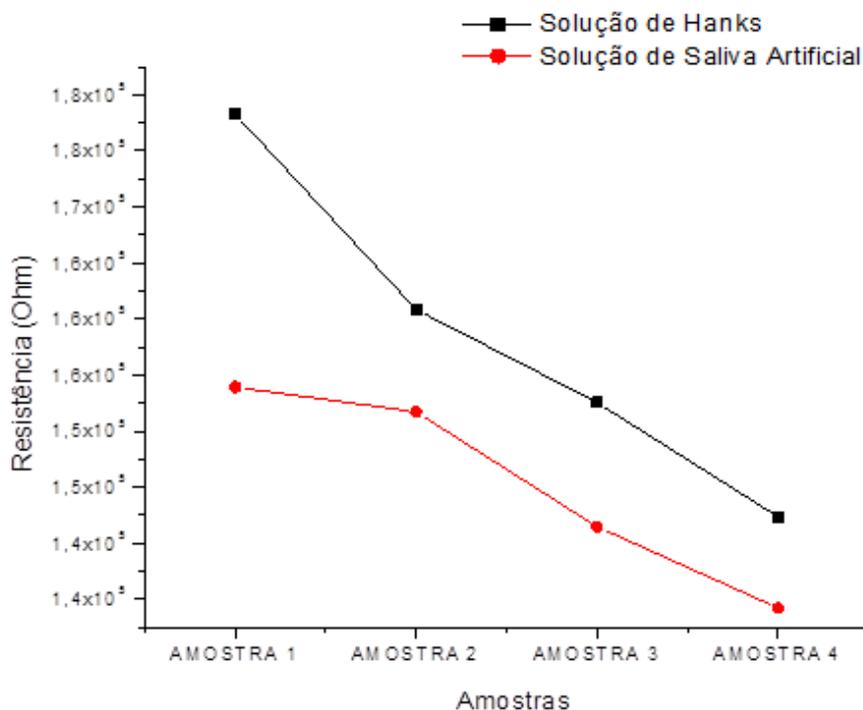
Verifica-se na Figura 14, que a resistência a polarização das 4 amostras analisadas em solução de Hanks também possui alterações nítidas quanto a adição de cobre na composição das ligas metálicas. Quanto maior os valores de resistência a polarização encontrados nos testes de Polarização Linear, mais resistente será a liga metálica. Nota-se por meio da Figura 14 que a amostra 1 (NiTi) é a mais resistente entre as demais, seguida da amostra 2 (5% Cu), posteriormente as amostras 3 (10% Cu) e 4 (15% Cu), seguindo o mesmo perfil observado quanto a polarização linear das ligas metálicas em solução de Hanks.

Figura 15: Valores de Resistência a Polarização obtidos para todas as amostras em Solução de Saliva Artificial.



Observa-se a partir dos valores obtidos para Resistência a Polarização das ligas metálicas expostas a Solução de Saliva Artificial (Figura 15), que a resistência a polarização das ligas estudadas seguem o mesmo padrão apresentado em suas taxas de corrosão, possuindo diminuição em sua resistência quanto maior a concentração de cobre presente na liga metálica. Pôde-se observar que a amostra 1 (NiTi) é a mais resistente dentre todas as amostras analisadas, sendo seguida respectivamente da amostra 2 (5% Cu), amostra 3 (10% Cu) e amostra 4 (15% Cu).

Figura 16: Comparativo entre os valores de Resistência a Polarização obtidos para todas as amostras em Solução de Hanks e de Saliva Artificial.



Fonte: Própria (2016)

Correlacionando os dados obtidos para a resistência a polarização das 4 ligas metálicas estudadas em Solução de Hanks e de Saliva Artificial, conforme apresentado na Figura 16, nota-se que a liga metálica mais resistente a corrosão é a composta apenas por NiTi equiatômico (liga mãe), posteriormente apresenta-se com maior resistência a corrosão entre as ligas que contém cobre, a amostra 2 (5% Cu) que contém menor percentual da substância em questão, posteriormente surgindo as amostras 3 (10% Cu) e 4 (15% Cu). Aprecia-se ainda analisando a Figura 16, que a Solução de Saliva Artificial apresentou maior poder corrosivo comparado com a Solução de Hanks, para os mesmos padrões de análises, indicando um maior poder corrosivo da Solução de Saliva Artificial para esse tipo de análise e isso se caracteriza principalmente pela presença de sais e outros compostos que compõem este tipo de Solução.

Diante do estudado por Oliveira (2012), as amostras de NiTi equiatômicas analisadas a uma temperatura aproximada de 37°C e utilizando como meio corrosivo a solução de Hanks, possuíam resistência a polarização por volta de 1x10⁶ Ohm. Neste trabalho verificou-se para o mesmo tipo de liga metálica um valor de

resistência próximo de $1,6 \times 10^5$ Ohm para solução de Hanks a uma temperatura de 25°C.

Ainda analisando as ligas metálicas de NiTi que foram estudadas por Oliveira (2012), contendo composições distintas entre si, apresentaram um declínio em suas características de resistência a corrosão em algumas das amostras, sendo minimizadas com um tratamento a Laser na superfície da liga metálica.

4.3. ANÁLISE DOS ENSAIOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

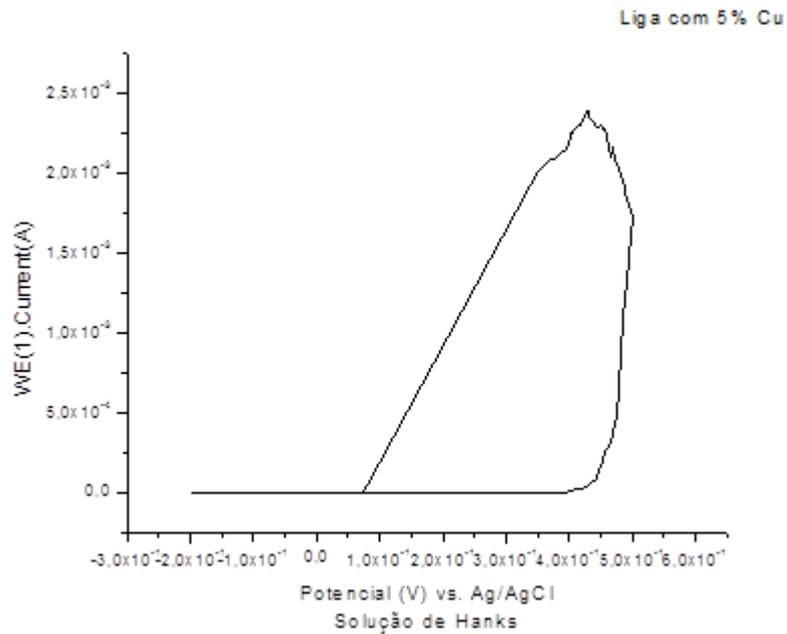
O comportamento eletroquímico das ligas de NiTi e NiTiCu foi também avaliada utilizando técnica de voltametria cíclica (VC), em soluções de Hanks e de Saliva Artificial, soluções estas que simulam o fluido corpóreo, na composição, concentração dos íons presentes e do pH do meio.

Esta análise visa obter informações a respeito da estabilidade da película de óxido, principalmente óxido de titânio, a qual se atribuiu como responsável pela sua boa resistência à corrosão.

Os perfis voltamétricos para todas as amostras nos dois tipos de soluções foram obtidos no intervalo de potencial de -0,2 a 0,5 V, numa velocidade varredura de 1mV/s, em uma temperatura ambiente aproximada de 25°C.

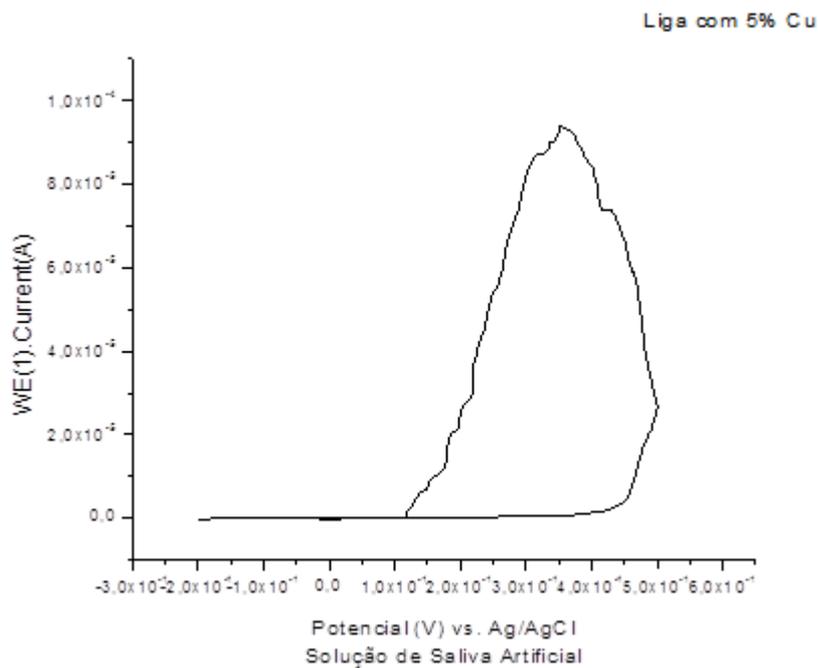
Nas Figuras 17 e 18 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para as soluções de Hanks e Saliva Artificial em amostras contendo 5% de Cobre em sua composição, nos intervalos de potencial e velocidades de varreduras mencionados anteriormente.

Figura 17: Curva de Voltametria Cíclica para Ligas contendo 5% de Cobre em Solução de Hanks



Fonte: Própria (2016)

Figura 18: Curva de Voltametria Cíclica para Ligas contendo 5% de Cobre em Solução de Saliva Artificial



Fonte: Própria (2016)

Nas Figuras 17 e 18 para as ligas contendo 5% de Cobre passando por teste

de voltametria cíclica em Solução de Hanks e de Saliva Artificial apresenta todas as regiões bem definidas, típicas dos metais que sofrem a passivação, sem com isso apresentar a região de transpassivação.

Entre os potenciais de $-0,2$ a $0,1$ V aproximadamente, observa-se que ambas amostras apresentam uma corrente completamente estável no eletrodo de trabalho dentro dessa faixa. O início do aumento da corrente dá-se em torno de potencial $0,1$ V, e efetiva-se num aumento brusco da corrente culminando no surgimento de um pico, indicando o início da região ativa da liga metálica em estudo.

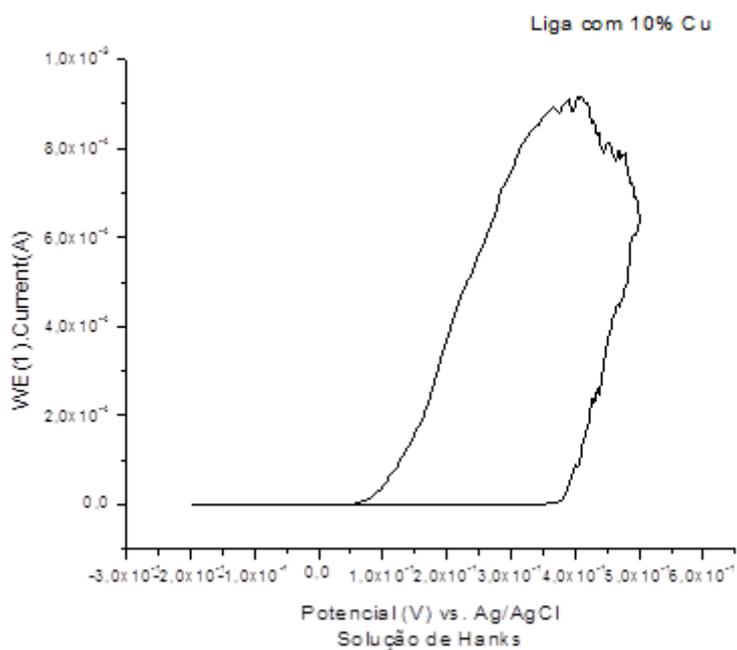
Devido à presença deste pico, observa-se que nesta região ocorre a dissolução do metal e a formação do óxido de titânio, basicamente TiO_2 , devido a migração de íons, segundo a reação de oxidação do titânio (PAN, 1996; OKAZAKI, 1993 e NG, 2005).

Logo após a formação do óxido, caracterizada pelo aumento da corrente, esta diminui, sendo percebida pela formação de um pico em potencial de aproximadamente de $0,4$ V (Figura 17) e próximo a $0,35$ V (Figura 18). A diminuição brusca do valor da corrente confirma neste caso, a formação do óxido de titânio (TiO_2), indicando a presença de uma fina película de caráter protetor, responsável pela boa resistência à corrosão na superfície da liga, impedindo a passagem da corrente, sendo observado assim a região passiva da liga contendo 5% de Cobre.

Nota-se que nessa região, em potencial próximo a $0,35$ V até o potencial de inversão da varredura $5,0$ V, a variação da corrente é grande, em função do potencial aplicado. A varredura de potencial inverte-se, em $0,5$ V, observando-se a queda da corrente, que tende a zero nos dois tipos de meio corrosivo.

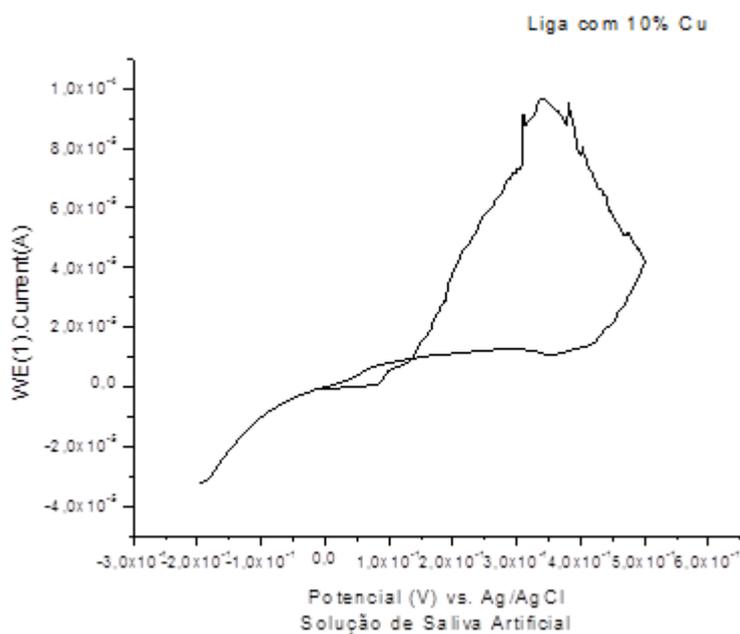
Nas Figuras 19 e 20 serão apresentados os voltamogramas para a liga metálica contendo 10 % de Cobre, sendo analisadas respectivamente, nos meios corrosivos da Solução de Hanks e Solução de Saliva Artificial.

Figura 19: Curva de Voltametria Cíclica para Ligas contendo 10% de Cobre em Solução de Hanks.



Fonte: Própria (2016)

Figura 20: Curva de Voltametria Cíclica para Ligas contendo 10% de Cobre em Solução de Saliva Artificial



Fonte: Própria (2016)

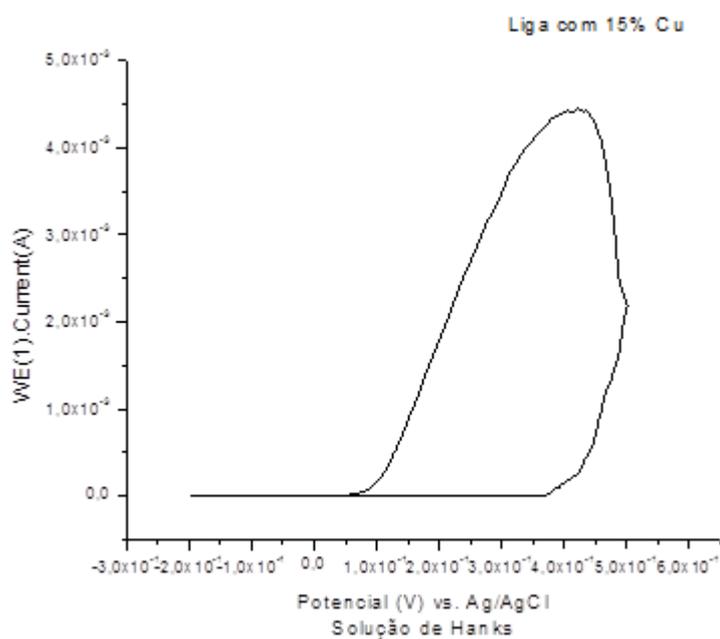
Observa-se nas Figuras 19 e 20 a característica das ligas contendo 10% de Cobre, passando por teste de voltametria cíclica em Solução de Hanks e de Saliva Artificial. Verifica-se que para a amostra contendo 10% de Cobre em Solução de Hanks existe uma estabilização da corrente no corpo de prova entre os potenciais de -0,2 até 0,05 V aproximadamente, elevando-se posteriormente essa corrente de forma brusca até verificar o primeiro pico por volta de um potencial de 0,32 V, verificando em seguida um decaimento e posteriormente mais uma elevação e formação de um novo pico, caracterizando dessa forma a passivação e posteriormente a transpassivação da liga metálica, até que a mesma retorne e forme um novo pico. Ainda na região passiva, surgem picos, que podem ser atribuídos a formação de um óxido secundário ou a uma transformação de fases dos produtos de corrosão, que foram relatados por Marino et al. (1997) e Metikos et al. (2003).

Para as amostras contendo 10% de Cobre em Solução de Saliva Artificial verifica-se uma maior perturbação na de Curva de Voltametria Cíclica, em decorrência principalmente deste tipo de solução possuir uma maior quantidade sais que favorecem essa desestabilização do filme de óxido que surge pela presença de Titânio e até mesmo do Níquel nas amostras. Nota-se o processo de passivação da amostra por volta de um potencial de 0,32 V aproximadamente, onde o mesmo diminui o valor da corrente no eletrodo de trabalho e volta a aumentar formando mais um pico e demonstrando a transpassivação.

Existem casos em que a película passiva não é estável, podendo vir a ocorrer uma dissolução eletroquímica a partir de um determinado valor de potencial, voltando o metal a corroer, como no caso dos aços inoxidáveis com o filme passivador de óxido de cromo em meio aerado (PANOSSIAN, 1993). Observa-se então que nesta região de transpassivação, tem-se a formação de pontos de pites.

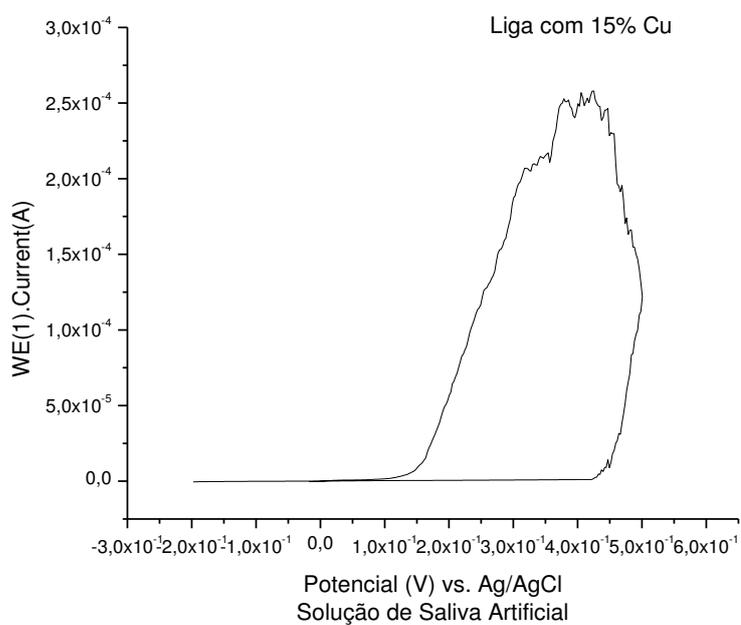
As Figuras 21 e 22 representam as Curvas de Voltametria Cíclica para as amostras contendo 15% de Cobre em Solução de Hanks e de Saliva Artificial.

Figura 21: Curva de Voltametria Cíclica para Ligas contendo 15% de Cobre em Solução de Hanks.



Fonte: Própria (2016)

Figura 22: Curva de Voltametria Cíclica para Ligas contendo 15% de Cobre em Solução de Saliva Artificial.



Fonte: Própria (2016)

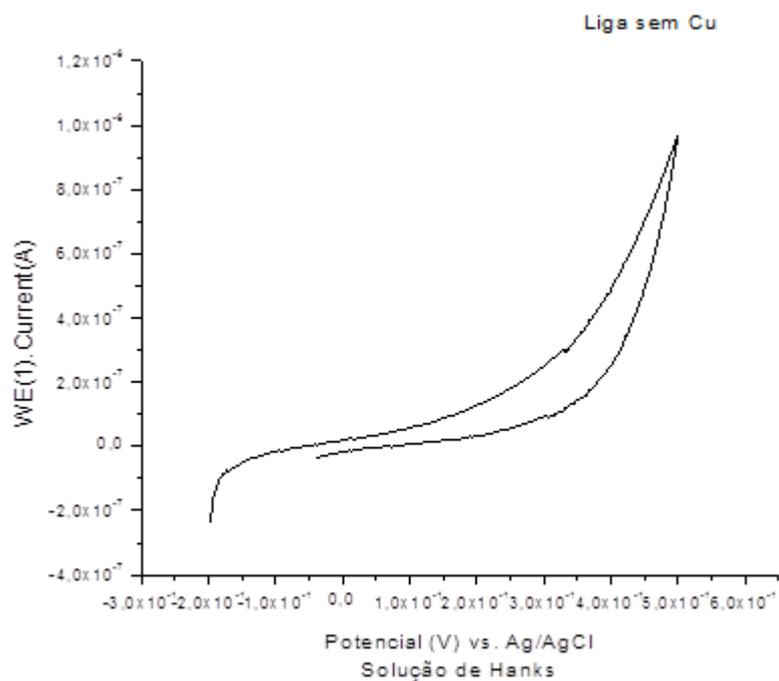
Verifica-se que nas Figuras 21 e 22 ambas as curvas de Voltametria Cíclica apresentam distinções quanto ao seu perfil, ficando nítido que a amostra sendo analisada em Solução de Hanks (Figura 21) não apresenta perturbações e nem formação de mais de um pico, caracterizando assim que a amostra sofre passivação e a mesma diminui bruscamente, estabilizando-se em um potencial próximo de 0,38 V e corrente no eletrodo de trabalho de 0 A. A não formação de picos após a amostra se tornar passiva demonstra que o filme de óxido se mantém bem estável.

A Figura 22 representa o voltamograma para a liga contendo 15% de Cobre em solução de Saliva Artificial, verificando-se que entre os potenciais que são aplicados entre $-0,2$ V e $0,1$ V mantém a corrente do eletrodo de trabalho praticamente estável, surgindo uma elevação brusca na corrente observada na amostra e a formação de diversos picos de passivação e transpassivação entre os potenciais de $0,3$ V e o potencial de inversão de varredura de $0,5$ V.

Nota-se pela diminuição dos valores da corrente com o surgimento do pico no potencial de aproximadamente $0,45$ V, indicando a presença do óxido que passiva a superfície da liga, por todo o intervalo de potencial estudado $0,45$ V a $0,5$ V e após a inversão da varredura. Ainda na região passiva da liga um sutil aumento da corrente foi observado entre os potenciais de $0,45$ V e $0,5$ V, gerando o surgimento de alguns picos, associados à formação de um óxido secundário ou a uma transformação de fases do produto corrosivo.

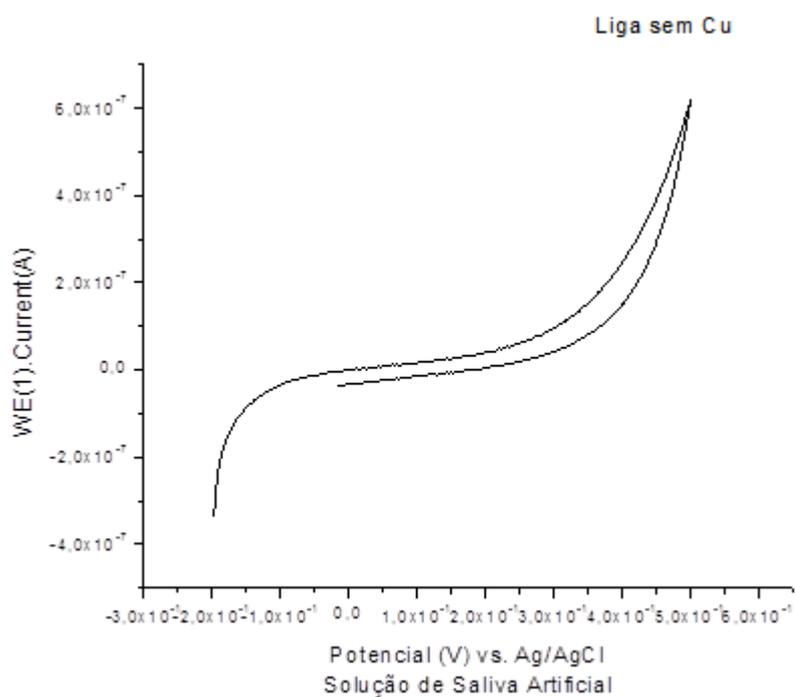
As Figuras 23 e 24 apresentam as Voltametrias Cíclicas para as amostras que não contém cobre em sua composição, sendo feitas exclusivamente de NiTi que são as ligas metálicas base e que já são amplamente utilizadas em dispositivos biomédicos.

Figura 23: Curva de Voltametria Cíclica para Ligas contendo NiTi em Solução de Hanks.



Fonte: Própria (2016)

Figura 24: Curva de Voltametria Cíclica para Ligas contendo NiTi em Solução de Saliva Artificial.



Fonte: Própria (2016)

A Figura 23 representa a Voltametria Cíclica para liga de NiTi em Solução de Hanks e percebe-se que a variação da corrente já se inicia no potencial de varredura inicial de -0,2 V e ao aproximar-se do potencial de 0 V a amostra tem uma ligeira estabilização da sua corrente, voltando a crescer até o potencial de 0,5 V, onde nota-se a formação do primeiro e único pico, caracterizando dessa forma a passivação da amostra devido a formação de um filme de óxido metálico (óxido de níquel e óxido de titânio) extremamente estável. No potencial de inversão da varredura percebe-se claramente a diminuição da corrente observada na amostra com a diminuição do potencial aplicado, verificando-se ainda que a curva de oxidação e de passivação dessa amostra encontram-se bem próximas, demonstrando a estabilidade e a resistência a corrosão que esse tipo de liga metálica possui.

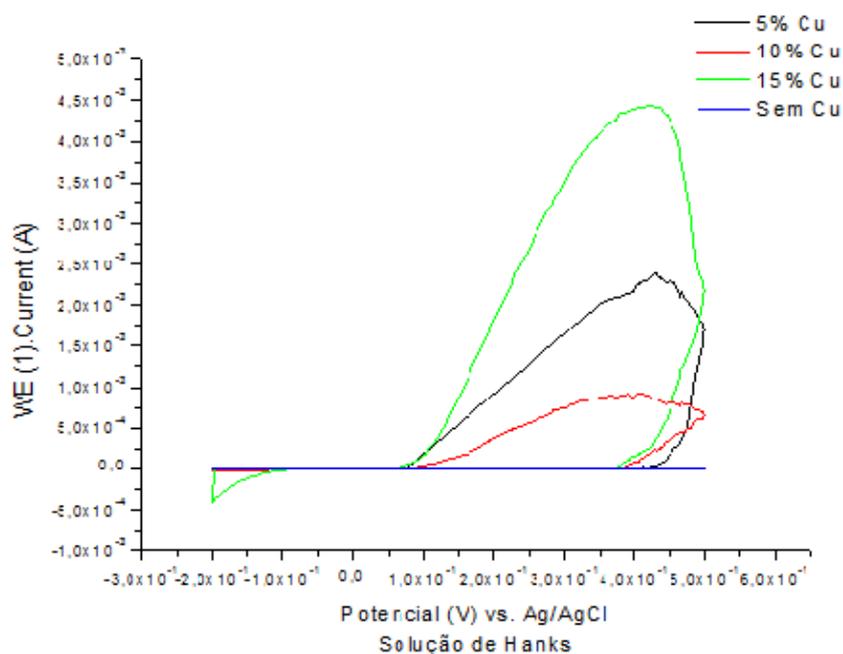
Na Figura 24 é possível notar características semelhantes à da Figura 23, onde desde o início da aplicação do potencial já é possível observar uma gradual elevação da corrente verificada na amostra, notando-se a formação do primeiro pico no potencial de 0,5 V que demonstra o ponto de passivação da liga metálica. Posteriormente verifica-se a diminuição da corrente observada junto com a diminuição do potencial aplicado a amostra de NiTi em solução de Saliva Artificial, verificando-se na Curva de Voltametria Cíclica que tanto o sentido de oxidação como o de passivação da amostra praticamente se sobrepõem, demonstrando que a amostra estudada é extremamente resistente a corrosão.

Para a amostra de NiTi analisada em Solução de Hanks e de Saliva Artificial verifica-se que não há formação de diversos picos de passivação e transpassivação, sendo verificado em ambos os casos um aumento gradual e o ponto de passivação da amostra no potencial de 0,5 V e em ambas as soluções o perfil das curvas entre o aumento e a diminuição do potencial aplicado praticamente se sobrepõem e caracterizam a estabilidade da amostra estudada quanto a corrosão.

O intuito da análise da Voltametria Cíclica para esse tipo de liga contendo apenas NiTi é de comparar suas características as das demais ligas estudadas (NiTiCu) com diferentes potenciais de cobre em dois tipos de meios corrosivos que se assemelham em termos de características com fluídos corpóreos (sangue e saliva) e poder observar quais ligas metálicas são mais estáveis entre as que possuem concentrações de cobre, comparadas com as liga base (NiTi).

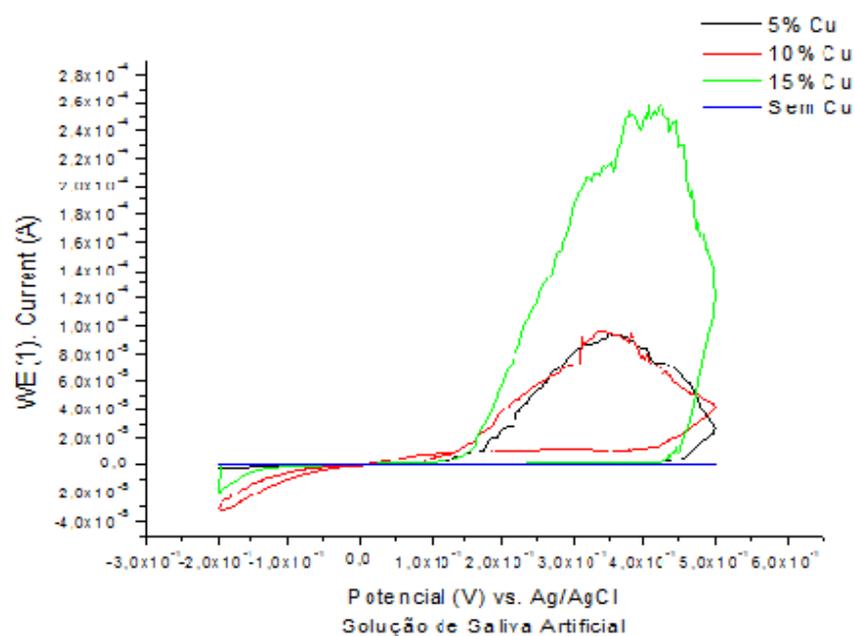
Nas Figuras 25 e 26 verifica-se a Voltametria Cíclica para todas as amostras em ambos os meios corrosivos.

Figura 25: Curvas de Voltametria Cíclica para todas as amostras em Solução de Hanks.



Fonte: Própria (2016)

Figura 26: Curvas de Voltametria Cíclica para todas as amostras em Solução de Saliva Artificial.



Fonte: Própria (2016)

Observa-se nas Figuras 25 e 26 de Voltametria Cíclica que ao aplicar um potencial variando entre $-0,2\text{ V}$ e $0,5\text{ V}$, com velocidade varredura de 1 mV/s para todas as amostras e variar apenas o meio corrosivo à que elas foram submetidas aos testes, que as curvas indicam uma tendência a corrosão dependendo da concentração de cobre nas amostras.

Sendo observado na Figura 25, que as amostras que apresentam 5 e 10 % de Cobre em sua composição testadas em Solução de Hanks possuem características um pouco distintas, onde a amostra contendo 10% de Cobre apresentou uma maior estabilidade e um Voltamograma Cíclico mais bem definido, sem uma grande oscilação na corrente verificada no eletrodo de trabalho em função do potencial aplicado. Percebe-se ainda que para a amostra contendo 15% de Cobre e testada em Solução de Hanks, a mesma possui um voltamograma cíclico bem acentuado, com grande variação entre a corrente detectada no eletrodo de trabalho em função do potencial aplicado, desta forma ficando nítido o quão frágil é a amostra contendo 15% de Cobre se comparado por exemplo a amostra (NiTi) que não contém cobre em sua composição e que não apresenta variações apreciáveis de corrente a partir da aplicação de um potencial variando de $-0,2\text{ V}$ a $0,5\text{ V}$.

Na Figura 26 é possível observar os Voltamogramas Cíclicos para todas as amostras de ligas metálicas estudadas com o meio corrosivo de Solução de Saliva Artificial. Percebe-se que as curvas de voltametria cíclica para as amostras contendo 5% e 10% de cobre em sua composição possuem características bem semelhantes e percebe-se ainda que para a amostra contendo 10% de cobre o meio corrosivo da solução de saliva artificial é mais agressivo quando se compara a mesma curva de voltametria cíclica para a solução de Hanks.

Nota-se ainda que a amostra contendo 15% de cobre é a que sofre mais com o processo de corrosão se comparado as demais amostras em um mesmo meio corrosivo. Além disso a amostra de NiTi sem nenhum percentual de cobre em sua composição não apresenta variação notável na corrente verificada em sua amostra após a aplicação gradual de um potencial variando de $-0,2\text{ V}$ a $0,5\text{ V}$.

Observa-se que para todas as amostras contendo cobre e que são submetidas a testes com solução de Saliva Artificial, que as mesmas demonstram em suas curvas de Voltametria Cíclica a existência de diversos picos de passivação e transpassivação, demonstrando assim que a solução de Saliva Artificial é mais agressiva para esse tipo de liga metálica.

Verifica-se ainda que as amostras que contêm exclusivamente NiTi em ambas as soluções testes, possuem uma Voltametria Cíclica bem parecidas e o perfil de curva que praticamente se sobrepõem demonstram o quão resistente a corrosão é esse tipo de liga metálica em função também da formação de uma camada de óxido e que a liga praticamente não sofre corrosão metálica nos testes realizados, ficando nítido a não verificação de um voltamograma cíclico em decorrência do material ser extremamente estável e por não possuir praticamente processo de corrosão metálica na liga em questão.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

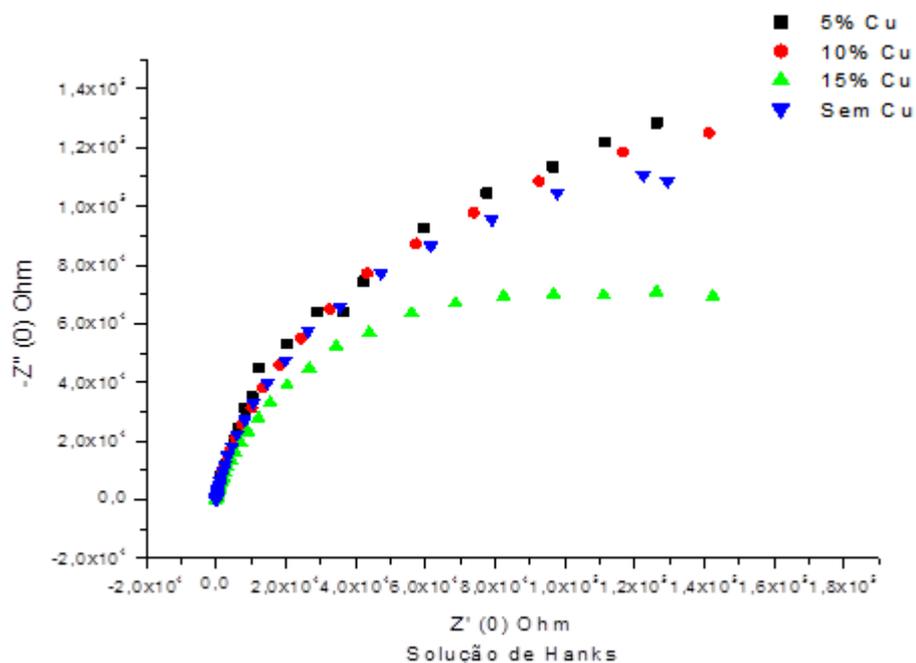
A análise das amostras de NiTi e NiTiCu utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) visa estudar e caracterizar a presença de uma película de filme de alta resistência presente na superfície do eletrodo de trabalho, ao se aplicar uma perturbação alternada de corrente/potencial, em um sistema formado de eletrodo/eletrólito que obterá como resposta um sinal de corrente/potencial (MACDONALD, 1987).

Utiliza-se a Impedância Eletroquímica para análise de experimentação de sistemas eletroquímicos, por se tratar de um método relativamente rápido para análise e obtenção de medidas de caráter corrosivo de uma grande variedade de matérias, sem que ocorra a degradação do material estudado (SANTOS, 2007).

Foram utilizadas para as análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica um sinal senoidal de 10 mV de amplitude com oscilação de frequência partindo de 0,01 Hz a 10 KHz.

Nas Figuras 27 e 28 são apresentados os Diagrama de Nyquist obtidos após os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para todas as amostras analisadas nos meios corrosivos de Solução de Hanks e Solução de Saliva Artificial.

Figura 27: Diagrama de Nyquist para todas as amostras estudadas em Solução de Hanks.

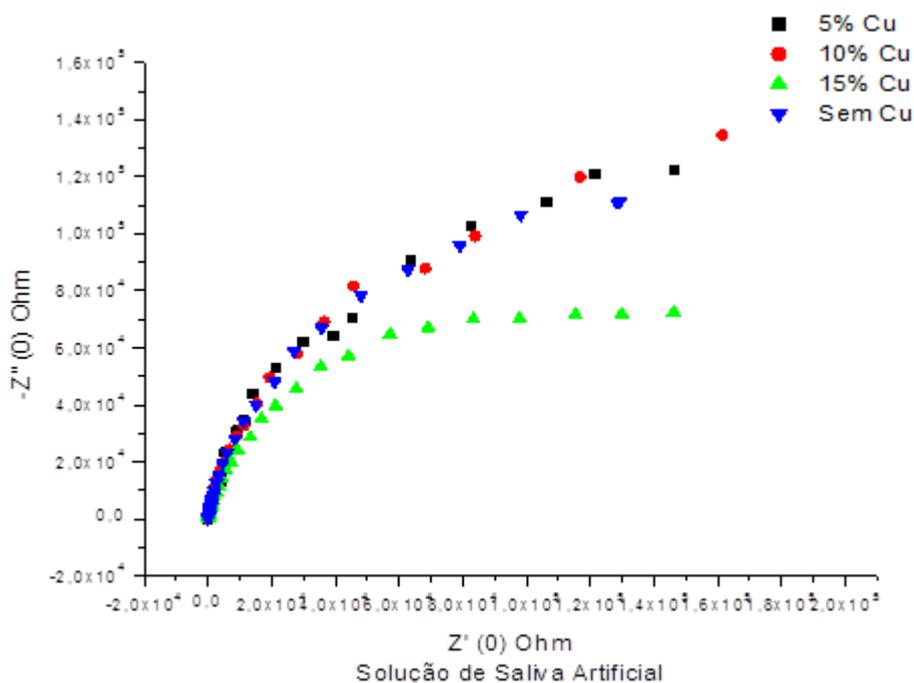


Fonte: Própria (2016)

Analisando o plano complexo ou Diagrama de Nyquist obtido utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para as amostras analisadas em Solução de Hanks (Figura 27), estão apresentadas as componentes imaginárias da impedância ($-Z''$), pela impedância real (Z'). Com os dados de resistências obtidas pelo diagrama no plano complexo, pode-se observar mais claramente que as amostras contendo 5% e 10% de cobre possuem uma ótima estabilidade química e eletroquímica, se comparada com a amostra de NiTi (sem cobre), ou seja, uma boa resistência a corrosão já detectada por meio dos demais testes eletroquímicos de Polarização Linear e Voltametria Cíclica. Verifica-se ainda que a liga metálica contendo 15% de Cobre em sua composição apresentou uma baixa resistência a corrosão se comparada com as outras ligas em questão.

A análise do Diagrama de Nyquist obtido pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para as amostras analisadas em Solução de Saliva Artificial (Figura 28), percebe-se o comportamento da impedância imaginária e real.

Figura 28: Diagrama de Nyquist para todas as amostras estudadas em Solução de Saliva Artificial.



Fonte: Própria (2016)

Com os dados obtidas pelo teste de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e verificados pelo diagrama de Nyquist (Figura 28), nota-se que a liga (NiTi) sem cobre em sua composição e as ligas contendo 5% e 10% de cobre na composição da liga apresentam uma característica muito semelhante quando submetidas a testes de Impedância apresentando uma curva crescente e gradual entre os perfis de impedância real e imaginária, demonstrando assim uma excelente estabilidade dessas ligas metálicas sem cobre e com 5% e 10% caracterizando uma boa resistência a corrosão.

Fica nítido ainda dentro da análise do Diagrama de Nyquist para Solução de Saliva Artificial que a liga metálica contendo 15% de Cobre em sua composição apresentou não apresentou uma boa estabilidade química e eletroquímica, sendo verificado uma baixa resistência a corrosão se comparada com as outras ligas em questão, notando-se que a curva de impedância estabiliza em valores muito inferiores na componente de impedância imaginária, mas que continua a evoluir no sentido da impedância real.

Nas análises dos Diagramas de Nyquist apresentados a partir dos testes de

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica apresentados Nas Figuras 27 e 28 que as amostras contendo 5% e 10 % de Cobre possuem um comportamento eletroquímico muito similar ao da liga base contendo apenas NiTi, ou seja, uma boa resistência a corrosão.

Diferentemente das ligas citadas anteriormente, a liga contendo 15% de Cobre não apresentou uma boa resistência a corrosão, principalmente pelo fato de que com a diminuição da composição de Níquel na amostra para inserção de Cobre, a liga metálica de NiTiCu se torna menos resistente a corrosão com o aumento do percentual de níquel em sua composição, independentemente do tipo de meio corrosivo onde as amostras foram analisadas, demonstrando assim um equilíbrio em termos das características das soluções em questão, demonstrando que para essa análise o que mais interfere no equilíbrio químico e eletroquímico das amostras analisadas é mais a relação entre percentual de cobre nas amostras, do que a composição química do meio corrosivo (Solução de Hanks e Solução de Saliva Artificial) em que as ligas metálicas foram submetidas aos testes de Impedância.

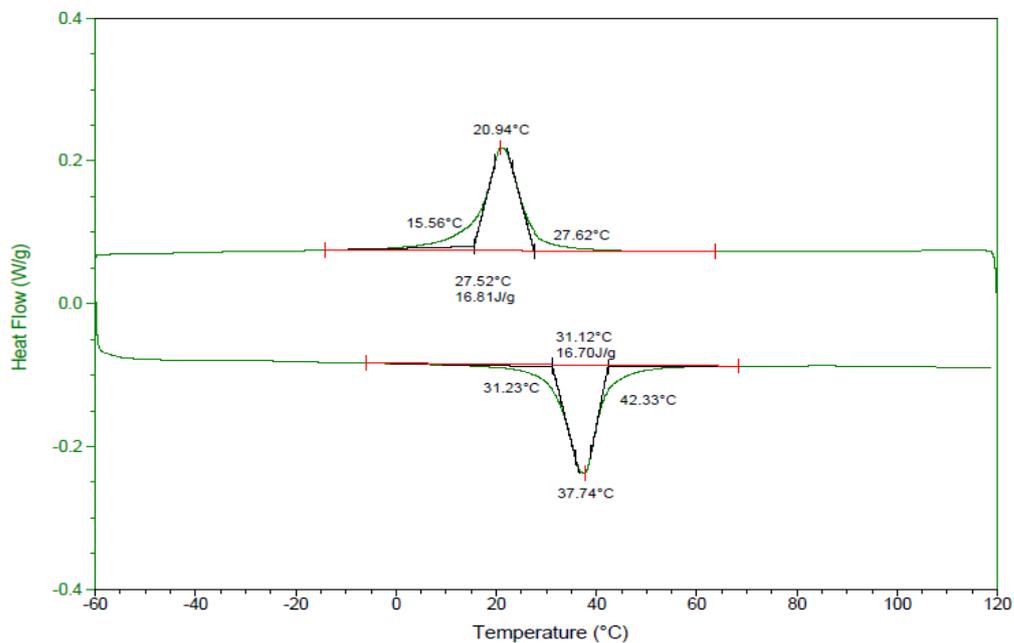
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE DAS LIGAS DE NiTiCu E NiTi

No trabalho com ligas que possuam características de memória de forma é extremamente importante verificar e conhecer as temperaturas de transformação do material Austenítica Inicial (A_i), Austenítica Final (A_f), Martensítica Inicial (M_i) e Martensítica Final (M_f).

As características e propriedades das ligas de NiTi podem variar conforme a quantidade de cada metal presente na liga, sendo verificada na temperatura da liga. Para verificação das modificações de fases da liga metálica é necessário a identificação das faixas de temperatura em que cada fase se altera. Neste trabalho de pesquisa foi utilizado para obtenção das transformações de fase a técnica chamada de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e seguindo o que é estabelecido pelas normas ASTM F2004-00 *Standart Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis* (ASTM, 2005a), e o BFR, *Bend and Free Recovery* de acordo com a norma ASTM F2082-06 *Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery* (ASTM,2009).

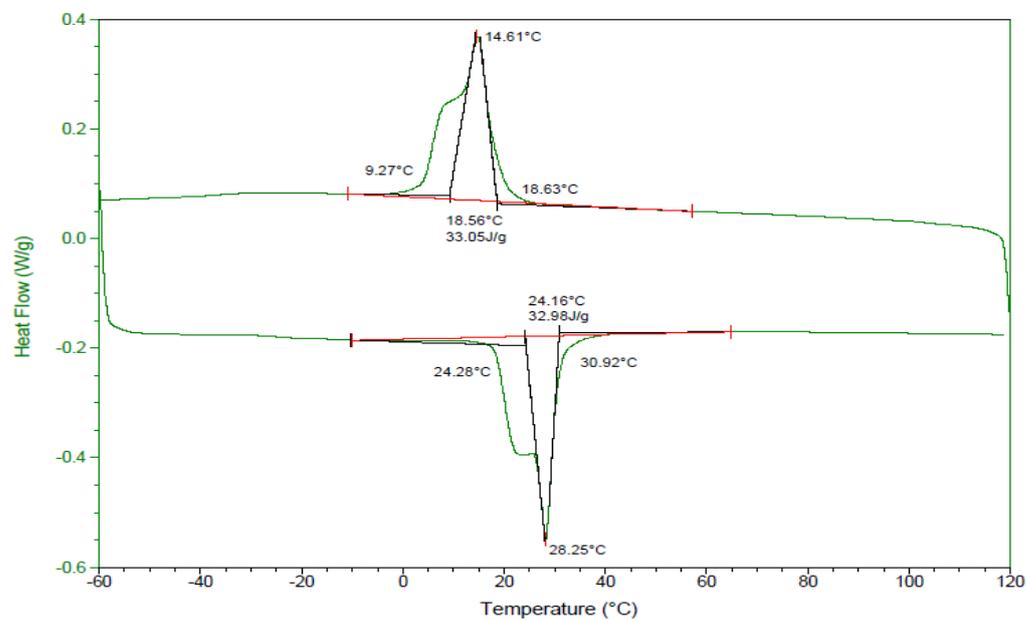
Nas Figuras 29 a 32 serão apresentados os dados obtidos para as temperaturas nas mudanças de fase das ligas metálicas de NiTiCu e NiTi obtidas por meio da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Figura 29: DSC para a Liga contendo 5% Cu.



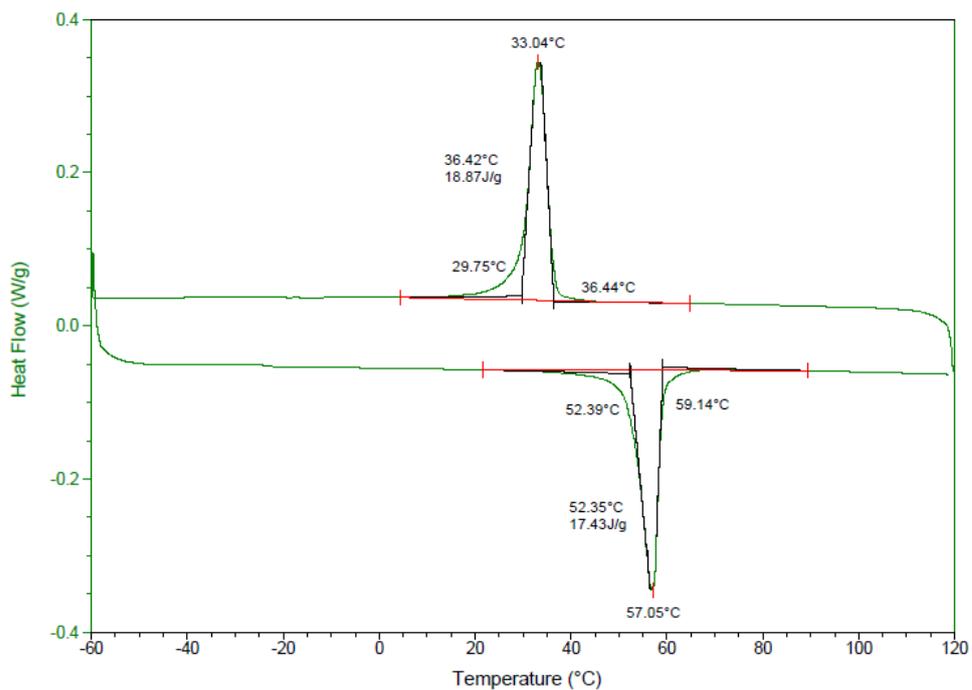
Fonte: Própria (2016)

Figura 30: DSC para a Liga contendo 10% Cu.



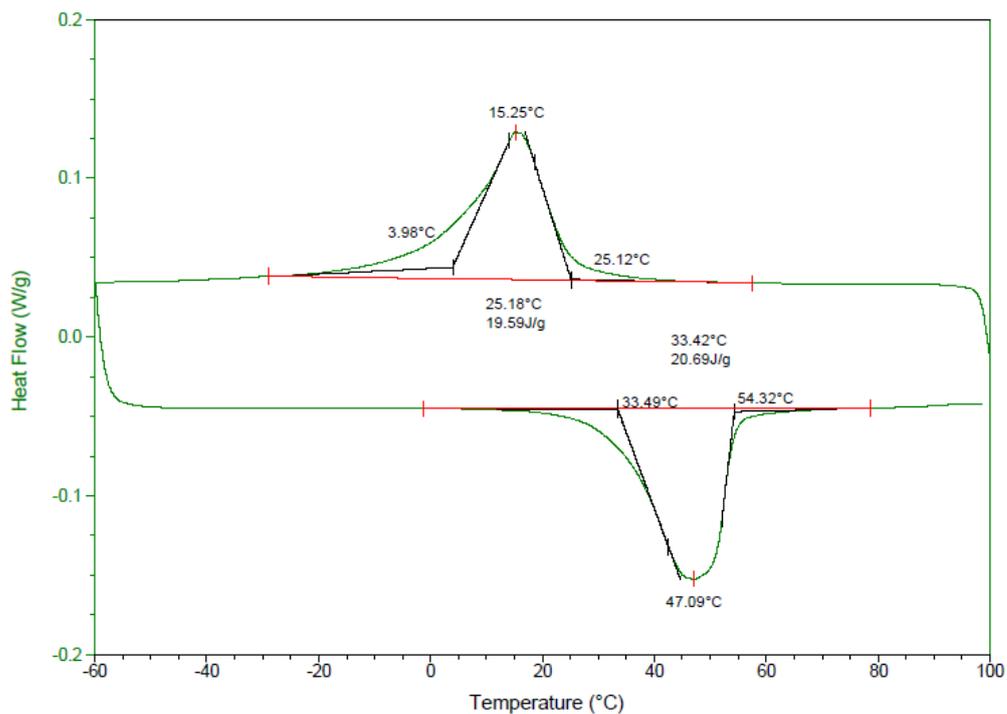
Fonte: Própria (2016)

Figura 31: DSC para a Liga contendo 15% Cu.



Fonte: Própria (2016)

Figura 32: DSC para a Liga NiTi.



Fonte: Própria (2016)

Tabela 5: Valores das temperaturas de transformação das composições das ligas de NiTiCu e NiTi.

Valores das Temperaturas de Transformação das composições das ligas de NiTiCu e NiTi				
Amostra	Austenítica	Austenítica	Martensítica	Martensítica
	Inicial (A_i)	Final (A_f)	Inicial (M_i)	Final (M_f)
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
5% Cu	31,23	42,33	27,62	15,56
10% Cu	24,28	30,92	18,63	9,27
15% Cu	52,39	59,14	36,44	29,75
NiTi	33,4	54,32	25,12	3,98

Fonte: Própria (2016)

Nas Figuras 29 a 32 foi possível observar os termogramas obtidos a partir da Calorimetria Diferencial de Varredura obtidos para as amostras contendo 5% de Cobre, 10% de Cobre, 15% de Cobre e para a liga contendo apenas NiTi, respectivamente. É possível observar no DSC os ciclos de aquecimento e resfriamento das amostras e identificar as temperaturas de transformação de fases das ligas metálicas. Nas figuras 29 a 32 é possível observar claramente os picos que são característicos das transformações martensítica reversível (austenita – martensita) responsável pelo aparecimento dos fenômenos de memória de forma e superelasticidade nas ligas (OTSUKA e WAYMAN, 1998; FILHO, 2010).

Verifica-se nas figuras as temperaturas críticas das transformações de fase, da temperatura inicial e final da austenita (aquecimento) e da temperatura inicial e final da martensita (resfriamento).

As temperaturas apresentadas nos picos das figuras representam as temperaturas principais que fornecem a histerese térmica do material estudado, que nada mais é que a tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou, ou ainda, é a capacidade de preservar uma deformação efetuada por um estímulo (Temperatura Austenita - Temperatura Martensita).

Para a histerese térmica da liga contendo 5% Cobre observa-se um valor de 16,8 °C, para as contendo 10% Cobre um valor de 13,64 °C, já nas amostras

contendo 15% Cobre nota-se uma variação de 24,01 °C e para liga contendo apenas NiTi verifica-se uma variação de 31,84 °C.

De acordo com a análise das Figuras 29 a 32 e da Tabela 5, verifica-se as temperaturas de transformação de fases entre - 60 °C e 120 °C (para amostras contendo 5%, 10% e 15% Cobre) e entre - 60 °C e 100 °C (para amostra de NiTi), demonstrando que o material é austenítico e martensítico do material.

Conforme Duerig *et al.* (1999), a superelasticidade acontece entre 25 e 50°C acima de A_f , tendo então: $A_f < T_{Se} < M_i$, onde T_{Se} temperatura onde ocorre a superelasticidade. Observa-se nas Figuras 28 a 31 suas temperaturas A_f , final de transformação austenítica de 42,33 °C (5% Cu), 30,92 °C (10% Cu), 59,14 °C (15% Cu) e 54,32 °C (NiTi), respectivamente, indicando que se pode trabalhar com a superelasticidade das amostras até 92,33 °C, 80,92 °C, 109,14 °C e 104,32 °C respectivamente, temperatura chamada maior temperatura para martensita induzida por tensão (M_d). Segundo Duerig *et al.* (1999) a liga teria deformação plástica com deslizamento de planos como qualquer material.

As Figuras 30 e 31 revelam um comportamento próximo do ideal para a liga contendo 5% e 10% de cobre para uma liga aplicável na fabricação de um dispositivo biomédico (tipo stent) ativado pela temperatura, que poderia ser deformado abaixo de 15,56 °C e 9,27 °C e ativado a uma temperatura próxima dos 31,23 °C e 24,28 °C respectivamente, sendo a amostra mais ideal para esse tipo de utilização em stents termo-ativados a liga contendo 5% de cobre em sua composição.

Na Figura 31 percebe-se valores muito distantes do ideal para utilização dessa liga metálica como material termo-ativado, com temperatura de deformação em torno de 29,75 °C e temperatura de ativação em 52,39 °C, não impedindo a utilização desse material para outros dispositivos biomedicos.

Para amostra contendo apenas NiTi (Figura 32), verifica-se um comportamento ideal para aplicação em stens termo-ativado, podendo ser deformado com temperatura inferior a 4 °C e ativado a uma temperatura corpórea próxima dos 33 °C, algo que já era esperado por se tratar de um material comercialmente utilizado e que serviu de base para comparação dos dados obtidos nesse trabalho.

4.6 MICRODUREZA DE VICKS

A análise de Microdureza de Vicks visa identificar a dureza dos materiais de acordo com o tipo de material que essas ligas metálicas foram preparadas. Observou-se então a microdureza das ligas estudadas em 3 pontos distintos e aleatórios sem uma medida nanométrica (R1 - ponto próximo a borda da direita; R2 - ponto no centro da amostra; R -3 ponto próximo a borda da esquerda.). Desta forma obteve-se os dados de microdureza de Vicks informados por meio da Tabela 6 os resultados de microdureza das ligas de NiTiCu (5%, 10% e 15% de Cobre) e NiTi.

Tabela 6: Valores de microdureza das amostras de NiTi e NiTiCu.

Região	Liga 5% Cu	Liga 10% Cu	Liga 15% Cu	Liga NiTi
R1	284,3 HV	243,1 HV	183,8 HV	281,2 HV
R2	279,5 HV	276,6 HV	184,6 HV	308,8 HV
R3	292,6 HV	270,2 HV	194,4 HV	297,1 HV
Média	291,5 HV	263,3 HV	187,6 HV	295,7 HV
Variância	43,92	316,27	23,23	23,23
Desvio Padrão	5,41	14,52	4,82	4,82

Fonte: Própria (2016)

Comparando-se os resultados obtidos para microdureza de Vicks, para as ligas contendo apenas NiTi o valor médio de dureza observado foi de 295,7 HV, seguido pela liga contendo 5% Cobre com dureza de 291,5 HV, para liga com 10% Cobre dureza média de 263,3 HV e por último as ligas com 15% Cobre em sua composição com 187,6 HV de dureza.

Nota-se que conforme o aumento do percentual de Cobre nas ligas metálicas as amostras tornam-se gradativamente menos duras, isso em decorrência da diminuição do percentual de Níquel e adição de Cobre nas ligas metálicas estudadas, verificando-se assim que a liga metálica contendo 5% de Cobre na composição apresentou dureza mais próxima da liga contendo apenas NiTi em sua composição.

Segundo o descrito na literatura por Otsuka e Wayman (1998) e Filho (2010) dentre as amostras de NiTi analisadas por eles, as que possuíam maior

concentração de Níquel (55,9% Ni), apresentaram o maior nível de dureza em relação as amostras que continham concentrações inferiores.

Após a análise estatística de variância foi possível verificar por meio dos valores encontrados, que as amostras das ligas metálicas contendo NiTi e NiTiCu (15% Cu) apresentaram valores de variância menores, indicando assim que os dados de microdureza de vicks obtidos são mais homogêneos e sem tanta variação, indicando que essas amostras possuem uma superfície metálica mais homogênea e sem grandes discrepâncias quanto a microdureza detectada. Este fato não foi observado na amostra de NiTiCu (10% Cu) que apresentou a maior variação no valor da variância, ficando claro que a amostra não tem uma superfície bem homogênea quanto a microdureza.

Segundo o estudado por Catão et al. (2012), a análises de Microdureza de Vicks em ligas de NiTi com composições distintas de Níquel NiTi – A (55% Ni - 45% Ti), NiTi – B (55,3% Ni – 44,7% Ti) e NiTi – C (54,7% Ni – 45,3% Ti) ; , demonstrou que as ligas metálicas de NiTi – B possui dureza na casa de 459,26 HV, NiTi – A com dureza de 292,74 HV e NiTi – C com dureza de 273,14 HV, demonstrando assim que as ligas com percentuais menores de Níquel em sua composição apresentaram nível de dureza menor.

Desta forma é possível afirmar que o perfil de microdureza de Vicks detectado nas amostras de NiTiCu e NiTi, corroboram com o princípio de que quanto menor o percentual de Níquel das ligas metálicas menor é a dureza do material em questão.

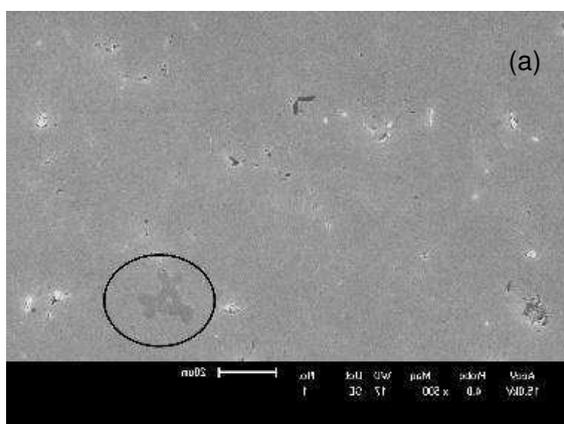
Verificou-se visualmente pela análise microscópica na análise da microdureza de Vicks que as amostras contendo menor quantidade de Níquel apresentavam características de menor dureza, pois quando o endentador Pirâmide de Diamante Vickers (forma de uma pirâmide quadrada com 136° entre faces) realizava a detecção da microdureza com carga equivalente a 200 gramas e tempo de penetração de 15 segundos, as amostras que contém menor percentagem de Níquel apresentaram uma marcação maior na amostra da pirâmide quadrada, referente penetração da pirâmide de diamante de Vickers.

4.7 CARACTERIZAÇÕES DAS SUPERFÍCIES UTILIZANDO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

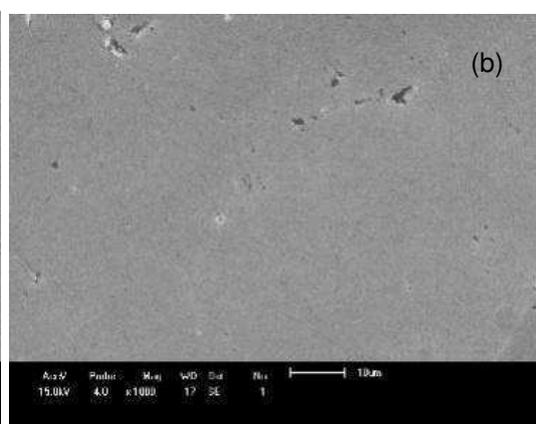
As ligas metálicas de NiTi e NiTiCu foram caracterizadas pelo processo de Microscopia Eletrônica de Varredura após suas preparações e antes da realização de todos os testes eletroquímicos e de caracterização da liga metálica (DSC e Microdureza de Vicks).

Os resultados obtidos para as ligas de NiTi e NiTiCu estão apresentados nas Figuras 33 a 36 com aumentos de 500x, 1000x e 5000x.

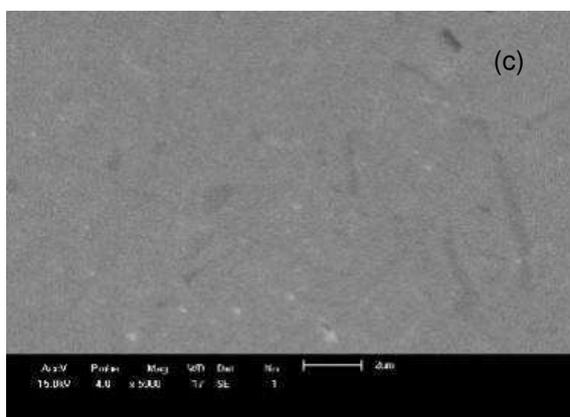
Figura 33: MEV da superfície da amostra de NiTiCu (5% Cu) com aumento de: 500x (a), 1000x (b), 5000x (c) respectivamente.



Fonte: Própria (2013)

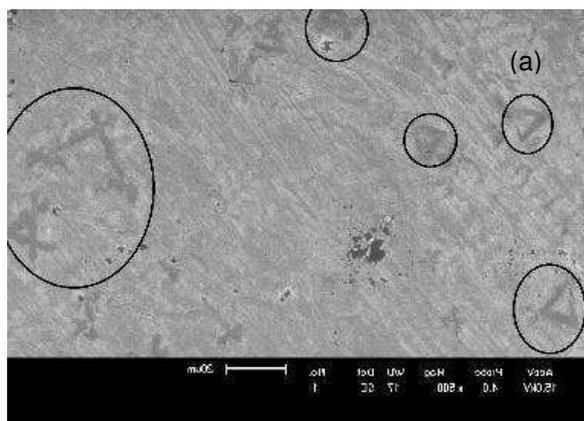


Fonte: Própria (2013)

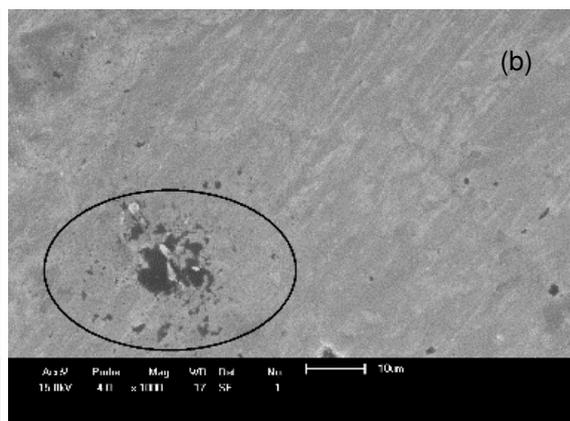


Fonte: Própria (2013)

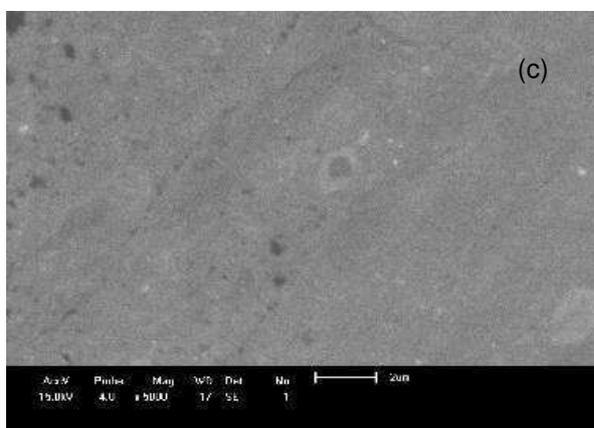
Figura 34: MEV da superfície da amostra de NiTiCu (10% Cu) com aumento de: 500x (a), 1000x (b), 5000x (c) respectivamente.



Fonte: Própria (2013)

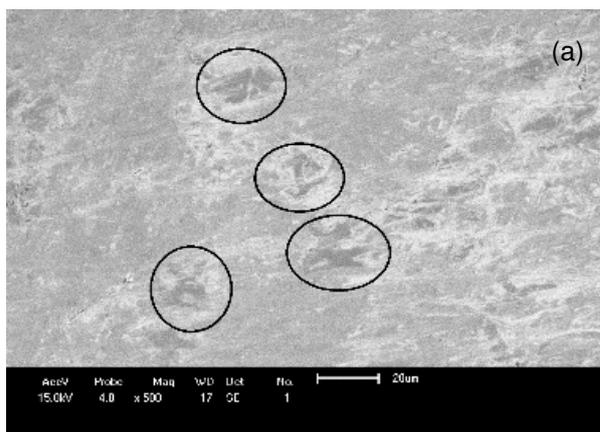


Fonte: Própria (2013)

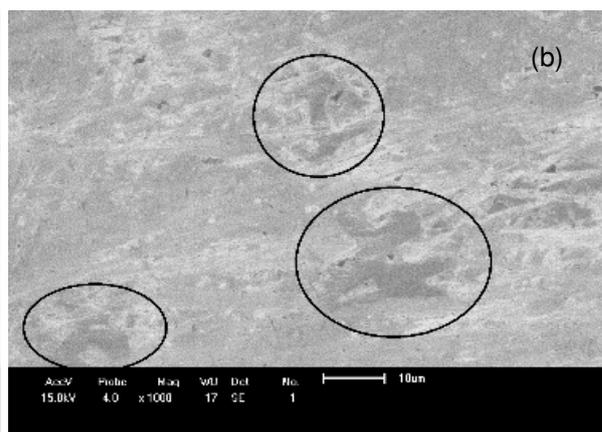


Fonte: Própria (2013)

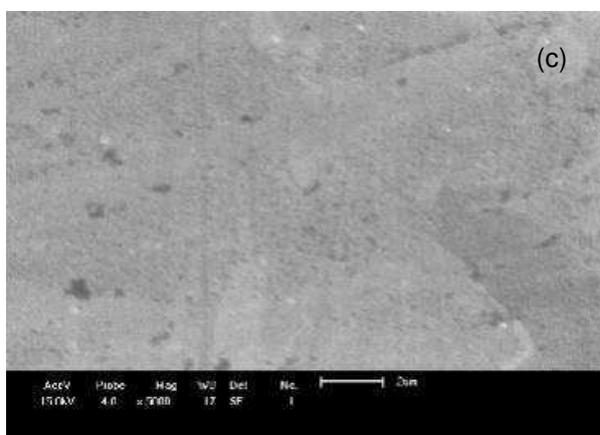
Figura 35: MEV da superfície da amostra de NiTiCu (15% Cu) com aumento de: 500x (a), 1000x (b), 5000x (c) respectivamente.



Fonte: Própria (2013)

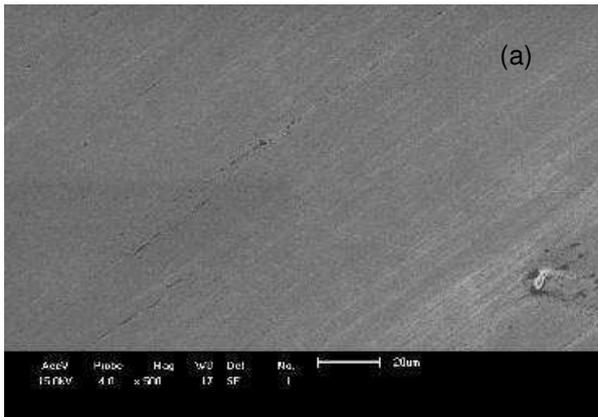


Fonte: Própria (2013)

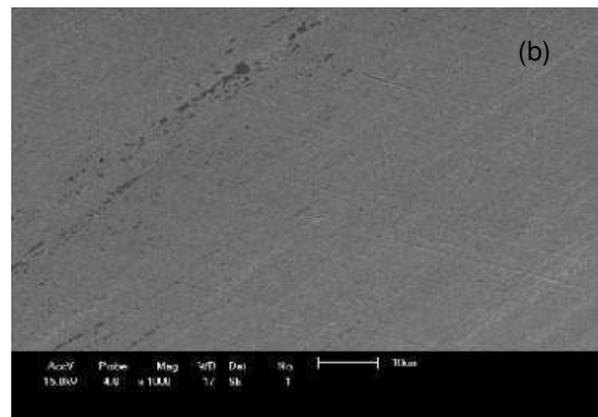


Fonte: Própria (2013)

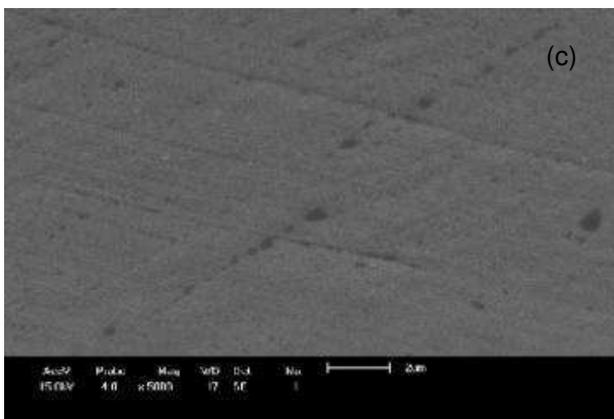
Figura 36: MEV da superfície da amostra de NiTi com aumento de: 500x (a), 1000x (b), 5000x (c) respectivamente.



Fonte: Própria (2013)



Fonte: Própria (2013)



Fonte: Própria (2013)

Analisando a Microscopia Eletrônica de Varredura das Figuras 33, 34 e 35, com aumento de 500 vezes é possível observar que as ligas contendo 5%, 10% e 15% de Cobre respectivamente, apresentam regiões com imagens um pouco mais escuras, que possivelmente são decorrentes de concentrações pontuais de Cobre em sua estrutura, devido provavelmente a fusão dos metais na liga metálica ter ocorrido de forma não homogênea, podendo gerar assim regiões com maior concentração de um único tipo de metal.

Está informação corrobora com o que foi observado ao analisar essas ligas metálicas de NiTiCu por meio do microdurômetro, detectando por meio de visualização no microscópio do próprio aparelho que após a inserção do endentador de Vicks, alguns pontos das amostras que continham cobre em sua composição, apresentaram algumas regiões com a marca do endentador de forma mais bem marcada e profunda, caracterizando assim que existiam regiões com diferentes

durezas ao longo da amostra, demonstrando assim que existem sítios de metais com menor dureza e neste caso seria o cobre, isso em decorrência de uma amostra com características não homogêneas.

Percebe-se ainda a formação de estrias nas amostras, próprio do processo de polimento realizado antes da caracterização por MEV, não havendo diferenças significativas entre as amostras. Observa-se ainda na Figura 34 (amostra contendo 10% Cobre) com aumento de 1000 vezes, que existe uma região com uma porosidade localizada também em decorrência de uma falha no processo de fusão do material.

Verificando-se as imagens obtidas pelo MEV para a liga metálica de NiTi (Figura 36) é possível perceber que essa liga apresenta características de superfície bem mais homogêneas que as contendo cobre em sua composição, sem ser percebido a formação de sítios de metal em sua superfície, notando-se apenas algumas ranhuras decorrentes do próprio processo de polimento desta liga, sendo tais observações condizentes com o detectado por Filho (2010) e Catão (2012), onde as amostras de NiTi apresentam características topográficas semelhantes.

Sisti (2011) e Catão (2012) estudaram amostras de Titânio e NiTi para possível utilização em dispositivos biomédicos, e para analisar tais materiais houve a utilização de irradiação por Laser de alta intensidade para tratamento da superfície desses metais, gerando assim uma alteração na superfície das amostras, que apresentaram porosidade, rugosidade e uma característica morfológica mais homogênea.

De acordo com Guastaldi (2003) o aumento na rugosidade das amostras, gera conseqüentemente um aumento na área superficial desse material, melhorando a qualidade desse tipo de liga metálica quanto as suas características de osseointegração.

De Carvalho et al. (2009) e György et al. (2003) afirmam que a utilização de tratamento a LASER na superfície de metais ou ligas metálicas poderá ser um método importante a ser utilizados em implantes dentários.

Diante do exposto fica claro que a superfície das ligas metálicas de NiTi e NiTiCu analisadas pelo MEV, não apresentam características superficiais favoráveis para utilização imediata desse material em implantes biomédicos, e que para tal utilização, seria de extrema importância que as ligas metálicas passassem por um sistema de tratamento superficial por Laser de alta intensidade que daria ao material

uma superfície com características mais homogêneas e com presença de porosidade que facilitaria a sua utilização, aderência e eficácia no uso em dispositivos biomédicos.

5 CONCLUSÕES

Conclui-se através deste trabalho científico que:

- Pela técnica eletroquímica de Polarização Linear, verificou-se que as ligas de NiTiCu com composição de 5% de Cobre apresentam características corrosivas bem próximas das observadas na liga de NiTi equiatômica, demonstrando que há grande possibilidade da utilização dessa liga em dispositivos biomédicos.
- Na técnica de Voltametria Cíclica as ligas de NiTiCu que contém 5% e 10% de cobre em sua composição possuem características bem semelhantes quanto a resistência a corrosão.
- Constata-se ainda que a amostra de NiTiCu contendo 15% de Cobre sofre mais com o processo de corrosão se comparado as demais amostras em um mesmo meio corrosivo.
- A amostra que contém exclusivamente NiTi é extremamente estável e não possui praticamente processo de corrosão metálica.
- No uso da técnica de Impedância Eletroquímica as amostras contendo 5% e 10 % de cobre na composição das ligas de NiTiCu, possuem um comportamento eletroquímico muito semelhante ao da liga base contendo apenas NiTi, verificando-se assim uma boa resistência a corrosão, enquanto que contém 15% de cobre não apresenta uma boa resistência a corrosão.
- No estudo da Calorimetria Diferencial de Varredura, verificou-se que o comportamento da liga contendo 5% e 10% de cobre possuem temperaturas de mudanças de fases próximo da ideal para uma liga aplicável na fabricação de um dispositivo biomédico (tipo stent) ativado pela temperatura, sendo a amostra mais ideal para esse tipo de utilização em stents termo-ativados a liga contendo 5% de cobre em sua composição, se comparada com os valores obtidos para as ligas de NiTi.
- A liga ternária de NiTiCu contendo 15% de Cobre apresentou valores de Calorimetria Diferencial de Varredura muito distantes do ideal para utilização dessa liga metálica como material termo-ativado, não impedindo a utilização dessa liga metálica para fabricação de outros dispositivos biomédicos.
- Após os ensaios de Microdureza de Vicks a liga metálica contendo 5% de Cobre na

composição apresentou dureza mais próxima da liga contendo apenas NiTi em sua composição.

- Na técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) as ligas metálicas contendo cobre em sua composição, apresentaram regiões com imagens um pouco mais escuras, que possivelmente são decorrentes de concentrações pontuais de Cobre em sua estrutura. Nota-se que na liga metálica de NiTi as características de superfície são bem mais homogêneas que as contendo cobre em sua composição

Após a análise de todos os testes eletroquímicos e da caracterização superficial e estrutural das ligas metálicas de NiTiCu e NiTi, que as ligas metálicas contendo NiTiCu com pequenos percentuais de Cobre próximo a 5%, possuem características semelhantes as de NiTi, fato esse que favorecem a possível utilização dessa liga ternária de NiTiCu para produção de biomateriais para medicina e odontologia, desde que haja estudos mais amplos e interdisciplinares para análises detalhadas referentes a biocompatibilidade, biotoxicidade e de desenvolvimento celular desta nova liga metálica.

RERERÊNCIAS

ALBREKTSSON, T.; BRANEMARK, P.I.; HANSSON, H.A.; LINDSTROM, J. Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. **Acta Orthop. Scand.**, v.52, p. 155-170, 1981.

ALLAN, R. "Introduction: Mining and metals in the environment." **Journal of Geochemical Exploration**, p. 95-100, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F2129 – 08. **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices**. Philadelphia, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 70-07: **Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode**. Philadelphia, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 61-86 (Reapproved 2009): **Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys**. Philadelphia, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F67-00 **Standard Specification for Unalloyed Titanium for Surgical Implant Applications**. Philadelphia, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G3-89(2004) **Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing**. Philadelphia, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F2129 - 08 **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices**. Philadelphia, 2008.

ANSELME, K., BIRELLE, M.,: "**Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion**". Acta Biomaterialia, n. 1, pp.211-222. ASTM F67, 1998, "Standart Specifications for Ti6Al4V alloy casting for surgical implants", pp. 1108-1188, 2005.

ANDERSON, R.C., COOK, S.D., Wernsteim, A.M. & Haddad, R. J.: **An evaluation of skeletal attachment to LTI pyrolytic carbon, porous titanium and carbon coated porous titanium implants**. Clin Orthop 182: 242-257, 1984.

ANIDROL. Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos – Cloreto de Níquel. Disponível em: [http://www.anidrol.com.br/fispq/CLORETO%20DE%20NIQUEL%20\(6H2O\)-A-2018.pdf](http://www.anidrol.com.br/fispq/CLORETO%20DE%20NIQUEL%20(6H2O)-A-2018.pdf). Acesso em: 20 de Jul. de 2016.

AURICCHIO, F.; LUBLINER, J. A uniaxial model for shape-memory alloys, **J. Solids Structures**, v.34, n.27, p.3601-3618, 1997.

BAIER R.E.; MEYER, A.E.; **Implant surface preparation**. Int. J. Maxillofac. Impl.,v.3, n.1, p.9-20, 1988.

BERGMAN M, BERGMAN B. E SOREMARK R.: Tissue accumulation of nickel released due to electrochemical corrosion of non-precious dental casting alloys. **J.Oral Rehabil.** 7: 325-330, 1980.

BOOTH, K., HILL, S.: **The Essence of Optoelectronics**. Singapore: Prentice Hall. 135-150, 1998.

BORNSTEIN M.M., VALDERRAMA P., JONES A.A., WILSON T.G., SEIBL R.: **Bone apposition around two different sandblasted and acid-etched titanium implant surfaces: a histomorphometric study in canine mandibles**. Clin Oral Implants Res. 19:233-41, 2008.

BREME, H.J. **Rev M_etal** (October):625. 1989.

BROWN, S. A. Corrosion and wear of biomaterials. In: WEBSTER, J. G. Encyclopedia of medical devices and instrumentation, vol.2, p. 351-61, Wiley, New York. 1987.;

BUCHNER, A.; HANSEN, L.S. **Oral Surg**;49:139. 1980.

CAMPOS, C. A. H. M., *et al.* Resultados Clínicos Iniciais do Primeiro Stent de Cromo-Cobalto Concebido no Brasil. **Revista Brasileira de Cardiologia Invasiva**. 2009, Vols. Nº 3, vol. 17.

CHAMIÉ, D. E ABIZAID, A. Editorial. **Revista Brasileira de Cardiologia Invasiva**. 2009, Vols. No 3, vol. 17.

CORTE, D.A.D. **Comportamento Eletroquímico de ligas Ni-Ti: Estudo e Aplicações**, Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 2008.

CRAGG, A.H.; DE JONG, S.C.; BARNHART, W.H.; LANDAS, S.K.; SMITH, T.P. NiTiNol intravascular stent: results of preclinical evaluation. **Radiology**, 189:775-78. 1994.

DEN BRABER, E.T., DE RUIJTER, J.E., GINSEL, L.A., VON RECUM, A.F., JANSEN, J.A. **Orientation of ECM protein deposition, fibroblast cytoskeleton, and attachment complex components on silicone microgrooved surfaces**. *J. Biomed. Mater. Res.* 40, 291, 1998.

DE CARVALHO B M, PELLIZZER E P, DE MORAES S L D, FALCÓN-ANTENUCCI R, FERREIRA JÚNIOR J S. Tratamentos de superfície nos implantes dentários **Rev. Cir. Traumatol. Buco Maxilofac.**, Camaragibe v.9, n.1, p. 123 - 130, 2009.

DUERIG, T. W.; PELTON, A. R.; STÖCKEL D. Superelastic NiTiNol for medical devices. **Medical Plastics and Biomaterials Magazine**. Mar. 1996. Disponível em: <www.devicelink.com/mpb/archive/97/03/003>. Acesso em: 07 Fev., 2015.

ENDO, K.; SACHDEVA, R.; ARAKI, Y.; OHNO, H. Effects of titanium nitride coatings on surface and corrosion characteristics of Ni-Ti alloy. **Dent. Mater. J.** 13:228-39. 1994.

FILHO, B.S. DE SOUSA. Tese de mestrado. **Efeito do Tratamento de Superfície a Laser de Ligas Ni-Ti Utilizadas em Próteses Endovasculares**, Campina Grande-PB: Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do CCT da UFCG, 2010.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

GANESH, R. K.; FAGHRI, A. **A generalized thermal modeling for laser drilling process-I: Mathematical modeling and numerical methodology**. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 40, n. 14, p. 3351-3360, 1997.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GENTIL, V. 4. ed **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GYÖRGY, E.; MIHAILESCU, I. N.; SERRA, P.; PÉREZ, D. P., A.; MORENZA, J. L.:

Single pulse Nd: YAG laser irradiation of titanium: influence of laser intensity on surface morphology. *Surface and Coating Technology*, v. 154, n. 1, p. 63-70, 2002.

GYÖRGY, E.; PÉREZ, D. P., A.; SERRA, P.; MORENZA, J. L.: **Influence of the ambient gas in laser structuring of the titanium surface.** *Surface and Coating Technology*, v. 187, n. 216, p. 245-249, 2004.

GYÖRGY, E.; PÉREZ DEL PINO, A.; SERRA, P.; MORENZA, J. L. Chemical composition of domeshaped structures grown on titanium by multi-pulse Nd:YAG LASER irradiation. **Appl. Surface Sci.**, v.1, n.8, 2003.

GUASTALDI, A. C.; *Metal & Mater.* **2003**, 59, 442.

HAMMER, J. M.: **Modulation and Switching of Light in Dielectric Waveguides.** In: Tamir, T.. *Integrated Optics.* New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 139-166, 1975.

HANAHA, T.; OTA, M. Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution. **Biomaterials**, v.12, p.767-74, 1991.

HECHT, J.: **The neodimium laser: a tutorial on the most widely used solid state laser.** *Laser & Applications*, v. 2, n. 11, p. 57-62, 1983.

HILDEBRAND, H.F.; HORNEZ, J.C. **Metals as biomaterials.** Chichester: Wiley. p. 265. 1998.

HODGSON, D.E.; Wu, M.H.; BIERMANN, R.J. **Shape memory alloys**, 1999.

MEDICINE NET. DefiNiTion of Stent. Disponível em: <http://www.medterms.com/script/main/art.asp?articlekey=5554>. Acesso em: 20 de ago. de 2011.

MED ARTIST. The Medical Illustrators. Disponível em: <http://www.medartist.com/haney11.jpg>. Acesso em: 18 de ago. de 2011.

METROHM AUTOLAB. Disponível em: <http://www.metrohm-autolab.com/>. Acesso em: 25 de jun. de 2016.

HUMBEECK, J.V.; STALMANS, R. Characteristics of shape memory alloys, In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**, 1. ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 1998, 284p, Cap. 7, p.149-183.

HUMBEECK, J.V. Non-medical applications of shape memory alloys, **Materials Science and Engineering A**, v.273-275, p.134-148, 1999.

ISO 25539-1:2008. **Implantes cardiovasculares - Dispositivos endovasculares - Parte 1: Protéses endovasculares** (ISO 25539-1:2008)

ISO/FDIS. ISO/FDIS-25539-2:2008(E) - **Cardiovascular Implants - Endovascular Devices - Part 2 - Vascular Stents**. 2008.

KASEMO, B.: **Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects**. Journal of Prosthetic Dentistry, v. 49, n. 6, p. 832-837, 1983.

KASEMO B., LAUSMAA J.: **Metal selection and surface characteristics**, In: **Branemark, P-I.; Zarb, G. A.; Albrektsson, T.** (Ed.). Tissue: integrated prostheses: osseointegration in clinical dentistry. Chicago: Quintessence. cap. 4, p. 99-116, 1987.

KILPADI, D. V.; WEIMER, J. J.; LEMONS, J. E. **Effect of passivation and dry heatsterilization on surface energy and topography of unalloyed titanium implants**. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 135, p. 89-101, 1998.

KRUGER, J. Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants. In: RUBIN, L.R. **Biomaterials in reconstructive surgery**, p. 145-157, Mosby, St. Louis, 1983.

LAWRENCE J.; CHEW H. R.; CHONG C. K.; HAO L.: **Laser modification of the wettability characteristics of a 316L stainless steel bio-metal and the effects thereof on human fibroblast cell response** **Lasers in Engineering**, v. 15, n. 1-2, p. 75, 2005.

LEGGIERI, G.; LUCHES, A.; MARTINO, M.; MENGUCCI, P.; MIHAILESCU, I.N.; ZEMEK. J.: **Surface nitridation by multipulse eximer laser irradiation**. Progress in Surface Science, v. 35, p. 129-142, 1991.

LÓPEZ, E. VERA. **Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parâmetros de interfase em sistemas heterogêneos metal/médio acuoso**. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 34 (131):241-251, 2010. ISSN 0370-3908.

MEDLINEPLUS MEDICAL ENCYCLOPEDIA: STENT. MedlinePlus Medical Encyclopedia. Disponível em: <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/ency/article/002303.htm>. Acessado em: 24 de 11 de 2011].

MACDONALD, J. Ross - **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

MARCUS, P.; OUDAR, J. (Ed.). **Corrosion mechanisms in theory and practice**. New York: Marcel Dekker, c1995.

McNANEY, J.M.; IMBENI, V.; JUNG, Y.; PAPADOPOULOS, P.; RITCHIE, R.O. An experimental study of the superelastic effect in a shape-memory NiTiInol alloy under biaxial loading, **Mechanics of Materials**, v.35, p.969-986, 2003.

MELTON, K.N. General applications of SMA's smart materials, In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**, 1. ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 1998, 284p, Cap. 10, p.220-239.

MILLER J.C.: **Laser ablation: principles and applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. (Spring Series in Materials Science, v. 28)

MIRTCHI, A., LEMAITRE, J. E MUNTING, E. Calcium phosphate cements: action of setting regulators on the properties of α -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements. **Biomaterials**. 1989, Vols. 10, p. 634-638.

MOREIRA, C.T.A. Tese de doutorado. **Corrosão de Ligas de NiTi com Efeito Memória de Forma Fundidas em Forno de Feixe de Elétrons**. São José dos Campos – SP: Programa de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2011.

MUNEERA R. KAPADIA, MR; POPOWICH, DA; KIBBE, MR; **Circulation**. 117:1873-1882, 2008;doi: 10.1161/CIRCULATIONAHA.107.714170.

METIKOS-HUKOVIC *et al.* **The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution**. *Biomaterials* 24, p.3765-3775, 2003.

MARINO *et al.* - **Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chlorine médium**. *Electrochimica Acta* 51, p. 6580-6583, 2006.

NATALIE, C. A. **Thermodynamics of aqueous corrosion: electrode potentials**. In: ASM INTERNATIONAL. *Metals Handbook*. 9th ed. Metals Park, OHIO: ASM INTERNATIONAL, 1987. v. 13, p. 19.

NDC – NiTiNol Devices and Components. **NiTiNol Applications**. Disponível em: <www.NiTiNol.com/4applications>. Acesso em: 20 Jan, 2016.

NG. *et al.* **Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement**. *Biomaterials* 26, p. 1087-1095, 2005.

OSHIDA, Y.; SACHDEVA, R.C.; MIYAZAKI, S. Micrianalytical characterization and surface modification of TiNi orthodontic archwires. **Biomed Mater Eng**, v. 2, p. 51-69, 1992.

OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE LIGAS DE NITI TRATADAS A LASER E RECOBERTAS COM APATITA PARA APLICAÇÃO EM IMPLANTES ODONTOLÓGICOS **Congresso latino americano de órgão artificiais e biomateriais** ,7º, 2-12,Natal RN, Anais.

OTSUKA, K., WAYMAN, C.M.: **Shape Memory Materials**. 1ª ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK, p. 284, 1998.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**, 1. ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 1998, 284p.

OTSUKA, K. & REN, X., Recent developments in the research of shape memory alloys, **Intermetallics** 7, p.511-528, 1999.

OTSUKA, K. & REN, X., Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, **Progress in Materials Science** 50, p.511-678, 2005.

OKAZAKI, Y. *et al.* Effect of Alloying Elements on Medical Properties of Titanium Alloys for Medical Implants. **Materials Transactions** 34, 1217, 1993

PAN, J. *et al.* Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Passive Oxide Film on Titanium for Implant Application. **Electrochimica Acta**, vol. 41, nº 7/8 p. 1143-1153, 1996.

PANOSSIAN, Z. **“Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas”** 1º edição, IPT editora, Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São Paulo, Brasil, 1993.

PARK, J. B. **Biomaterials, an introduction**. New York: Plenum Press, 1979.

- PARK, J.B.; LAKES, R.S. **Biomaterials: an introduction**. 2 ed. New York: Plenum Press, 79-114. 1992.
- PERKINS, J. Ti-Ni and Ti-Ni-X shape memory alloys, **Metals Forum**, v.4, n.3, p.153-163, 1981.
- PFEIFFER R., KUZMANY H., KRAMBERGER C.H., SCHAMAN T. PICHLER H., KATAURA Y., ACHIBA J., KÜRTI E., ZÓLYOMI V.: **Phys. Rev. Lett** . 90, 225501, 2003.
- POEHLER, O.E.M.; Degradation of metallic orthopedic implants. In: RUBIN, L.R. **Biomaterials in reconstructive surgery**, p.158-228, Mosby, St. Louis. 1983.
- REED-HILL, R.E.; ABBASCHIAN, R. **Physical Metallurgy Principles**, 3. ed., PWS Publishing Company, 1994, 926p.
- RESIMAPI. Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos – Cloreto de Cobre. Disponível em: <http://www.resimapi.com.br/fispq/cloreto-de-cobre-cris.pdf>. Visitado em: 20 de Jul. de 2016.
- RIGO, E. C. S., *et al.* Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**. 1999, Vol. 15, n. 1-2, p. 21-29.
- RYHÄNEN, Jorma. **Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory alloy**. Oulu, 1999. 117p. Academic Dissertation, Faculty of Medicine, University of Oulu. Finland.
- SANTOS, R. B.: **Microfuração com laser pulsado**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Laser e Aplicação, São Paulo, 56 f, 2001.
- SANTOS, A. R. **Eletrodo/Membrana (MEA) de células a combustível a membrana Polimérica (PEMFC)**. Tese de Doutorado, IPEN/UNIV. DE S. Paulo, 2008. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Antonio%20odolfo%20dos%20Santos_D.pdf.
- SCHUESSELER, A. Manufacturing of stents: optimize the stent with new manufacturing technologies. **New technologies in vascular biomaterials: fundamentals about stent II**. Strasbourg : EUROPROT - N. Chakfè, B. Durand, J-G Kretz, 2007.

SHABALOVSKAYA, S.A. On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory alloy and superelastic alloys. **J BioMed Mater Res**, 35:451-7.1997.

SHABALOVSKAYA, S.A.; Surface, corrosion and biocompatibility aspects of NiTiNol as an implant. **Bio-Medical Materials and Engineering**. v. 12, p. 69-109, 2002.

SHAW, J.A.; KYRIAKIDES, S. Thermomechanical aspects of NiTi, **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v.43, n.8, p1243-1281, 1995.

SISTI KE, GARCIA JÚNIOR IR, GUASTALDI AC, ANTONIOLLI ACMB, DE ROSSI R, BROCHADO NETO AL. Analyze titanium surface irradiated with LASER, with and without deposited of durapatite **Acta Cir. Bras.**, v.21,(supl.4),p.57-62. 2006.

SHEWMON, P.G. **Transformations in Metals**, McGraw-Hill, 1969, 394p.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. (Ed.). **Corrosion**. 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. 2 v.

STENT – DefiNiTion from Merriam-Webster's Medical Dictionary. **Dictionary and Thesaurus - Merriam-Webster Online**. Disponível em: <http://www.merriamwebster.com/medical/stent>. Acessado em: 24 de Ago. de 2014.

STENT DEFINITION – Heart Disease and other Cardiovascular Conditions on MedicineNet.com. Disponível em: <http://www.medicinenet.com>. Acessado em: 20 de Ago. de 2013.

STERN, M., and GEARY, A. L. **Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. J. Electrochem. Soc.**, v. 104, n. 1, p. 56-63, Jan. 1957.

STERN, M. **A method for determining corrosion rates from linear polarization data. Corrosion**, v. 14, n. 9, p. 440t-444t, Sept. 1958.

TEXTOR M., SITTIG C., FRAUCHIGER V., TOSATTI S., BRUNETTE D.M.: **Properties and biological significance of natural oxide films on titanium and its alloys**. In: Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P, editors. Titanium in Medicine. Berlin: Springer; p 171-230, 2001.

TRÉPANIÉ, C.; TABRIZIAN, M.; YAHIA, L'H.; BILODEAU, L.; PIRON, D.L. Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance. **J Biomed Mater Res.** v. 43, p. 433-440, 1998.

TRIGWELL, S.; SELVADURAY, G. Effects of surface finish on the corrosion of NiTi alloy for biomedical applications. In: HODGSON, D.; RUSSEL, S.M.; DUERIG, T.W. Shape memory and superelastic technologies. **Proceedings of SMST – 97**, Pacific Grove, CA, p.383-388, 1997.

VILLERMAUX, F.; TABRIZIAN, M.; YAHIA, L.; CZEREMUSZKIN, G.; PIRON, D. L. Corrosion resistance improvement of NiTi osteosynthesis staples by plasma polymerized tetrafluoroethylene coating. **Biomed Mater Eng**, 6: 241-54. 1996.

WAYMAN, C.M. Some applications of shape-memory alloys, **Journal of Metals**, p.129-1137, June, 1980.

WEN, X.; ZHANG, N.; LI, X.; CAO, Z. Electrochemical and histomorphometric evaluation of the TiNiCu shape memory alloy. **Biomed Mater Eng** 7:1-11. 1997.

WILLIAMS, D. F. DefiNiTions in biomaterials. **Progress in Biomedical Engineering**. 1987, Vol. 4.

WILLIAMS, D.F.; WILLIAMS R. L. Degradative effects of the biological environment on metals and ceramics. In: RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; ACHOEN, F.J.; LEMONS, J.E. **Biomaterials Science**; an introduction to materials in medicine, vol. 1. Academic Press, San Diego, p. 260-267, 1996.

WILLIAMS, D. F. **The Williams Dictionary of Biomaterials**. Liverpool : Liverpool University Press, 1999.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.