



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE A LASER DE LIGAS Ni-Ti
UTILIZADAS EM PRÓTESES ENDOVASCULARES**

Aluno: BASILIO SERRANO DE SOUSA FILHO

Orientadora: LAURA HECKER DE CARVALHO

Co-Orientador: CARLOS JOSÉ DE ARAÚJO

CAMPINA GRANDE SETEMBRO/2010

BASILIO SERRANO DE SOUSA FILHO

e-mail: basilioserrano@hotmail.com

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S525e Sousa Filho, Basílio Serrano

Efeito do tratamento de superfície à laser de ligas Ni-Ti utilizadas em próteses endovasculares / Basílio Serrano de Sousa Filho. — Campina Grande, 2010.

126 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Carlos José de Araújo.

1. Liga NiTi. 2. Liga Memória de Forma. 3. Plasma Skull 4. Stentes Vasculares I. Título.

CDU – 620.1:544.532(043)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE A LASER EM LIGAS Ni-
Ti UTILIZADAS EM PRÓTESES ENDOVASCULARES**

Dissertação de Mestrado
apresentada ao PPG-CEMat da
UFCG para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências e
Engenharia de Materiais.

Orientadora: LAURA HECKER DE CARVALHO

(e-mail: laura@dema.ufcg.edu.br)

Co-Orientador: CARLOS JOSÉ DE ARAÚJO

(e-mail: carlos@dem.ufcg.edu.br)

CAMPINA GRANDE
SETEMBRO/2010

EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE A LASER EM LIGAS Ni-Ti
UTILIZADAS EM PRÓTESES ENDOVASCULARES

Basílio Serrano de Sousa Filho

Dissertação Aprovada em 17/09/2010 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



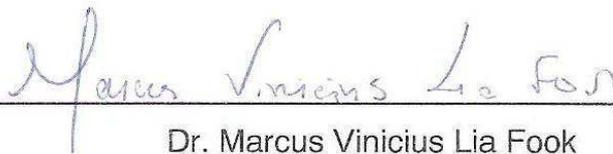
Dr^a. Laura Hecker de Carvalho

Orientadora
UAEMa/UFCG



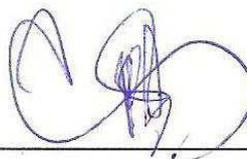
Dr. Carlos José de Araújo

Co-Orientador
UAEM/UFCG



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Examinador Interno
UAEMa/UFCG



Dr. Antonio Carlos Guastaldi

Examinador Externo
IQ/UNESP/SP

DEDICATÓRIA

*À Deus pela confiança em me conceder mais este desafio.
Agradeço a proteção e a força para a conclusão deste trabalho.*

*Dedico esta tese aos meus pais Aracy e Basílio (in memoriam),
A minha esposa Ivonete,
Ao meu filho Thiago,
pelo amor, carinho e palavras de sabedoria,
nos momentos mais difíceis.*

AGRADECIMENTOS

- À professora Luciana da Gama Fernandes Vieira, e ao colegiado, pelo incentivo, durante o processo seletivo, e aceitação no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UAECM da UFCG.
- À professora Laura Hecker de Carvalho pelo aceite na orientação deste trabalho. Agradeço de coração, o incentivo, a dedicação, o carinho, a compreensão e a amizade dedicada a esse “desorientado”.
- Ao professor Carlos José de Araújo pela co-orientação e por me mostrar o quanto é fascinante trabalhar com materiais inteligentes. Agradeço a amizade, a “garra” e a força nos momentos mais difíceis.
- A todos os professores que apresentaram os conceitos fundamentais, nas disciplinas da Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, especialmente aos professores: Prof. Marco Antônio, Prof. Heber Carlos, Profa. Crislene, Prof. Marcus Vinícius, Prof. Marcelo, Prof. Narpart S. Gehlot, e o Prof. Andreas.
- Aos Professores, Marcus Vinicius, Walman, Heber Carlos, Gelmires, Romualdo, Hélio, pela colaboração, pelo incentivo durante o seminário do mestrado, durante a seleção do doutorado e durante a submissão do trabalho à Remap.
- Aos professores do PPG-CEMAT/UFCG pela amizade, pela confiança no exercício da Medicina, pelo carinho como me receberam no Programa, pelos conselhos, pelo incentivo, pelas orientações nas disciplinas da pós-graduação.
- À minha amiga Márcia pela amizade, carinho e atenção, também por me ajudar com as suas orientações, e pela sua intransigência na defesa do regulamento do Programa.

- Aos meus queridos amigos e colegas do PPG-CEMAT, especialmente Tatiana, pela acolhida, pela ajuda, e pelo carinho como me trataram durante todo este tempo.
- Ao Prof. Antônio Carlos Guastaldi, do IQ-UNESP de Araraquara, pela maneira carinhosa, como me aceitou na sua instituição, pela orientação durante o projeto piloto, os ensaios com laser, pela orientação durante a execução da dissertação e especialmente pela acolhida carinhosa em São Carlos, no seio dos seus familiares e amigos diletos.
- A todos amigos que me ajudaram nos laboratórios e na biblioteca do IQ-UNESP de Araraquara, especialmente, a Prof. Anahy, o Prof. Leandro, Doutorando(a)s Camila, Edson, Juliana, Bibliotecária Valéria, entre tantos outros.
- Aos mestrandos e doutorandos do LaMMEA da UAM da UFCG, a Artur e especialmente aos amigos Zoroastro e Luiz, sem os quais a produção da LMF e os ensaios realizados no LaMMEA, não teriam se tornado realidade.
- Aos amigos, colegas, e colaboradores do ICCP, CARDIODIAGNÓSTICO, RADIOIMAGEM, ANGIOCARDIO, da UAMED-UFCG, do HU-ALCIDES CARNEIRO, do HOSPITAL JOÃO XXIII e da CLÍNICA SANTA CLARA, pelo carinho, pela compreensão e por não deixarem na minha ausência, durante o curso de mestrado, comprometer nossos atendimentos.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro para a condução desta pesquisa,
- Agradeço a todos meus irmãos e irmã, Piragibe, Breno (in memoriam), Paulo, Jorge e Fabíola, sobrinhos e sobrinhas, em fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste sonho. A conclusão deste trabalho não seria possível sem a presença, apoio e amizade de todos vocês.

“Necessitamos uns dos outros
para sermos nós mesmos”
(Santo Agostinho)

Índice.....Páginas

SÍMBOLOS e ABREVIACÕES	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT	xx
1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	26
3 JUSTIFICATIVA	27
4 REVISÃO DA LITERATURA.....	29
4.1 Aterosclerose	29
4.2 Requisitos Essenciais dos <i>Stents</i> Coronarianos	37
4.3 Materiais empregados na confecção de <i>stents</i> coronários	37
4.4 Ligas com memória de forma (LMF) à base de Nitinol.....	43
4.5 Efeito Memória de Forma Simples (<i>One-Way Shape Memory Effect</i>)	45
4.6 Efeito de Memória de Forma Duplo ou Reversível (<i>Two-Way Shape Memory Effect</i>)	46
4.7 Superelasticidade.....	48
4.8 Corrosão nas ligas metálicas com efeito memória de forma Ni-Ti	52
4.9 Emprego do Laser para Modificação da Superfície de Ligas Metálicas Visando à Incorporação de Fármacos	57
4.9.1 Processo de irradiação por feixe de laser.....	57
4.9.2 A energia de superfície nos implantes.....	62
4.9.3 A Modificação da superfície dos implantes.....	63
4.9.4 Biocompatibilidade das superfícies tratadas a laser	67
4.9.5 Biocompatibilidade das ligas memória de forma Ni-Ti e reação imunológica aos <i>Stents</i>	68
5 MATERIAIS E MÉTODOS	73
5.1 Obtenção das LMF a base de NiTi	73
5.2 Tratamento de Superfície a Laser das LMF de NiTi	76
5.3 Caracterização das ligas LMF a base de NiTi obtidas por PSPP e irradiadas a laser	79
5.3.1 Microscopia Óptica	79
5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	80

5.3.3	Espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios-X (EDX)	81
5.3.4	Difratometria de raios X (DRX)	81
5.3.5	Microdureza de Vickers (HV)	82
5.3.6	Rugosimetria (RL).....	82
5.3.7	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	83
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
6.1	Análise preliminar das LMF de NiTi brutas de fabricação: microscopia ótica e microdureza	84
6.2	Caracterização da transformação de fase das LMF de NiTi brutas de fabricação.....	87
6.3	Influência do Tratamento de Superfície Irradiada a Laser nas LMF de NiTi	90
6.3.1	Caracterização das superfícies via MEV, EDS e raios-X	90
6.3.2	Caracterização das superfícies via rugosimetria laser	99
6.4	Caracterização da Transformação de Fase das LMF de NiTi após o Tratamento Superficial a Laser	103
7	CONCLUSÕES	109
8	TRABALHOS FUTUROS	111
9	RERERÊNCIAS BOBLOGRAFICAS.....	112

Índice de Figuras.....Páginas

Figura 1. Esquema gráfico das lipoproteínas de alta densidade (HDL) e de baixa densidade (LDL). Principais componentes protéicos e lipídicos. Apolipoproteínas 30

Figura 2. Fases das plaquetas não ativadas (A), plaquetas ativadas (B) e a rede de fibrina formada após a ativação (C). 32

Figura 3. Distribuição da doença aterosclerótica oclusiva em humanos 33

Figura 4. Concentração de tensões nas origens dos ramos arteriais..... 36

Figura 5. Procedimento de angioplastia. (A) Inserção do cateter pela artéria femoral, (B) Angioplastia por cateter balão e (C) angioplastia com *stent*. 38

Figura 6. Fotografia digital de *stent* sobre balão (Vazquez, P. A. M.). 39

Figura 7. Aspecto do modelo plano completo e um formato cilíndrico, de onde se obteve a forma final do *stent* tridimensional 42

Figura 8: Esquemática do EMFS em uma mola de LMF. 46

Figura 9: Efeito memória de forma duplo 47

Figura 10. Representação esquemática do Efeito Memória de Forma Reversível e sua relação com as temperaturas de transformação..... 48

Figura 11: Diagrama de estado Tensão versus Temperatura (σ, T) para a transformação Austenita \leftrightarrow Martensita. Representação esquemática dos limites dos domínios de manifestação dos fenômenos de memória de forma e de superelasticidade. 50

Figura 12: Comportamento termomecânico das LMF. T1: carregamento em estado austenítico, T2: carregamento em estado martensítico. 51

Figura 13. Efeito da superelasticidade do NiTi 51

Figura 14. Diagrama de fase do sistema NiTi. 53

Figura 15. Estrutura cristalina do rutilo e anatásio. 56

Figura 16. Espectro eletromagnético..... 57

Figura 17. Faixa do espectro da radiação luminosa 58

Figura 18. Luz branca decomposta em cores individuais com o auxílio do prisma. A luz laser possui um só comprimento de onda e não se decompõe no prisma 58

Figura 19. Diferentes posições do ponto focal sendo: a) dentro da peça de

trabalho alcançando máxima penetração; b) sobre a superfície e c) com o feixe defocado.....	64
Figura 20. Fluxograma da metodologia adotada para a realização do presente trabalho	73
Figura 21. Fluxograma das amostras produzidas	74
Figura 22. Sequência de produção e preparação dos discos finos de Ni-Ti. (a) Máquina de fusão Discovery All, (b) cortadeira metalográfica, (c) amostras após corte na cortadeira metalográfica. Amostras 1 – 55 % Ni (equiatômica), 2 – 54,85 % Ni e 3 – VIM 51.	75
Figura 23. Fotografias do equipamento Laser Ytterbium:YAG (a) e detalhe da irradiação com feixe de laser (b).	77
Figura 24. Regiões de captura de imagens de microscopia ótica das amostras de NiTi brutas	80
Figura 25. Montagem das diversas regiões examinadas a microscopia ótica partindo das bordas para o centro das amostras. (a) Amostra NiTi-3 (VIM51, 55,9% Ni). (b) Amostra NiTi-1 (55% Ni). (b) Amostra NiTi-2 (54,85% Ni).	84
Figura 26. Transformação de fase reversível da liga NiTi-2 (54,85 %Ni).	88
Figura 27. Transformação de fase reversível da liga NiTi-1 (55 %Ni).	89
Figura 28. Transformação de fase reversível da liga NiTi-3 (55,9 %Ni).	89
Figura 29. MEV da superfície de amostras NiTi (55% Ni) não irradiadas com aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.....	90
Figura 30. MEV da superfície de amostras NiTi (54,85% Ni) não irradiadas com aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.....	90
Figura 31. MEV da superfície de amostras NiTi (VIM 51, 55,90% Ni) não irradiadas com aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x..	90
Figura 32. MEV da a amostra da superfície da liga Ni-Ti (55% Ni) irradiada sob a condição A (Energia 280 J/cm ²) em aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.	91
Figura 33. MEV da superfície da liga Ni-Ti (55% Ni) irradiada sob a condição B (Energia 56J/cm ²) em aumentos de : (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.	91
Figura 34. MEV da superfície da liga Ni-Ti (54,85 % Ni) irradiada sob a condição A (Energia 280J/cm ²) em aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.	92
Figura 35. MEV da superfície da liga Ni-Ti (54,85 % Ni) irradiada sob a	

condição B (Energia 56 J/cm ²) em aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.	92
Figura 36. MEV da superfície da liga Ni-Ti (55,90 % Ni) irradiada sob a condição A (Energia 280 J/cm ²) em aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x	92
Figura 37. MEV da superfície da liga Ni-Ti (55,90 % Ni) irradiada sob a condição B (Energia 56 J/cm ²) em aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.	92
Figura 38. EDX da amostra NiTi-1 (55% Ni): (a) não irradiada; (b) irradiada com 280 J/cm ² e c) irradiada a 56 J/cm ²	94
Figura 39. EDX da amostra NiTi-2 (54,85% Ni): (a) não irradiada; (b) irradiada com 280 J/cm ² e c) irradiada a 56 J/cm ²	94
Figura 40. EDX da amostra NiTi-3 (55,90 %Ni): (a) não irradiada; (b) irradiada com 280 J/cm ² e c) irradiada a 56 J/cm ²	95
Figura 41. DRX da liga NiTi-1 (55,00% Ni): (a) não irradiada, (b) irradiada sob condição A (energia 280 J/cm ²); (c) irradiada sob condição B (energia 56 J/cm).	97
Figura 42. DRX da liga NiTi-2 (54,85 %Ni): (a) não irradiada, (b) irradiada sob condição A (energia 280 J/cm ²); (c) irradiada sob condição B (energia 56 J/cm ²).	97
Figura 43. DRX da liga NiTi-3 (55,90% Ni): (a) não irradiada, (b) irradiada sob condição A (energia 280J/cm ²); (c) irradiada sob condição B (energia 56J/cm ²).	98
Figura 44. Rugosidade pelo Microfocus Expert IV a laser da superfície da amostra NiTi-1 (55 %Ni) modificadas por feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm ²) e (b) Amostra B(Fluência 56 J/cm ²).....	99
Figura 45. Perfis de rugosidade da superfície irradiada da amostra NiTi-1 (55 %Ni) medidos por rugosímetro a laser na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm ²) e (b) Amostra B (Fluência 56 J/cm ²).....	100
Figura 46. Rugosidade pelo Microfocus Expert IV a laser da superfície da amostra NiTi-2 (54,85 %Ni) modificadas por feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm ²) e (b) Amostra B (Fluência 56 J/cm ²).....	100
Figura 47. Perfis de rugosidade da superfície irradiada da amostra NiTi-2 (54,85	

%Ni) medidos por rugosímetro a laser na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm ²) e (b) Amostra B (Fluência 56cm ²).	101
Figura 48. Rugosidade pelo Microfocus Expert IV a laser da superfície da amostra NiTi-3 (55,90 %Ni) modificadas por feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm ²) e (b) Amostra B (Fluência 56 J/cm ²).	101
Figura 49. Perfis de rugosidade da superfície irradiada da amostra NiTi-3 (55,90 %Ni) medidos por rugosímetro a laser na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm ²) e (b) Amostra B (Fluência 56cm ²).	102
Figura 50. Transformação de fase reversível da liga NiTi-1 (55 %Ni) irradiada na condição A (energia 280 J/cm ²).	104
Figura 51. Transformação de fase reversível da liga NiTi-1 (55 %Ni) irradiada na condição B (energia 56/cm ²).	105
Figura 52. Transformação de fase reversível da liga NiTi-2 (54,85 %Ni) irradiada na condição A (energia 280 J/cm ²).	106
Figura 53. Transformação de fase reversível da liga NiTi-2 (54,85 %Ni) irradiada na condição B (energia 56/cm ²).	106
Figura 54. Transformação de fase reversível da liga NiTi-3 (55,90 %Ni) irradiada na condição A (energia 280 J/cm ²).	107
Figura 55. Transformação de fase reversível da liga NiTi-3 (55,90 %Ni) irradiada na condição B (energia 56/cm ²).	111

Índice de Tabelas.....Páginas

Tabela 1. Ti c.p. e suas composições máximas, segundo a norma ASTM F67-88.	54
Tabela 2. Composição química das LMF a base de NiTi.....	74
Tabela 3. Condições de ajuste do feixe de laser.	78
Tabela 4. Parâmetros selecionados para aplicação do feixe de laser.	78
Tabela 5. Valores de microdureza das amostras de Ni-Ti brutas de processamento PSPP.....	86
Tabela 6. Valores de RaM (rugosidade média de perfil) obtidos pelo método a laser para as superfícies das ligas de Ni-Ti irradiadas por laser.....	103
Tabela 7. Transformações de fases obtidas pelo DSC.....	108

SÍMBOLOS e ABREVIACÕES

AVC - Derrames cerebrais

ATC - Angioplastia Transluminal Coronariana Percutânea

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

A_f - Temperatura de Término da Transformação Austenítica;

A_i - Temperatura de Início da Transformação Austenítica;

CCC - Cúbica de Corpo Centrado

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico;

CE - Células Endoteliais

CML - Células Musculares Lisas

DAC – Doença Arterial Coronariana

DALYs - Disability *Adjusted Life Years*

DRX - Difractometria de raios-X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DCVs - Disfunção da Homeostase Genética

DM-II – Diabete Melitus Tipo II

EMF – Efeito Memória de Forma;

EMFR - Efeito Memória de Forma Reversível;

EMFS - Efeito Memória de Forma Simples;

HCP - Hexagonal Compacta

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IAM - Infarto agudo do miocárdio

ICC - insuficiência cardíaca

IR - insuficiência renal

LMF - Ligas com efeito de Memória de Forma

LaMMEA - Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas

M_i - Temperatura de Início da Transformação Martensítica;

M_f - Temperatura de Término da Transformação Martensítica;

MO - Microscopia Ótica,

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MS - Morte súbita

OMS - Organização Mundial da Saúde

PSPP - Plasma Skull Push-Pull

Ra - Rugosidade de Superfície

RL - Rugosimetria a laser

SMA - Shape Memory Alloys

T – Temperatura;

Tf - Temperatura do Ponto de Fusão

TV - Ponto de Vaporização

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

USP – Universidade de São Paulo

UNESP- Universidade Estadual Paulista

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

RESUMO

Materiais inteligentes são capazes de responder rapidamente a estímulos externos tais como campos elétricos, magnéticos, luz, pressão, calor, alterando propriedades e características como forma, tamanho e estado. Ligas com Efeito de Memória de Forma (LMF), como por exemplo, as ligas NiTi, fazem parte desta classe de materiais e apresentam a característica de recuperar seu estado original após terem sido deformados além do seu limite elástico, diferindo dos materiais em geral, que apresentam deformação plástica permanente. O interesse científico e tecnológico dedicado às ligas NiTi é muito elevado, devido às suas propriedades únicas, tais como memória de forma mecânica (superelasticidade), associada com alta deformabilidade elástica pura, com memória de forma térmica (relacionados com a recuperação de forma em cima do aquecimento do material), pseudo-plasticidade (associada à alta deflexão do material, sem fadiga e fratura) e biocompatibilidade (relacionado com a elevada resistência à corrosão e excelente compatibilidade citológica). No presente trabalho uma LMF de NiTi foi obtida através do processo PSPP (plasma skull push-pull) a partir de cinco fusões e re-fusões antes da injeção, para garantir a melhor homogeneização da liga. Os resultados indicam que para a fase superelástica, na forma cristalina, T_{α} varia de 35,50 °C a 90 °C. Se a T_{α} for menor que a temperatura corpórea as LMF podem ser utilizadas em aplicações médicas como *stents* vasculares. As ligas selecionadas (Ni-Ti equiatômicas), foram submetida a um tratamento superficial por laser Nd: YAG ($\lambda=1,064 \mu\text{m}$) em atmosfera ambiente e sob duas condições de intensidade distintas. As amostras foram caracterizadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e rugosimetria a laser (RL). Os resultados mostraram que as LMF obtidas apresentaram uma larga histerese em função da temperatura, justificando sua potencial aplicação em dispositivos intravasculares. O tratamento superficial com laser elevou a área superficial e rugosidade dos sistemas, permitindo que fosse mantida a biocompatibilidade destes dispositivos, sem que suas características originais sejam alteradas.

Palavras-chaves: Liga NiTi, liga memória de forma, plasma skull, *stents* vasculares

ABSTRACT

Some materials have the ability to change shape or size, simply adding a little heat, or change from a liquid to a solid almost instantly when a magnet is near. These materials are called smart materials. Shape Memory Alloys (SMA) have the character to recover its original state after being deformed beyond its elastic limit, differing from general materials, which have permanent plastic deformation. The scientific and technological interest devoted to NiTi alloys is very high due to their unique properties such as shape memory mechanical (superelasticity associated with high pure elastic deformation), thermal shape memory (related to the shape recovery upon heating the material), pseudo-plasticity (associated with high bendability of the material, without fatigue and fracture) and biocompatibility (related to the high corrosion resistance and excellent compatibility quote. In this paper the SMA of NiTi alloy is obtained through the process PSPP (plasma skull push-pull), using small amounts of metal components quickly heated in a copper crucible in a plasma torch and injected into a rotating metal mold. The homogeneity of the EMF was obtained from five mergers and mergers before re-injection (1173 K homogenization at a level of 900 s with subsequent cooling in water). Regarding the super-elastic phase, in crystalline form, T_{α} varies from 45.50 ° C to 90 ° C, so if T_{α} is lower than body temperature to EMF can be used in medical applications such as vascular *stents*. The selected alloy (Ni-Ti Equation) were subjected to a surface treatment by Nd: YAG laser ($\lambda = 1.064$ mm) in air and under certain fluency. Samples of this alloy were characterized using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), rugosimetric laser (RL). The results showed that EMF had obtained a large hysteresis as a function of temperature, justifying the potential application of these alloys in intravascular devices, as well as in laser surface treatment on certain parameters of creep employees, allows these devices to maintain their biocompatibility, without change its original features.

Key Words: Shape memory alloys, plasma skull, NiTi alloys coronary *stents*

1 INTRODUÇÃO

O século XX assistiu a aumentos ímpares na expectativa de vida e mudanças nas causas das doenças por todo o mundo. O polo genético, a partir do qual derivaram os genótipos individuais dos seres humanos atuais, mudou muito pouco nos últimos 35 mil anos, considerado o último período de tempo durante o qual o pool genético humano coletivo interagiu com as circunstâncias bioambientais típicas daquelas para as quais foi originalmente selecionado (Reddy & Yusuf, 1988).

Na época pré-histórica surgiu o Genótipo de Poupança (*Thrifty Genotype*), de vital importância para os nossos ancestrais pré-históricos, que eram basicamente caçadores e, não raramente passavam dias sem conseguir o alimento. Mecanismos desenvolvidos permitiram o armazenamento de energia na forma de gordura, que logo era consumida nas atividades físicas diárias, na busca pela caça durante a jornada de predação e, mais ainda, durante os freqüentes períodos de carência alimentar, favoreceram uma elevada prevalência de excesso de peso e suas comorbidades associadas (DCVs e DM-II), denominadas então de Síndromes de Disfunção da Homeostase Genética (Eaton *et al*, 1988).

Essa incompatibilidade entre a nossa formatação original e as circunstâncias ambientais atuais, determinando uma dissonância entre os genes da “idade da pedra” e o ambiente da “idade espacial”, leva a uma ruptura dos complexos sistemas homeostáticos ancestrais. As rápidas alterações culturais que ocorreram durante os últimos 10 mil anos não foram acompanhadas por quaisquer adaptações genéticas possíveis, especificamente porque muitas destas alterações culturais ocorreram após a Revolução Industrial, há apenas 200 anos (Abuissa *et al*, 2005).

Atualmente, esse genótipo, antes de muito proveito, torna-se desvantajoso agora que a comida é abundante. Os eventos cardiovasculares apresentaram um crescimento exponencial em todo o mundo com o passar dos anos. Associados ao sedentarismo, tabagismo, etilismo, estresse, fatores genéticos, alimentação baseada em carboidratos e lipídeos, favoreceram o surgimento e o agravamento de hipertensão arterial, *diabetes mellitus*, dislipidemias, síndrome metabólica e

progressão da doença aterosclerótica. (Gaziano, 2007; Pritchard *et al*, 1995).

As DCVs passam a constituir a maior de todas as endemias a partir da segunda metade do século XX, sendo responsável pelo maior número de óbitos no mundo, atualmente em uma escala de um em cada três óbitos ocorridos, e seis vezes o número de óbitos causados pelo HIV/AIDS, ao ano. Lideram a lista de maior causa de mortalidade no mundo, sendo aproximadamente 12 milhões de óbitos ao ano, alcançando níveis em torno de 30%, podendo alcançar até 40% em países ricos e de 28 % em países de renda média ou baixa. Estima-se que em 2020, pela projeção da Organização Mundial da Saúde (OMS), tenhamos o dobro desses valores, e 80% dos casos se encontrarão nos países em desenvolvimento com todo ônus social e econômico que essas doenças representam.

As taxas de mortalidade por essas doenças há um século eram menos de 10% em todo o mundo. No Brasil é de 32 %, cerca de trezentos mil brasileiros morrem anualmente de doenças cardiovasculares (DCV), tais como infarto agudo do miocárdio (IAM), derrames cerebrais (AVC), insuficiência cardíaca (ICC), insuficiência renal (IR) e morte súbita (MS), ou seja, 820 mortes por dia, 30 por hora ou uma morte a cada 2 minutos (DATASUS, RIPSAs; C.8 – Taxa de mortalidade específica por doenças do aparelho circulatório; 2007). Quanto à morbidade, são responsáveis pelos maiores valores de Anos de Vida Perdidos Ajustados por Incapacidade (*Disability Adjusted Life Years - DALYs*). A detecção precoce da formação da placa aterosclerótica pode significar um grande avanço e num ótimo prognóstico na terapêutica cardiológica.

A placa aterosclerótica típica consiste numa lesão intimal, associada à acumulação de células, lipídios, cálcio e infiltração colágena e inflamatória, resultando na estenose e na redução do fluxo sanguíneo ou mesmo sua obstrução. Necessitam, então, de intervenção na estenose dessas artérias para permitir livre fluxo sanguíneo e restabelecimento de uma adequada função ventricular. Essas intervenções podem ser clínicas, fibrinolíticas, percutâneas e cirúrgicas.

Em 1977, Grüntzig *et al.* (1997) introduziram a abordagem da técnica percutânea para o tratamento da DAC, conhecida como angioplastia transluminal coronariana percutânea (ATC). Palmaz *et al.*(1985) e Sigwart *et al.* (1987) foram os pioneiros no tratamento percutâneo com utilização de uma estrutura sólida,

uma endoprótese coronariana, o *stent*, que mantivesse aberta a luz do vaso dilatado. Em 1995, surgiu a idéia de utilizar fármacos capazes de evitar o processo de reestenose utilizando o próprio *stent* como veículo de liberação. Polímeros foram usados para que servissem de elo da droga, e formou-se a tríade de sucesso dos *stents* farmacológicos: *stent*, polímero e medicação.

A angioplastia transluminal coronariana (ATC) consiste na compressão da placa aterosclerótica contra a parede arterial através da expansão de um cateter balão, e estabilização da placa aterosclerótica fixando-se o *stent* na parede do vaso acometido, resultando em um fluxo sanguíneo melhorado. A grande lacuna deste ou de outros tratamentos intravasculares está associada a altas taxas de reestenose, trombose ou complicações, comprometendo a permeabilidade arterial, que pode chegar a 60% em certos grupos de pacientes, necessitando de intervenções subseqüentes (Hoffman *et al*, 2003).

O desenvolvimento de novos dispositivos (*stents*) elevou a taxa de sucesso do procedimento e o implante de *stents* coronários exerceu importante papel nesse cenário (King *et al*, 2007).

O conceito de próteses endovasculares permaneceu adormecido por décadas, após os primeiros relatos de estudos pré-clínicos em animais, publicado por Dotter em 1969. A endoprótese espiral elástica utilizando uma liga metálica a base de nitinol utilizada num ensaio clínico, foi publicado pela primeira vez por Dotter e Cragg em 1983. Júlio Palmaz subseqüentemente aperfeiçoou o conceito, associando-o a um balão expansível, em 1984. A aplicação de próteses de sustentação intraluminal, ou *stents*, em conjunto com a técnica de ATC foi iniciada clinicamente na década de 90. (Mark *et al*, 2008).

Os medicamentos administrados por via sistêmica, na tentativa de inibir o processo de proliferação neo-intimal, não conseguem atingir concentrações ideais no local da lesão vascular sem provocar efeitos colaterais significativos que suplantassem o benefício do método. Assim, atualmente, a superfície dos *stents* é modificada não só com a finalidade de melhorar sua biocompatibilidade, mas também para funcionar como plataforma para a liberação controlada de fármacos, constituindo os *stents* farmacológicos (drug eluting *stents*) (Slepian & Schindler, 1988).

A maioria dos *stents* farmacológicos comerciais é revestida com polímeros,

constituindo uma plataforma para liberação de fármacos. Este material é capaz de aderir fortemente ao metal, antes durante e após a expansão. Deve ser o mais fino o possível de modo a minimizar o aumento de perfil e não contribuir para qualquer reação adversa (trombogênico, inflamatório, etc.) (Van Der Giessen *et al*, 1996).

Na terceira década de desenvolvimento das endoprótese vasculares, novas inovações tecnológicas podem ser visualizadas: o domínio de novas técnicas de revestimentos passivos ou ativos, materiais bioabsorvíveis, novas drogas de revestimento ativo, revestimentos biomiméticos, novos conceitos metalúrgicos de resistência à fratura, ligas de expansão bioestáveis, etc. Visando eliminar os problemas causados pelo uso dos polímeros, propõe-se o desenvolvimento de plataforma inorgânica para acomodação e liberação controlada de drogas em superfícies de *stents* coronários de uso comercial corrente. Este estudo envolverá o emprego do laser no tratamento da superfície do material para melhorar não só a biotoxicidade, manter a biocompatibilidade, bem como permitir a incorporação de fármacos “in situ”. (Lamba & Lin, 2005).

Na área cardiovascular 58% dos gastos correspondem a equipamentos biomédicos (cardioversores, cardiodesfibriladores e marcapassos), seguido por próteses endovasculares (*stents*) e válvulas cardíacas, correspondendo a, respectivamente, 22% e 4% dos gastos de um hospital de cardiologia. No caso dos *stents*, há uma tendência clara de aumento do uso de *stents* recobertos com fármacos (Drug-eluting *stents*), com custo cerca de seis vezes superior aos *stents* convencionais (estudos como o SIRIUS, RAVEL e BASKET com custos estimados entre U\$ 2800 a 3000 dólares por *stent*) e produzidos por grandes empresas multinacionais. Desfibriladores implantáveis (CDI) em estudos recentes (MADIT-1, AVID, CIDS, MADIT-II, etc.), estimam o preço desses dispositivos em cerca de U\$ 25000 por aparelho implantado em pacientes com alto risco de morte súbita, com um custo-efetividade por ano de vida adicional projetado para estes pacientes de cerca de U\$ 50000 dólares. (Pedra *et al*, 2005).

Apesar do custo inicial destes procedimentos e dispositivo ser altos, há necessidade no longo prazo, de uma avaliação subsequente para identificar o custo líquido total comparado a outros procedimentos, justificado se a sobrevida e a qualidade de vida forem suficientemente melhoradas. A sobrevida em um ano

livre de reestenose foi de 92,7% com o uso do *stent* recoberto com rapamicina, de 78,8% com a estratégia de usar *stent* convencional e 78,8% e de usar *stent* recoberto com rapamicina somente para os casos de reestenose com o *stent* convencional. A diferença absoluta entre as duas primeiras estratégias foi de 14%, semelhante aos resultados do ensaio clínico SIRIUS. Não houve diferença significativa entre as duas últimas estratégias, pois o benefício do *stent* recoberto com rapamicina, somente é oferecido após a ocorrência do desfecho da reestenose. Portanto, existe a necessidade iminente do aumento da pesquisa na área do *stent*, no país, pois não foram encontradas patentes nesta área de conhecimento científico (Anderson *et al*, 2002).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver uma plataforma inorgânica para a liberação controlada de droga na superfície da LMF a base de Ni-Ti com superfícies modificadas por feixe de laser para manter a biocompatibilidade. Estas LMF de Ni-Ti podem ser utilizadas na fabricação de *stents* vasculares.

Para tanto, pretende-se:

- ✓ Obter várias LMF a base de NiTi pelo processo de fusão a plasma seguida de moldagem por injeção (Plasma Skull Push-Pull – PSPP);
- ✓ Produzir amostras em forma de discos para ensaios de caracterização microscópica metalúrgica, morfológica, composição química, estrutura cristalina, propriedades químicas e físicas, estudo da superfície.
- ✓ Utilizar técnicas de caracterização microestrutural como: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a um analisador de espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), e microdureza (HV), das amostras brutas das ligas obtidas.
- ✓ Avaliar o efeito do tratamento da superfície das LMF Ni-Ti empregando-se laser, com variação sistemática dos parâmetros do processo;
- ✓ Utilizar técnicas de caracterização microestrutural como: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a um analisador de espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios-X (EDX), difratometria de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microdureza (HV) e rugosimetria (RL), para comparar as LMF Ni-Ti obtidas e tratadas superficialmente com laser para comparas as propriedades físico-químicas da superfície da LMF modificadas, a morfologia, a espessura do filme, a composição química, a estrutura cristalina, as transformações de fases e a rugosidade.

3 JUSTIFICATIVA

O domínio da tecnologia para a produção de *stents* vasculares pode levar o Brasil a participar de um seleto grupo de países que fabricam esses dispositivos inseridos em artérias e veias, através de angioplastia, com o objetivo de restabelecer o fluxo sanguíneo em áreas vitais para o corpo humano.

Os passos iniciais para a produção desses dispositivos partem de instituições públicas, de ensino e pesquisa de grande notoriedade nacional e internacional, como a USP, UNESP e a UNICAMP. As pesquisas ocorrem de modo multidisciplinar, envolvendo instituições de fomento à pesquisa e instituições privadas.

O processo representa o início de um longo período de pesquisas tecnológicas envolvendo novos materiais, técnicas de produção e tratamento superficial, recobrimentos, ensaios laboratoriais e clínicos (médicos), etc. Estas etapas experimentais levam anos de duração, e são fundamentais para a condução correta, do ponto de vista científico, do desenvolvimento desse tipo de dispositivo. Os estudos em animais de experimentação, coelhos e depois porcos, são muito importantes para estimar a segurança e a eficácia do dispositivo em teste. Servem também para refinar a tecnologia de confecção do dispositivo em desenvolvimento, que, culminarão com testes em seres humanos nos próximos anos. Só então, caso os resultados sejam satisfatórios, esses dispositivos médicos poderão receber o aval da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), para uso comercial.

Atualmente ocorre no Brasil uma demanda da ordem de noventa mil *stents* coronarianos anuais, sem contar com o uso de *stents* para as mais variadas aplicações médicas, todos eles importados, por falta de tecnologia de produção nacional, incorrendo em custo elevado em divisas estrangeiras para os cofres públicos.

Vários projetos foram disseminados, em diversas instituições de ensino superior e pesquisa no Brasil, públicas e privadas, criando uma rede de parcerias, nas quais, a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), através de um projeto envolvendo o CNPQ e os programas de pós-graduação em Engenharia

Mecânica e em Ciência e Engenharia de Materiais. Este projeto visa o desenvolvimento de ligas metálicas de memória de forma, para as mais variadas aplicações, inclusive médica, bem como o desenvolvimento de diversas tecnologias, como, o corte a laser, o desenvolvimento de novos designs, tratamento superficial, recobrimentos, etc.

Nesse contexto a utilização de ligas com efeito de memória de forma na produção de *stents* vasculares, vem se destacando por suas propriedades termomecânicas de geração de força e/ou deformação, em função da temperatura.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Aterosclerose

A aterosclerose é uma doença progressiva caracterizada pelo acúmulo de lipídeos (principalmente o colesterol) e elementos fibrosos na região subendotelial, das grandes artérias – constitui o mais importante fator responsável pelas DCVs. O conhecimento obtido a partir da biologia vascular da aterosclerose revela que a mesma afeta preferencialmente certas regiões da árvore arterial com manifestações clínicas ocorrendo apenas em determinados períodos. Parece acometer grandes e médias artérias difusamente (espessamento intimal difuso) (Libby, 2002).

Atualmente está claro que o conceito clássico de aterosclerose, não é somente parte de uma desordem do metabolismo e da deposição lipídica (uma conseqüência degenerativa inevitável da idade), mas sim um processo inflamatório crônico que pode ser convertido em um evento clínico agudo e importante pela ruptura da placa aterosclerótica e trombose. O endotélio influencia não somente o tônus vascular, através da produção de substâncias promotoras e inibidoras do seu crescimento, bem como o balanço entre fatores pró-trombóticos e antitrombogênicos na interface lúmen-parede do vaso, mas tem a importante função de regular o processo inflamatório na parede deste. É uma doença focal que causa constrição muito mais nas áreas afetadas dos vasos arteriais do que em outras áreas. Também tem mostrado características heterogêneas, sendo uma doença tanto com manifestações crônicas como aguda. (Schoenhagen *et al*, 2008).

Apesar de curso indolente e um período prolongado de inatividade clínica, complicações temidas do ateroma como IAM, angina instável (causando dor precordial intensa e instabilidade hemodinâmica), AVC, tipicamente podem acontecer de forma súbita.

O entendimento das bases biológicas da predileção por certos locais de desenvolvimento do ateroma ainda são poucos compreendidos. Ora, pode desenvolver estreitamentos (mais temidos) e contrariamente pode promover

ectasias (aneurismas) em outros vasos. A fase de dilatação (remodelamento positivo) ou alargamento compensatório precede a formação da lesão estenótica. (Wilson *et al*, 1998).

A artéria normal é formada por uma túnica íntima constituída por células endoteliais (CE) resultando na superfície de contato do sangue. Estas células possuem muitos mecanismos regulatórios de importância primordial na homeostasia vascular que freqüentemente são afetados durante a patogênese das doenças arteriais.

As células musculares lisas (CML) são a segunda principal célula da parede arterial possuindo funções importantes na homeostasia vascular. Contraem-se e relaxam controlando o fluxo sanguíneo nos diversos leitos vasculares arteriais geralmente no nível das artérias musculares. Sintetizam a complexa matriz extracelular arterial que desempenha um papel crucial na homeostasia vascular normal. Estas células podem migrar e proliferar contribuindo para formações de lesões íntimas hiperplásicas (pós ATC ou *Stent*) ou hiperplasias anastomóticas (enxertos venosos). A necrose da CML pode desestabilizar a placa aterosclerótica ou favorecer o remodelamento ectático. A figura a seguir mostra as principais lipoproteínas de alta densidade envolvidas no processo aterosclerótico:

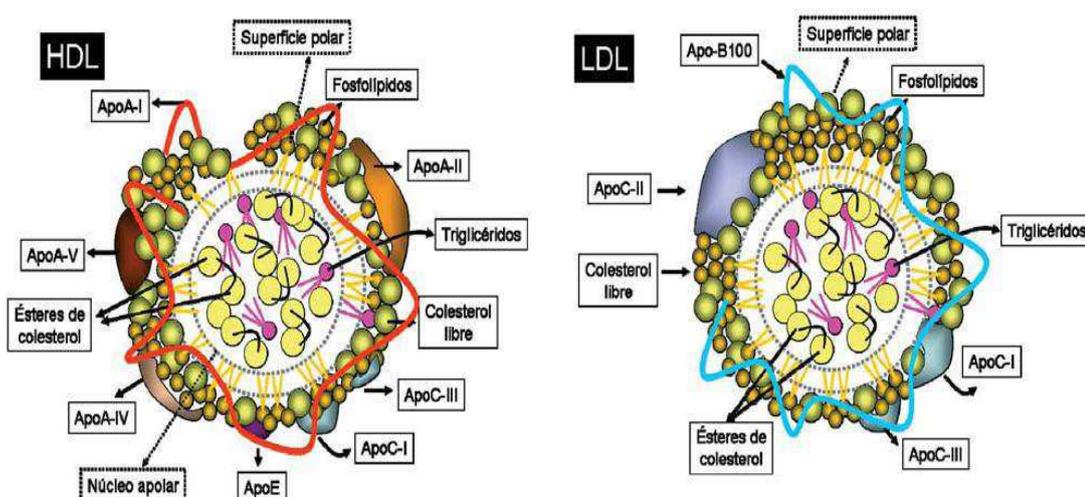


Figura 1. Esquema gráfico das lipoproteínas de alta densidade (HDL) e de baixa densidade (LDL). Principais componentes protéicos e lipídicos. Apolipoproteínas

Fonte: Apolipoproteínas; Llorente-Cortes *et al*, 2002.

A adventícia contém fibrilas de colágeno com arranjos mais frouxos. Os vasa vasorum e as terminações nervosas localizam-se na camada mais externa da parede arterial. As células encontradas nesta camada incluem os fibroblastos e os mastócitos. Evidências recentes ressaltam o papel dos mastócitos na formação de ateromas e aneurismas. A aterosclerose e a trombose parecem estar associadas à ruptura de placas vulneráveis. A primeira hipótese é que a ruptura é o resultado da perda de células musculares lisas, podendo ser este o principal produtor de colágeno estabilizador de cápsula causado por apoptose, que pode ser mediado pela interação entre células de músculo liso e monócitos/macrófagos. A segunda hipótese é que a ruptura de placa é o resultado de um desequilíbrio entre a produção de colágeno estabilizador de placa por um lado e a ação de enzimas corrosivas por outro. Essas enzimas estão presentes em forma de metaloproteinases, as quais são derivadas principalmente de macrófagos e catepsinas, que rompem a cobertura da placa, rica em colágeno. Além disso, inflamação também participa da ruptura de placa através da elaboração de proteínas pró-coagulantes. (Shiomi *et al*, 2004).

Inicialmente pequenas partículas de lipoproteínas acumulam-se na íntima arterial e tendem a coalescer em agregados. Estudos sugerem que os tempos de permanências prolongados caracterizam os locais de formação de lesões precoces ou que a permeabilidade do endotélio tende a aumentar nos locais de predileção pelas lipoproteínas. Outro ponto característico é o recrutamento de leucócitos e seu acúmulo precoce nos sítios de desenvolvimento das lesões. A maior parte do recrutamento e do movimento dos leucócitos ocorre em vênulas pós-capilares e não artérias. Os monócitos e leucócitos T também tendem a se acumular nas lesões ateroscleróticas, onde precisam receber um sinal para penetrar no endotélio e subseqüentemente na parede arterial envolvendo a ação de moléculas chamadas citocinas quimioatrativas ou as quimiocininas. (Lee & Libby, 1997).

Os monócitos recrutados para a íntima arterial podem absorver lipídios transformando-se em células espumosas, que são ricas em mediadores antiinflamatórios, podendo promover reação inflamatória da placa contribuindo

para a progressão destas placas.

O papel da trombose está relacionado com as funções das plaquetas. As plaquetas realizam três funções altamente especializadas:

- Elas aderem às estruturas que estão expostas quando o endotélio do vaso sanguíneo está ferido ou injuriado (adesão primária).

- Elas se agregam a outras plaquetas previamente depositadas para formar um grande plug hemostático (adesão secundária).

- Elas secretam substâncias mediadoras armazenadas, que atuam em outras plaquetas e também no endotélio e no sistema de coagulação.

A figura a seguir mostra a seqüência de ativação plaquetária:

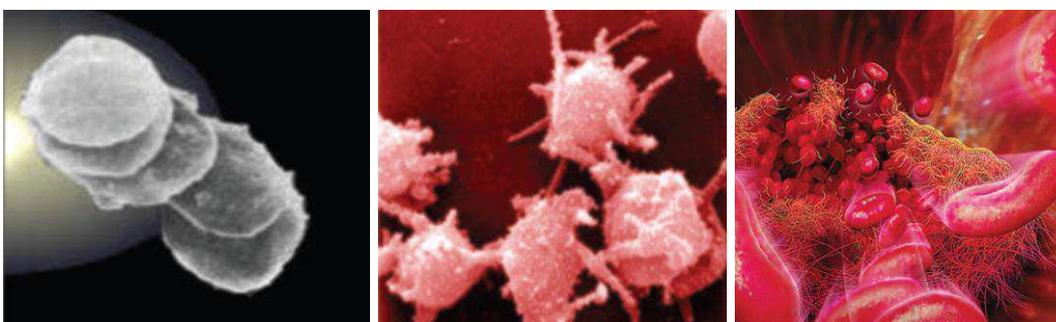


Figura 2. Fases das plaquetas não ativadas (A), plaquetas ativadas (B) e a rede de fibrina formada após a ativação (C).

Fonte: Ruggeri & Platelets (2002).

Na presença de lesão vascular grave, ou seja, quando a integridade do tecido é rompida, as exigências para a função hemostática das plaquetas são muito maiores. Assim, o fluxo de sangue rápido ocorre e as plaquetas sofrem adesão primária aos elementos da parede do vaso lesado e agregação secundária ocorre para que as plaquetas sejam depositadas ao longo do segmento do vaso, em condições da velocidade do fluxo extremamente alta.

Finalmente, as plaquetas integradas na rede de fibrina retraem-se, puxando e aproximando a rede de fibrina com mais força, reforçando o tampão plaquetário. Antes da ativação, o elevado número de pequenas placas não diminui a fluidez normal do sangue, mas depois da metamorfose viscosa e formação de pequena circulação de agregados de plaquetas são capazes de interromper completamente na corrente sangüínea na microcirculação, através de um processo de microembolismo, mesmo em condições de fluxo rápido. (Packham *et*

al, 1984).

A predileção de localização das lesões ateroscleróticas em sítios bem definidos, normalmente predominando em regiões proximais, nas origens de ramificações, bifurcações, curvaturas, sugere distúrbios locais do fluxo sanguíneo, estabelecendo conceitos hidrodinâmicas na origem desse fenômeno. Artérias pouco ramificadas (artéria mamária interna, radial, etc.) tendem a não desenvolver aterosclerose. O fluxo alterado localmente pode induzir alterações que promovem as etapas iniciais da aterosclerose.

A figura 3 mostra esquematicamente a distribuição da doença aterosclerótica oclusiva em humanos.

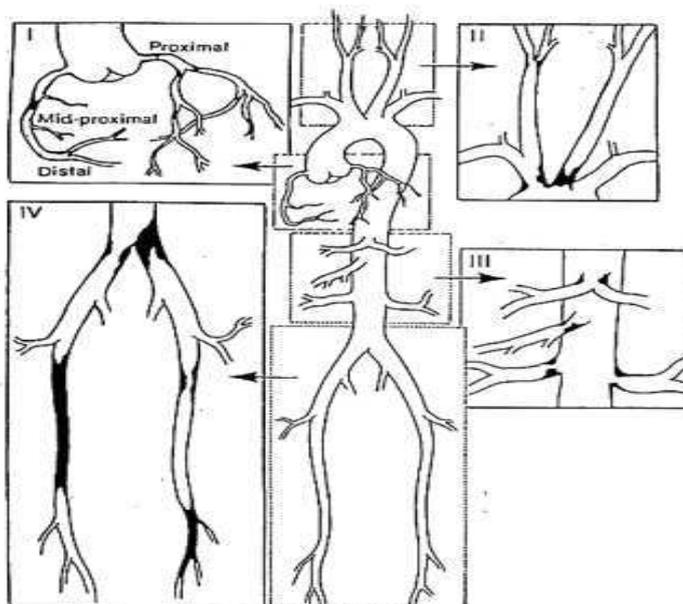


Figura 3. Distribuição da doença aterosclerótica oclusiva em humanos

Fonte: Reproduzido dos Anais de Cirurgia 1985; 201:116 com a permissão de J. P. Lippincott Company, Philadelphia, PA, e Dr Michael E. DeBakey.

O endotélio vascular está exposto a uma tensão hemodinâmica gerada pelo fluxo sanguíneo denominada de tensão de cisalhamento que se define como a força, por unidade de área, que o fluxo sanguíneo exerce na parede vascular, e depende da viscosidade sanguínea e do perfil de velocidade do fluxo sanguíneo. Os valores fisiológicos no sistema venoso oscilam entre 01 a 06 dinas/cm² e no sistema arterial varia entre 10 a 15 dinas/cm².

No âmbito carotídeo é bem conhecida a predisposição das placas de

ateroma desenvolver-se, sobretudo, na parede vascular externa e ao nível da bifurcação da artéria carótida comum. Nas artérias coronárias há uma preferência pelas bifurcações e pela curva interna das artérias. Ainda se desconhece porque algumas placas permanecem quiescentes durante anos e outras apresentam progressão rápida. Estudos mostram que a tensão de cisalhamento vascular normal ou aumentada, tem efeito protetor veiculado através de estímulo à proliferação endotelial e efeito antiinflamatório local, prevenindo fenômenos de apoptose e estímulo a atividade das enzimas antioxidantes na túnica endotelial. (Asakura *et al*, 1990).

As células endoteliais experimentam a força de cisalhamento laminar (shear stress) do fluxo normal e do distúrbio do fluxo (redução da força de cisalhamento). Tensões de cisalhamento abaixo dos valores normais (bifurcações) favorecem a oxidação e o acúmulo de lipoproteínas na íntima. Também tem sido demonstrado em alguns estudos, um incremento da expressão e da atividade da enzima conversora da angiotensina II, nestas zonas com tensão de cisalhamento reduzida em consequência do estresse oxidativo. Há uma redução da produção de óxido nítrico e proteínas oxidantes e aumento da expressão de E-selectina e moléculas de adesão que favorecem a inclusão de monócitos e leucócitos na túnica íntima. (Caro *et al*, 1969).

Este fenômeno foi demonstrado em estudos no âmbito das artérias coronárias, carotídeas e aórtica. À medida que a placa progride, a tensão de cisalhamento aumenta, especialmente na porção proximal da placa, na entrada da zona estenótica, reduzindo a capa fibrótica da placa através do mecanismo de apoptose celular e favorecendo a desestabilização e rotura da placa. De fato as zonas de maior ulceração e rotura no âmbito coronariano e carotídeo, se situam próximos aos pontos de máxima estenose e coincidem com segmentos de placas ateroscleróticas que experimentam a máxima tensão de cisalhamento.

Uma artéria exerce algumas funções básicas além de servir como simples canal para o fluxo sanguíneo, mantendo a pressão arterial corpórea (recipiente ou vasos de pressão). De um modo geral, a tensão na parede arterial produzida pela pressão arterial na luz da artéria pode ser calculada pela lei de Laplace. A determinação exata da tensão, no entanto, é complexa porque o tecido arterial é heterogêneo e não-linear, e os alargamentos luminiais sofrem significativamente

quando a pressão é aplicada. Uma artéria com um ramo lateral pode ser influenciada por ambos os mecanismos, aumento da tensão circunferencial e uma tensão longitudinal produzidos pela pressão arterial. A tensão é muito maior, tanto nos bordos distais como proximais dos óstios dos ramos. O fenômeno da “concentração de tensão” é bem reconhecido no domínio da pressão alta, tendo sido demonstrado a sua importância tanto *in vitro* e como *in vivo*. Observou-se, usando análise de tensões por elementos finitos, que as pressões incidentes na parede são de 4 a 6 vezes maiores nos orifícios proximais e lábios distais dos óstios do que em outras regiões. Além disso, a tensão na superfície interna da artéria é a mais elevada, e diminui com a espessura da parede arterial porque a pressão age no interior. Esta alta tensão na superfície interna se correlaciona com a ocorrência de lesões ateroscleróticas na íntima (penetração de lipoproteínas de baixa densidade e proliferação de células musculares lisas). (Zarins *et al*, 1983).

Outro fenômeno importante está associado à secção transversal elíptica das bifurcações arteriais. Em uma artéria elástica a onda de pulso tende a mudar a forma da secção transversal, elíptica em circular, que é a configuração de menor energia para a parede arterial. Devido à geometria das artérias a tensão parietal induzida pela pressão arterial é maior na curvatura interna que na curvatura externa da artéria.

A figura 4 apresenta a concentração de tensões nas origens dos ramos arteriais onde a distribuição de tensão em uma placa retangular com um furo circular: σ_c e σ_l representam, respectivamente, tensões nas direções circunferencial e longitudinal na artéria. A tensão aumenta na chapa para o furo e atinge um valor máximo (σ_{max}) Nos pontos A e B. (B) apresentação esquemática da artéria com um ramo.

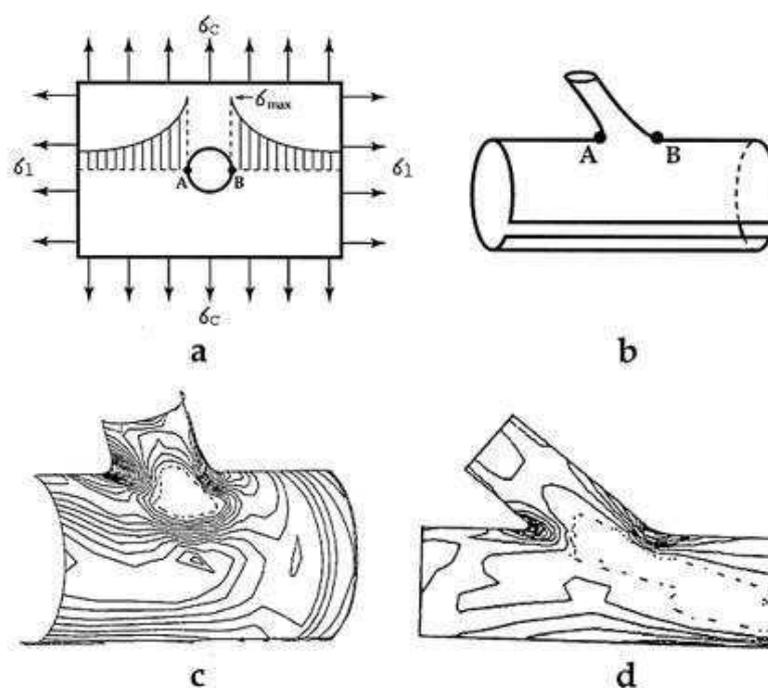


Figura 4. Concentração de tensões nas origens dos ramos arteriais.

Fonte: Wentzel *et al*, (2003)

Quando a artéria é aberta no sentido longitudinal, o óstio do ramo é semelhante ao furo em um prato. Pontos A e B no óstio são semelhantes aos de (a). (C) contornos isotensões principalmente máximos na superfície interna de um ramo arterial de coronária circunflexa bovina. A parede aumenta a tensão de um contorno para próximo dos lábios distais e dos lábios proximais dos óstios. A tensão foi determinada *in vitro* para aumentar a pressão 80-120 mmHg usando um método de análise por elementos finitos. (D) contornos isotensões principalmente máximos na superfície interna de uma bifurcação arterial iliofemoril canina. A concentração de tensão ocorre nos bordos distais e nos lábios proximais dos óstios dos ramos. A tensão foi determinada *in vivo* para um aumento de pressão 80-120 mmHg por meio da análise de elementos finitos. (La Disa *et al*, 2004).

4.2 Requisitos Essenciais dos *Stents* Coronarianos

Em teoria, um *stent* ideal deve apresentar as seguintes características:

- ✓ ser confeccionado com material trombo - resistente e biocompatível.
- ✓ ter adequada flexibilidade em sua forma não-expandida, permitindo a navegação em vasos tortuosos e calcificados.
- ✓ ter adequada radiopacidade, que permita visualização fluoroscópica para guiar seu posicionamento acurado e, no estado expandido, possibilite sua identificação no vaso coronário, facilitando a realização de pós-dilatações e a avaliação em estudos futuros.
- ✓ apresentar baixo recolhimento elástico e mínimo encurtamento longitudinal quando expandido, mantendo máxima força radial.
- ✓ ser firmemente montado sobre o balão de entrega, de forma a não ser deslocado do sistema em seu trajeto até o local de implante.
- ✓ ter disponibilidade de diâmetros e extensões variados.
- ✓ apresentar boa relação custo-benefício e, atualmente, ter a capacidade de liberação de fármacos, pois este se tornou um dos requisitos indispensáveis para os *stents* da geração moderna para prevenir re-estenose. (Chamié & Abizaid, 2009).

4.3 Materiais empregados na confecção de *stents* coronários

O objetivo primário da dilatação com balão nas lesões arteriais oclusivas é obviamente o aumento do diâmetro do lúmen arterial o suficiente para restabelecer a adequada perfusão tecidual. Paradoxalmente, a dilatação propriamente dita, é provavelmente o mecanismo menos importante na explicação do efeito da angioplastia com balão. Dois mecanismos intimamente relacionados têm sido aceitos para explicar o efeito da angioplastia na parede arterial, cuja importância depende fundamentalmente do tipo de lesão que está sendo tratada. Em lesões ateroscleróticas concêntricas o que se observa é a fratura da placa, cuja manifestação mais evidente é a dissecação arterial localizada. Além disso, ocorre um estiramento da túnica média e da adventícia com afilamento dessas

camadas. Nas lesões ateroscleróticas excêntricas, não havendo uma placa circunferencial restritiva, pode não ocorrer à fratura da placa, e o que se observa é o aumento luminal dependente principalmente do estiramento das túnica médias e da adventícia. A figura 5 mostra um procedimento de angioplastia. (Elkouri *et al*, 1999).

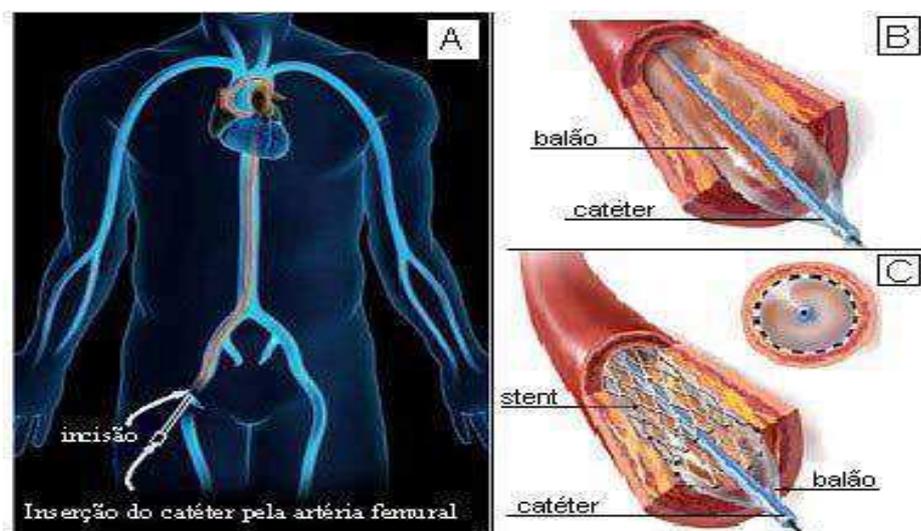


Figura 5. Procedimento de angioplastia. (A) Inserção do cateter pela artéria femoral, (B) Angioplastia por cateter balão e (C) angioplastia com *stent*.

Fonte: [HTTP:\\www.enfermedad-coronaria.com](http://www.enfermedad-coronaria.com) e http://www.inova.unicamp.br/campinasinova/apresentacoes/29_11/stents_eluidores.pdf.

“*Stents*” ou fixadores endovasculares são próteses metálicas inseridas na luz vascular cuja função é manter a perviedade do vaso. O propósito inicial de seu desenvolvimento por Dotter em 1969 era o tratamento das complicações das angioplastias. (Dotter, 1969).

Atualmente temos três tipos de *stents*:

1 - os *stents* auto-expansíveis – montados sobre um pequeno balão inflável feito de um material hiperelástico a base de poliuretano e nylon, permitem a sua expansão a um diâmetro pré-determinado após remoção da mesma. A expansão do *stent* é o resultado da injeção de um fluido aplicado na superfície interna do balão, o que provoca o aumento do seu diâmetro necessário para reforçar a parede arterial e estabilizar a placa aterosclerótica.

Apresentam alta flexibilidade, são relativamente fáceis de implantar, porém tem pequena resistência à compressão radial. (Cragg *et al*, 1983).

2 - os *stents* de expansão térmica – o protótipo é o *stent* de nitinol liga de níquel e titânio que possui a propriedade de recuperação térmica, ou seja, assume o seu formato original após exposto a temperatura corporal. (Maas *et al*, 1984).

3 – os *stents* expansíveis por balão- contidos numa bainha e revestindo um balão de angioplastia, apresentam boa resistência à compressão radial, entretanto, falta flexibilidade longitudinal. Podem ser reinflados com um balão maior, ao contrário dos anteriores que tem um diâmetro pré-determinado. (Roubin *et al*, 1987).

O desenvolvimento de novas tecnologias nas áreas de biomateriais e dos processos de usinagem a laser, tem levado a criação de novos modelos de *stents* com o intuito de otimizar o processo de implante e sua biocompatibilidade, evitando o aparecimento da restenose, que nada mais é que o novo fechamento da artéria na região antes obstruída. A figura 6 mostra uma fotografia digital de *stent* sobre um balão. (Wisselink & Panetta, 1998 e Lopez-Galarza *et al*, 1997).

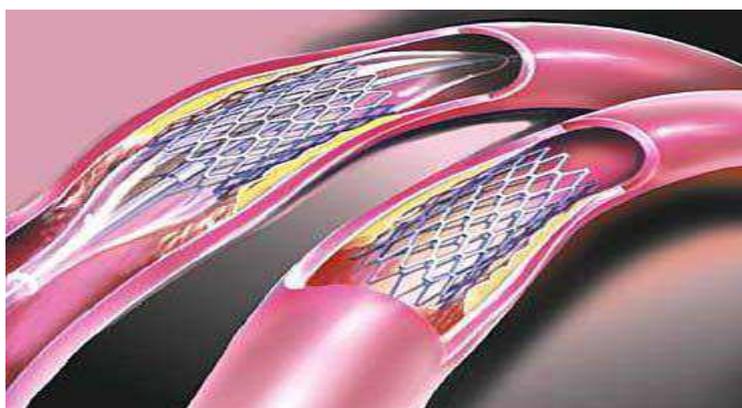


Figura 6. Fotografia digital de *stent* sobre balão (Vazquez, P. A. M.).

Fonte: <http://www.medartist.com/haney11.jpg>.

É delicada a relação entre espessura da haste do stent e seu desempenho. O grau de espessura da haste é responsável pelo grau de retração do stent (recoil) e por sua capacidade de sustentação, força radial, visibilidade, capacidade

de entrega e flexibilidade. A maior espessura da haste aumenta sua radiovisibilidade, sua resistência e seu suporte da parede arterial, porém acarreta maior injúria vascular e maior hiperplasia neo-intimal, aumentando o risco de reestenose, comparativamente aos stents de hastes mais finas. O aço inoxidável (316L) é o material mais utilizado na fabricação dos stents coronários, composto de ferro não-magnético, com alta resistência elástica, proporcionando resistência à corrosão. Tem, no entanto, pouca radiopacidade, especialmente se as hastes forem finas e espaçadas. Além disso, estudos em humanos demonstram que pequenas quantidades de níquel, molibdênio e cromo, presentes na superfície do stent de aço inoxidável, podem precipitar reação imune e inflamatória, com potencial risco de trombose e/ou reestenose.

A radiopacidade, ou capacidade de visualização dos *stents* de aço inoxidável também podem ser melhoradas quando confeccionados com novas ligas de aço inoxidável 304 SS, 316 L SS e marcadores distais, radiopacos de ouro, que permitem um posicionamento preciso do *stent*. (Nelken & Schneider, 2004). A liga de aço inoxidável mais usada é conhecida como 316L, composta principalmente de cromo, níquel e molibdênio. Essa liga é bastante suscetível de corrosão quando em contato com o ambiente do organismo, podendo levar a falhas estruturais no implante e conseqüente fratura por fadiga. Pelo menos 12% de óxido de cromo é necessária para revestir a superfície externa do metal, com o intuito de evitar a corrosão a que o metal está exposto na corrente sanguínea. (Gotman, 1997);(Tan & Lim, 1999).

A liga de cromo-cobalto apresenta, por outro lado, grande resistência à corrosão e melhor desempenho mecânico. A reação dos tecidos que ficam em contato com o metal mostra melhor compatibilidade do que com as ligas de aço. Em comparação com o aço inoxidável a liga de cromo-cobalto, tem uma maior força radial e semelhante eletronegatividade e radiopacidade. Isto permite a produção de filamentos finos com uma visibilidade radiológica similar. O tântalo é um metal brilhante, flexível e altamente radiopaco. Permite uma perfeita visibilização do *stent*, o que facilita seu correto posicionamento. É biologicamente inerte, com pouca retração elástica e efeito de tromborresistência (efeito este dependente de vários fatores, onde sua ação eletronegativa exerce repulsão de elementos do sangue negativamente carregados, como as plaquetas). É mais

frágil e dúctil que o aço e apresenta alta resistência à corrosão. O tântalo é um metal ideal para o desenvolvimento de novas pesquisas, mesmo com a existência de outras opções.

Estas opções são as ligas metálicas que estão sendo desenvolvido com novas ligas como ligas de nióbio, um metal leve, com corrosão retardada e similar ao aço inoxidável (Menown *et al*, 2005).

O nitinol é uma liga de níquel e titânio (consistindo 55% de níquel e 45% de titânio), com propriedades de memória térmica, que permite ser compactado firmemente dentro de um sistema de liberação quando esfriado, para se expandir rapidamente e readquirir seu formato e seu tamanho pré-designados, após a liberação de seu sistema de colocação na corrente sanguínea. A forte ligação intermetálica, entre o níquel e o titânio, impede que haja liberação de íons desses metais, reduzindo sensivelmente as taxas de reações adversas, mesmo em pacientes com o aumento da sensibilidade ao níquel. O nitinol também é difícil de fabricar e possui grande elasticidade e resistência à fratura. O titânio na liga é altamente reativo com moléculas de oxigênio e o nitrogênio existente no ar, e a sua produção devem ser processados em um ambiente a vácuo. Um mero décimo de um por cento (01%), de mudança na sua composição pode alterar drasticamente a temperatura de transformação Isso impede a indução de uma resposta imunológica forte e reduz os fenômenos de corrosão. Nesse caso, entretanto, forma-se o óxido de titânio que estabiliza a superfície interna do *stent* e previne assim a reação dos íons níquel com os tecidos do corpo humano. A fratura de *stents* de nitinol pode estar relacionada ao polimento e ao revestimento da superfície do *stent* com óxidos amorfos. (Shih *et al*, 2000 e Ryhänen, 1999).

Apenas cerca de cinco por cento (5%) dos *stents* existentes hoje, são confeccionados a partir do nitinol (Healy & Ducheyne, 1992). A adição de novos componentes químicos ao *stent* metálico, como a platina (platinum enhanced stainless steel - PERSS), aumentando a radiopacidade e a resistência dos *stents* de aço inoxidável e reduzindo a possibilidade de fadiga do material e o risco de fratura das hastes, bem como o desenvolvimento da nanotecnologia, produzindo materiais mais homogêneos e com menos impurezas

Indicado em casos que exige superelasticidade, para que um *stent* seja mecanicamente funcional, ele deverá ser flexível durante o processo de implante

e rígido quando implantado na artéria. A flexibilidade é o que determina se o *stent* conseguirá acompanhar os movimentos do cateter pelos caminhos tortuosos da artéria coronária, para que o material não sofra deformação plástica e trabalhe somente no regime elástico. Ao mesmo tempo, a rigidez do *stent* no estado expandido não poderá permitir que o diâmetro do lúmen da artéria coronariana diminua, evitando assim o aparecimento da restenose. (Serruys *et al*, 2001).

Além da composição dos *stents*, o design, a geometria, a configuração, e o refinamento da superfície ajudam a manter a biocompatibilidade. Processos de otimização topológica foram usados para a criação dos elementos de rigidez e flexibilidade do *stent*. Estas topologias ótimas foram o ponto de partida para a geração da unidade repetitiva ou célula do *stent* para angioplastia. A partir da geração dos elementos de rigidez e flexibilidade são importadas as geometrias para softwares como o *Autocad Mechanical* com o intuito de fazer a correção dos contornos do modelo plano da célula do *stent*. Além disto, são também ajustados nesta etapa, outros parâmetros, tais como o comprimento máximo, a espessura mínima e a altura de todas as células dispostas no plano. A figura 7 mostra o aspecto do modelo plano completo e um formato cilíndrico, de onde se obteve a forma final do *stent* tridimensional. (Ahmetoglu & Altan, 2000).

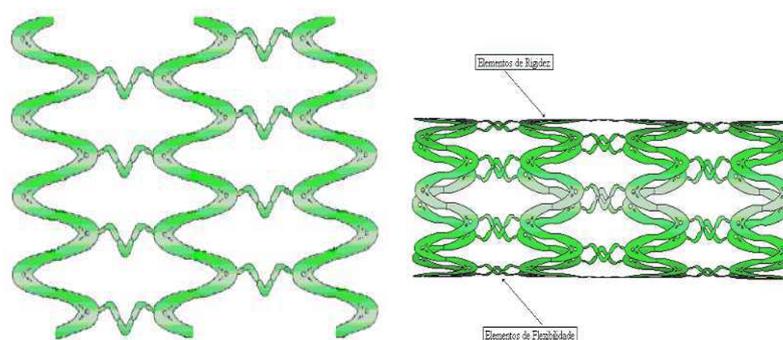


Figura 7. Aspecto do modelo plano completo e um formato cilíndrico, de onde se obteve a forma final do *stent* tridimensional

Fonte: Batalha *et al*, (2005).

4.4 Ligas com memória de forma (LMF) à base de Nitinol

Conforme já mencionado, dentre os materiais usualmente aplicados na confecção de *stents* coronários, um tipo que vem sendo extensivamente explorado é a família de metais conhecida como ligas com efeito de memória de forma (LMF) mais precisamente as ligas a base de NiTi (Nitinol).

As LMF são ligas metálicas que têm a capacidade de recuperar a sua geometria original após deformação “pseudoplástica”, ou desenvolver consideráveis forças de restituição ao se restringir a recuperação de sua forma original, após a imposição de um campo de temperatura e/ou de tensões, através de transformações de fase induzidas no material. Basicamente, as LMF apresentam duas fases cristalográficas distintas: austenita e martensita (Otsuka & Wayman, 1998). Geralmente estes materiais podem ser facilmente deformados plasticamente a uma temperatura relativamente baixa (fase martensita) e ao serem expostos a uma temperatura mais elevada (fase austenita), retomam a forma inicial (antes da deformação) (Fernandes, 2006).

Em termos microestruturais uma LMF, também pode ser definida como um material em que há formação de martensita termoelástica. Uma transformação martensítica termoelástica é percebida quando variantes de martensita formam-se e crescem continuamente quando a temperatura é reduzida (ou a tensão mecânica é aumentada), e reduzem e desaparecem continuamente quando a temperatura é elevada. (Zhang & McCormick, 2000a). Neste caso a liga sofre uma transformação martensítica que lhe viabiliza a deformação por um mecanismo de maclagem, abaixo da temperatura de transformação. Esta deformação (reversível) sofre então um processo de reversão quando a estrutura maclada (martensítica) se transforma na fase austenítica de alta temperatura, por aquecimento.

As LMF de Ni-Ti, em sua maioria, possuem duas estruturas cristalinas distintas, dependendo da temperatura: martensita a baixa temperatura e austenita a alta temperatura. A martensita pode ser obtida por efeito térmico, ou induzida por tensão, quando ensaiada a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de término da transformação martensita – austenita (A_f). A martensítica induzida por tensão (superelástica) leva a recuperação da forma

imposta pela deformação plástica, sendo freqüentemente indesejável para certas aplicações, como nos *stents* endovasculares onde é preferível uma perfeita transformação de fase linear elástica austenítica em regime de carga/descarga. Cada uma destas fases tem suas propriedades específicas, dependendo da temperatura em que é usada durante a transformação. (Otsuka & Ren, 2005 e 1999, Otsuka & Wayman, 1998).

Através de tratamentos termomecânicos é possível programar o comportamento destas ligas, sendo as duas propriedades intercambiáveis em muitos casos. Fatores como a composição química, tratamentos térmicos e/ou mecânicos devem ser rigorosamente controlados, uma vez que podem causar comportamentos indesejáveis nas LMF à base de Ni-Ti. Estas ligas estão baseadas num composto intermetálico equiatômico e pequenas alterações da estequiometria causam grandes alterações nas características da liga.

A temperatura de transformação é extremamente sensível à composição: uma modificação de cerca de 1% no teor de Ni, resulta em uma mudança de 100 K nas temperaturas Ms e Af. Outra característica importante desses materiais é a capacidade de dissipar energia durante um ciclo de carga e descarga, devida a uma considerável histerese mecânica. Dentre as ligas metálicas que apresentam efeito memória de forma e/ou superelasticidade, destacam-se aquelas do sistema NiTi aproximadamente equiatômico, que vêm sendo empregadas tecnologicamente, com sucesso, em áreas tão diversas quanto engenharia, medicina e odontologia. (Buehler & Cruz, 1969).

O controle da composição química, do processo de produção e dos procedimentos térmicos, no que diz respeito à incorporação de impurezas, adição de elementos de liga e a própria ocorrência de oxidação da liga, durante o processo de produção, tem grande importância na aplicação destes dispositivos confeccionados com ligas EMF a base de Ni-Ti. Normalmente, essas impurezas reagem com titânio durante a fusão, para formar precipitados, resultando no enriquecimento do Ni. Os parâmetros internos que mais fortemente determinam as propriedades físicas e mecânicas são: o tipo de liga, a composição da liga, o tipo de transformação e a estrutura cristalina, incluindo os defeitos. Todos controlados pelo histórico termomecânico da liga. Mudanças nos parâmetros internos dão origem a efeitos como aumento na força do atrito, estabilização da

martensita, geração ou aniquilação de defeitos e precipitação. O tempo, a temperatura, a tensão, a deformação de transformação e o número de ciclos de transformação, são parâmetros importantes de controle externo. (Shaw & Kyriakides, 1995).

4.5 Efeito Memória de Forma Simples (*One-Way Shape Memory Effect*)

O efeito memória de forma simples (EMFS) é a capacidade que as LMF possuem de recuperarem uma deformação “aparentemente plástica” através de um aquecimento simples acima de uma temperatura crítica (Otsuka & Wayman, 1998). Este fenômeno está associado à transformação da fase martensítica termoelástica para a fase austenítica. A deformação é induzida na fase martensítica, abaixo da temperatura crítica M_f em que a liga é extremamente maleável, e recuperada com um aquecimento acima da temperatura crítica A_i em que o material inicia a mudança para a fase austenita.

Esse efeito é também conhecido como efeito de memória unidirecional e é caracterizado por não apresentar, durante o resfriamento da LMF, nenhuma alteração de forma, ainda que a estrutura sofra a transformação martensítica. Quando o material é submetido a um grau de deformação plástica, esta persiste até que o material seja aquecido, conduzindo a uma recuperação da forma anterior à deformação. Quando submetido a um novo resfriamento, o material não muda espontaneamente de forma, mas tem que ser deliberadamente deformado se outra recuperação da forma for novamente desejada. (Otsuka & Wayman, 1998).

A figura seguinte mostra esquematicamente o EMFS, ilustrando um elemento que inicialmente está a uma temperatura inferior a M_f em que é aplicada uma força deformando-o. Ao ser liberada a força, parte de sua forma é recuperada, ficando uma deformação residual, a qual com um aquecimento acima de A_f permitem recuperar completamente a forma original.

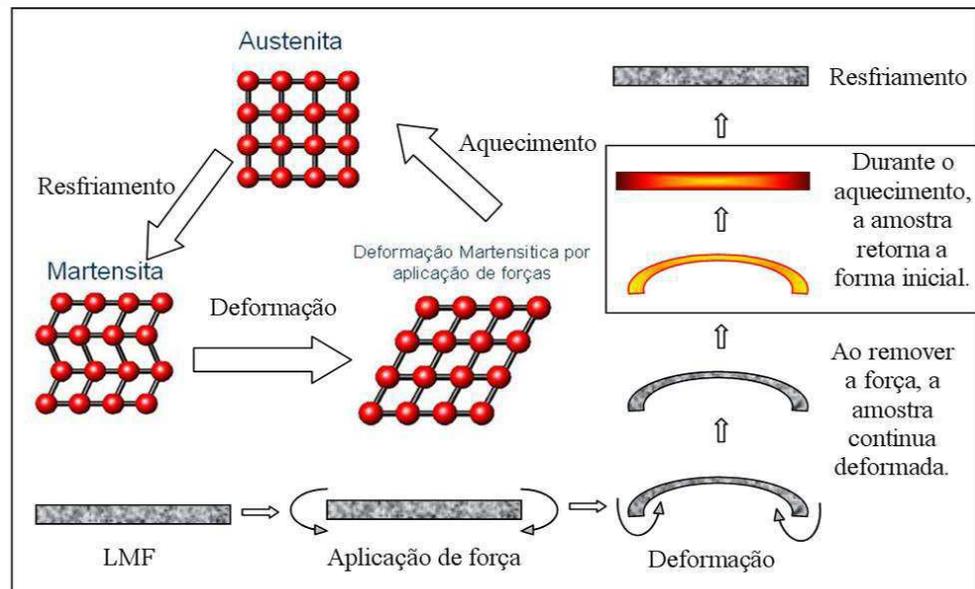


Figura 8: Esquemática do EMFS em uma mola de LMF.

Fonte: Reis, 2006.

4.6 Efeito de Memória de Forma Duplo ou Reversível (*Two-Way Shape Memory Effect*)

O efeito memória de forma dupla é também conhecido como efeito memória de forma bidirecional (EMFR) e pode ser definido como o fenômeno constituído por uma mudança espontânea na forma da LMF nos dois sentidos da transformação, de austenita para martensita e vice-versa, sem que seja necessária a aplicação de tensões externa, ou seja, depende apenas da temperatura. A figura 9 mostra o mecanismo desse fenômeno, onde ocorre uma mudança espontânea da forma do material em função da temperatura e sem aplicação de carga ou deformação externa. De início a LMF encontra-se com uma forma associada a uma dada temperatura, após ser aquecida assume outra forma que está associada à estrutura austenítica e após ser resfriada até a temperatura martensítica vai assumir outra forma.

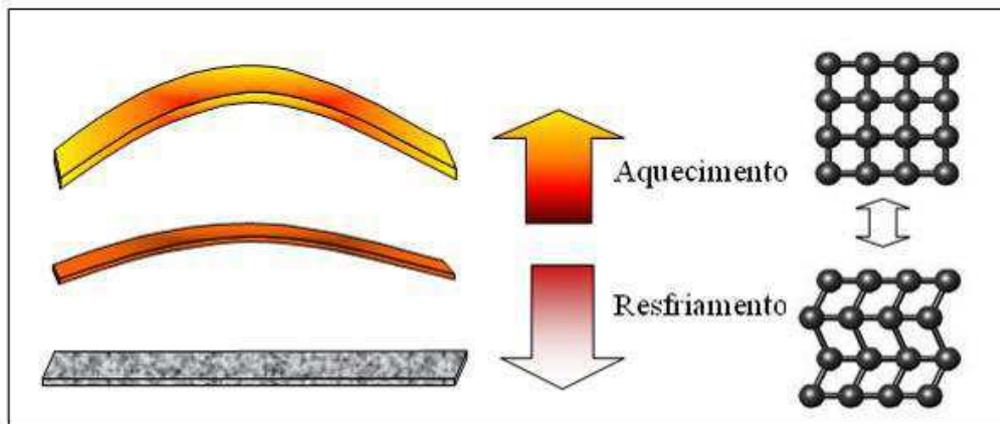


Figura 9: Efeito memória de forma duplo

Fonte: Reis, 2006

Esse fenômeno é conseguido através de um método conhecido como treinamento ou “educação” do material, que é baseado em processos de ciclos termomecânicos e tem a característica fundamental de introduzir defeitos irreversíveis na fase austenítica, os quais permanecem no aquecimento e controlam o crescimento da variante de martensita quando o material é resfriado novamente. (Queiroga, 2006).

Um dos tipos de treinamento termomecânico consiste em submeter à LMF a ciclos repetidos de deformação na fase martensítica ($T < M_f$) e subsequente aquecimento para uma temperatura acima de A_f com total recuperação da forma original anterior a deformação plástica. Os processos de treinamento envolvem a repetição de ciclos termomecânicos durante os quais em cada etapa, pelo menos algumas variantes de martensita são induzidas, buscando-se assim a formação de uma única variante de martensita ao fim da ciclagem. (Zhang & McCormick, 2000b).

O EMFR pode também ser obtido por aplicação de tensão (deformação) na LMF acima da temperatura de transformação M_s , induzindo uma variante de martensita seguida de estabilização com a retirada da carga, conduzindo a uma retransformação para a fase matriz (austenita) estável a alta temperatura (Queiroga, 2006).

Quando esse efeito é observado tem-se a mudança da forma do elemento sem que seja necessária a imposição de carregamento externo com conseqüente deformação do material. O EMFR, também conhecido como efeito memória de

duplo sentido (*two way memory effect*), o qual ocorre sem aplicação de força, bastando à ação da temperatura. O elemento de LMF ao ser submetido a um resfriamento, abaixo da temperatura de transformação direto M_f , apresenta mudança em sua forma original sem que haja nenhum tipo de imposição de carga mecânica (Figura 10;B), bem como ao se elevar essa temperatura (Figura 10; C), acima da temperatura de transformação reversa A_s , percebe-se o seu retorno à forma inicial.

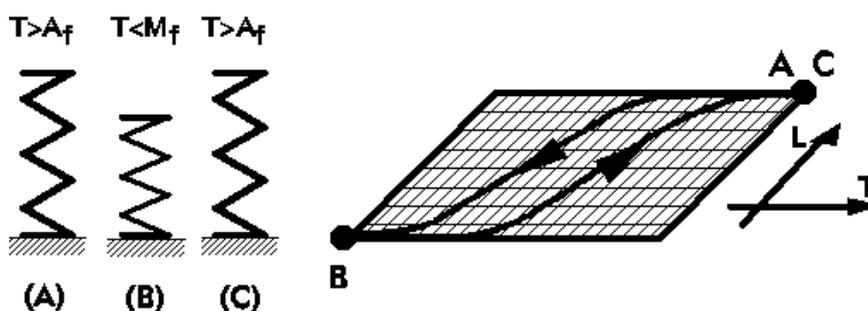


Figura 10. Representação esquemática do Efeito Memória de Forma Reversível e sua relação com as temperaturas de transformação

Fonte: Duerig *et al*, 1990

4.7 Superelasticidade

Superelasticidade (também chamada pseudo-elasticidade) é a capacidade da liga sofrer grandes deformações sem sair do regime elástico encontrado acima da temperatura final de transformação austenítica (Perez-Saez *et al.*, 2000). O comportamento pseudoelástico é associado com a formação e reversão da martensita induzida por tensão, quando a LMF é carregada e descarregada mecanicamente a uma temperatura constante acima da temperatura A_f . A tensão aplicada provê a força motriz para a transformação termoelástica acontecer (Zhang e McCormick, 2000b). A fração volumétrica de martensita cresce continuamente com o aumento da tensão e decresce se a tensão é aliviada.

Existe um intervalo entre A_s e A_f (austenita) onde os fenômenos de EMF e pseudoelasticidade se sobrepõem, ou seja neste intervalo o comportamento se traduz no comportamento elástico semelhante a “borracha”. O fenômeno está baseado na formação de martensita induzida por tensão mecânica. A aplicação de

uma tensão mecânica externa, com o material mantido a $T > A_f$, introduz energia mecânica suficiente para originar a formação de martensita a partir da estrutura austenítica. A deformação macroscópica é produzida como resultado da formação de variantes de martensita induzidas pelo carregamento mecânico. Quando a tensão é relaxada, a martensita deixa de ser a fase mais estável e se retransforma em austenita. (Yang, 1997).

Em princípio, tanto a superelasticidade como o EMF, podem ocorrer em uma mesma amostra, dependendo da temperatura do ensaio e da história termomecânica da liga, desde que a tensão crítica para o escorregamento de planos seja suficientemente elevada. O EMF ocorre logo após uma deformação abaixo de M_f , seguida de aquecimento acima de A_f , enquanto a superelasticidade ocorre acima de A_f (Otsuka e Wayman, 1998). Na figura 11, a linha com inclinação positiva representa a tensão crítica para induzir a transformação martensítica, segundo a relação de Clausius-Clapeyron.

As linhas com inclinação negativa (A ou B) representam duas possíveis situações para a tensão crítica para o escorregamento de discordâncias. A superelasticidade não se manifestará se a tensão crítica para o escorregamento de discordâncias for muito reduzida, como é indicado pela linha “B” na figura 11. Neste caso, ocorrerá o escorregamento de discordâncias e conseqüente deformação plástica da austenita, antes de se iniciar a formação de martensita induzida por tensão. No caso da tensão crítica para o escorregamento de discordâncias terem uma variação com a temperatura como a que é representada pela linha “A”, então já será possível induzir a transformação da austenita em martensita por tensão, desde que a tensão aplicada esteja situada abaixo da linha “A”. Dado que a deformação decorrente do escorregamento de discordâncias nunca é recuperada por aquecimento ou remoção da carga aplicada, quando a tensão aplicada está situada acima da linha “A” tem lugar uma deformação plástica “convencional” (por escorregamento de discordâncias) com caráter irreversível (curva (A) na figura 11).

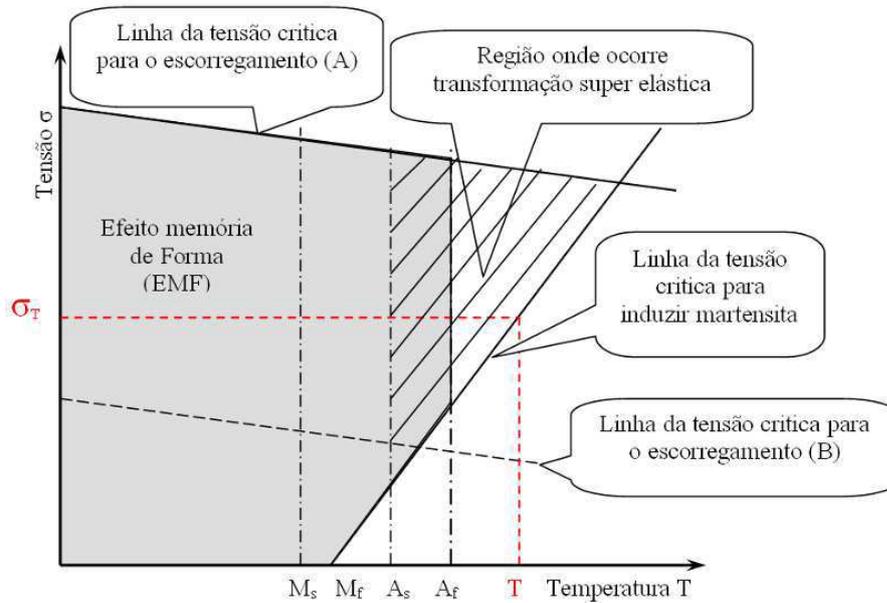


Figura 11: Diagrama de estado Tensão versus Temperatura (σ , T) para a transformação Austenita \leftrightarrow Martensita. Representação esquemática dos limites dos domínios de manifestação dos fenômenos de memória de forma e de superelasticidade.

Fonte: Reis, 2006.

A figura 12 apresenta o comportamento de uma LMF testada em duas temperaturas diferentes. Na temperatura T_1 ($T_1 > A_f$), verifica-se o efeito superelástico e depois de removida a carga o material volta para o estado inicial apresentando uma histerese em tensão. O mesmo material ensaiado a temperatura T_2 , com $T_2 < M_f$, apresenta o EMFS, pois no descarregamento o material apresenta uma deformação plástica aparente residual que pode ser recuperada com aquecimento acima de A_f . Na mesma figura está apresentado o resultado de um ensaio de DSC durante o aquecimento do material, onde ocorre a mudança de fase com absorção de energia (endotérmico).

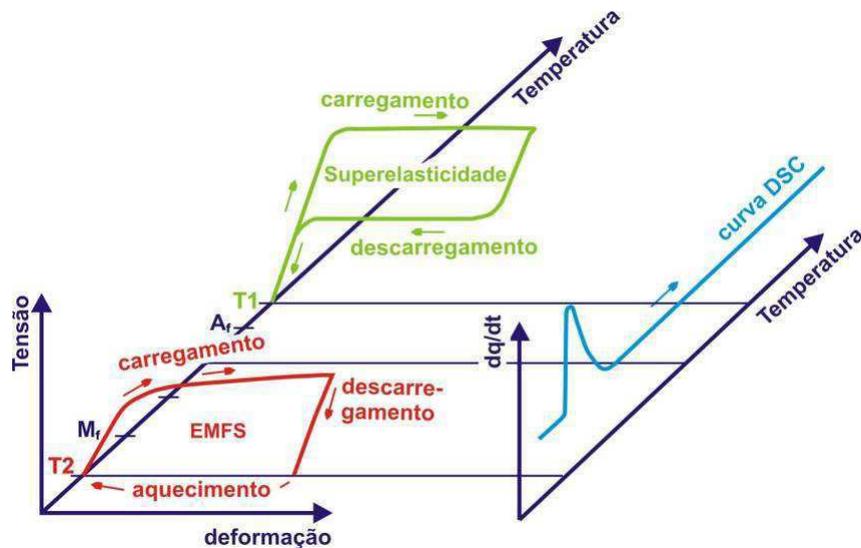


Figura 12: Comportamento termomecânico das LMF. T1: carregamento em estado austenítico, T2: carregamento em estado martensítico.

Fonte: <http://www.furukawa.com.uk/nt.html>.

A superelasticidade das LMF pode ser usada várias vezes, de forma cíclica, sem que o material sofra deformações plásticas permanentes. Entretanto o comportamento superelástico só pode ser observado em uma determinada faixa de temperatura. Temperaturas mais elevadas nas quais a martensita não pode mais ser induzida pelo stress é chamada M_d . Acima desta temperatura o Ni-Ti se deforma como metais comuns, por escorregamento. Abaixo desta faixa de temperatura a fase martensítica não se recupera. A figura 13 mostra o efeito da superelasticidade para uma liga NiTi. (Yan *et al*, 2002).

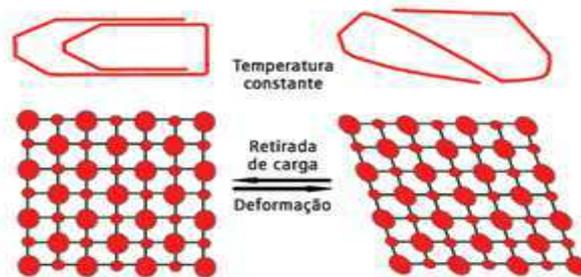


Figura 13. Efeito da superelasticidade do NiTi

Fonte: http://www.memory-metalle.de/html/03_knowhow/PDF/MM_05_introduction_e.pdf

4.8 Corrosão nas ligas metálicas com efeito memória de forma Ni-Ti

Dentre as ligas com efeito de memória de forma as de níquel-titânio (Ni-Ti) estão entre as mais importantes e práticas, devido as suas excelentes propriedades mecânicas e excelentes propriedades que resistem à corrosão, embora o conhecimento do comportamento frente à corrosão do Ni-Ti dentro do corpo humano é muito limitado (RYHÄNEN, J. 1999). A resistência à corrosão das ligas utilizadas como implantes é muito importante para determinar sua biocompatibilidade. A natureza do ambiente corrosivo e do tratamento superficial realizado tem influência marcante na corrosão da liga. Praticamente todo o conhecimento em torno do comportamento frente à corrosão das ligas de níquel-titânio é obtido a partir de estudos em fios dentários sob condições simuladas *in vitro*.

A corrosão dos metais em meio aquoso é quase sempre um processo eletroquímico e envolve uma reação de oxidação na superfície metálica (geralmente a dissolução do metal ou formação do óxido) simultaneamente à redução de algumas espécies em solução. Como resultado, alguns elementos do metal ou da liga metálica mudam de um estado metálico para outro não-metálico (MAREK, 1987).

Os implantes metálicos trabalham sob a ação de complexos carregamentos mecânicos em meio salino, que exige do material ótima resistência à corrosão. Os mecanismos de desgaste e corrosão podem promover a liberação de partículas ou de íons metálicos no corpo humano, podendo causar, além da falha prematura do implante, reações adversas aos seres humanos. Por exemplo, cromo e níquel são agentes cancerígenos no ambiente industrial e estudos realizados por pesquisadores da Universidade de Cambridge comprovaram que alguns íons metálicos solúveis (Co, Cr, Ni e Mo) são citotóxicos e produzem tumores malignos em cobaias. Estudos têm mostrado ainda que pacientes com implantes totais em articulações apresente maior susceptibilidade ao câncer quando comparados com uma população genérica (Dora *et al*, 1998). Daí a importância da seleção adequada dos materiais metálicos biocompatíveis previstos em normas. Os principais fatores que afetam as propriedades de corrosão de um metal e a sua camada de oxidação superficial são: a estrutura cristalina, sua composição

química, a espessura, os defeitos superficiais e na estrutura (incluindo as vacâncias e os elementos intersticiais), e os planos cristalográficos dos óxidos. (Browne & Gregson, 1994). Na figura seguinte, está sendo mostrado o diagrama de fases do sistema Ni-Ti, em percentagem de Níquel.

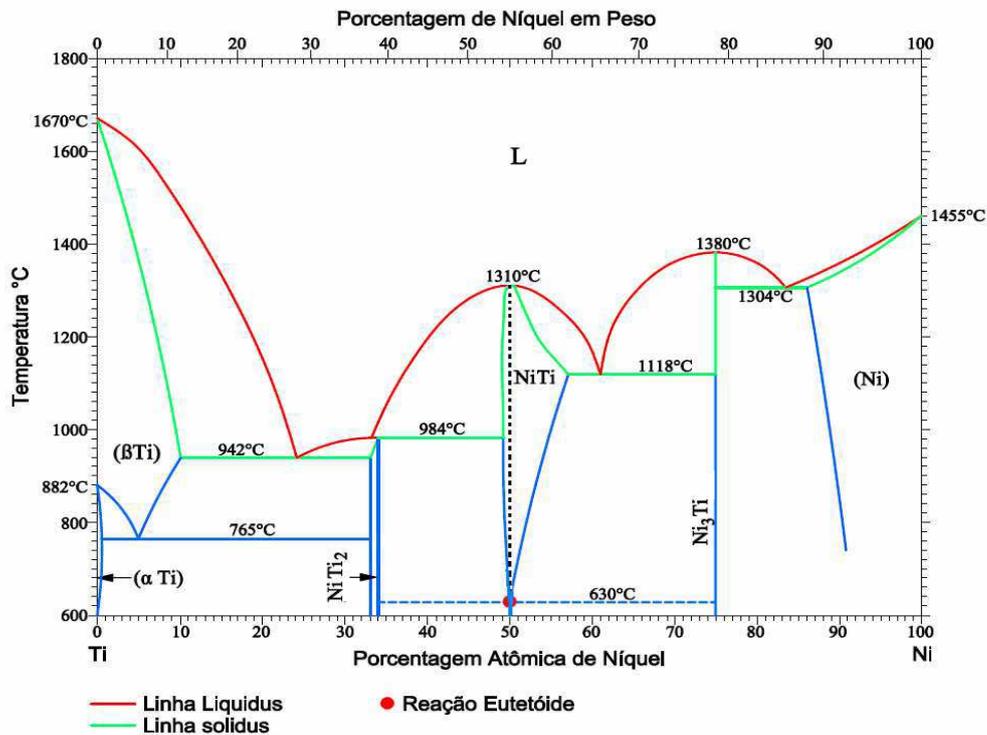


Figura 14. Diagrama de fase do sistema NiTi.

(Fonte: OTSUKA; REN, 1999).

Segundo Wever *et al.*, (1998) apesar do titânio e níquel serem metais altamente reativos, as ligas com EMF a base de NiTi formam uma densa e coerente camada superficial passiva, baseada em óxido de titânio (TiO_2), impedindo a entrada de produtos de corrosão do ambiente. (Yahia *et al.*, 1996 e Shabalovskaya, 1996). A uniformidade da camada de óxido parece ser um fator predominante para explicar a melhora da resistência à corrosão. A liberação dos íons Ni é três vezes maior para o Ni-Ti que para aços inoxidáveis austeníticos. A superfície do Ni-Ti é constituída principalmente de óxidos de titânio (TiO_2). Estudos de espectroscopia revelaram que sua espessura fica em torno de 1,5 a 17 nm, e que a composição química consiste na maior parte de TiO_2 . O óxido nativo não é cristalino, possui uma estrutura basicamente amorfa. (Seguí *et al.*,

1999). As propriedades dos filmes superficiais, como resistividade, espessura, natureza dos defeitos e coerência, podem comprometer a biocompatibilidade dos implantes. Dependendo do modo de produção da liga EMF a base de NiTi, a superfície química e a quantidade de Ni podem variar. (Trigwell & Selvaduray, 1997). As propriedades do óxido formado nas superfícies dos implantes têm um papel importante durante o processo de biointegração. (Bargmann *et al*, 2007 e Warren,1992).

Tabela 1. Ti c.p. e suas composições máximas, segundo a norma ASTM F67-88.

Elementos (% max)	G1	G2	G3	G4
N	0,03	0,03	0,05	0,05
C	0,10	0,10	0,10	0,10
H	0,015	0,015	0,015	0,015
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50
O	0,18	0,25	0,35	0,40
Ti	balanço	balanço	balanço	balanço

Fonte: Murray, 1992

Cada metal tem sua própria toxicidade intrínseca às células, mais principalmente a corrosão, determina a concentração *existente*. Assim a resistência à corrosão das ligas metálicas e da toxicidade individual dos metais presentes nas ligas são os principais fatores determinantes de sua biocompatibilidade. A corrosão de metais em soluções aquosas ocorre através de um mecanismo eletroquímico. Diferentes metais têm diferentes aptidões intrínsecas à corrosão. Quanto mais nobre o metal, menos é a sua aptidão à corrosão. Reações que ocorrem na superfície do metal e no ambiente específico podem causar mudanças radicais em sua teórica mobilidade. Após o implante elevadas concentrações do metal podem ser detectadas mesmo em sítios distantes do local implantado. Isto se deve à ionização como também às células fagocitárias circulantes contendo partículas de metais ou óxidos do metal.

Segundo Shoesmith (1987), a corrosão em meio aquoso é um processo complexo que pode ocorrer de várias formas e é afetado por diversas variáveis

químicas, eletroquímicas e metalúrgicas, incluindo: (i) a composição e as propriedades metalúrgicas do metal ou liga, (ii) as propriedades químicas (composição) e físicas (temperatura e condutividade) do meio, (iii) a presença ou ausência de filmes superficiais.

De fato, o pH dos líquidos corpóreos (meio salino) é levemente básico e gira em torno de 7,2 a 7,4, sendo que, em regiões machucadas e hematomas, o pH pode se tornar ácido (atingir valores próximos a 5,0 e 4,0) e, nos casos de infecções, o pH do meio pode tornar-se alcalino. A presença de íons de Cl^- , Na^+ e HCO_3^- nos fluidos (celulares e sanguíneos) em contato com o implante metálico pode promover a atuação de mecanismos de corrosão do metal. (Azevedo & Hippert, 2002).

Podem ocorrer vários tipos de corrosão após o implante: a corrosão focal e a corrosão galvânica quando diferentes metais são utilizados. O metal menos nobre se torna anódico e corroi.

A corrosão tipo “fretting”, que ocorre quando há micromovimento entre dois metais (quebra de passivação de suas camadas), é o tipo de corrosão mais presente nos *stents* vasculares. Diversos fatores afetam a corrosão do metal: rugosidade, porosidade, etc. Áreas de maiores cargas do implante são mais sensíveis à corrosão em relação a áreas de menores cargas. (Brown, 2001; Kear *et al*, 2004).

Quando há íons de Cl (plasma humano), estes substituem as moléculas de água da camada passiva. O cloreto do metal se dissolve nos fluidos corporais prejudicando a passividade local, podendo levar a corrosão focal. A corrosão inesperada ocorre quando esta área muito pequena (anódica) é rodeada por uma ampla área catódica levando a rápida destruição do material. (Craig & Pohlman, 1973).

A estrutura, a composição e a espessura da camada passiva são altamente dependentes do metal em si e seu ambiente. A química da superfície pode ser o determinante mais importante do comportamento das plaquetas que a topografia da superfície. Os metais contêm vários elementos tais como defeitos de retículos, impurezas e contaminantes, que podem afetar as reações de corrosão. Diversos tratamentos térmicos e processos de trabalho mudam o tamanho de grãos e de energia do estado do metal, causando heterogeneidade da superfície. Todos

estes fatores podem afetar a camada de passivação. A resistência à corrosão dos metais e ligas metálicas baseia-se principalmente no fenômeno de passivação. (Polan, 1987; Qafsaoui *et al*, 1993).

A adição de pequenas quantidade de Cu e Cr, pode alterar as características superelásticas, embora não alteram a resistência à corrosão (IJIMA,1998). O tratamento da superfície das ligas de Ni-Ti a laser (fusão da superfície), leva a um aumento da camada de óxido, redução do Ni da superfície e mantém a citocompatibilidade do Ni-Ti aumentando o nível de Ti. (Srivastava & Balasubramaniam, 2005).

Superfícies modificadas utilizando fontes de energia e vapores químicos como o tratamento a Laser ou tratamentos de plasma, implantação iônica, hidroxiapatita, bem como depósitos de vapor químico de TiN e TiCN, têm sido usados para modificar a superfície de ligas de NiTi. Tratamentos com laser ou ion implantação geralmente resultam em amorfização da superfície, melhorando a resistência à corrosão. No entanto, a deformação induzida pelo efeito memória de forma pode causar rachaduras desde aos diferentes revestimentos, bem como ao substrato. (Bargmann *et al*, 2007; Warren, 1992).

Com o tratamento a laser a rugosidade da superfície pode variar de 0,53 a 0,83 μm (Top Scan 3D measuring system) dependendo do modo de confecção do implante. O TiO_2 existe em 3 diferentes formas cristalográficas: o rutilo e anatásio com estrutura tetragonal e a broquita de estrutura ortorrômbica conforme se pode observar na figura 15.(Wang & Bradford, 1992).

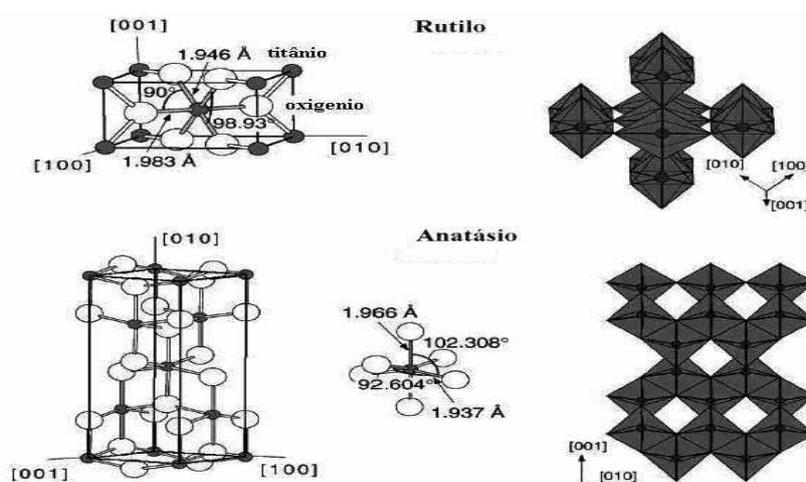


Figura 15. Estrutura cristalina do rutilo e anatásio.

Fonte: Lee, 1996.

O recozimento, o tratamento pelo calor, o trabalho mecânico e o tratamento da superfície têm influência significativa no comportamento da corrosão. O tratamento da superfície com laser (fusão), leva ao aumento da camada de óxido, mantendo a citocompatibilidade. (Rondelli et al.; 1999; Roberto-Neto, 1999).

4.9 Emprego do Laser para Modificação da Superfície de Ligas Metálicas Visando à Incorporação de Fármacos

4.9.1 Processo de irradiação por feixe de laser

O nome laser significa “Light Amplification by Stimulated Emission Radiation”. Einstein, em 1917, previu pela primeira vez, de forma teórica, a emissão estimulada. Em 1951, C.H.Townes desenvolveu a primeira possibilidade de aplicação desse fenômeno: a amplificação de ondas ultracurtas (maser), sua confirmação experimental, veio pelas mãos do próprio Townes, em 1954. O artigo de A.L.Schawlow e C.H.Townes, em 1958, foi a primeira publicação em matéria de lasers, com repercussão mundial nos meios científicos. O primeiro laser (rubi) foi fabricado por T.H.Maiman, nos Estados Unidos, e entrou em funcionamento em julho de 1960. Maiman utilizou a técnica de bombeamento óptico, que é ainda a única maneira de fazer funcionar todos os lasers de estado sólido. As figuras 16, 17 e 18 mostra respectivamente os espectros eletromagnético, da radiação luminosa e da Luz branca decomposta em cores individuais. (Schawlow, 1969).

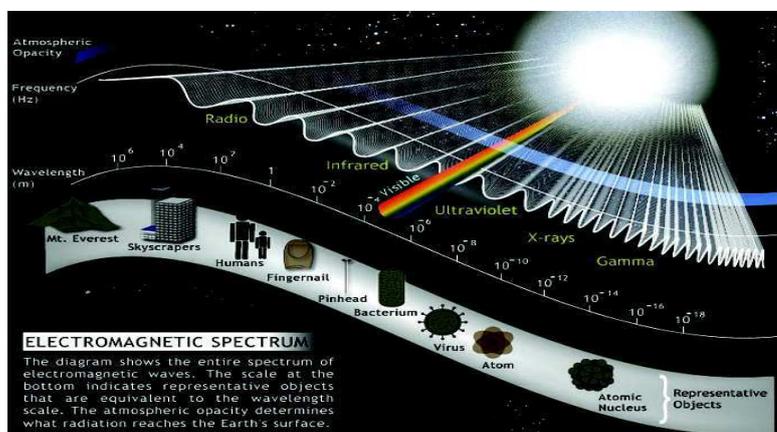


Figura 16. Espectro eletromagnético

Fonte: Booth & Hill, 1998.

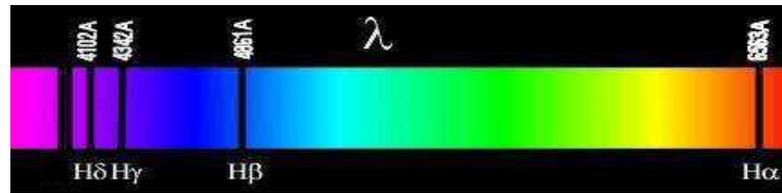


Figura 17. Faixa do espectro da radiação luminosa

Fonte: Kurella & Dahotre, 2005.

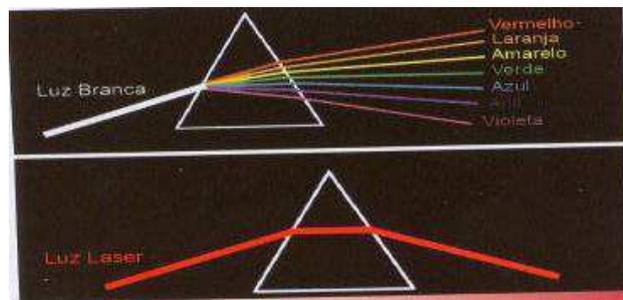


Figura 18. Luz branca decomposta em cores individuais com o auxílio do prisma.

A luz laser possui um só comprimento de onda e não se decompõe no prisma

Fonte: Genovese , 2007.

A emissão de luz laser provém de um conjunto de átomos, moléculas ou íons que podem se apresentar nos estados sólido, líquido ou gasoso. Este conjunto é denominado meio ativo. A maioria dos átomos no estado fundamental tem as camadas interiores completamente preenchidas e apenas uma ou duas camadas periféricas estão parcialmente preenchidas. Via de regra, os elétrons das camadas interiores não participam dos processos químicos ou ópticos.

Quando retornam ao seu estado original, estes elétrons emitem fótons com uma energia correspondente à energia de transição entre os níveis eletrônicos do átomo. As exceções importantes são alguns metais de transição (vanádio, cromo, etc.) e algumas terras raras (neodímio, samário, etc.). Tais elementos possuem uma camada eletrônica interna incompleta cercada por uma camada externa que forma uma blindagem com relação aos outros átomos. Conseqüentemente, numa transição radiativa, os níveis internos de energia são pouco alargados, o que lhes permite desempenhar um papel decisivo no funcionamento dos lasers de isolante dopado. (Kurella *et al*, 2005; Kuhn, 1998).

Quando vários átomos formam uma ligação estável, eles constituem uma molécula, onde os elétrons podem ser descritos por uma configuração orbital análoga à dos átomos. Além de seus estados de energia eletrônica, as moléculas possuem estados de energia de vibração e de rotação. Um estado quântico da molécula é então representado por um conjunto de números quânticos de rotação. Tais estados de energia vibracional e rotacional são à base de funcionamento de alguns lasers moleculares. Átomos, moléculas ou íons podem emitir/absorver fótons no intervalo de freqüências ópticas do espectro eletromagnético, valendo a seguinte relação:

$$h\nu_{21} = E_2 - E_1$$

Equação 1

São três os processos de interação da radiação eletromagnética com um sistema atômico:

1. Absorção – o meio atômico submetido ao campo absorve fóton saindo do estado de energia para E_1 para E_2 superior;
2. Emissão Espontânea – o átomo faz transição espontânea de um estado excitado E_2 para E_1 inferior;
3. Emissão Estimulada – em presença de um campo, um fóton com energia $h\nu_{21}$ induz o átomo a fazer a transição de E_2 para E_1 inferior, emitindo um segundo fóton idêntico. (Yeo *et al*, 1994).

Aplicações de laser exigem sempre a modulação de algumas propriedades da onda de luz laser. A modulação de onda de luz é para controlar a variação de algumas propriedades detectáveis de onda de luz, tais como a sua intensidade (amplitude), fase comprimento de onda (freqüência) ou a polarização (direção da propagação do feixe). Um modulador é um dispositivo que altera uma propriedade detectável de uma onda de luz correspondente a um sinal elétrico aplicado. (Hammer, 1975).

Na verdade, há uma série de métodos que podem ser usados para modular a luz laser, como mecânicos, eletro-óptico, magneto-óptico e acústico-ópticos. A maioria dos métodos mecânicos, tais como rotação do espelho e do obturador mecânico, utilizado para a modulação do feixe de laser são lentos, pouco confiáveis e têm muita inércia para permitir uma rápida modulação da luz.

(Kaminow & Turner, 1966; Schawlow, 1969).

O feixe de laser pode ser focalizado em diâmetros quase micrométricos, conseguindo com isto densidades de potência acima de 10^{10} W/m². Tais densidades são fundamentais para se obter modificações de superfície em sólidos. Dois tipos de laser de alta potência são disponíveis no mercado. O primeiro tipo é o laser de onda contínua de CO₂ com uma potência máxima na faixa de kW e comprimento de onda de 10,6 μm. A eficiência deste tipo de laser é em torno de 10%, a qual é relativamente alta em comparação ao outro tipo de laser, ou seja, laser pulsado. (Yilbas *et al*, 2005).

O segundo tipo é o laser de neodímio (*Laser Nd:YAG*, que está entre os mais importantes, pois desempenha papel de destaque em numerosas aplicações industriais e científicas. Se caracteriza por ser um laser ativo de estado sólido, denominado Nd:YAG (matriz hospedeira *ytrium aluminum garnet* Y₃Al₅O₁₂; $\lambda = 1,064$ μm; $\Delta\lambda \sim 4$ Å) (Hecht, 1983). O sistema atômico utiliza íons trivalentes de uma terra rara, o neodímio (Nd presente como dopante em um cristal de YAG (Ytrium Aluminium Garnet, Y₃Al₅O_n). A emissão laser dominante situa-se em $\lambda = 1064$ nm à temperatura ambiente. O Nd:YAG corresponde à definição de um laser de quatro níveis. Portanto, os limiares de bombeamento são muito mais baixos que no caso do laser de rubi. Assim, o laser de neodímio funciona também com relativa facilidade em regime contínuo. Deve-se acrescentar que a condutibilidade térmica do YAG é mais elevada que a do rubi, o que permite taxas de repetição de várias dezenas de hertz e funcionamento contínuo. (Berreta, 1995).

Com o advento do laser de alta potência de Nd:YAG no mercado esta limitação foi eliminada, existindo uma tendência atual nas indústrias da troca do laser de CO₂ pelo laser de Nd:YAG. Isto se deve pela vantagem de transporte do feixe por fibras óticas flexíveis, a maior absorção do laser pelo metal e maior controle na largura temporal dos pulsos para este último tipo, o que compensa a sua menor eficiência com relação ao laser de CO₂. (Wetter & De Rossi).

As propriedades do feixe laser que influenciam no processamento são:

- Características de energia da radiação laser,
- Densidade de potência,
- Duração da exposição à fonte de calor,
- Distribuição espacial da intensidade do feixe,

- Parâmetros geométricos do feixe.

As características relevantes do material para o processamento são: as dimensões (massa) da peça irradiada, quantidade específica de energia absorvida pelo material a taxa em que a energia absorvida é dissipada no material. (Miller, 1994)

A atmosfera que envolve o local onde ocorre o processamento é um dos parâmetros que tem muita influência na característica final do material submetido à exposição de uma fonte de calor. (Hecht, 1983).

Uma vantagem do processo a laser está na alta reprodutibilidade de ponto para ponto e de unidade irradiada para unidade irradiada. Outra vantagem do laser está na possibilidade de manipular o feixe por meio de um sistema óptico para modificar a superfície de objetos de geometria complexa. Porém a grande diferenciação do processamento a laser em relação aos processos convencionais de modificação de superfície está na ausência de qualquer elemento ou ferramenta de contato em baixíssima deformação termomecânica no produto. A consequência mais importante desta capacidade do processamento a laser para tratar superfícies de dispositivos biológicos está na total possibilidade de eliminação do risco de contaminação inerente ao mesmo. (Ganesh & Faghri, 1997).

Dependendo da configuração paramétrica do feixe de laser aplicado e das propriedades físico-químicas do material, cuja superfície está sendo irradiado, o fenômeno de ablação pode ocorrer. O processo de ablação pode ser definido pelo processo de transformação da energia eletromagnética do feixe de laser em energia eletrônica, térmica, química e mecânica na superfície interagida do sólido, resultando em fusão e/ou vaporização do material com transferência de massa de ponto para ponto na superfície. O fenômeno da ablação, considerando as taxas pontuais de aquecimento e resfriamento rápidos que o laser promove na superfície irradiada, gera como consequência a formação de fases estáveis e metaestáveis e possivelmente cargas elétricas nesta superfície. Somadas à rugosidade decorrente do transporte de massa de ponto para ponto, a ablação potencializa as condições físico-químicas necessárias à capacidade de adesão de camadas cerâmicas depositadas como a hidroxiapatita. (Santos, 2001).

A obtenção de camadas amorfas superficiais freqüentemente não é

uniforme, o enriquecimento da superfície da LMF com nitrogênio (N), pode torná-la mais áspera que ondulada, e as deformações produzidas podem causar rachaduras desiguais para o revestimento. A resposta celular parece ser muito sensível aos tipos de tratamento superficial dos implantes com LMF. No caso do *stent*, variação na composição química e na sua topografia superficial pode modificar estas características (energia de superfície, rugosidade, topografia, aspectos químicos com ph, etc.) induzindo a proliferação celular.

As principais características de uma emissão laser são:

- (a) Tipo: contínuo ou pulsado,
- (b) Comprimento de onda,
- (c) Se pulsado, o formato do pulso, a variação da largura do pulso, da energia do pulso, e das potências de pico e média com a frequência.

Os parâmetros que caracterizam um feixe de laser pulsado são:

- Comprimento de onda / Frequência de emissão;
- Energia do pulso;
- Formato do pulso / Transversal eletromagnético;
- Largura do pulso / Taxa de repetição no trem de pulsos; e
- Divergência do feixe.

Os principais parâmetros de controle do feixe de laser quando na irradiação de uma superfície:

- (a) potência,
- (b) frequência,
- (c) velocidade de varredura e
- (d) passo.

4.9.2 A energia de superfície nos implantes.

Qualquer tratamento de superfície cujo processo envolva transferência de energia pode alterar a energia livre de superfície e do material, modificando assim as características de molhabilidade desta superfície e conseqüentemente sua

funcionalidade biológica. (Kilpadi *et al*, 1998; Den Braber *et al*, 1995)

Estudos têm sido realizados com o intuito de explicar a influência da energia de superfície de um material de implante sobre o comportamento celular. A teoria mais plausível é a de que a energia de superfície tem um efeito seletivo sobre a configuração e conformação das proteínas que são adsorvidas sobre uma superfície e importantes durante o processo de adesão celular. (Baier & Meyer, 1988)

Lawrence *et al.* têm estudado a correlação entre energia de superfície e resposta celular para superfícies modificadas por feixe de laser, onde a rugosidade passa a ser um fator influente nas características de molhabilidade destas, conforme mostrado na equação de Wenzel

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} \cos\theta W/r) \quad \text{Equação 2}$$

onde

- γ_{SV} = energia de superfície na interface sólido-líquido;
- γ_{SV} = energia de superfície na interface sólido-vapor;
- γ_{LV} = energia de superfície na interface líquido-vapor;
- r = fator rugosidade definido pela razão entre a área superficial real e aparente; e
- θW = ângulo de contato da molhabilidade da superfície rugosa.

Lawrence aponta que o aumento da molhabilidade na superfície do nitinol modificada pelo feixe de laser não é proporcional ao aumento da rugosidade gerada. Isto possivelmente é devido a outros fatores como concentração de oxigênio na camada externa da superfície e à própria energia de superfície relativa à nova microestrutura formada. (Lawrence *et al*, 2005)

4.9.3 A Modificação da superfície dos implantes

Os processos físicos que ocorrem na camada superficial do material sob radiação laser são determinados pelos parâmetros do laser, características metalúrgicas do material e pela atmosfera que envolve a interação laser-material.

No caso de processos de tratamentos superficiais, à localização e a forma do ponto focal, em relação à peça de trabalho irá influenciar na densidade de potência a ser imputada pelo equipamento. O foco do feixe, pode estar localizado abaixo, sobre ou acima da superfície da peça, este último muito utilizado em processos de tratamento por atingir uma maior área e melhor condição de tratamento e juntamente com o tempo de exposição, a radiação exerce um fator primordial sobre a profundidade fundida ou tratada. Os principais parâmetros envolvidos são a densidade de potência da radiação, o tempo de interação do feixe laser e o material. A figura 19 mostra as diferentes posições do ponto focal sendo: a) dentro da peça de trabalho alcançando máxima penetração; b) sobre a superfície e c) com o feixe desfocado. Na figura seguinte, um diagrama mostrando as diferentes posições do ponto focal.

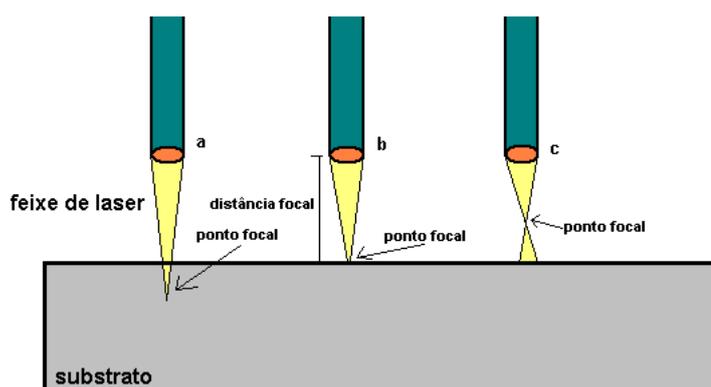


Figura 19. Diferentes posições do ponto focal sendo: a) dentro da peça de trabalho alcançando máxima penetração; b) sobre a superfície e c) com o feixe defocado.

Fonte: Bergman M, Bergman B & Soremark R.: Tissue accumulation of nickel released due to electrochemical corrosion of non-precious dental casting alloys. J.Oral Rehabil. 7: 325-330, 1980.

Os processos físicos apresentados mostraram que se pode empregar o laser de três maneiras distintas no intuito de tratar termicamente o material, tendo com resultado os seguintes processos:

Grupo 1 - Aquecimento a temperaturas que não excedam o ponto de fusão, mas suficiente para as transformações fase-estrutura.

Grupo 2 - Aquecimento a temperaturas acima do ponto de fusão,mas

abaixo do ponto de vaporização, para mudança de fase do material.

Grupo 3 - Aquecimento a temperaturas bem acima do ponto de vaporização, para vaporização intensa do material da superfície. (Wennerberg et al, 1993)

O primeiro grupo incorpora métodos de tratamento a laser que não causam fusão ou qualquer outra mudança na rugosidade inicial da superfície, e são associadas somente com o aquecimento da camada superficial do material tratado e seu subsequente autoresfriamento. Pelo controle do processo de aquecimento e resfriamento é possível obter diferentes efeitos na camada superficial, em particular, têmpera, revenimento e recozimento. (Gurkovsky, 1990; Lawrence et al, 1988)

O segundo grupo incorpora métodos onde ocorre fusão na superfície do material. Esses métodos englobam endurecimento térmico, onde a radiação laser induz a formação de uma estrutura amorfa e superfície microligada. O endurecimento a laser com fusão da superfície (com transição de fase) difere do endurecimento sem fusão da superfície, pelas grandes dimensões da zona de interação do laser e da maior heterogeneidade da estrutura na região alterada, que contém pelo menos três camadas. A camada externa com estrutura dendrítica, caracterizada pela têmpera do material líquido, seguida por uma camada transicional (ZAC), e o material base. (Bransden et al, 1990; Fastow et al, 1990; Moulin et al, 1990)

O terceiro grupo incorpora métodos onde o fator característico é o mecanismo de vaporização pela interação da radiação laser com o material. Quando submetida à radiação laser, a superfície de um metal pode atingir temperaturas de centenas a alguns milhares de graus. A energia absorvida no metal é transferida da superfície para dentro do material com o auxílio da condução de calor eletrônica. Durante o processo de aquecimento a laser diferentes, processos físicos ocorrem no material. Quando a radiação laser que atinge a superfície do metal tem baixa intensidade, a superfície do material é aquecida a uma temperatura T , essa temperatura será distribuída em uma camada superficial. Aumentando-se essa intensidade, a temperatura na superfície do material aumenta, podendo ser superior à temperatura do ponto de fusão T_f . Uma zona de fusão forma-se na superfície do material e avança para o seu

interior. Um novo aumento na intensidade do feixe laser pode elevar a temperatura da superfície do material acima do ponto de vaporização T_v . Os estudos teóricos e experimentais de um estado térmico da camada superficial de um material irradiado a laser, com respeito à microestrutura, mostraram que as características da distribuição de temperatura no material, o gradiente de temperatura e a taxa de aquecimento e resfriamento, são fortemente afetadas pelos parâmetros de energia de radiação, tempo de exposição à fonte de calor, a característica da distribuição de intensidade no feixe e as características termofísicas e dimensões geométricas do material tratado.

O processamento a laser é um novo método que produz aumento da área de superfície e da qualidade de adesão da interface (pureza, rugosidade, etc.), suficiente, para uma boa integração tecidual (Muneera et al, 1882)

Os diversos processos de modificação de superfície nos implantes de níquel-titânio levam a necessidade de se caracterizar estas superfícies, a fim de correlacioná-las às respostas biológicas correspondentes. Devido à presença de micro ranhuras superficiais resultantes do processo de corte ou usinagem da peça metálica, esta não exhibe características de completa lisura superficial. As ranhuras superficiais são consideradas de extrema importância para o processo de adesão celular e produção de matriz protéica. Os implantes usinados têm um valor médio de rugosidade de superfície (R_a) entre 0,53 e 0,96 μm . Estes eventos são bastante influenciados por algumas propriedades dos implantes, tais como, as características físico-químicas, a energia de superfície e a topografia da superfície. As propriedades superficiais mais importantes são topografia, química, carga superficial e molhamento. Processos relevantes para a funcionalidade do dispositivo, como a adsorção de proteínas, interação célula-superfície e o desenvolvimento celular e tecidual na interface entre o organismo e o biomaterial, são afetados pelas propriedades superficiais do implante. O molhamento pode ser melhorado com uma extensiva hidroxilação/hidratação da camada de óxido do titânio. Ele está diretamente relacionado à energia de superfície e influencia no grau de contato, entre a superfície do implante e o meio fisiológico. (Leggieri et al, 1991; Bornstein, 2008; Textor et al, 2001)

4.9.4 Biocompatibilidade das superfícies tratadas a laser

A topografia relaciona-se com a morfologia e a rugosidade da superfície, e a energia de superfície dependerá das fases presentes. As fases formadas na superfície determinarão o tipo de interação célula/superfície mediada pela intervenção das camadas de biomoléculas mais água. (Kasemo, 1983; Kasemo & Lausmaa, 1987)

Referente à rugosidade da superfície irradiada, esta depende tanto dos parâmetros do feixe de laser quanto ao tipo da atmosfera no qual o processo ocorre. Há importância na correlação entre intensidade, velocidade de varredura, e frequência do feixe de laser na formação de estruturas tridimensionais na superfície irradiada, na espessura da camada de óxido e na ocorrência de trincas. Entretanto, existe outro fator de importância que está relacionado à energia de superfície que é o grau de molhabilidade da mesma. (György et al, 2002; György et al, 2004)

O trauma vascular imposto pelo arcabouço do stent nas camadas mais profundas da parede arterial produz abundante hiperplasia luminal após a angioplastia e subsequente implante do stent. O risco de trombose e re-estenose está relacionado a mecanismo de denudação celular endotelial e interações entre a estrutura do stent e a fixação do stent pós-inflação do balão. Situações inerentes à composição química e superficial do biomaterial, determinam as respostas imediatas e tardias do hospedeiro. A oxidação da camada superficial do material utilizado depende de sua composição química, de seu processo de obtenção industrial e do tratamento superficial escolhido. As características físicas superficiais (rugosidade, energia livre superficial, carga elétrica, molhabilidade, etc.) são importantes para determinar a incorporação tecidual e a trombogenicidade. No caso do stent intraluminal o comportamento biomecânico, o design podem ter importância nestas respostas teciduais.

Parâmetros desejáveis relacionados à modificação de superfície podem ser alterados sensivelmente durante processos de esterilização. Inúmeros parâmetros são utilizados para caracterizar a superfície dos implantes: composição química, cristalinidade, heterogeneidade ou homogeneidade, rugosidade, molhabilidade, todas da maior importância para indução de respostas metabólicas. Desde o

princípio, o laser mostrou-se um importante instrumento a ser utilizado na tecnologia de melhoria das propriedades superficiais dos materiais, devido a suas várias vantagens entre as quais:

- ✓ Permite tratamento térmico localizado e preciso podendo ser utilizado em alta escala;
- ✓ Possui alta velocidade de processamento com paradas e partidas rápidas;
- ✓ Distorção no material muito baixa devido à baixa energia específica;
- ✓ Não requer pré-aquecimento, com exceção de peças com massas muito pequenas;
- ✓ Processo com pouca ou nenhuma contaminação;
- ✓ Pode ser realizada com controle computacional, a longa distância;
- ✓ Necessita de pouco ou nenhum acabamento posterior.

4.9.5 Biocompatibilidade das ligas memória de forma Ni-Ti e reação imunológica aos Stents

A biocompatibilidade de um material está estreitamente relacionada com a resposta fisiológica da célula em contato com a sua superfície. 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 otimizar a superfície de futuros implantes. (Anselme & Birelle, 2005; Pfeiffer *et al*, 2003)

A “adesão celular” é considerada um evento que envolve as primeiras horas de contato da célula com o substrato. A maior parte dos mecanismos relacionados a esta interação é realizada por moléculas adsorvidas à membrana plasmática, uma vez que se encontra em contato com ambos os ambientes, externo e interno da célula. Exemplos destas estruturas, são as glicoproteínas adesivas, proteínas formadoras dos canais e todas as proteínas carreadoras. A adsorção, a adesão e o espreadimento pertencem à primeira fase da interação célula/material e engloba vários fenômenos até que a célula esteja adsorvida

sobre o material. A qualidade desta fase influenciará a capacidade da célula proliferar e se diferenciar quando em contato com o implante (Di Palma et al, 2005; Silva Filho & Menezes, 2004)

Em função da alta concentração do Ni, teoricamente é possível a dissolução do Ni nos líquidos corpóreos por corrosão, e este pode ocasionar efeitos desfavoráveis. Os fenômenos da biocompatibilidade e biotoxicidade do Ni-Ti, 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 e 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.

Maiores teores de Ni, pode baixar a temperatura de transformação. Cu e Nb não afeta a temperatura de transformação de fase, mais o Cu reduz o ciclo de histerese e menor estresse de deformação da martensita. Cr, Co, e Fe, todos substitutos do Ni na estrutura (B2) têm um efeito aditivo na determinação da temperatura de transformação

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.

Quando realizamos um implante metálico, quase todas as cargas positivas do metal são encobertas por íons, principalmente o oxigênio sob a forma de óxido. Este aspecto é realmente muito positivo, pois os óxidos promovem a cicatrização, mas quando colocamos um revestimento sobre o *stent*, estamos isolando todas estas cargas elétricas. Isto não representaria nenhum problema se o *stent* metálico pudesse ser recoberto por completo. Mas as forças que a prótese sofre durante sua expansão causam fissuras nesta cobertura e inevitavelmente rompem a camada de óxidos. Estas rachaduras causam um acúmulo de cargas nos locais onde há exposição do metal e invariavelmente criam partes com cargas elétricas diferentes, o que permite o fluxo de elétrons de uma área para outra. Um grande acúmulo de carga elétrica acaba por causar a erosão desta região e o recrutamento de células inflamatórias. Uma vez que isto tenha acontecido, você acaba criando condições que dificultam o processo de cicatrização. Após o

implante do *stent*, em uma fase inicial um trombo mural é formado, seguido pela invasão de células do músculo liso, linfócitos T e macrófagos. Após quatro semanas, a estrutura do *stent* fica recoberta por matriz extracelular que tende a incrementar-se mais tardiamente; poucas células do músculo liso com linfócitos adjacentes são elucidação desses mecanismos inflamatórios, principalmente nos diabéticos, nos quais o desenvolvimento, a recidiva e a progressão da aterosclerose tanto os incapacitam. A análise do comportamento dos marcadores inflamatórios de forma seriada pós-intervenção coronária percutânea – que funciona como um modelo de inflamação provavelmente atenuado pelo emprego do *stent* coronário –, é de extrema importância, levando-se em consideração a sua capacidade preditora de eventos observados. (Tuji *et al*, 1998; Smith *et al*, 2001)

A rugosidade da superfície deve ser considerada não apenas em termos de amplitude, mas também de organização. Varias técnicas de tratamento produzem superfícies organizadas (isotrópicas) e desorganizadas (anisotrópicas) com a mesma amplitude. Um parâmetro de avaliação da rugosidade chamado de dimensão fractal ou Delta (Δ) representa a organização desta rugosidade. Desta forma, a topografia deve ser considerada em várias escalas: a escala acima do tamanho da célula (macro-rugosidade) e abaixo do tamanho das células (micro-rugosidade). Quando a topografia está abaixo do seu tamanho, as células apreciam a superfície mais lisa, quando está acima, elas apreciam uma rugosidade isotrópica formada por numerosos “ninhos” (*bowl-like nests*), que favorecem a adesão. (Bigerelle *et al*, 2002)

Embora a microrugosidade mostre ser uma importante característica para a resposta tecidual aos biomateriais, também há observações que indicam uma resposta biológica às irregularidades ao nível ultraestrutural ou nanométrico. Entretanto, a interferência da rugosidade nanométrica ainda é de significância desconhecida. (Albrektsson, 1985)

O efeito da topografia em escala nanométrica (abaixo de $1\mu\text{m}$) tem mostrado diferentes aspectos no comportamento celular. Três tipos de superfície foram investigados com diferentes escalas de rugosidade: a “nano” (sub-micrométricas), a “micro” e a “micro mais nano” (escala micrométrica e nanométrica). As células endoteliais responderam sinergicamente à combinação

da nano topografia com micro topografia, mostrando uma densidade celular significativa após três dias. (Zinger *et al*, 2005)

Segundo Black (1992), as células tendem a responder mais fortemente aos padrões de textura de superfície com dimensões aproximadas da ordem do tamanho de uma célula, o que corresponde em geral em alguns micrometros. Albrektsson (1998) ressalta que implantes com rugosidade acima de 1,5µm apresentariam uma maior corrosão e liberação de íons para o meio tecidual, o que seria desfavorável para a integração tecidual, resultando em uma resposta tecidual prejudicada.

A orientação celular também é outro fenômeno importante causado pela topografia. Testes de migração celular em biomateriais com ranhuras na superfície, demonstra que células migram mais rapidamente em materiais com ranhuras mais profundas. Porém, trabalhos mais recentes mostraram que ranhuras superficiais (rasas) induzem a orientação de grupos ou células individuais ao longo do seu eixo, levando os autores a concluir que o melhor parâmetro para a orientação da célula é a largura dos sulcos e não a sua profundidade. (Chesmel & Black, 1995; den Braber *et al*, 1998)

Os *stents* permanecem indefinidamente no interior do vaso, estabelecendo uma complexa e duradoura interação com a parede vascular e com elementos da corrente sanguínea. Essa prótese combate o recolhimento elástico e o remodelamento negativo do vaso; perpetua, porém, o trauma à parede arterial e exerce forte estímulo à proliferação de tecido neo-intimal. (Bavry *et al*, 2006)

O estado geral do paciente, fatores imunológicos, perfusão tecidual e técnicas cirúrgicas empregadas durante o implante têm importância considerável na biocompatibilidade. Considerações biomecânicas (estabilidade), uma vez que agentes de liberação celular podem alterar as características superficiais do material, assim como a adsorção de proteínas plasmáticas. (Anderson *et al*, 1984)

A magnitude da resposta inflamatória como fator relacionado às complicações agudas e crônicas após o implante de *stent* coronário ainda é especulativa, sendo necessária a elucidação desses mecanismos inflamatórios, principalmente nos diabéticos, nos quais o desenvolvimento, a recidiva e a progressão da aterosclerose tanto os incapacitam. A análise do comportamento dos marcadores inflamatórios de forma seriada pós-intervenção coronária

percutânea – que funciona como um modelo de inflamação provavelmente atenuado pelo emprego do *stent* coronário –, é de extrema importância, levando-se em consideração a sua capacidade preditora de eventos. (Susawa et al. 1993)

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho desenvolveu-se e aplicou-se uma metodologia experimental que se encontra resumida no fluxograma apresentado na figura 20.

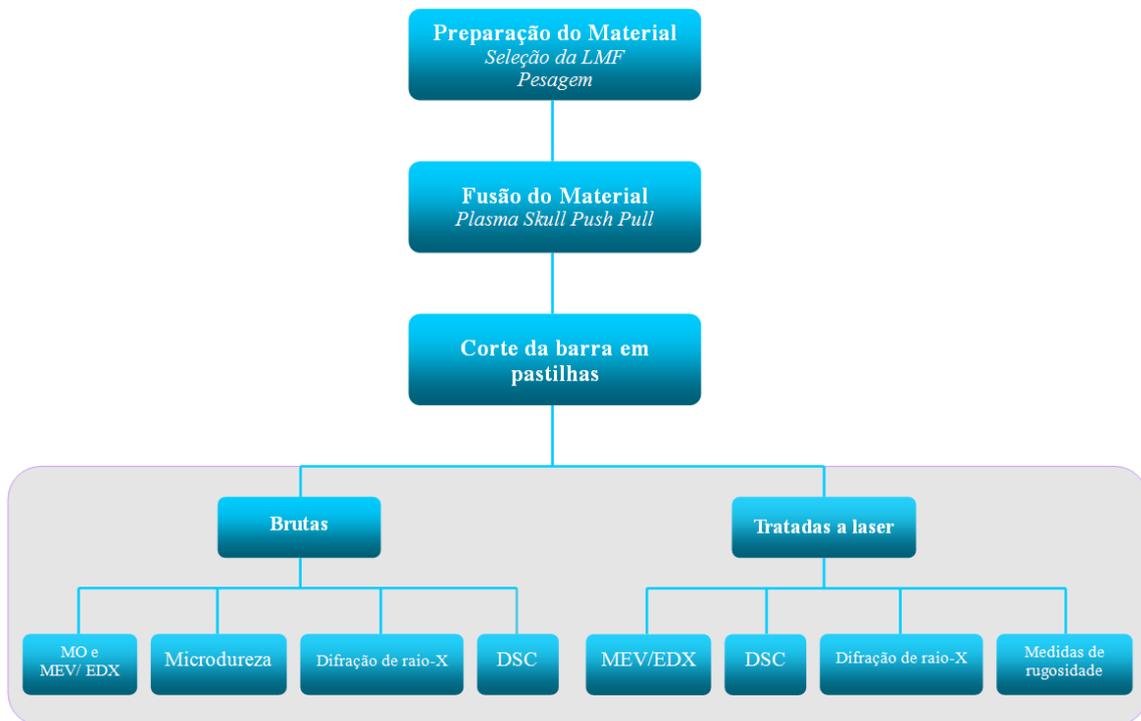


Figura 20. Fluxograma da metodologia adotada para a realização do presente trabalho

5.1 Obtenção das LMF a base de NiTi

A figura 21 apresenta esquematicamente um fluxograma com a sumarização resumo das amostras produzidas para realização desse trabalho.

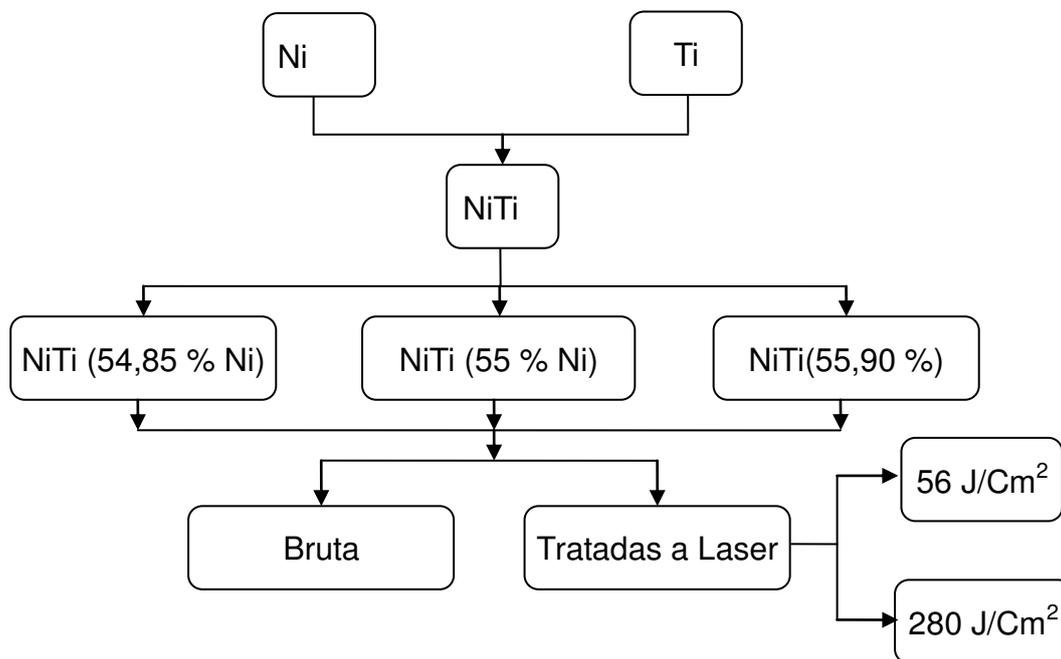


Figura 21. Fluxograma das amostras produzidas

Os materiais brutos utilizados na produção das LMF NiTi são o titânio para uso biomédico (ASTM F67-00) e o Ni eletrolítico. A Tabela 2 apresenta a composição química nominal das LMF NiTi projetadas para esse trabalho.

Tabela 2. Composição química das LMF a base de NiTi

Código da LMF	Composição nominal (% em peso)
NiTi-1	55Ni-45Ti
NiTi-2	54,85Ni-45,15Ti
NiTi-3 (VIM 51)	55,90Ni-44,1Ti

As duas primeiras ligas foram obtidas a partir dos metais de base, ou seja, a partir do Ni e Ti puros, enquanto a terceira (NiTi-3, VIM 51) foi fornecida na forma de tarugo pelo grupo do Prof. Jorge Otubo do ITA, fundida pelo método de indução a vácuo, no contexto de um projeto de cooperação com a UFCG. As ligas

NiTi-1 e NiTi-2 foram fabricadas pelo método Plasma Skull Push-Pull (PSPP) (de ARAUJO, 2009) na máquina Discovery All, da marca EDG. Nesse processo, as cargas (Ti e Ni) 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, com massa aproximada de 25 g, foram seccionados formando discos de 12 mm de diâmetro por 2 mm de espessura em uma cortadeira metalográfica de precisão, modelo Isomet Low Speed, da marca BUEHLER. A liga NiTi-3 foi apenas refundida via PSPP e injetada no molde de aço inox com 12 mm de diâmetro. A Figura 22 mostra a máquina Discovery All, juntamente com a cortadeira metalográfica e os discos obtidos a partir das barras cilíndricas de NiTi.

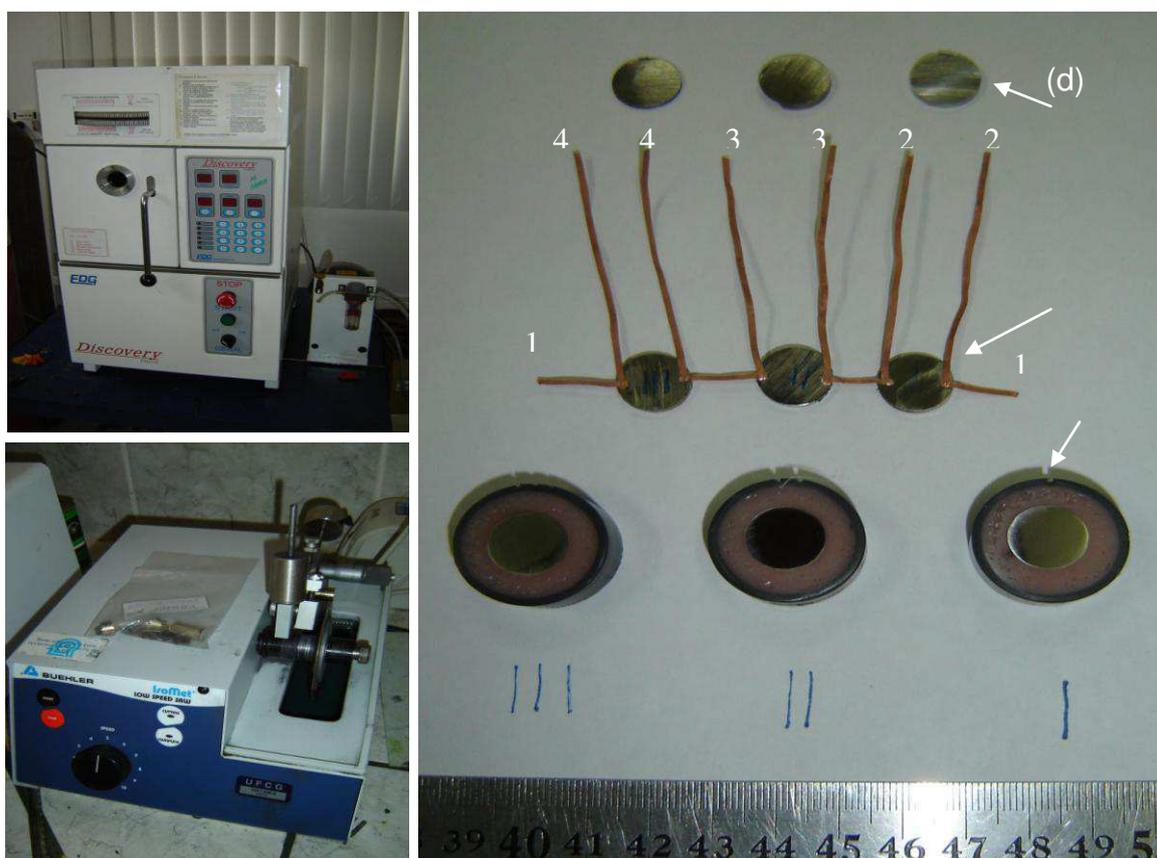


Figura 22. Sequência de produção e preparação dos discos finos de Ni-Ti. (a) Máquina de fusão Discovery All, (b) cortadeira metalográfica, (c) amostras após corte na cortadeira metalográfica. Amostras 1 – 55 % Ni (equiatômica), 2 – 54,85 % Ni e 3 – VIM 51.

Do ponto de vista de aplicações práticas as LMF a base de NiTi pode ter 3 diferentes formas: NiTi martensítico (alta ductilidade), NiTi super-elástico (martensita induzida por tensão) que é altamente elástico, como borracha e NiTi austenítico (rígido) (Ryhänen, 1999). Caracterizar as transformações de fase da liga com suas temperaturas de transição constitui um importante passo para o projetista definir a peça ou instrumento a ser fabricado. A primeira preocupação ao se trabalhar com ligas memória de forma é conhecer as temperaturas de transformação (M_s , M_f , A_s , A_f) e da fase R (romboédrica) caso ela ocorra. As propriedades físicas de uma liga NiTi variam de acordo com a quantidade de cada fase presente no material e esta por sua vez é em função da temperatura da liga. Logo, uma maneira de medir a temperatura em que uma fase dá lugar à outra fase é medir alguma propriedade física do material diretamente relacionada à quantidade de fase presente ao longo de uma determinada faixa de temperatura. Existem pelo menos dez propriedades diferentes que podem ser relacionadas à transformação de fase embora nem todas sejam de fácil medição ou suficientemente precisas para o fim científico (Hodson *et al.*, 2000).

5.2 Tratamento de Superfície a Laser das LMF de NiTi

Para a realização do tratamento superfície a laser, as amostras de NiTi já cortadas, foram inicialmente submetidas a um polimento e limpeza ultrassônica por imersão em álcool etílico, acetona e água destilada, em um equipamento de ultra-som, por 10 minutos, com a finalidade de eliminar eventuais contaminações existentes nas mesmas.

A irradiação por feixe de laser foi realizada em atmosfera ambiente com a utilização de um equipamento Laser OmniMark 20 F Ytterbium:YAG, pertencente ao Instituto de Físico-Química da UNESP, Campus de Araraquara, SP. A Figura 23 apresenta o equipamento Laser utilizado no presente trabalho, assim como a irradiação de uma das amostras tratadas.

Dois dos principais parâmetros que influenciam de forma determinante no processo de ablação são: (i) o comprimento de onda do laser; e (ii) a fluência do laser, isto é, a densidade de energia que o material receberá por área (equação

3), onde E_p é a energia de pulso, f é a frequência, D é o diâmetro do feixe de laser e V é a velocidade de varredura. A largura do pulso, energia de pulso, potência média e de pico variam em função da taxa de repetição, na qual são obtidos pelas curvas do equipamento.

$$F = \frac{E_p f}{DV} \left(\frac{J}{cm^2} \right)$$

Equação 3

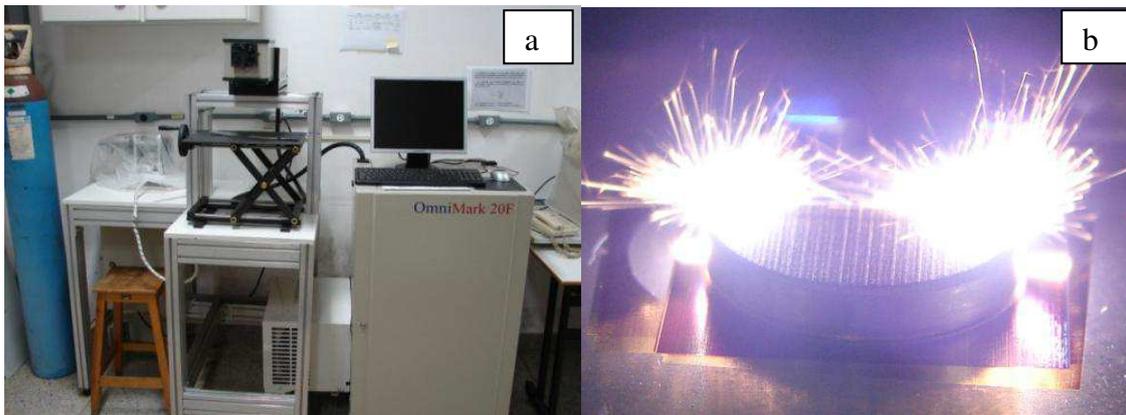


Figura 23. Fotografias do equipamento Laser Ytterbium:YAG (a) e detalhe da irradiação com feixe de laser (b).

A área de exposição das amostras ao feixe de laser foi fixada em 5mm x 5mm, o que induz uma inclinação máxima do feixe com a superfície de menos de 20°, o que é considerado aceitável por não afetar a ação do feixe sobre a superfície de ponto para ponto. A Tabela 3 apresenta os parâmetros do feixe de Laser utilizados.

Tabela 3. Condições de ajuste do feixe de laser.

PROPRIEDADE DO FEIXE	DEFINITIVO
POTÊNCIA DO FEIXE (%)	0-255
VELOCIDADE DE VARREDURA (mm/s)	0-100
ESPAÇO ENTRE VARREDURAS (mm)	0,01
PASSO (número)	único
FREQÜÊNCIA DE PULSO (kHz)	05-50
ÁREA MÉDIA DE EXPOSIÇÃO (mm ²)	16

Das 36 superfícies irradiadas, foram selecionadas duas, por apresentarem condições de morfologia superficial padronizada e reprodutível com possibilidade para a aplicação. Os parâmetros selecionados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros selecionados para aplicação do feixe de laser.

Amostra	Fluência (J/cm ²)
A	280
B	56

Após a modificação superficial por irradiação a laser, as amostras foram novamente limpas conforme descrito anteriormente em banho ultrassônico (com álcool etílico, acetona e água destilada, respectivamente) antes de serem caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada a um analisador de espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios-X (EDX), difratometria de raios X (DRX) e rugosimetria a laser (RL).

5.3 Caracterização das ligas LMF a base de NiTi obtidas por PSPP e irradiadas a laser

5.3.1 Microscopia Óptica

As técnicas de caracterização empregadas no trabalho estão resumidas abaixo e a figura 24 apresenta a metodologia desenvolvida sob a forma de um fluxograma.

Microscopia ótica (MO): a microestrutura das amostras de Ni-Ti brutas (antes do processo de irradiação laser) foi observada em um microscópio ótico da marca Olympus, modelo BM-51. As amostras foram primeiramente embutidas em resina polimérica, lixados com lixas d'água de granulometria 400, 500, 600, 1000 e 1200 mesh, e então submetidas ao polimento mecânico em uma politriz Maxiplan, utilizando-se óxido de alumínio (alumina) de granulação 1 e 0,3 μm como abrasivo, com o intuito de se obter uma superfície plana e polida, adequada para se proceder aos ensaios da maneira mais criteriosa possível. O ataque químico foi realizado com uma solução: 2% HF, 6% HNO₃, 2% HCl e 90% H₂O, com tempo de imersão de 8 minutos a temperatura ambiente. Os materiais foram imersos e retirados imediatamente desta solução e em seguida foram lavados em água corrente e secos.

A Figura 24 ilustra as regiões dos discos em que foram captadas as imagens de MO para uma posterior montagem do gradiente microestrutural.

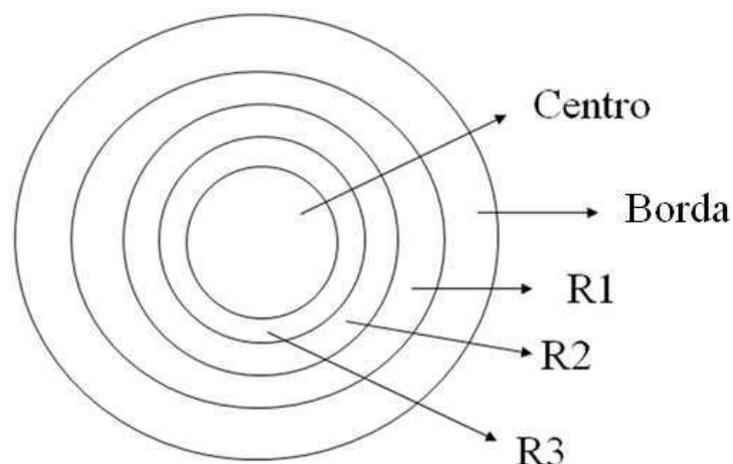


Figura 24. Regiões de captura de imagens de microscopia ótica das amostras de NiTi brutas

A microscopia ótica é utilizada na metalurgia, possibilitando análises microestruturais de metais e ligas metálicas em geral servindo como ponto de referência para a microscopia eletrônica.

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): esta análise foi realizada usando um MEV-EDX (Philips XL 30 IPEN), com o objetivo de avaliar as superfícies das amostras de Ni-Ti antes e após a irradiação a laser. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), possibilita a observação e registro de imagens tridimensionais de uma amostra a ser examinada. Quando a amostra é irradiada com a emissão de um fino feixe de elétrons primários. Superfícies finas seriam atravessadas pelo feixe de elétrons. A imagem formada seria composta pelo sinal (elétrons secundários) emitido pela superfície fina da amostra e pela superfície do suporte onde ela foi fixada. Uma voltagem aceleradora alta demais pode ainda ter outra consequência: o feixe de elétrons primário pode penetrar profundamente, abaixo da superfície, aumentando a zona de excitação primária em profundidade e diâmetro. Isso resultaria em uma perda de detalhes estruturais da superfície observada, dada ao aumento na geração adicional de sinais. A voltagem

aceleradora, portanto, é um dos fatores de grande importância para a resolução em MEV. Além disso, salienta-se o fato de que alta tensão aceleradora pode ser danosa para amostras delicadas, pois pode promover seu aquecimento. Uma consequência comum, nesse caso, é o aparecimento de rachaduras na superfície da amostra, se bem que este problema pode também ter outras causas (Louthan Jr., 1992); (Chinaglia, 1999).

5.3.3 Espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios-X (EDX)

O EDX possibilita a observação do espectro inteiro de raios X de modo simultâneo, o que permite a análise qualitativa rápida dos constituintes principais da amostra. Para a análise de elementos leves, o EDX tem condições de detectar raios X de elementos de número atômico acima de 5.

5.3.4 Difratometria de raios-X (DRX)

Difratometria de raios-X (DRX): As técnicas de difração podem ser usadas para identificar as fases presentes nas amostras de materiais inicialmente não-refinados, a produtos acabados e fornecer informações sobre o estado físico das amostras, tais como o tamanho de grão, textura e estrutura cristalina. Muitas das técnicas de difração de raios-X são rápidas e não destrutivas; alguns instrumentos são portáteis e podem ser transportados com as amostras. O objetivo neste trabalho foi tentar identificar as fases presentes nas amostras de Ni-Ti antes e após a irradiação a laser, comparando-se com padrões de difração indexados presentes em bancos de dados e observando-se as temperaturas de transformação obtidas por calorimetria DSC.

5.3.5 Microdureza de Vickers (HV)

Microdureza: o nível de dureza das amostras de Ni-Ti brutas foi avaliada usando um microdurômetro da marca Future Tech, modelo FM-700. Assim como na MO esse ensaio foi realizado em diferentes regiões delimitadas na amostra, conforme esquematizado na figura 24. Para cada região a endentação foi repetida em média 12 vezes; com carga equivalente a 200 g e tempo de penetração de 15 s, a temperatura ambiente de 27°C. Foram realizadas 15 medidas a fim de minimizar possíveis efeitos relacionados às características do processo de fusão utilizado, que aumentam a dispersão dos resultados.

5.3.6 Rugosimetria (RL)

A medida da rugosidade está entre os vários métodos utilizados na literatura para caracterizar a topografia da superfície das amostras. Neste trabalho foi utilizado um rugosímetro a laser (UBM, Microfocus Expert IV), para determinação dos perfis de rugosidade e a rugosidade média das superfícies das amostras de Ni-Ti após a irradiação a laser. As imagens obtidas através desta técnica são consideradas tão válidas quanto às imagens obtidas por MEV, que também não foge ao caráter digital. Wennerberg et al; 2000, sugerem que para topografias rugosas do tipo encontradas nas superfícies irradiadas a laser, o rugosímetro a laser se apresenta como a ferramenta mais apropriada para este tipo de análise. Comparativamente, pode-se sugerir que o rugosímetro a laser (UBM, Microfocus Expert IV), é mais sensível que o rugosímetro de ponteira (TAYLOR HOBSON), para medições em superfícies com o tipo de topografia oferecida pelo feixe de laser nas condições experimentais deste trabalho. Assim, considera-se que em rugosidades limites micrométricas, isto é, distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo, os valores obtidos pelo rugosímetro a laser (Microfocus Expert IV) são mais confiáveis que os do rugosímetro de ponteira (TAYLOR HOBSON) (Sicard, 1998).

5.3.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), cujos ensaios foram realizados no LaMMEA, empregando-se um equipamento com atmosfera protetora de nitrogênio. As amostras foram preparadas repetindo-se o procedimento para todas as ligas ensaiadas. Estas amostras foram pesadas em balança analítica, limpos 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 utilizado um segundo cadinho de alumínio vazio e para evitar condensação de água e oxidação do material, a câmara de aquecimento foi preenchida com nitrogênio. O aparelho foi calibrado antes da realização dos ensaios com padrão de índio e zinco. Essa técnica foi empregada para determinar as temperaturas de transformação de fase nas amostras de Ni-Ti antes e após a irradiação a laser.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de LMF Ni-Ti apresentadas na Tabela 2, no estado bruto de fabricação pela técnica PSPP (De Araujo *et al*, 2009), foram inicialmente caracterizadas usando microscopia ótica e medidas de microdureza. Para permitir analisar o efeito do tratamento superficial a laser, as técnicas de DSC, MEV e EDS foram aplicadas em ambas as amostras, brutas e irradiadas. As medidas de rugosidade a laser foram usadas para caracterizar as superfícies tratadas nas duas condições de energia definidas na Tabela 4 (A e B).

6.1 Análise preliminar das LMF de NiTi brutas de fabricação: microscopia ótica e microdureza

A figura 25 apresenta a montagem das imagens de microscopia ótica obtidas como uma soma das regiões definidas na figura 24.

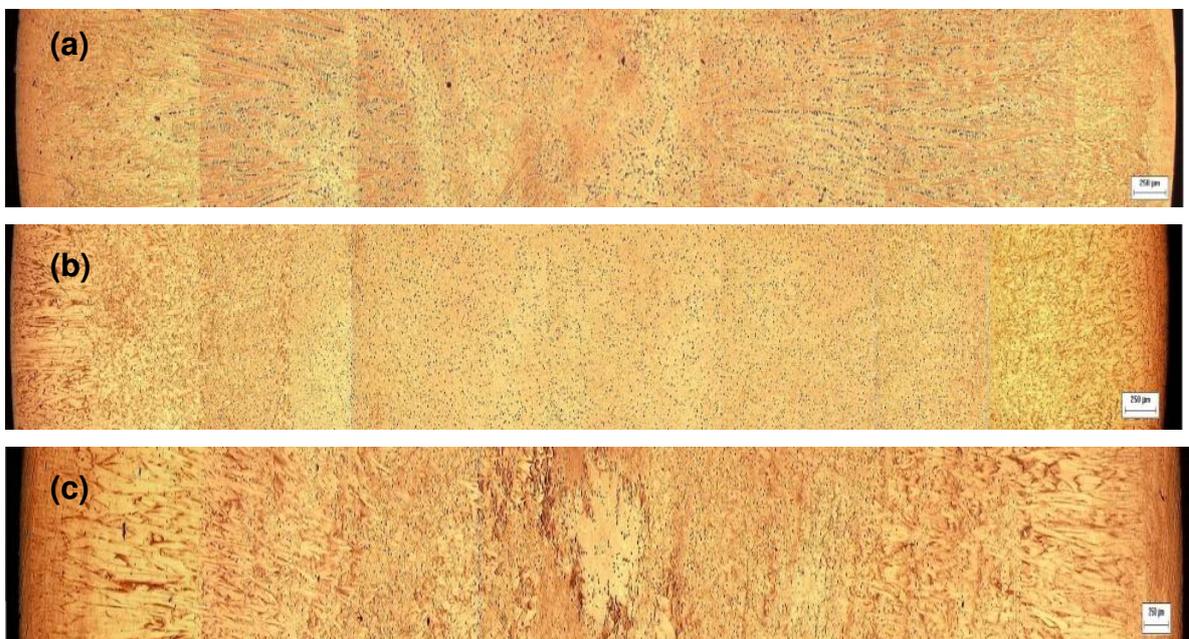


Figura 25. Montagem das diversas regiões examinadas a microscopia ótica partindo das bordas para o centro das amostras. (a) Amostra NiTi-3 (VIM51, 55,9% Ni). (b) Amostra NiTi-1 (55% Ni). (c) Amostra NiTi-2 (54,85% Ni).

Em todos os casos verificam-se os aspectos característicos das regiões definidas na Figura 24: R1 (contato direto com o molde de aço inox), R2 e R3 (região intermediária, após a primeira frente de solidificação R1) e o centro, onde a solidificação é mais lenta. Observa-se que logo após o início da região R1 a estrutura granular é mais alongada, principalmente nas amostras com menos Ni que tendem a ser martensíticas na temperatura ambiente. Na direção do centro das pastilhas de Ni-Ti os grãos são menos alongados, característicos de uma solidificação mais lenta. Interessante relatar que as metalografias do NiTi diferem bastante com o tempo de ataque dos reagentes químicos mas em todos os ensaios a microscopia óptica evidenciou mais a estruturas que tende a ser martensítica típica em formato de lâminas do que austenita o que pode ser atribuído ao preparo da amostra.

A Tabela 5 apresenta os resultados de microdureza correspondentes as microestruturas da figura 24. Comparando o primeiro valor de borda com o último valor R2 de todas as amostras, constata-se um gradiente de dureza, mesmo considerando os valores de desvio padrão, corroborando com o gradiente microestrutural identificado na figura 24. De acordo com a literatura (Otsuka & Wayman, 1998) a amostra NiTi-3 (VIM51), mais rica em (55,9% Ni), deve apresentar a fase austenita a temperatura ambiente, explicando o maior nível de dureza mostrado na Tabela 6 para as pastilhas dessa liga.

Tabela 5. Valores de microdureza das amostras de Ni-Ti brutas de processamento PSPP.

Região	NiTi (54,85 % Ni)	NiTi (55 % Ni)	NiTi (55,90 % Ni)
Borda	263	419	315
Borda	265	497	292
Borda			273
R1	279	536	258
R1	281	522	272
R2	281	432	273
R2	282	510	264
R3	264		
Centro	275	374	268
Centro		488	323
Centro		383	
Média	273,75	462,33	282,00
Desvio Padrão	8,36	61,25	22,99
% desvio/Média	3,05	13,25	8,15

6.2 Caracterização da transformação de fase das LMF de NiTi brutas de fabricação

A primeira preocupação ao se trabalhar com ligas memória de forma é conhecer as temperaturas de transformação (M_s , M_f , A_s , A_f) e da fase R (romboédrica) caso ela ocorra. As propriedades físicas de uma liga NiTi variam de acordo com a quantidade de cada fase presente no material e esta por sua vez é em função da temperatura da liga. Logo, uma maneira de medir a temperatura em que uma fase dá lugar à outra é medir alguma propriedade física do material diretamente relacionada à quantidade de fase presente ao longo de uma determinada faixa de temperatura. Para obtenção das transformações de fase via DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) utilizou-se para o procedimento, para preparação da amostra e para calibração do equipamento a norma 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), para curvatura e livre recuperação pelo método de classificação de ligas LMF a base Nitinol nas temperaturas A_f e A_i .

Neste trabalho é abordado apenas o DSC, devido à sua maior precisão dos resultados. O DSC mede a quantidade de calor emitida ou absorvida durante a mudança de fase em relação a uma amostra de comportamento conhecido.

As Figuras 26 a 28 mostram a superposição de dois termogramas DSC sucessivos obtidos para as amostras NiTi-2 (54,85 %Ni), NiTi-1 (55 %Ni) e NiTi-3 (55,9 %Ni), respectivamente. Como os dois ciclos de aquecimento e resfriamento se superpõem definindo as mesmas temperaturas é possível concluir o corte das amostras não afeta a transformação de fase das pastilhas de Ni-Ti. Nas Figuras 26 e 27 são observados claramente os picos característicos da transformação matersítica reversível (austenita – martensita) responsável pelo aparecimento dos fenômenos de memória de forma e superelasticidade nas ligas Ni-Ti (Otsuka & Wayman, 1998). Nestas figuras são apresentadas as temperaturas críticas da

transformação: M_i – temperatura de início de formação da martensita (resfriamento), M_f – temperatura de final de formação da martensita (resfriamento), A_i – temperatura de início de formação da austenita (aquecimento) e A_f – temperatura de final de formação da austenita (aquecimento). A histerese térmica do material ($T_A - T_M$) é da ordem de 23 °C em ambas as pastilhas NiTi-2 (54,85 %Ni) e NiTi-1 (55 %Ni).

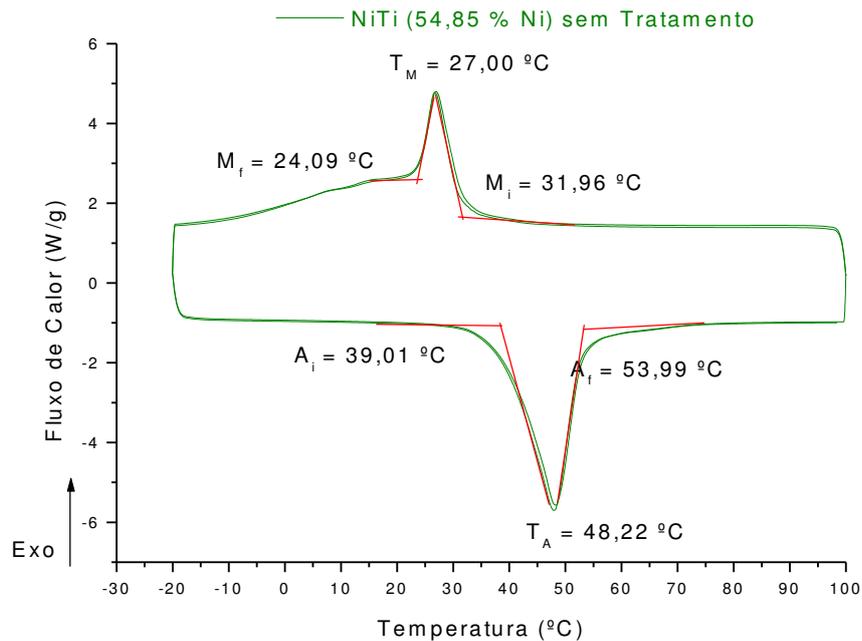


Figura 26. Transformação de fase reversível da liga NiTi-2 (54,85 %Ni).

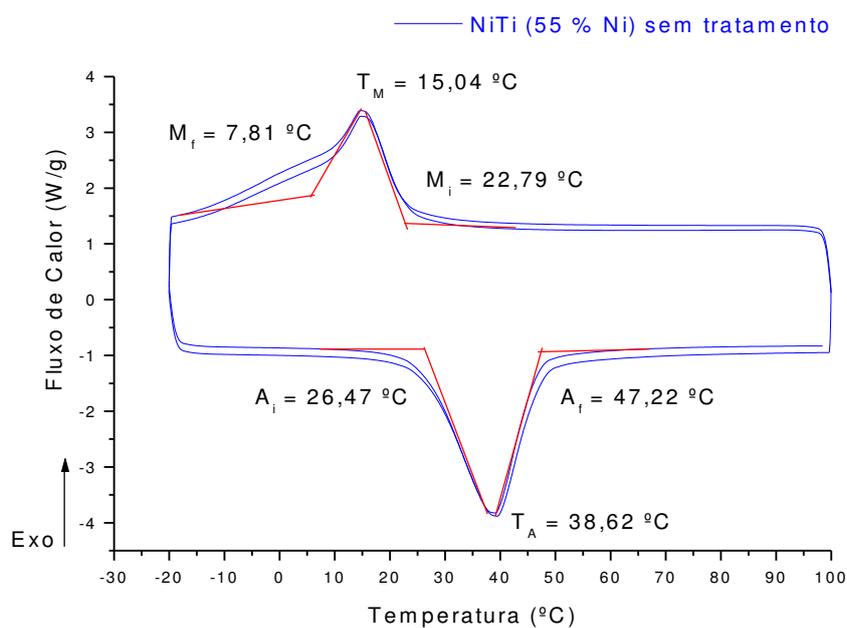


Figura 27. Transformação de fase reversível da liga NiTi-1 (55 %Ni).

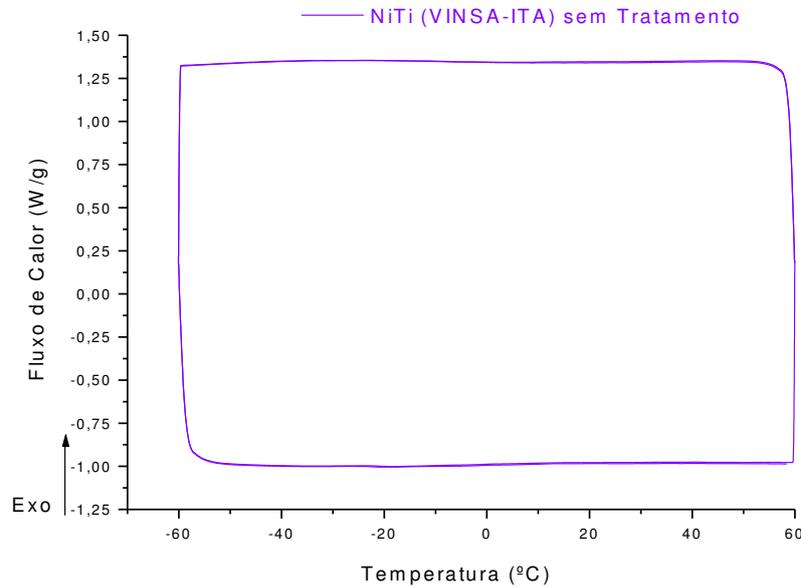


Figura 28. Transformação de fase reversível da liga NiTi-3 (55,9 %Ni).

A Figura 28 revela que a pastilha de Ni-Ti mais rica em Ni (55,9 %Ni) não apresenta transformação de fase entre - 60 °C e 60 °C, confirmando que o material é completamente austenítico na temperatura ambiente, conforme já indicava os níveis de dureza apresentados na Tabela 6.

De acordo com Duerig *et al.* (1999), a superelasticidade acontece entre 25 e 50°C acima de A_f , tendo então: $A_f < T_{Se} < M_d$, onde T_{Se} temperatura onde ocorre a superelasticidade, nas figuras 26 e 27 suas temperaturas A_f , final de transformação austenítica de 53,99°C e 47,22 °C, respectivamente, indicando que se poderia trabalhar com superelasticidade até 104°C e 97°C respectivamente. A temperatura chamada M_d (maior temperatura para martensita induzida por tensão), acima de M_d a liga teria deformação plástica com deslizamento de planos como qualquer material (Duerig *et al.*, 1999). Outra observação importante foi à temperatura A_i , (temperatura inicial de austenitização), onde se teria o início do efeito memória de forma de uma via, deduzindo-se que se a peça começasse a recuperar sua forma com 39,01 °C e 26,47 °C respectivamente, já em temperatura ambiente ter-se-ia as amostras com sua forma recuperada com austenita e martensita.

A Figura 27 revela o comportamento ideal para uma liga de Ni-Ti aplicável

na fabricação de um *stent* termo-ativado, que poderia ser deformado abaixo de M_i ($\sim 7,8^\circ\text{C}$) e ativado pela temperatura corpórea próxima de T_A ($\sim 38^\circ\text{C}$).

6.3 Influência do Tratamento de Superfície Irradiada a Laser nas LMF de NiTi

6.3.1 Caracterização das superfícies via MEV, EDS e raios-X

As superfícies das ligas produzidas foram caracterizadas por MEV antes e depois da sua irradiação por laser. Os resultados obtidos para as pastilhas brutas de fabricação estão apresentados nas figuras 29 a 31.

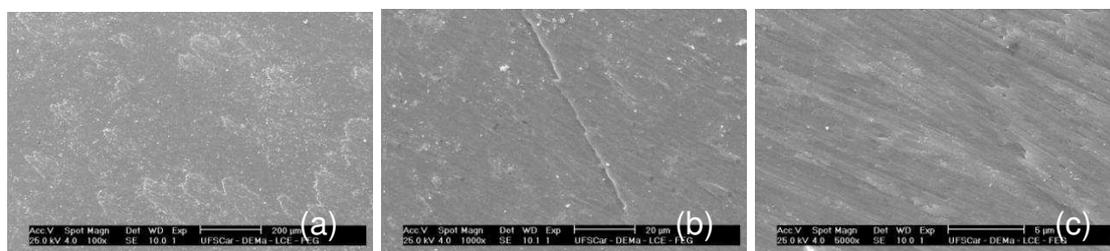


Figura 29. MEV da superfície de amostras NiTi (55% Ni) não irradiadas com aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

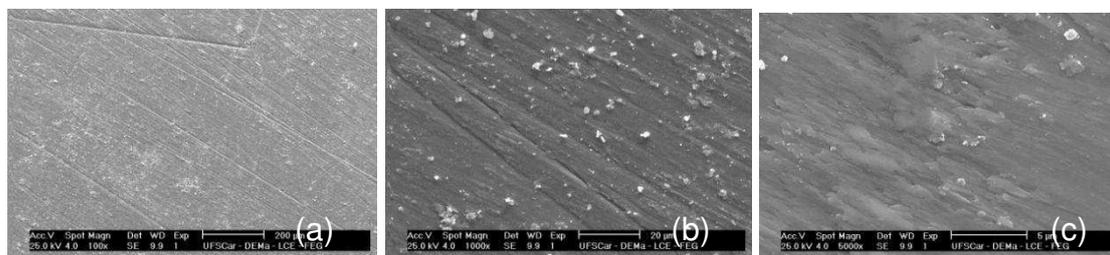


Figura 30. MEV da superfície de amostras NiTi (54,85% Ni) não irradiadas com aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

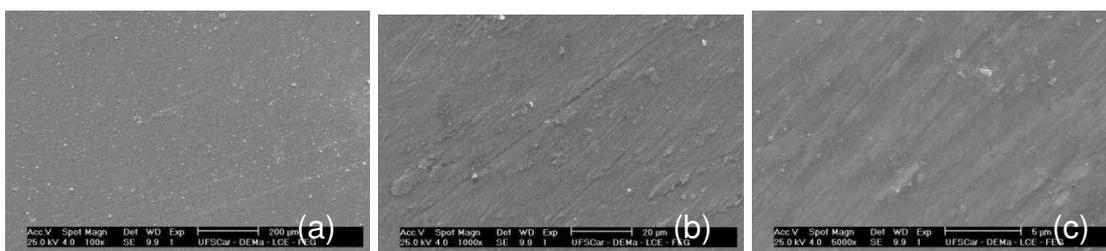


Figura 31. MEV da superfície de amostras NiTi (VIM 51, 55,90% Ni) não irradiadas com aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

Comparando as figuras acima, constata-se o menor nível de erosão superficial devido ao corte na pastilha NiTi-3 (VIM 51, 55,90% Ni), corroborando com o maior nível de dureza dessa amostra em comparação com as outras duas (Tabela 6).

As imagens obtidas para as pastilhas irradiadas por laser estão apresentadas nas Figuras 32 a 34, nos dois níveis de energia utilizados (280 J/cm^2 e 56 J/cm^2). Os resultados indicam que a superfície das amostras foi significativamente modificada após a irradiação a laser, principalmente para o maior nível de energia empregado (280 J/cm^2).

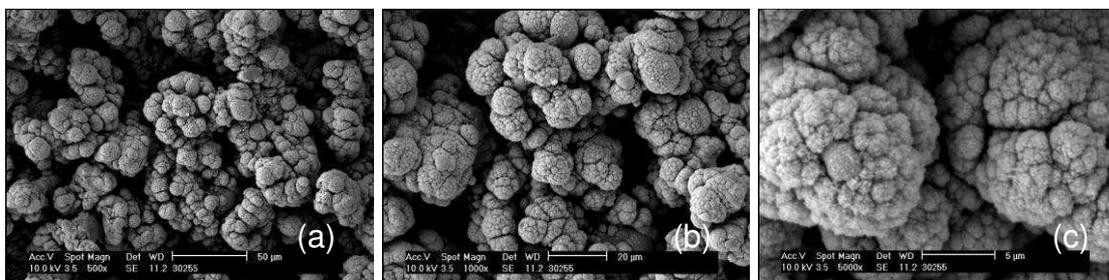


Figura 32. MEV da à amostra da superfície da liga Ni-Ti (55% Ni) irradiada sob a condição A (Energia 280 J/cm^2) em aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

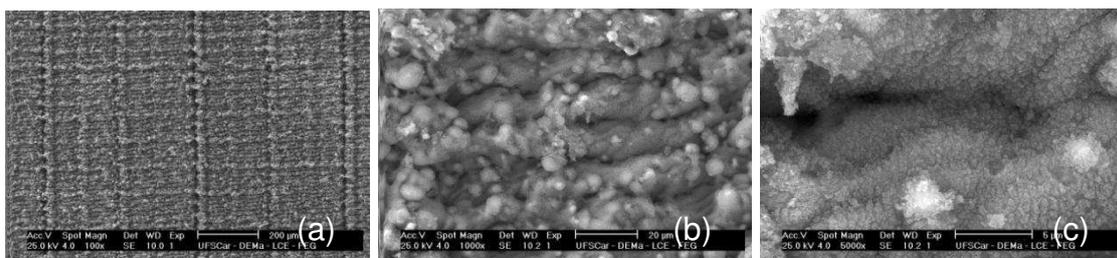


Figura 33. MEV da superfície da liga Ni-Ti (55% Ni) irradiada sob a condição B (Energia 56 J/cm^2) em aumentos de : (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

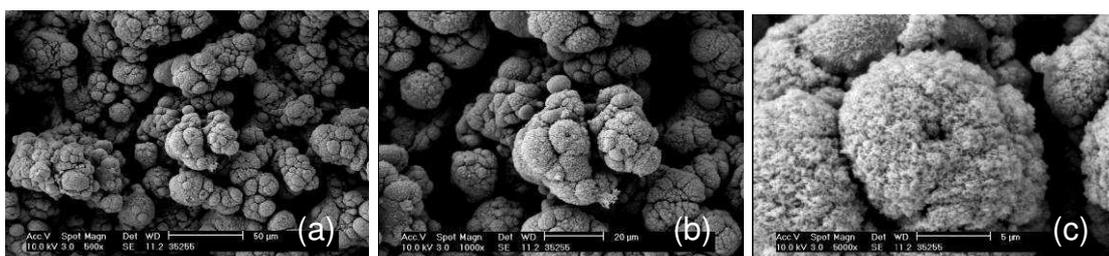


Figura 34. MEV da superfície da liga Ni-Ti (54,85 % Ni) irradiada sob a condição A (Energia 280J/cm²) em aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

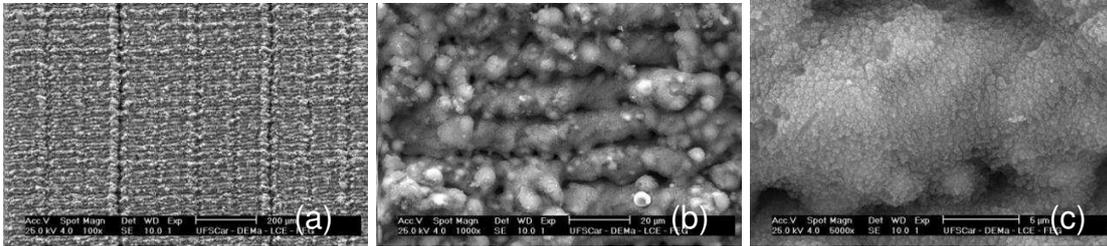


Figura 35. MEV da superfície da liga Ni-Ti (54,85 % Ni) irradiada sob a condição B (Energia 56 J/cm²) em aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

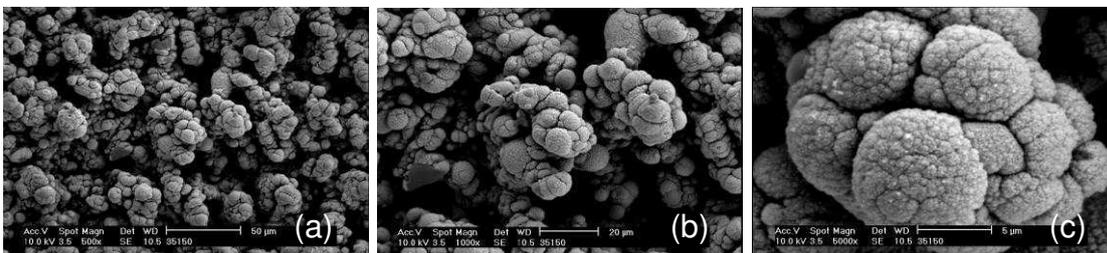


Figura 36. MEV da superfície da liga Ni-Ti (55,90 % Ni) irradiada sob a condição A (Energia 280 J/cm²) em aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x

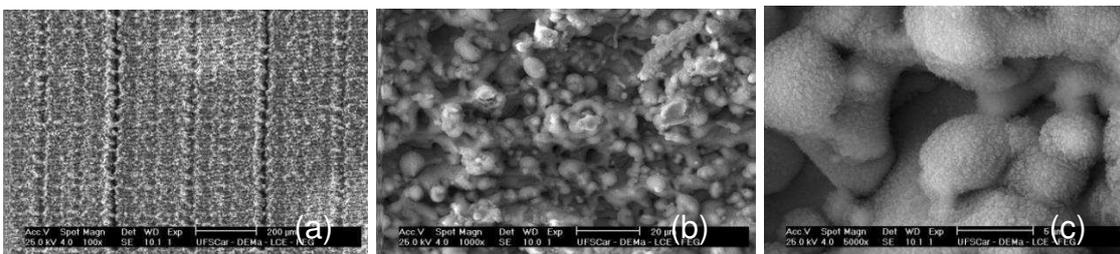


Figura 37. MEV da superfície da liga Ni-Ti (55,90 % Ni) irradiada sob a condição B (Energia 56 J/cm²) em aumentos de: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

Fica evidenciado que as superfícies irradiadas são mais rugosas e que a rugosidade obtida é função das condições de irradiação utilizadas (densidade de energia). Além disso, aparentemente a amostra de maior dureza (NiTi-3 - VIM 51, 55,90% Ni) apresenta uma superfície com maior nível de rugosidade. A modificação superficial provocada pela irradiação a laser é consequência da ablação do substrato já que o processo empregado provoca fusão e solidificação

rápida da superfície da amostra.

Analisando as micrografias MEV das amostras irradiadas, pode-se observar a influência do tempo de exposição da radiação na superfície do metal. Quanto maior o tempo de irradiação numa determinada frequência e intensidade, maior a energia que o metal receberá numa determinada área. Pode-se verificar que, em todas as amostras, o tratamento da superfície por feixe de laser, além de modificar a topografia, provoca a oxidação do metal, como expostos a seguir nas figuras 41 a 43, DRX. Entretanto, como previsto, o processo oxidativo foi mais acentuado na amostra irradiada sob a condição experimental A (condição mais agressiva, energia de 280 J/cm^2), independente da composição da liga. Este fato foi atribuído à maior densidade de energia fornecida à superfície das amostras sob aquela condição experimental. Todos os ensaios de irradiação foram realizados em atmosfera de ar e pressão atmosférica normais.

A atmosfera utilizada sendo o ar ambiente, favorece a formação de óxidos e o grau de oxidação obtido dependente da potência e duração da irradiação. A interação do laser com o substrato e com o oxigênio do ar faz com que átomos de oxigênio possam reagir e difundir para o interior da amostra, enquanto a solidificação rápida da superfície favorece a formação de fases não convencionais (Pérez, 2002).

As análises EDX das amostras irradiadas e brutas de fabricação estão apresentados nas figuras 38 a 40. Os resultados das amostras brutas confirmaram as composições nominais apresentadas na Tabela 2.

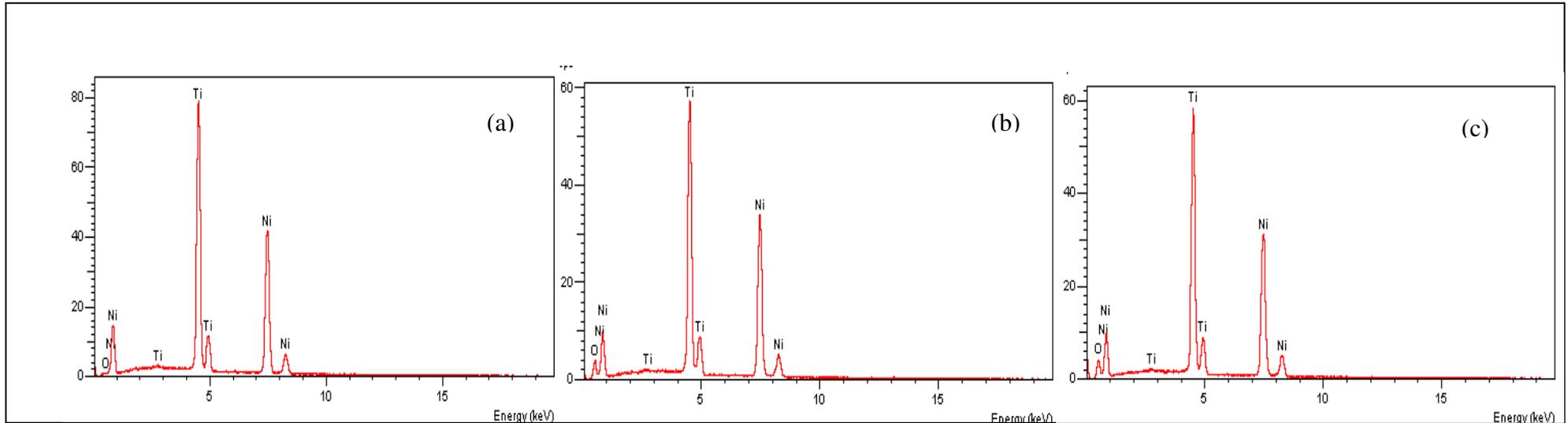


Figura 38. EDX da amostra NiTi-1 (55% Ni): (a) não irradiada; (b) irradiada com 280 J/cm² e c) irradiada a 56 J/cm².

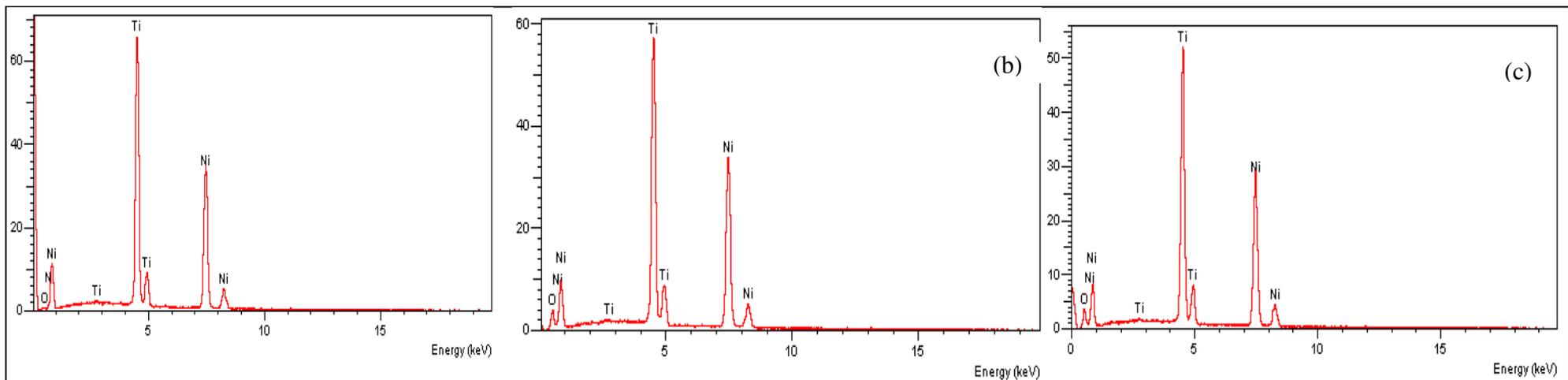


Figura 39. EDX da amostra NiTi-2 (54,85% Ni): (a) não irradiada; (b) irradiada com 280 J/cm² e c) irradiada a 56 J/cm².

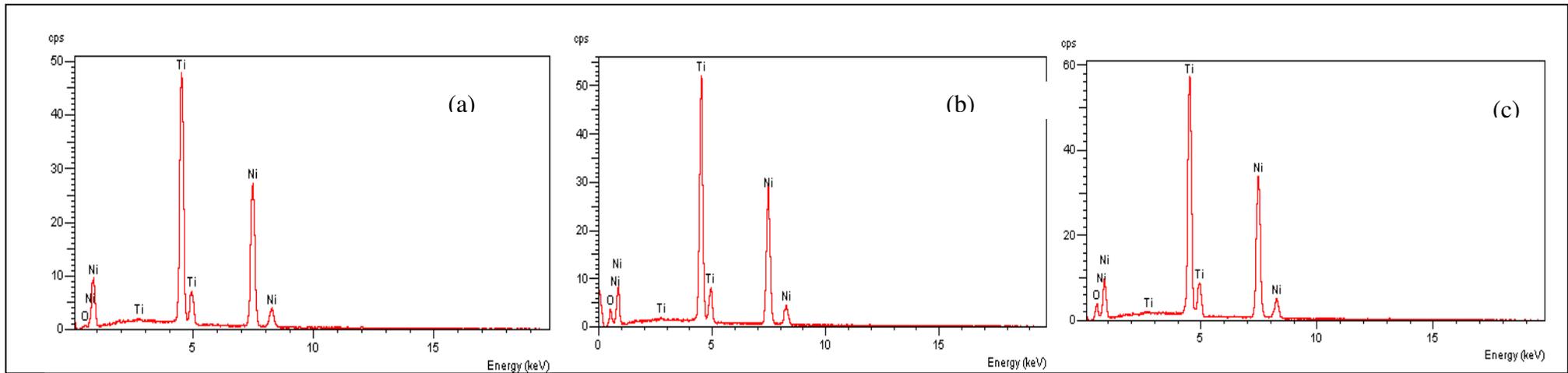


Figura 40. EDX da amostra NiTi-3 (55,90 %Ni): (a) não irradiada; (b) irradiada com 280 J/cm² e c) irradiada a 56 J/cm².

Os resultados de EDX das ligas de Ni-Ti sem modificação de superfície e após irradiação com laser apresentaram grande semelhança quanto aos elementos encontrados em sua superfície, diferindo apenas quanto à porcentagem de oxigênio detectado ao longo do material. Pode-se verificar que a modificação de superfície pela técnica laser é um processo limpo e reproduzível, não deixando vestígios de contaminação. Os processos de texturização de superfícies comercialmente utilizadas podem causar contaminação, caso a neutralização dos agentes ácidos utilizados no processo seja insuficiente, ou a eliminação de elementos abrasivos aplicados nas técnicas de abrasão mecânica não seja realizada de maneira eficiente. Essa é uma das vantagens da ferramenta laser utilizada nesta pesquisa em relação às demais técnicas. Diversos trabalhos têm sido publicados nos últimos anos (Selemat, 2001; García, 2002; Pérez, 2002) correlacionando os parâmetros do feixe de laser e a atmosfera utilizada com as fases formadas e a morfologia da superfície obtida. Os difratogramas de raios-X das amostras irradiadas e não irradiadas estão apresentados nas figuras 41 a 43.

Nos difratogramas de raios-X, em todas as amostras modificadas superficialmente por feixe de laser, os picos estão ligeiramente deslocados de suas posições padrão, o que é atribuído à elevada tensão residual desenvolvida durante o processo de fusão e resfriamento rápido ocasionado pela ablação por laser que provoca reações fora do equilíbrio. Embora haja certa incerteza na determinação das concentrações a partir da altura relativa dos picos pode-se estabelecer que, de modo geral, os teores relativos das fases cristalinas identificadas nas amostras são os esperados e estão de acordo com os reportados na literatura (Alexander, 1988; Pérez, 2002). As temperaturas de início da transformação de austenita em martensita (M_i) das amostras NiTi-1 e NiTi-2 são respectivamente 22,8 °C e 32 °C, como indicam as figuras 26 e 27, enquanto a amostra NiTi-3, figura 28, é completamente austenítica. Assim, considerando que os ensaios de difração de raios X foram realizados a temperatura ambiente, a maioria dos picos mostrados nas figuras 41 a 43 são da fase austenita CCC, típica das LMF Ni-Ti. A variação de intensidade desses picos indica que o tratamento laser afeta a transformação de fase das LMF Ni-Ti estudadas e as análises de DSC devem confirmar essa hipótese.

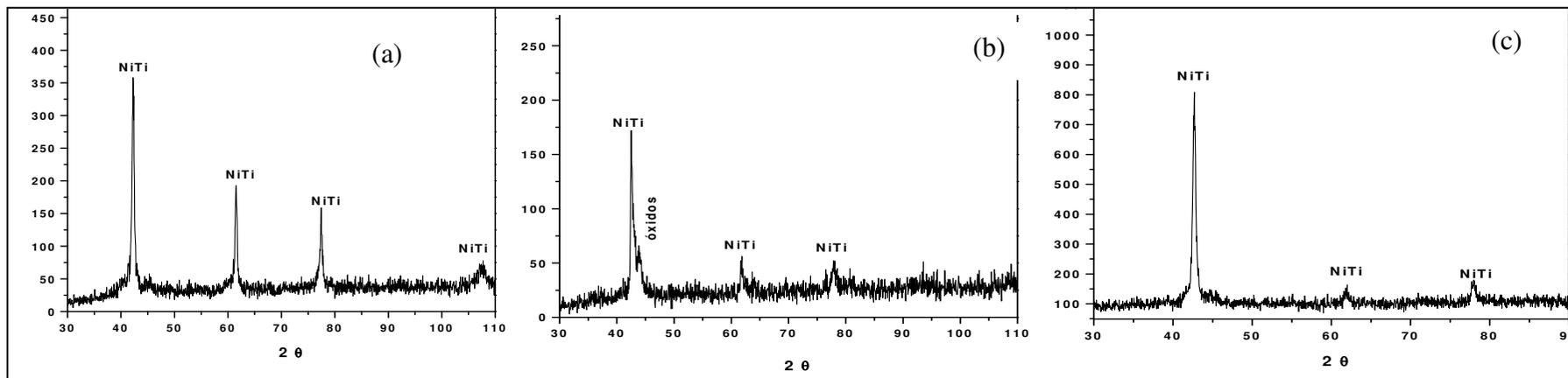


Figura 41. DRX da liga NiTi-1 (55,00% Ni): (a) não irradiada, (b) irradiada sob condição A (energia 280 J/cm²); (c) irradiada sob condição B (energia 56 J/cm²).

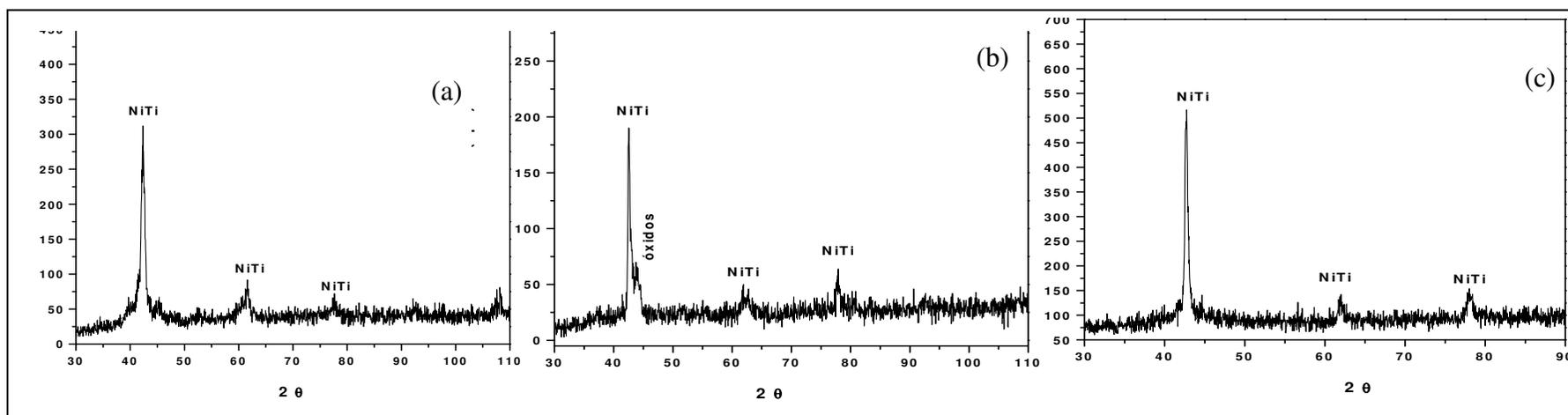


Figura 42. DRX da liga NiTi-2 (54,85 %Ni): (a) não irradiada, (b) irradiada sob condição A (energia 280 J/cm²); (c) irradiada sob condição B (energia 56 J/cm²).

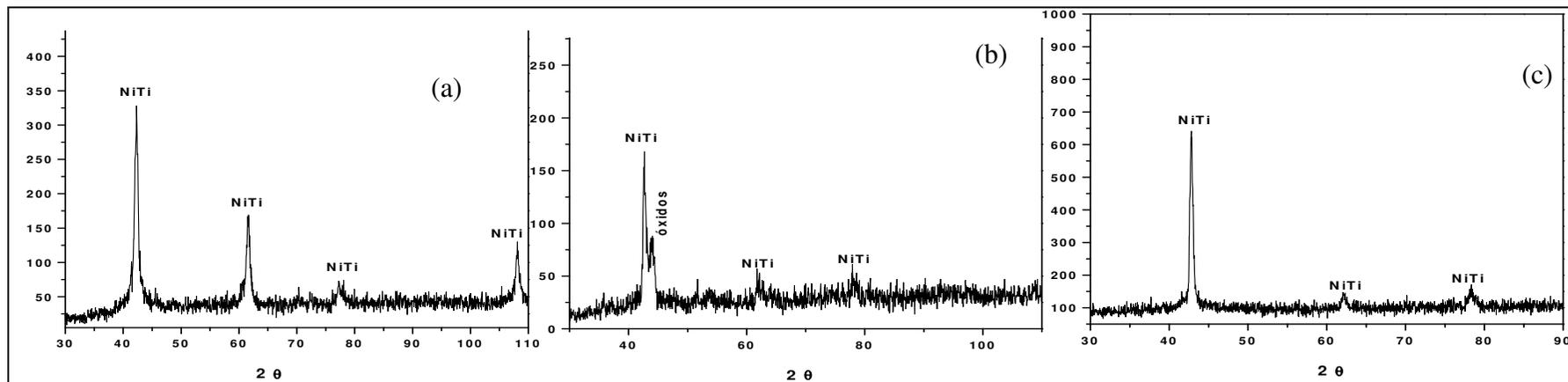


Figura 43. DRX da liga NiTi-3 (55,90% Ni): (a) não irradiada, (b) irradiada sob condição A (energia 280J/cm²); (c) irradiada sob condição B (energia 56J/cm²).

6.3.2 Caracterização das superfícies via rugosimetria laser

Wennerberg *et al* (2000) sugerem que para topografias rugosas do tipo encontradas nas superfícies ativas de implantes, o rugosímetro a laser se apresenta como a ferramenta mais apropriada para este tipo de análise. Comparativamente, pode-se sugerir que o rugosímetro a laser é mais sensível que o rugosímetro de ponteira para medições em superfícies com o tipo de topografia oferecida pelo feixe de laser nas condições experimentais deste trabalho. Assim, considera-se que em rugosidades limites micrométricas, isto é, distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo, os valores obtidos pelo rugosímetro a laser (Microfocus Expert IV) são mais confiáveis que os do rugosímetro de ponteira (Sicard, 1998).

As imagens obtidas pelo rugosímetro a laser estão apresentadas nas Figuras 44 e 45 para a amostra NiTi-1, contendo 55% Ni

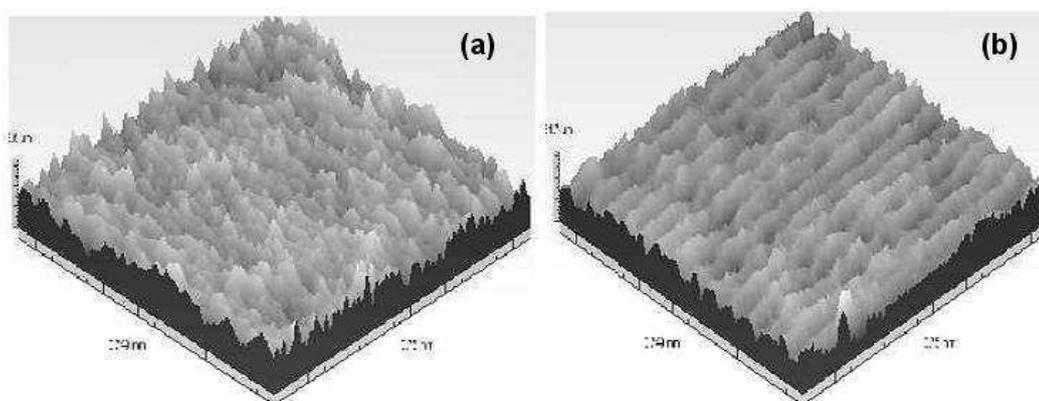


Figura 44. Rugosidade pelo Microfocus Expert IV a laser da superfície da amostra NiTi-1 (55 %Ni) modificadas por feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm²) e (b) Amostra B(Fluência 56 J/cm²).

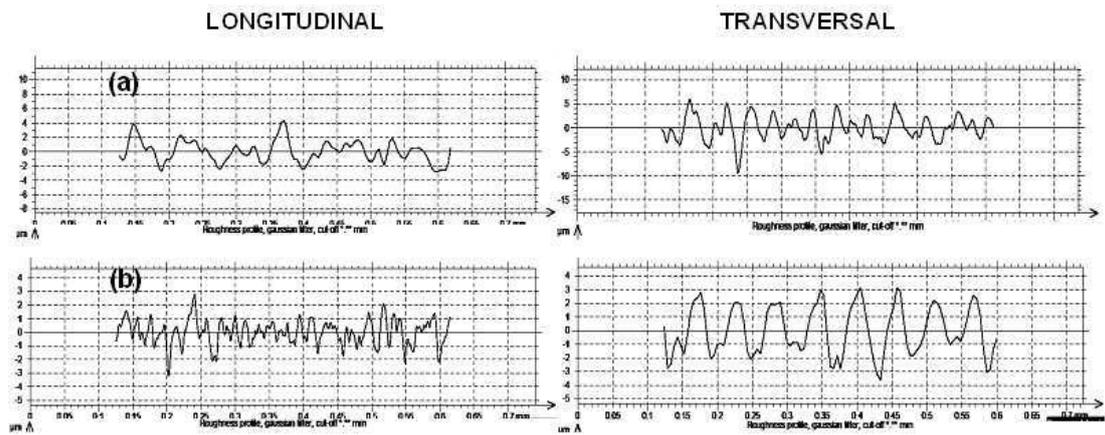


Figura 45. Perfis de rugosidade da superfície irradiada da amostra NiTi-1 (55 %Ni) medidos por rugosímetro a laser na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm²) e (b) Amostra B (Fluência 56 J/cm²).

As imagens obtidas pelo rugosímetro a laser estão expostas nas Figuras 46 e 47 para a amostra NiTi-2 (54,85 %Ni).

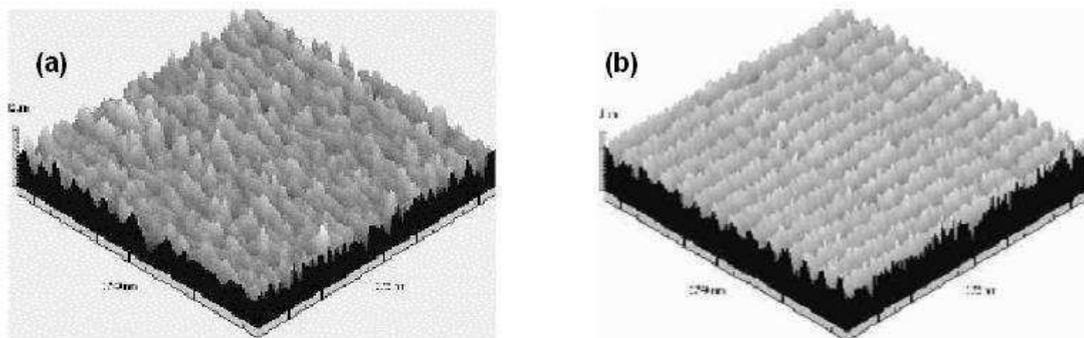


Figura 46. Rugosidade pelo Microfocus Expert IV a laser da superfície da amostra NiTi-2 (54,85 %Ni) modificadas por feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm²) e (b) Amostra B (Fluência 56 J/cm²).

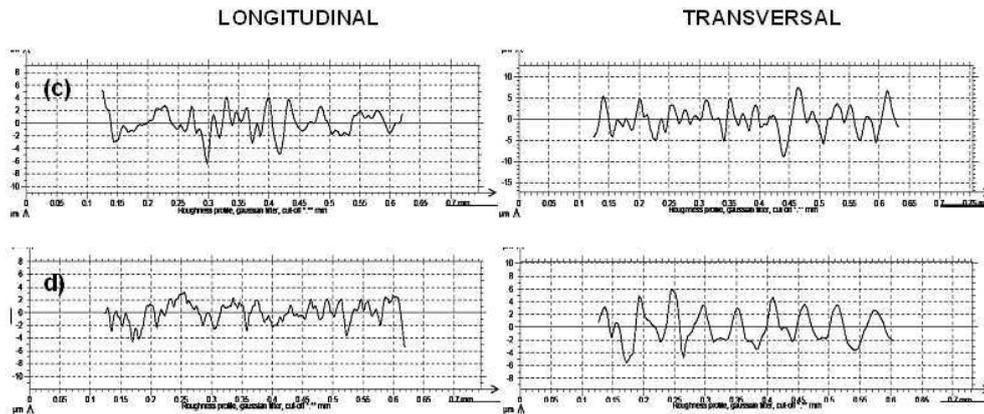


Figura 47. Perfis de rugosidade da superfície irradiada da amostra NiTi-2 (54,85 %Ni) medidos por rugosímetro a laser na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm^2) e (b) Amostra B (Fluência 56 J/cm^2).

As imagens obtidas pelo rugosímetro a laser estão expostas nas Figuras 48 e 49 para a amostra NiTi-3 (55,90 %Ni).

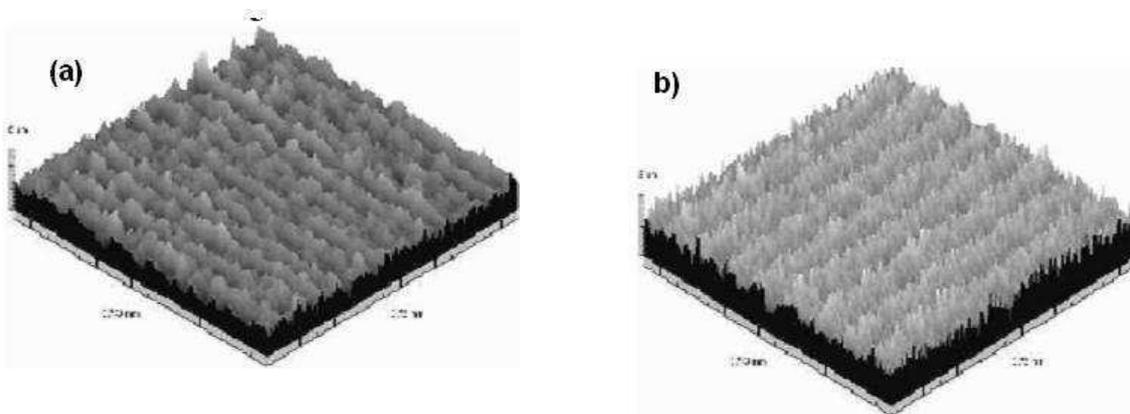


Figura 48. Rugosidade pelo Microfocus Expert IV a laser da superfície da amostra NiTi-3 (55,90 %Ni) modificadas por feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm^2) e (b) Amostra B (Fluência 56 J/cm^2).

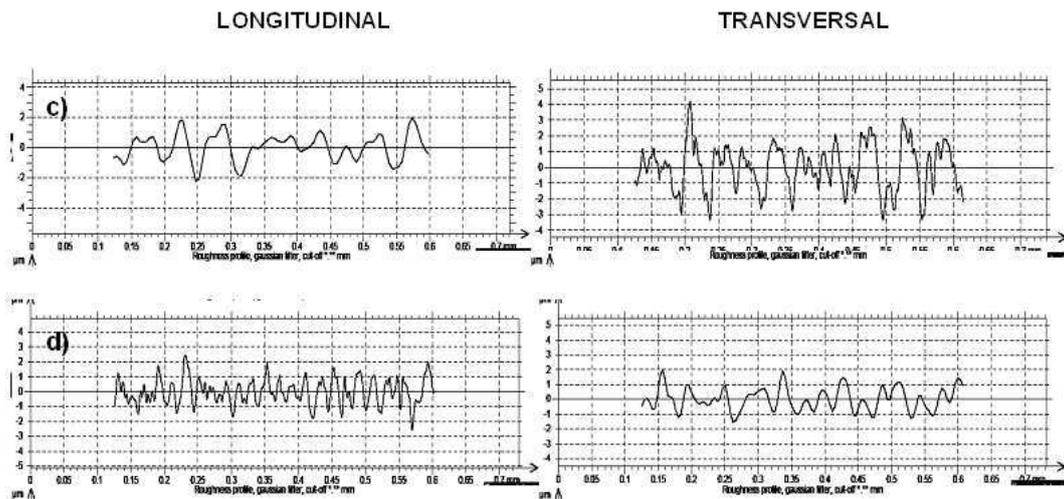


Figura 49. Perfis de rugosidade da superfície irradiada da amostra NiTi-3 (55,90 %Ni) medidos por rugosímetro a laser na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser: (a) Amostra A (Fluência 280 J/cm²) e (b) Amostra B (Fluência 56 J/cm²).

Um único trabalho foi localizado na literatura referente ao estudo da topografia resultante da irradiação por pulso de laser Yb:YAG (1030 nm) em superfície de titânio e em ligas de titânio por meio de MEV e rugosímetro (Götz, 2004). Apesar do método utilizado no presente trabalho variar a intensidade do feixe de laser como forma de comparação topográfica, o resultado na limitação da intensidade do feixe em 108 W/cm² para evitar a vaporização e deslocamento da fase líquida para fora da zona irradiada está de acordo com o observado naquele trabalho, onde a intensidade do feixe aplicado em todas as amostras foi de 1,27x10⁵ W/mm² (Götz, 2004). , em estudo sobre a influência da atmosfera na topografia das amostras sob irradiação de laser pulsado de Yb:YAG com intensidade de 3x10⁵ W/mm² e frequência de pulso em 30 kHz, obtiveram uma superfície irradiada ao ar sob pressão normal extremamente parecida à obtida no trabalho de György, (2004) para as condições com frequência de pulso semelhante. Os valores das rugosidades das superfícies irradiadas são calculadas através do parâmetro de rugosidade Ra, isto é, rugosidade de perfil. Ra é definida como a altura a partir da “linha zero” que divide em áreas iguais os “picos” e “vales revertidos em picos” em uma determinada direção e distância. Foram efetuadas medidas na direção longitudinal e transversal da varredura do feixe de laser, sendo RaL na direção

da varredura do feixe, RaT na direção transversal da varredura do feixe e RaM = (RaL+RaT)/2. Os valores de rugosidade média da superfície para cada condição de irradiação por laser, medidos por cada técnica podem ser observados comparativamente na Tabela 7.

Tabela 6. Valores de RaM (rugosidade média de perfil) obtidos pelo método a laser para as superfícies das ligas de Ni-Ti irradiadas por laser.

CONDIÇÃO	A	B	A	B	A	B
	(NiTi-1)	(NiTi-1)	(NiTi-2)	(NiTi-2)	(NiTi-3)	(NiTi-3)
RaM (µm)	1,976	1,704	2,030	0,901	1,825	1,485

Os resultados de RaM mostram que a condição de maior energia do feixe (A) leva a rugosidades semelhantes nas três amostras de Ni-Ti estudadas, demonstrando que a maior dureza da amostra NiTi-3 (Tabela 6) afeta pouco a rugosidade média do perfil. Na condição de menor energia do feixe de laser (B), as amostras NiTi-1 e NiTi-3 tiveram praticamente o mesmo desempenho quando se compara as diferenças de RaM nas condições A e B, para essas duas amostras, revelando uma vez mais a pouca influência da maior dureza da amostra NiTi-3. Por razões que não podem ser explicadas neste trabalho, a amostra NiTi-2 demonstrou o menor valor de RaM na condição B.

6.4 Caracterização da Transformação de Fase das LMF de NiTi após o Tratamento Superficial a Laser

As Figuras 50 e 51 mostram a influência do tratamento a laser para as duas condições de irradiação (A e B) e para as duas das ligas LMF Ni-Ti estudadas (NiTi-1 e NiTi-2. Para a amostra NiTi-1 (55 %Ni), uma comparação entre as figuras 27, 50 e 51 demonstra claramente que o processo de tratamento laser diminui todas as temperaturas de transformação de fase do material. Fazendo uma análise para a temperatura de início de formação da martensita durante resfriamento (M_i) verifica-se uma diminuição de aproximadamente 10 °C entre a condição bruta de fabricação e irradiada com

maior intensidade (A) e mais 10 °C entre a condição irradiada com menor (B) e maior intensidade do laser (A). A histerese térmica do material ($T_A - T_M$) é da ordem de 33 °C na pastilha irradiada na condição A (energia 280 J/cm²) e da ordem de 3 °C na condição B (energia 56 J/cm²) a base de NiTi-1 (55 %Ni). A histerese térmica do material ($T_A - T_M$) é da ordem de 26,5 °C para a pastilha NiTi-2 (54,85 %Ni) irradiada na condição A (energia 280 J/cm²) e 31,50 irradiada na condição B (energia 56 J/cm²).

Imaginando uma aplicação dessa liga para *stents* coronários, o tratamento laser desloca a temperatura de ativação completa (A_f) para valores ligeiramente inferiores a temperatura corpórea, permitindo completar a armação do *stent* na artéria. Nesse caso, uma pequena dificuldade imposta seria a necessidade de resfriar o elemento até temperaturas inferiores a - 20 °C (M_f).

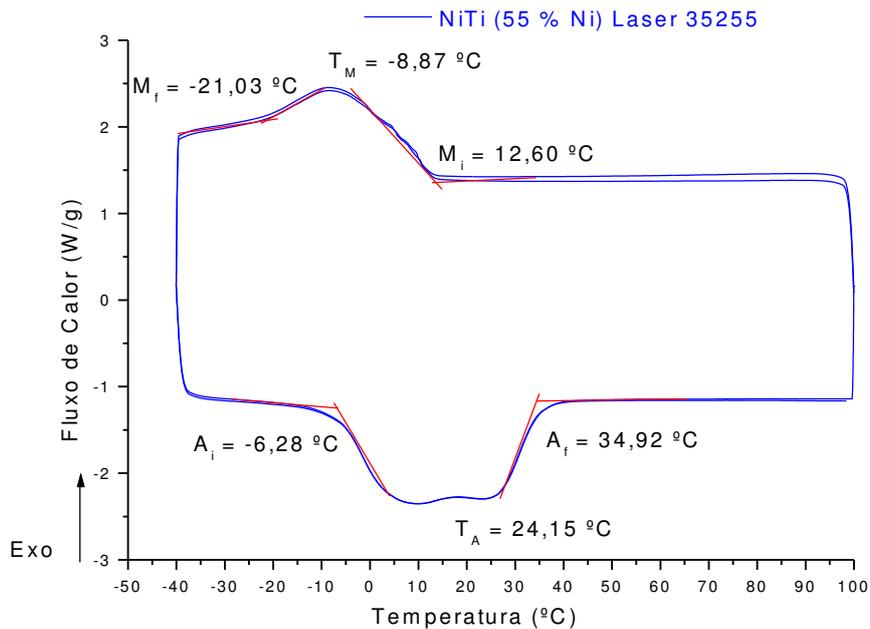


Figura 50. Transformação de fase reversível da liga NiTi-1 (55 %Ni) irradiada na condição A (energia 280 J/cm²).

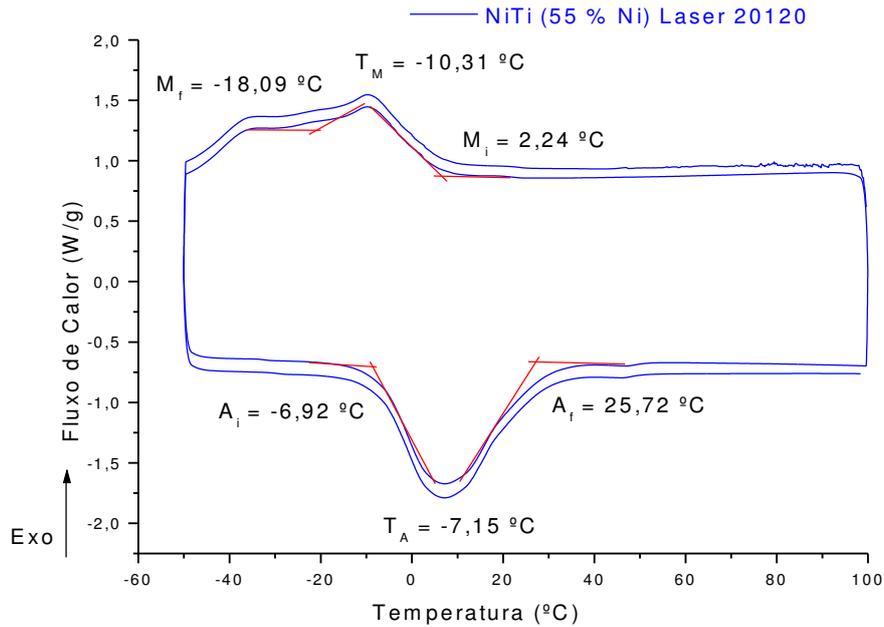


Figura 51. Transformação de fase reversível da liga NiTi-1 (55 %Ni) irradiada na condição B (energia 56/cm²).

As figuras 52 e 53 mostram o efeito do tratamento a laser sobre a transformação da amostra NiTi-2 (54,85 %Ni). Verifica-se na figura 51 que a irradiação na condição A (280 J/cm²) praticamente não afeta a transformação de fase dessa amostra, causando pequenas variações nas temperaturas críticas, limitadas a 2 °C. Semelhantemente, a figura 51 mostra que para o tratamento na condição menos severa (B, 56 J/cm²) a transformação de fase também é pouco sensível a energia utilizada para a irradiação laser. Uma comparação entre os valores da temperatura de início de formação da fase martensita (M_i) das figuras 26, 52 e 53 permite constatar que o início da transformação de fase praticamente não é alterado pelo processo de irradiação a laser.

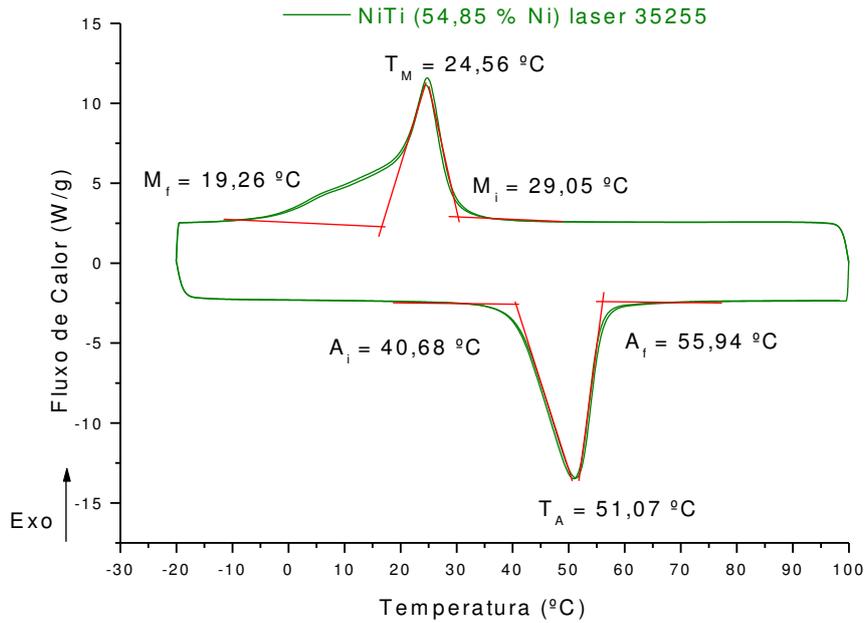


Figura 52. Transformação de fase reversível da liga NiTi-2 (54,85 %Ni) irradiada na condição A (energia 280 J/cm²).

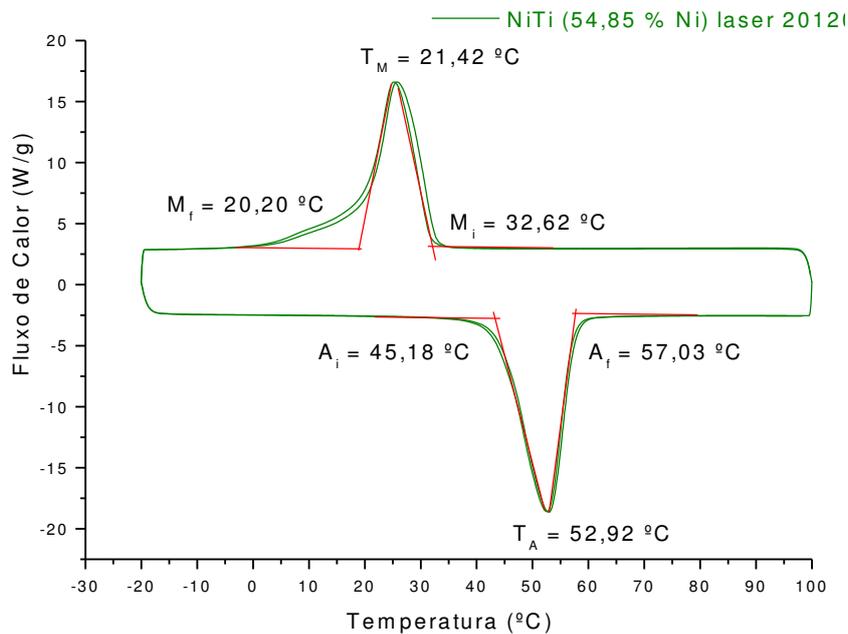


Figura 53. Transformação de fase reversível da liga NiTi-2 (54,85 %Ni) irradiada na condição B (energia 56/cm²).

De acordo com Duerig *et al.* (1999), a superelasticidade acontece entre 25 e 50°C acima de A_f , tendo então: $A_f < T_{Se} < M_d$, onde T_{Se} temperatura onde ocorre a superelasticidade, nas figuras 50 e 51 suas temperaturas A_f , final de transformação austenítica de 34,92 °C e 25,72 °C, respectivamente, indicando

que se poderia trabalhar com superelasticidade até 85 °C e 76 °C respectivamente. A temperatura chamada Md (maior temperatura para martensita induzida por tensão), acima de Md a liga teria deformação plástica com deslizamento de planos como qualquer material (Duerig *et al.*, 1999).

Outra observação importante foi à temperatura A_i , (temperatura inicial de austenitização), onde se teria o início do efeito memória de forma de uma via, deduzindo-se que se a peça começasse a recuperar sua forma com -6,28 °C e -6,92 °C respectivamente, ter-se-ia as amostras com sua forma recuperada com austenita e martensita.

As figuras 54 e 55 mostram o efeito do tratamento a laser sobre a transformação da amostra NiTi-3 (55,90 %Ni, VIM 51). Verifica-se nestas figuras que a irradiação nas condições A (280 J/cm²) e B (56 J/cm²) não afeta o comportamento da amostra em termos de surgimento de picos referentes a uma possível transformação de fase da LMF Ni-Ti, de modo que o material continua completamente na fase austenita da condição inicial (figura 27).

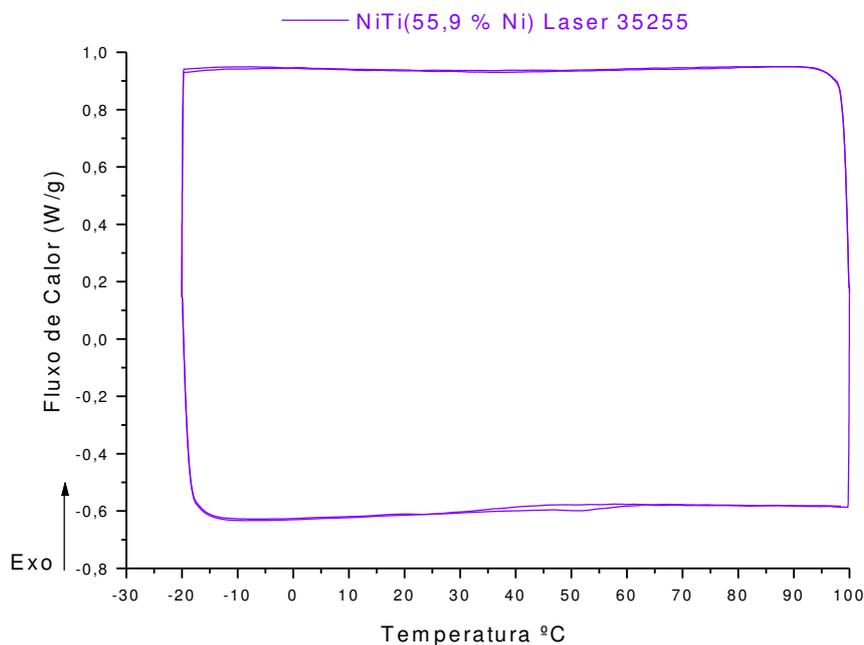


Figura 54. Transformação de fase reversível da liga NiTi-3 (55,90 %Ni) irradiada na condição A (energia 280 J/cm²).

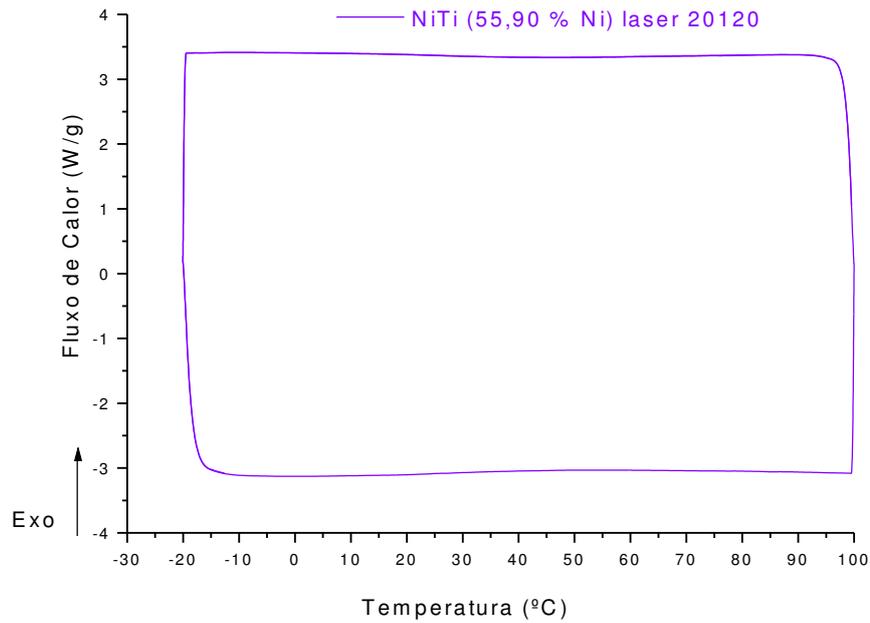


Figura 55. Transformação de fase reversível da liga NiTi-3 (55,90 %Ni) irradiada na condição B (energia 56/cm²).

Tabela 7. Transformações de fases obtidas pelo DSC.

Amostras de Nitinol (transformações de fases °C – DSC)

Amostras	TM	TA	M _i	M _f	A _f	A _i	ΔH	SE	EMFS
NiTi 01B	15,04	38,62	22,79	07,81	47,22	26,47	23,58	97	>26,47
NiTi 01+	-08,87	24,15	12,60	-21,03	24,15	-06,28	23,58	74	>-06,28
NiTi 01-	-10,31	-07,15	02,24	-18,09	27,72	-06,92	03,16	78	>-06,92
NiTi 02B	27,00	48,22	31,96	24,09	53,99	39,01	21,22	104	>39,01
NiTi 02+	24,56	51,07	29,05	19,26	55,94	40,68	26,51	106	>40,66
NiTi 02 -	21,42	52,92	32,62	20,20	57,03	45,18	31,15	107	>45,18
NiTi 03	Não houve transformação de fase na faixa de temperatura (-60 a 60 °C).								

7 CONCLUSÕES

Os principais resultados obtidos neste trabalho permitiram evidenciar que:

1. A liga produzida por fusão por indução a vácuo (VIM), fornecida pelo ITA (NiTi-3, 55,90 % em peso de Ni) não apresentou transformação de fase entre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo constatada unicamente a presença da fase austenita nesta faixa de temperatura. Este resultado indica possibilidade de superelasticidade da liga Ni-Ti na temperatura corpórea ($\sim 37\text{ }^{\circ}\text{C}$) e conseqüentemente uma possível aplicação na condição de *stent* superelástico;
2. As ligas produzidas por fusão a plasma seguida por moldagem por injeção em molde metálico (*PSPP – Plasma Skull Push-Pull*) na UFCG, propositalmente projetadas para serem menos ricas em Ni (NiTi-1, 55 % em peso de Ni e NiTi-2, 54,85 % em peso de Ni), apresentam a transformação austenita-martensita entre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta faixa de temperatura indica uma possível aplicação do material para a condição de *stent* termo-ativado;
3. Os resultados acima descritos, obtidos por DSC e referentes as três ligas a base de Ni-Ti, estão coerentes com a literatura;
4. Os experimentos de tratamento de superfície a laser evidenciaram que o comprimento de onda e a fluência do feixe têm papel importante na produção das alterações das propriedades específicas das amostras: espessura do filme, rugosidade, porosidade e textura dos óxidos;
5. Para as ligas de NiTi com transformação de fase entre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (NiTi-1 e NiTi-2) foi demonstrado que a irradiação com laser da superfície das amostras altera as propriedades térmicas do material, nas duas condições de fluência estudadas neste trabalho. Para a liga NiTi-1 (55 % em peso de Ni) a temperatura de início de formação da martensita (M_i) é reduzida de $22,79\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $12,60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (280 J/Cm^2) e $2,24\text{ }^{\circ}\text{C}$ (56 J/Cm^2), enquanto a temperatura de final da transformação da martensita em austenita (A_f) diminui de $47,22\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $34,92\text{ }^{\circ}\text{C}$ (280 J/Cm^2) e $25,72\text{ }^{\circ}\text{C}$ (56 J/Cm^2). A liga NiTi-2 (54,85 % em peso), que possui temperaturas

de transformação ligeiramente mais altas, é menos afetada pelo tratamento de superfície. A temperatura de início de formação da martensita (M_i) varia de 31,96 °C para 29,05 °C (280 J/Cm²) e para 32,62 °C (56 J/Cm²), enquanto a temperatura de final da transformação da martensita em austenita (A_f) varia de 53,99 °C para 55,94 °C (280 J/Cm²) e para 57,03 °C (56 J/Cm²);

6. Para a liga NiTi-1 constatou-se que houve um deslocamento de mais de 10 °C na temperatura de ativação completa (A_f) para valores ligeiramente inferiores ao da temperatura corpórea, o que permitiria o uso dessas ligas para a aplicação de *stents* coronarianos termo-ativados. Nesse caso, a influência do processo de tratamento de superfície a laser nas temperaturas de transformação é um fator importante que deve ser levado em consideração no projeto do *stent*;
7. Para a liga NiTi-3 constatou-se que o processo de tratamento de superfície a laser não altera as propriedades térmicas, de modo que nenhuma transformação de fase entre - 20 °C e 60 °C foi detectada no material antes e após a irradiação nas duas condições de fluência testadas;
8. A irradiação das superfícies das amostras com laser demonstrou ser um tratamento limpo, facilmente reproduzido e que não causa contaminação.

8 TRABALHOS FUTUROS

- **Estudar a interação específica de proteínas da membrana celular do endotélio vascular com a superfície de uma LMF a base de NiTi, tratada a laser sob diversos parâmetros, usando técnicas de imunomarcação.**

- **Comparar o efeito da química, topografia e morfologia das superfícies tratadas a laser em LMF a base de NiTi, sobre o comportamento em longo prazo, da hipertrofia da íntima endotelial**

- **Produzir LMF a base de NiTi, equiatômicas, com outros métodos, e comparar os dados obtidos com os apresentados nesse trabalho, para investigar a influência do método de produção.**

- **Produzir ligas Ni(x)Ti(1-x) noutras composições e estudá-las seguindo os mesmos procedimentos descritos aqui.**

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUISSA H., O'KEEFE J. H., CORDAIN L.: **Realigning our 21st century diet and lifestyle with our hunter-gatherer genetic identity.** Directions Psych.; 25: SR1-SR10, 2005.

AHMETOGLU, M., ALTAN, T.:", **"Tube Hydroforming: State-of-the-Art and Future Trends"**, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 98, pp. 25 – 33, 2000

ALBREKTSSON T. **The response of bone to titanium implants.** Crit. Rev. Biocompatibility. S.n.:53-84, 1985.

ANDERSON H. V., SHAW R. E., BRINDIS R. G., HEWITT K, KRONE R. J., BLOCK PC, MCKAY C.R., WEINTRAUB WS. **A contemporary overview of percutaneous coronary interventions.** The American College of Cardiology-National Cardiovascular Data Registry (ACC-NCDR). J Am Coll Cardiol;39(7):1096-103. 2002.

ANDERSON, R.C., COOK, S.D., Wernstein, 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.

ASAKURA T, KARINO T.: **Flow patterns and spatial distribution of atherosclerotic lesions in human coronary arteries.** Circ Res.1990;66:1045-66

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, "Standard Specifications for Ti6Al4V alloy casting for surgical implants", pp. 1108-1188, 2005.

AZEVEDO,C. R.F., HIPPERT, E.: **Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada,** vol.18 nº.5, Rio de Janeiro, 2002.

BAIER R.E.; MEYER, A.E.; **Implant surface preparation.** *Int. J.*

Maxillofac. Impl.,v.3, n.1, p.9-20, 1988.

BARGMANN, I.; NEVILLE, A.; HERTZMAN, S.; ARIF, A. B. B. M.: **Erosion-Corrosion in Oil and Gas – Understanding the Degradation Mechanisms**. In: Proceedings of the European Corrosion Congress, Freiburg im Breisgau, Germany, 2007.

BATALHA, G.F.; ABRANTES, J.P., SZABO-PONCE, A., “**Experimental and Numerical Simulation of Tube Hydroforming**”, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 164 – 165, pp. 1140 – 1147, 2005.

BAVRY A.A., KUMBHANI D.J., HELTON T.J., BOREK P.P., MOOD G.R. , BHATT D.L.: **Late thrombosis of drug-eluting stents: a metaanalysis of randomized clinical trials**. Am J Med.;119(12):1056-61, 2006.

BERRETA, J.R.: **Investigação do processo de endurecimento de materiais via laser**. 1995. 108 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear de Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Laser e Aplicação, São Paulo, 1995.

BIGERELLE, M. *et al.*: “**Improvement in the morphology of Ti-based surfaces: a new process to increase in vitro human osteoblast response**”. Biomaterials, v. 23, pp. 1563-1577, 2002.

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.

BRANSDEN, A.S.; MEGAW, J.H.P.C.; BALKWILL, P.H.; WESTCOTT, C. **Metal surface treatment and reduction in pittingcorrosion of 304L stainless steel by excimer laser**. / . Modern Optics,V. 37, n. 4, p. 813-828, 1990.

BROWNE M., GREGSON P.J.: **Surface modification of titanium alloy implants**. Biomaterials 15:894-898, 1994.

BROWN, M.E.: **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and**

Applications, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001.

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

BLACK, J. **Biological Performance of Materials. Fundamentals of Biocompatibility, 2ed.**, Maecel Dekker, New York, 1992.

BUEHLER, W.J., CRUZ, W.B.: **55 Nitinol -Unique fio da liga com uma memória** , Wire J 2: 41-49, 1969.

CALLISTER, JR, W.D.: **Propriedade Mecânica dos metais**". In: LTC (eds) "Ciência e engenharia de materiais: uma introdução, 4 ed., cap. 6, Rio de Janeiro, LTC, 2002.

CARO C.G., FITZ-GERALD J.M., SCHROTER R.C.: **Arterial wall shear and distribution of early atheroma in man.** Nature. 1969;223:1159-60

CHAMIÉ, D., ABIZAID, A. **Stent cronus: chegou o momento de adotarmos um stent nacional?** Rev. Bras. Cardiol. Invas., v. 17, n. 3, p. 300-304, 2009.

CHEMEL K.D., BLACK J.: **Cellular-responses to chemical and morphologic aspects of biomaterial surfaces** . 1. A novel in-vitro model system. J Biomed Mat Res 29:1089–1099, 1995.

CRAIG, B.; POHLMAN, S. L.: **Forms of Corrosion: Introduction.** In: Metals Handbook, v. 8, 8 ed., American Society for Metals, p. 200-201, 1973.

CRAGG A, LUNG G, RYSAVY J.: **Nonsurgical placement of arterial endoproteses: a new technique using nitinol wire.** Radiology; 147:261-3, 1983.

DATASUS; RIPSA; **C.8 – Taxa de mortalidade específica por doenças do aparelho circulatório.** p.01-14,2007; disponível em: http://www.tabnet.datasus.gov.br/tabdata/livroidb/Com2007/Com_C8.pdf; acesso em 07/2009.

DEN BRABER, E. T.; DE RUIJTER, J. E.; SMITS, H. T. J., GINSEL, L. A.; VON RECUM, A. F.; JANSEN, J. A.: **Effect of parallel surface microgrooves**

and surface energy on cellgrowth. Journal of Biomedical Materials Research, v. 29, n. 4, p. 511-518, 1995.

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.

Di PALMA, F. et al.: **“Modulation of the responses of human osteoblast-like cells to physiologic mechanical strains by biomaterial surfaces”.** Biomaterials, v.26, pp. 4249–4257, 2005.

DORA, A.; LAW, F. C.; ALLEN, M. J. & RUSHTON, N. **Neoplastic transformation of cells by soluble but not particulate forms of metals in orthopaedic implants.** *Biomaterials*, 9:751-759, 1998.

DOTTER C.T.: **Transluminally-placed coilspring endarterial tube grafts: long-term patency in canine popliteal artery.** Invest Radiol;4:329-32, 1969.

DUERIG T.W., MELTON K.N., STOCKEL D., WAYMAN C.M.: **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys.** London: Butterworth-Heinemann Ltd., 1990.

EATON S.B., KONNER M., SHOSTAK M.: **Stone agers in the fast lane: chronic degenerative diseases in evolutionary perspective.** Am J Med.; 84: 739-49, 1988.

ELKOURI S., HUDON G., DEMERS P., LEMARBRE L.: **Early and long-term results of percutaneous transluminal angioplasty of the lower abdominal aorta.** J Vasc Surg;30(4):679-692, 1999

FASTOW, M., BAMBERGER, M., NIR, N., LANDKOF, M.: **Laser surface melting of AISI 4340 steel.** *Materials Science and Technology*, v.6, p. 900-904, 1990.

FERNANDES, F. M. B.; **Ligas com Memória de Forma.** Departamento de Ciência dos Materiais / CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, p.35, 2006.

GALARZA L.A., RAY L.I., RODRIGUEZ J., DIETHRICH E.B.: **Combined percutaneous transluminal angioplasty, iliac stent deployment, and**

femorofemoral bypass for bilateral aortoiliac occlusive disease. J Am Coll Surg 1997;184(3):249- 258

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.

GAZIANO T.A.: **Reducing the growing burden of cardiovascular disease in the developing world.** Health Affairs; 26 (1): 13-24, 2007.

GENOVESE, W.J.: **Laser de baixa intensidade: aplicações terapêuticas em odontologia.** São Paulo: Santos, 130 p, 2007.

GOTMAN I.: **Characteristics of metals used in implants.** J Endourol.; 11:383-9, 1997

GRÜNTZIG A.R., SENNING A., SIEGENTHALER W.E.: **Nonoperative dilatation of coronary artery stenosis: percutaneous transluminal coronary angioplasty.** N Engl J Med.; 301: 61-8, 1979

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.

GURKOVSKY, S.S.: **Study of non-homogeneous martensite by pulsed-laser hardening of steel.** / Materials Science letters, v. 10, p. 87-90, 1990.

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.

HEALY, K.E. DUCHEYNE P.; **Oxidation kinetics of titanium thin films in model physiological environments.** J Colloid Interface Sci . v.150. p.404-17. 1992.

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.

HODSON, D.E.; BROWN, W.; JEFFREY, W.; **Using nitinol alloys. Shape Memory Applications, Inc.** Acessado em: 10/09/2009, disponível em: <http://www.sma-inc.com> , 2000.

HOFFMAN SN, TENBROK JA, WOLF MP, PAUKER SG, SALEM DN, WONG JB.: **A meta-analysis of randomized controlled trials comparing coronary artery bypass graft with percutaneous transluminal coronary angioplasty: one- to eight-year outcomes.** J Am Coll Cardiol. 2003; 41: 1293-304

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).: **Síntese de indicadores sociais 2002.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>, acesso em 10/07/2009.

KAMINOW I. P.: **An Introduction to electrooptics Devices.** London: Academic Press. 19-29, 1974.

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.

KEAR, G.; BARKER, B. D.; WALSH, F. C. **Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media – a Critical Review,** Corrosion Science, 46, p. 109-135, 2004.

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.

KING SB 3RD, SMITH SC JR, HIRSHFELD JW JR, JACOBS AK, MORRISON DA, WILLIAMS DO. Focused Update of the ACC/AHA/SCAI, 2005

KLINGER, A.; STEINBERG, D.; KOHAVI, D.; SELA, M.N.: **Mechanism of**

adsorption of human albumin to titanium in vitro. J. Biomed. Mater. Res., v.36, n.3, p.387-392, 1997.

KUHN, K.: **Laser Engineering.** New York: Prentice-Hall, Inc. 233-236, 1998.

KURELLA, A.; DAHOTRE, N. B.: **Review paper: surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering.** Journal of Biomaterials Applied, v. 20, p. 5-50, 2005.

LA DISA J.F., OLSON L.E., GULER I., HETTRICK DA, AUDI S.H., KERSTEN J.R.: **Stent design properties and deployment ratio influence indexes of wall shear stress: a three-dimensional computational fluid dynamics investigation within a normal artery.** J Appl Physiol.;97:424-30. 2004.

LAMBA J.K. & LIN,Y.Z.; J. AM.: **Coll. Cardiol;** 45;1157-1164doi:10.1016/j.jacc.2005.01.034, 2005

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, 2005.1988.

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.

LEE, J. D.: **Química inorgânica.** 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 452 p, 1996.

LEE RT, LIBBY P.: **The unstable atheroma.** Arterioscler Thromb Vasc Biol, 17 (10): 1859-67, 1997.

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.

LIBBY, P.: **Prevenção e Tratamento da Aterosclerose.** In: Braunwald, E.; Fauci, A. S.; Kasper, D. L. Harrison: Medicina Interna. 15ªed. Mac Graw Hill:

Rio de Janeiro, p.1462-1466. v.I, 2002.

LINCOFF A.M., VAN DER GIESSEN W.J., SCHWARTZ R, E.T.: **Biodegradable and biostable polymers may both cause vigorous inflammatory responses when implanted in the porcine artery.** J Am Coll Cardiol, 21:179A. Abstract, 1993.

LIU, X., CHU, P. DING, C.: **“Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”.** Materials science and engineering, v. 47, pp. 49-121. 85, 2004.

LLORENTE-CORTES V, OTERO-VINAS M, SANCHEZ S, RODRIGUEZ C, BADIMÓN L.: **Low-density lipoprotein upregulates lowdensity lipoprotein receptor-related protein expression in vascular smooth muscle cells: Possible involvement of sterol regulatory element binding protein-2-dependent mechanism** Circulation;106:3104-10, 2002.

MAAS D., ZOLLIKOFER C.L., LAGIADER F., SENNING A.: **Radiological follow - up of transluminally inserted vascular endoprotheses: an experimental study using expanding spirals.** Radiology; 150:659-63. 1984.

MARK C., BATES, JAMES R., CAMPBELL, JOHN E.: **Complicação tardia da fragmentação Stent relacionados com o efeito " Braço -Lever ".** Revista de Terapia Endovascular : Vol de Abril de 2008 . 15, No. 2, pp. 224-230 doi: 10.1583/07-2256R, 2008.

MAREK, M. I. **Fundamentals of Corrosion: Introduction.** In: Metals Handbook, 9 ed., v.13: Corrosion, American Society for Metals, 1987.

MATERIALS; NiTi- alloys: **Physical Properties of Furukawa NT Alloy.** Disponível em: < <http://www.furukawa.co.uk/nt.html> >. Acesso em: 15 maio 2008.

MENOWN I., LOWE R. IAN P.J.: **CARDIOL INVASIVA** . 2005; 17 (4) :222-228, disponível em http://www.fwmetals.com/spec_sheets/conichrome.htm; http://biomed.brown.edu/courses/bi108/BI108_1999_Groups/Stents_Team/balloon.htm; <http://www.sma-inc.com/biocomp.html>, acesso em 07/2009.

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

Mmg. Superelasticidade. Disponível em: <http://www.memory-metalle.de/html/03_knowhow/PDF/MM_05_introduction_e.pdf>. Acesso em: 3 Mai. 2008.

MOULIN, G.; SIFFRE, J.M.; MARCUS, P.: **Influence of laser melting treatment on surface composition of Fe-17Cr- 13Ni single crystal alloy. Part 1 Oxidation during laser treatment.** Materials Science and Technology, v.6, p. 100-106, 46, 1990.

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

MURRAY, J. L.: **Binary alloy phase diagrams: alloy phase diagrams.** Ohio: ASM International, 1992. (Astm International Handbook Committee, v. 3, cap. 2)

NELKEN N., SCHNEIDER P.A.: **Advances in stent technology and drug-eluting stents.** Surg Clin North Am. 84:1203-36, 2004.

OMS- Organização Mundial de Saúde, disponível em: <http://www.who.int/en/>, acesso em 07/2009.

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

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

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

PACKHAM M.A., MUSTARD J.F.: **Platelet adhesion.** Prog Hemost Tromb. 7:211-88, 1984.

PALMAZ JC, SIBBIT RR, REUTER SR, TIO FO, RICE WJ.: **Expandable intraluminal graft: a preliminary study: work in progress.** Radiology, 156: 73-7, 1985.

PEDRA C.A., FONTES V.F., ESTEVES C.A., PILLA C.B., BRAGA S.L., PEDRA S.R.: **Stenting vs. balloon angioplasty for discrete unoperated coarctation of the aorta in adolescents and adults.** Catheter Cardiovasc

Interv, 64:495-506, 2005.

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.

POLAN, N. W.: **Corrosion of Copper and Copper Alloys**. In: Metals Handbook, v. 13: Corrosion, 9 ed., American Society for Metals, 1987.

PRITCHARD K.A., GROSZEK L., SMALLEY D.M., SESSA W.C., WU M., VILLALON P.: **NATIVE LOW-DENSITY LIPOPROTEIN INCREASES ENDOTHELIAL CELL NITRIC OXIDE SYNTHASE generation of superoxide anion**. Circ Res. 77:510-8, 1995.

QAFSAOUI W., MANKOWSKI G., DABOSI F.: **Pitting Corrosion of Pure and Low Alloyed Copper in Chloride-Containing Borate Buffered Solutions**, Corrosion Science, 34, p. 17-25, 1993.

QUEIROGA S.L.M.: **Estudo de Uma Liga Cu-Al-Ni com Memória de Forma Visando Aplicações em Sistema de Proteção Contra Sobrecargas Elétricas**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande – PB, Brasil, p. 77, 2006.

REDDY K.S., YUSUF S.: **Emerging epidemic of cardiovascular disease in developing countries**. Circulation. 97: 596-601, 1998.

REIS R.P.B., DE ARAÚJO C.J., SILVA L.A.R., QUEIROGA S.L.M.: **Desenvolvimento de um Sistema de Medição da Variação de Resistência Elétrica em Função da Temperatura: Aplicação a Caracterização de Ligas com Memória de Forma**. Anais do Quarto Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM 2006), Recife – PE, Brasil, pp. 1 – 10, 2006.

ROBERTO-NETO, O.: **Elementos da Dinâmica Química ao Nível da Teoria Variacional do Estado de Transição com Correções Interpoladas**, Química Nova, 22, 1999.

RONDELLI G.; VICENTINI B., CIGADA A.: **The Corrosion Behaviour of Nickel Titanium Shape Memory Alloys**, Corrosion Science, v. 30, n. 8/9, p. 805-812, 1999.

ROUBIN G.S., ROBINSON K.A.: **King SB Early and late results of**

intracoronary arterial stenting after coronary angioplasty in dogs. Circulation; 76:891-7, 1987.

RYHÄNEN, J. 1999. **Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy.** Finlândia. Dissertação de mestrado. University of Oulu. Acessado em: 10/07/2009, disponível em: <http://herkules.oulu.fi>.

RUGGERI Z. M.: **Platelets in atherothrombosis.** Nat. Med. 2002 Nov;8 (11):1227-34, 2002.

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.

SCHAWLOW, A. L.: **Laser and Light.** New York: W. H. Freeman And Company.332-338, 1969.

SCHOENHAGEN P., TUZCU E.M.: **Arq. Bras. Cardiol.** vol.91 nº.6. São Paulo Dec. 2008, doi: 10.1590/S0066-782X2008001800010

SCHROEDER A., SUTTER, F., KREKELER G.: **Implantologia ITI; Sistema básico ITI.** Tradução Terezinha Oppido. São Paulo: Panamericana, 1994.

SEGUÍ, C.; PONS, J.; CESARI, E.; MUNTASELL, J.; FONT, J.: **Characterization of a Hot-Rolled Cu-Al-Ni-Ti Shape Memory Alloy,** Materials Science and Engineering A, 273-275, p. 625-629, 1999.

SERRUYS P.W., UNGER F., SOUSA J.E., JATENE A., BONNIER H.G., SCHOMBERGER J.P.: **Comparison of coronary-artery bypass surgery and stenting for the treatment of multivessel disease.** N Engl J Med. 344: 1117-24, 2001.

SHABALOVSKAYA S. A.: **On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys.** Biomed Mater Eng.;6:267–289, 1996.

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

SHIH C.C., LIN S.J., CHEN Y.L.: **The cytotoxicity of corrosion products**

of nitinol stent wire on cultured smoothmuscle cells. J Biomed Mater Res.;52:395-403, 2000.

SHIOMI M., ITO T., YAMADA S., KAWASHIMA S., FAN J.: **Correlation of vulnerable coronary plaques to sudden cardiac events: lessons from a myocardial infarction-prone animal model (the WHHLM rabbit).** J Atheroscler Thromb. 11, 184-9, 2004;

SIGWART U., PUEL J., MIRKOVITCH V., JOFFRE F., KAPPENBERGER L.: **Intravascular stents prevent occlusion and restenosis after transluminal angioplasty.** N Engl J Med.; 316: 701-6. 1987.

SILVA FILHO F.C., MENEZES G.C.: **“Osteoblasts attachment and adhesion: how bone cells fit fibronectin-coated surfaces”.** Mater. Sci. Eng. C, v.24, pp. 637- 641, 2004.

SLEPIAN M.J., SCHINDLER A.: **Polymeric endoluminal paving/sealing: a biodegradable alternative to intracoronary stenting.** Circulation;78 (suppl IV):409, 1988.

SMITH S.C, DOVE J.T., JACOBS A.K., KENNEDY J.W., KEREIAKES D., KERN M.J.: **ACC/AHA guidelines for percutaneous coronary intervention (revision of the 1993 PTCA guidelines) – executive summary: a report of the American College of Cardiology/American Heart Association Task Force on practice guidelines(committee to revise the 1993 guidelines for percutaneous transluminal coronary angioplasty).** J Am Coll Cardiol.;37:2239i-lxvi. 2001.

SRIVASTAVA A., BALASUBRAMANIAM R.: **Microstructural Characterization of Copper Corrosion in Aqueous and Soil Environments,** Materials Characterization, 55,p. 127-135, 2005.

SHOESMITH, D.W. **“Fuel Corrosion Processes Under Waste Disposal Conditions.”. Report prepared for the USDOE/YMSCO under the terms of the contract.** DE-AC08-95-NV11784,p.70, 1998.

SUSAWA T, SHIRAKI K, SHIMIZU Y.: **Biodegradable intracoronary stents in adult dogs.** J Am Coll Cardiol.;21:483A. Abstract. 1993.

TAN H.C., LIM Y.T.: **“What you need to know – Coronary Stenting –**

What's New in the Horizon?" Singapore Medical Journal. Singapore Med J; Vol 40(06). 1999,

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.

TRIGWELL S., SELVADURAY G.: **Effects of surface finish on the corrosion of NiTi alloys for biomedical applications.** Proc Second Int Conf Shap Mem Super Techn.;97:383–388,1997.

TUJI T., TAMAI H., KYO E.: **The effect of PLLA stent design on neointimal hyperplasia (in Japanese).** J Cardiol.;32:235A. Abstract, 1998.

VAN DER GIESSEN W. J., LINCOFF A. M.: **Schwartz RS. Marked inflammatory sequelae to implantation of biodegradable and nonbiodegradable polymers in porcine coronary arteries.** Circulation;94:1690–1697, 1996.

WARREN, G., HOUSTON, T. X.: **Techniques for Corrosion Measurement.** National Association of Corrosion Engineers, 1992.

WANG S.; BRADFORD S. A.: **Potentiodynamic Polarization Measurement by Controlling Potential inside a Crevice.** In: BRONSON, A.; WARREN, G. Techniques for Corrosion Measurement. Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, 1992.

WENNERBERG A., ALBREKTSSON T., ANDERSSON B.: **Design and surface characteristics of 13 commercially available oral implant systems.** International Journal of Oral Maxillofacial Implants, v. 8, n. 6, p. 622-633, 1993.

WENTZEL J.J., JANSSEN E., VOS J., SCHUURBIERS J.C., KRAMS R., SERRUYS P.W.: **Extension of increased atherosclerotic wall thickness into high shear stress regions is associated with loss of compensatory remodelling.** Circulation. 108:17-23, 2003.

WETTER N.U., DE ROSSI W.: **ICS Lectures: on industrial applications of lasers.** Viena :Unido Publication, 2000.

WARREN G.: **Techniques for Corrosion Measurement.** Houston, TX:

National Association of Corrosion Engineers, 1992.

WILSON P.W., D'AGOSTINO R.B., LEVY D., BELANGER A.M., SILBERSHATZ H., KANNEL W.B.: **Prediction of coronary heart disease using risk factor categories**. *Circulation*.;97 (18):1837-47, 1998.

WISSELINK W., PANETTA T.F.: **Endoluminal treatment of vascular occlusive disease**. *Surg Clin North Am*;78(5):863-878, 1998.

YAHIA E.M. et al.: **Postharvest Biology and Technology** 44 (2007) 107–115 thesis of carotenoids. Sozzi et al. 1996

YAN, W.; WANG, C.H.; ZHANG, X.P.; MAI, Y.W.: **Effect of transformation volume contraction on the toughness of superelastic shape memory alloys**, *Smart Materials and Structures*, vol.11, p. 947-955, 2002.

YANG, J.: **Fatigue characterization of superelastic Nitinol, SMST97: Proceedings of the Second International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies**, Asilomar Conference Center, Pacific Grove, California, USA, p.479-484, 1997.

YEO, C.Y.; TAM, S.C.; JANA, S. L.; MICHAEL, W. S.: **A technical review of laser drilling of aerospace materials**. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 42, n. 1, p. 15-49, 1994.

YILBAS B.S., KHALED M., KARATAS C., USLAN I., KELES O., USTA I.Y., AHSAN M.: **“Electrochemical properties of the laser nitride surfaces of Ti-6Al-4V”**, ME Department, KFUPM, Dharam, Arábia Saudita; Chemistry Department, KFUPM, Dharam, Arábia Saudita; Hacettepe University, Ankara, Turquia; Gazi University, Ankara, Turquia; 2005.

WEVER D.J.,VELDHUIZEN A.G.,DE VRIES J.,BUSSCHER H.J, UGES D.R, VAN HORN J.R.: **Electrochemical and Surface characterization of a nickel-titanium alloy**. *Biomaterials*, 19. p. 761-769, 1998.

ZARINS C. K., GIDDENS D. P., BHARADVAJ B. K., SOTTIURAI V. S., MABNON R. F., GLAGOV S.: **Carotid bifurcation atherosclerosis: quantitative correlation and plaque localization with flow velocity profiles and wall shear stress**. *Circ Res*.;53:502-14, 1983.

ZHANG S., MCCORMICK P.G.: **Thermodynamic Analysis of Shape**

Memory Phenomena – I: Effect of Transformation Plasticity on Elastic Strain Energy. Acta Mater, v. 48, pp. 3091-3101, 2000a.

ZHANG S.; MCCORMICK P. G.: **Thermodynamic Analysis of Shape Memory Phenomena – II: Modelling.** Acta Mater, v. 48, pp. 3091-3101, 2000b.

ZINGER O., ZHAO G., SCHWARTZ Z., SIMPSON J., WIELAND M., LANDOLT D., BOYAN B.: **Differential regulation of osteoblasts by substrate microstructural features.** Biomaterials 26: 1837-1847, 2005.