



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CINÉTICA DE CORROSÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
MATERIAIS A BASE DE LIGAS DE NiTi PARA APLICAÇÃO EM STENTS
CARDIOVASCULARES**

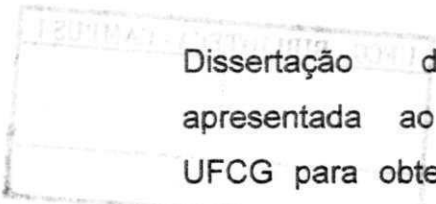
Aluno: Cláudio Emanuel Silva Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE
AGOSTO/2012

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

CINÉTICA DE CORROSÃO E CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL DE MATERIAIS A BASE DE NITÍ PARA APLICAÇÃO
EM STENTS CARDIOVASCULARES



Dissertação de Mestrado
apresentada ao PPGEQ da
UFCG para obtenção do Grau
de Mestre em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE
AGOSTO/2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

- O48c Oliveira, Cláudio Emanuel Silva.
Cinética de corrosão e caracterização microestrutural de materiais a base de NiTi para aplicação em *stents* cardiovasculares / Cláudio Emanuel Silva Oliveira. – Campina Grande, 2012.
123 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar.
Referências.
1. Liga NiTi. 2. Liga Memória de Forma. 3. Cinética Eletroquímica.
I. Título.

CDU 620.1:544.532(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

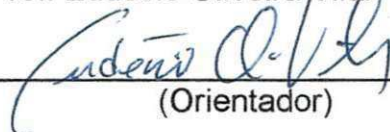
**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DO ALUNO CLÁUDIO EMANUEL SILVA OLIVEIRA**

**Título: Cinética de Corrosão e Caracterização Microestrutural de
Materiais a Base de Ni-Ti para Aplicação em Stents Cardiovasculares**

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

Prof. Eudésio Oliveira Vilar (Doutor)



(Orientador)

Aprovado

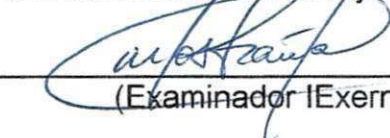
Prof. José Jailson Nicacio Alves (Doutor)



(Examinador Interno)

APROVADO


Prof. Carlos José de Araújo (Doutor)



(Examinador Externo)

APROVADO

Prof^a Ilza M^a do Nascimento Brasileiro (Doutor)



(Examinadora Externa)

Aprovado

Campina Grande, 23 de agosto de 2012

DEDICATÓRIA

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

*Dedico esta dissertação aos meus pais Cláudio Oliveira e Maria do Carmo,
A minha avó Maria Oliveira,
A minha irmã Heloisa Luana,
pelo amor, carinho e palavras de incentivo e sabedoria,
nos momentos mais difíceis.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação, confiança e acompanhamento em todos os momentos.

Também agradeço aos Professores Carlos José, Basílio Serrano, por disponibilizarem a liga metálica estudada, assim como os stents e a estrutura de seus laboratórios para que alguns ajustes fossem realizados.

Pela ajuda na realização de alguns ensaios, agradeço aos colegas Danielle Freire, Kátya Dias, Henrique Martinni, Grassi Estephanie e Emanuel Pereira.

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

Aos colegas de laboratório Caio Matheus, Carlos Thiago, Juliana Figueiredo, Danielle Freire, Kátya Dias e Izabelle Albuquerque, pela prestatividade sempre que se era solicitado.

Aos amigos Daniela Passos, Danielle Freire, Jocielys Rodrigues, Natiény Ferreira, Daiane e Drielly Valentim, agradeço por toda paciência nos momentos de ausência, de cansaço físico e mental, bem como pelo suporte com palavras de motivação em todos os momentos.

Agradeço em especial a minha amiga-irmã Andréa Brandão, por me apoiar, me ouvir, me aconselhar e acima de tudo acompanhar minha caminhada diária, mesmo nos momentos onde a distância e a correria se tornam um empecilho.

Agradeço aos meus "sobrinhos" Matheus e Maria Luiza, que mesmo sendo bebês me ajudavam a esquecer os problemas com um sorriso, com um olhar e com a satisfação de ver seus primeiros passos .

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

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Objetivo Geral.....	22
1.2 Objetivo Específico.....	23
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 Biomateriais.....	24
2.2 Stent.....	26
2.3 Ligas de NiTi.....	29
2.3.1 Histórico, aplicações e processos de fabricação.....	29
2.3.2 O sistema NiTi.....	32
2.3.2.1 Diagrama de Equilíbrio.....	32
2.3.2.2 Transformações martensíticas em ligas NiTi.....	34
2.3.2.3 Mecanismo de efeito memória de forma e superelasticidade – Efeito Memória de forma (EMF).....	34
2.4 Aplicações das ligas de NiTi.....	36
2.5 Emprego do laser em superfícies metálicas e suas finalidades.....	37
2.5.1 Processo de Irradiação por feixe de laser.....	37
2.5.1.1 A energia de superfície nos implantes.....	39
2.5.1.2 Alterações da superfície do material.....	40
2.5.1.3 Superfícies tratadas a laser e sua biocompatibilidade.....	42
2.5.1.4 Biocompatibilidade das ligas memória de forma Ni-Ti e reações imunológicas aos Stents	42
2.6 Corrosão de materiais metálicos.....	44
2.6.1 Fundamentos da corrosão eletroquímica.....	44
2.6.1.1 Termodinâmica eletroquímica.....	46
2.6.1.2 Velocidade de corrosão.....	48
2.6.1.3 Polarização e sobretensão.....	50
2.6.2 Passividade.....	55
2.6.3 Resistência à corrosão.....	56
3.MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.1 Equipamentos utilizados.....	58
3.2 Reagentes utilizados.....	61
3.3 Procedimento de preparação da superfície do CDP.....	64
3.4 Procedimento de análise nos testes eletroquímicos.....	66
3.5 Verificação do pH.....	71
3.6 Microscópio Eletrônico de Varredura / Espectrômetro de energia dispersiva.....	72

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1 Resultados obtidos na medição do pH.....	73
4.2 Comportamento eletroquímico das ligas de NiTi em Solução de Hank's.....	74
4.2.1 Análises dos ensaios de resistência a polarização linear.....	74
4.2.2 Taxa de corrosão.....	80
4.2.3 Potencial de corrosão.....	86
4.2.4 Análise dos ensaios de corrosimetria.....	92
4.3 Caracterização das superfícies por meio de MEV/EDS.....	98
5. CONCLUSÃO.....	109
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Stent cardiovascular a base de NiTi parcialmente expandido (à esquerda) e completamente expandido (à direita).....	27
Figura 2. Fotografia digital de <i>stent</i> sobre balão.....	27
Figura 3. Diagrama de fase do sistema NiTi.....	32
Figura 4. Ilustração do EMF e curva deformação <i>versus</i> tensão-temperatura.....	34
Figura 5. Mecanismo de EMF.....	34
Figura 6. Espectro eletromagnético.....	37
Figura 7. Diferentes posições do ponto focal.....	41
Figura 8: Representação gráfica da lei de Tafel.....	54
Figura 9: Foto do potenciostato da PAR, modelo VMP3 multicanal.....	59
Figura 10: Foto da célula eletroquímica a três eletrodos.....	59
Figura 11: Foto da célula eletroquímica a três eletrodos.....	64
Figura 12: Imagem das amostras de NiTi sem corte a laser (à esquerda) e com corte a laser (à direita)..	67
Figura 13. Curva de polarização linear hipotética para determinação da resistência de polarização.....	68
Figura 14. Gráfico de Tafel.....	69
Figura 15. MEV da superfície de amostras NiTi grupo 2 (55 % Ni) não irradiadas com aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	98
Figura 16. MEV da superfície de amostras NiTi grupo 1 (54,85 % Ni) não irradiadas com aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	98
Figura 17. MEV da superfície de amostras NiTi grupo 3 (VIM 51, 55,90 % Ni) não irradiadas com aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	99
Figura 18. MEV da superfície de amostras NiTi grupo 2 (55 % Ni) não irradiadas após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	99
Figura 19. MEV da superfície de amostras NiTi grupo 1 (54,85 % Ni) não irradiadas após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	99

Figura 20. MEV da superfície de amostras NiTi grupo 3 (55,90 % Ni) não irradiadas após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	99
Figura 21. MEV da amostra da superfície da liga NiTi (55 % Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm ²) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	100
Figura 22. MEV da superfície da liga NiTi (55 % Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56J/cm ²) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente	100
Figura 23. MEV da superfície da liga NiTi (54,85 % Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280J/cm ²) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	100
Figura 24. MEV da superfície da liga NiTi (54,85 % Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56 J/cm ²) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	101
Figura 25. MEV da superfície da liga NiTi (55,90 % Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm ²) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	101
Figura 26. MEV da superfície da liga NiTi (55,90 % Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56 J/cm ²) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	101
Figura 27. MEV da superfície da liga NiTi do grupo 2 (55 % Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm ²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	101
Figura 28. MEV da superfície da liga NiTi (55 % Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56J/cm ²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.	102
Figura 29. MEV da superfície da liga NiTi do grupo 1 (54,85 % Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm ²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	102
Figura 30. MEV da superfície da liga NiTi (54,85 % Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56J/cm ²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.	102

Figura 31. MEV da superfície da liga NiTi do grupo 3 (55,90 % Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm ²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.....	102
Figura 32. MEV da superfície da liga NiTi (55,90 % Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56J/cm ²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente	103
Figura 33. EDX da amostra NiTi-1 (55 % Ni): não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm ²) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm ²) respectivamente.....	105
Figura 34. EDX da amostra NiTi-2 (54,85 % Ni): não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm ²) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm ²) respectivamente.....	106
Figura 35. EDX da amostra NiTi-3 (55,90 % Ni): não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm ²) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm ²) respectivamente.....	107
Figura 36. EDS da amostra NiTi-3 (55 % Ni) após ensaios eletroquímicos: não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm ²) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm ²) respectivamente.....	108
Figura 37. EDS da amostra NiTi-3 (54,85 % Ni) após ensaios eletroquímicos: não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm ²) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm ²) respectivamente.....	109
Figura 38. EDS da amostra NiTi-3 (55,90 % Ni) após ensaios eletroquímicos: não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm ²) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm ²) respectivamente.....	110
Figura 39. MEV da superfície do stent antes dos ensaios eletroquímicos em aumentos de: 100 x, 500x, 1000x, 5000x respectivamente.	111
Figura 40. MEV da superfície do stent após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 100 x, 500x, 1000x, 5000x respectivamente.	112
Figura 41. EDS do stent antes dos testes eletroquímicos e após os testes eletroquímicos, respectivamente.....	112

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Reagentes/produtos químicos utilizados para limpeza das amostras e preparação da solução balanceada de Hank's	61
Quadro 2. Composição da Solução Balanceada de Hank's adquirida através do fabricante INLAB Diagnóstica.	62
Quadro 3. Composição química das LMF a base de NiTi.	63
Quadro 4. Parâmetros selecionados para aplicação do feixe de laser.	64
Quadro 5. Relação entre composição de níquel, intensidade de laser e alteração na resistência da liga de nitinol	97

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Valores de R_p obtidos para amostras do grupo 1	76
Gráfico 2. Valores de R_p obtidos para amostras do grupo 2	76
Gráfico 3. Valores de R_p obtidos para amostras do grupo 3.	77
Gráfico 4. Valores de R_p obtidos para amostras sem irradiação por feixe de laser.	78
Gráfico 5. Valores de R_p obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 20120.	79
Gráfico 6. Valores de R_p obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 35255	79
Gráfico 7. Valores de R_p obtidos para todas as amostras em todas as condições de irradiação por feixe de laser	80
Gráfico 8. Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras do grupo 1.....	81
Gráfico 9. Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras do grupo 2.....	82
Gráfico 10. Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras do grupo 3.....	82
Gráfico 11. Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser ausente.....	83
Gráfico 12. Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 20120.....	84
Gráfico 13. Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 35255.....	84
Gráfico 14. Valores de taxa de corrosão (mm/ano) obtidos para todas as amostras em todas as condições de irradiação por feixe de laser.....	84
Gráfico 15. Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras do grupo 1 (54,85 % Ni).....	87
Gráfico 16. Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras do grupo 2 (55 % Ni).....	87
Gráfico 17. Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras do grupo 3 (55,90 % Ni).....	88
Gráfico 18. Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras sem laser... ..	89
Gráfico 19. Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 20120.....	90

Gráfico 20. Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 35255.....	90
Gráfico 21. Valores de potencial de corrosão (mV) obtidos para todas as amostras em todas as condições de irradiação por feixe de laser.....	91
Gráfico 22. Valores de resistência de polarização obtidos para amostras do grupo 1.....	93
Gráfico 23. Valores de resistência de polarização obtidos para amostras do grupo 2.....	93
Gráfico 24. Valores de resistência de polarização obtidos para amostras do grupo 3.....	94
Gráfico 25. Valores de resistência de polarização obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser ausente.....	95
Gráfico 26. Valores de resistência de polarização obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser na condição 20120.....	96
Gráfico 27. Valores de resistência de polarização obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser na condição 35255.....	96

LISTA DE SÍMBOLOS e ABREVIACÕES

- A** – Área (m^2);
- a** - Atividade ou Concentração Efetiva das Espécies Envolvidas;
- A_f** - Temperatura de Término da Transformação Austenítica (k);
- A_i** - Temperatura de Início da Transformação Austenítica (k);
- ASTM** - American Society for Testing and Materials;
- b_a** - Declive de Tafel Anódica;
- b_c** - Declive de Tafel Catódica;
- CCC** - Cúbica de Corpo Centrado;
- CDP** - Corpos-de-prova;
- CR** - Taxa de Corrosão (mm/ano);
- d** – Densidade (kg/m^3);
- DCE** - Dupla Camada elétrica;
- DSC** - Calorimetria Diferencial;
- E_{corr}** - Potencial de Corrosão (mV);
- EDS** - Espectroscopia de Energia Dispersiva;
- E_e** - Potencial de Equilíbrio (mV);
- E_e⁰** - Potencial de Equilíbrio Padrão (mV);
- E_f** - Potencial Final (mV);
- E_i** - Potencial Inicial (mV);
- EMF** - Efeito Memória de Forma;
- E_{oc}** - Potencial de Circuito Aberto (mV);
- EW** - Peso Equivalente;
- F** - Constante de Faraday (96489 A.s/mol);
- FDA** - Food and Drug Administration;
- f.e.m.** - Força Eletromotriz;
- f_i** - Fração de Massa do I-ésimo Elemento da Liga;
- G1** - Grupo 1;
- G2** - Grupo 2;
- G3** - Grupo 3;
- G4** - Grupo 4;

ΔG - Variação de Energia Livre;
 ΔG^0 - Variação de Energia Livre Padrão;
 I_{corr} - Corrente de Corrosão (A);
 j_a - Densidade de Corrente Parcial Anódica ($\mu.A/cm^2$);
 j_c - Densidade de Corrente Parcial Catódica ($\mu.A/cm^2$);
 J_{corr} - Densidade de Corrente de Corrosão ($\mu.A/cm^2$);
 j_o - Densidade de Corrente de Troca ($\mu.A/cm^2$);
K - Constante de Equilíbrio termodinâmico;
L - Litro;
LMF - Liga Memória de Forma;
ln - Logaritmo Natural;
 M_{eq} - Massa Equivalente (g/equivalente);
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;
 M_i - Temperatura de Início da Transformação Martensítica (k);
MIT - Martensita Induzida por Tensão;
 M_f - Temperatura de Término da Transformação Martensítica (k);
n - Número de Elétrons Envolvidos na Reação;
 η - Sobretensão (mV);
 η_a - Sobretensão Anódica (mV);
 η_c - Sobretensão Catódica (mV);
 η^A - Sobretensão de Ativação (mV);
 η_a^A - Sobretensão de Ativação Anódica (mV);
 η_c^A - Sobretensão de Ativação Catódica (mV);
NOL - Naval Ordnance Laboratory;
Ox - Oxidação;
pH - Potencial Hidrogeniônico;
R - Constante dos Gases;
Ra - Rugosidade de Superfície;
Red - Redução;
 R_p - Resistência de Polarização;
SE - Superelasticidade;
t - Tempo (s);

T - Temperatura Absoluta;

TCP - Fosfato Tricálcio;

V_{corr} - Velocidade de Corrosão (mm/ano);

W_i - Massa Atômica do I-ésimo Elemento da Liga;

z_i - Valência do I-ésimo Elemento da Liga;

α - Coeficiente de Transferência de Carga;

↑ - aumento (com relação a: composição de níquel, irradiação por feixe de laser e resistência da liga metálica) ;

↓ - diminuição (com relação a: composição de níquel, irradiação por feixe de laser e resistência da liga metálica);

- - ausência (com relação à irradiação por feixe de laser).

RESUMO

A utilização de ligas de NiTi tratadas superficialmente, permite combinar as características da liga metálica em estudo com as características do revestimento a ser formado na superfície do material base. Neste trabalho foram estudadas a cinética de corrosão e as características encontradas em cada liga de NiTi com composição diferenciada para uma melhor abordagem do problema, analisando não apenas as superfícies tratadas superficialmente, como também àquelas que não sofreram nenhuma modificação. Com isso, o comportamento eletroquímico das ligas metálicas de NiTi foi verificado em um meio que se assemelha bastante as condições corpóreas. A partir de ensaios eletroquímicos, foi possível a comparação dos resultados obtidos entre as ligas metálicas em estudo. Além dos métodos eletroquímicos empregados no estudo da resistência a corrosão das ligas metálicas de NiTi, também foram utilizadas métodos de análises na quantificação das modificações superficiais oriundas dos tratamentos empregados. Foi observado ao longo deste trabalho a resistência que os materiais a base de nitinol possuem, quando submetidos a teste em solução de Hank's que se assemelha bastante ao sangue, como também utilizando uma temperatura em torno de 37 °C que é normalmente a temperatura encontrada no corpo humano e constata-se uma boa durabilidade do material. Os testes utilizados na análise das modificações ocorridas na superfície das amostras revelaram as mudanças causadas quando a superfície passa por irradiações por feixe de laser de acordo com cada composição da liga e os possíveis danos que isso pode acarretar no processo de degradação do material.

Palavras-Chave: Liga NiTi, liga memória de forma, cinética eletroquímica, *stent* vasculares e solução de Hank's.

ABSTRACT

The use of NiTi alloys surface treated, allows to combine the characteristics of the alloy in a study of the characteristics of the coating to be formed on the surface of the base material. In this study the kinetics of corrosion and features found in each NiTi alloy with different composition to better approach the problem by analyzing not only superficially treated surfaces, as well as those who experienced no change. Therefore, the electrochemical behavior of NiTi alloys was verified in a way that closely resembles the bodily conditions. From electrochemical tests, it was possible to compare the results between the alloys under study. Besides the methods employed to study the electrochemical corrosion resistance of alloys of NiTi, were also used assay methods in quantification of surface modifications coming from the treatments. It was observed throughout this work the resistance that the material to base nitinol have, when subjected to test in a solution of Hank's that closely resembles the blood, as well as using a temperature around 37 ° C which is normally the temperature found in human body and it is observed a good durability of the material. The tests used in the analysis of the changes occurring on the surface of the samples revealed changes caused when the surface undergoes irradiation by laser beam according to each alloy composition and the possible damage that may result in degradation of the material.

Key - Words: NiTi alloy, shape memory alloy, electrochemical kinetics, vascular stent and Hank's solution.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais com Efeito Memória de Forma também considerados materiais inteligentes, pois são capazes de se modificarem em relação às mudanças do meio que os envolve. As ligas com Efeito Memória de Forma (EMF), são ligas capazes de retornarem à sua forma original quando submetidas a processos termomecânicos próprios.

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

Com o surgimento de stents expansíveis por balão no ano de 1988 e a aprovação do FDA (Food and Drug Administration) para procedimentos vasculares periféricos em 1990 e vasculares coronários em 1994, milhões de indivíduos foram submetidos a procedimentos de implantes de stents coronários (OTSUKA, 2002). O desenvolvimento de maneira acelerada neste campo da medicina teve como base os excelentes resultados obtidos para o implante de stents comparados ao da angioplastia tradicional por balão.

Dependendo da aplicação desse material metálico, um desempenho satisfatório contra ataque corrosivo é um dos requisitos essenciais para o emprego de ligas NiTi com EMF. De qualquer forma, os resultados dos primeiros testes de corrosão conduzidos sobre ligas de NiTi, revelaram que essas ligas binárias podem resistir à corrosão por pites em ambiente marinho (JACKSON *et al*, 1972). Nas últimas décadas, vários estudos têm demonstrado que a resistência à corrosão da liga metálica de NiTi é atribuída à presença de um filme fino de óxido passivo cobrindo a superfície dessa liga binária.

A formação de um filme de óxido muito estável, contínuo e altamente aderente sobre a superfície do NiTi é a condição básica para configurar uma barreira de proteção efetiva contra corrosão quando a liga é submetida a um eletrólito suficientemente agressivo, especialmente em soluções aquosas com

cloreto de sódio dissolvido. A quebra de passividade da liga é uma possibilidade real e pode levar a corrosão localizada a partir de sítios específicos (RONDELLI, 1996; SHABALOVSKAYA, 2003).

Uma grande quantidade de evidências positivas para a utilização de stent comprovou que o uso destes dispositivos médicos é de fundamental importância para a ciência, por relacionar as mais complexas tecnologias de processo e projeto, bem como para melhorar a qualidade de vida das pessoas que sofrem de doenças coronarianas (OTSUKA, 2002).

Todavia, para que seja possível a evolução nas etapas de projeto e processamento deste tipo de dispositivo médico, é de grande importância uma detalhada caracterização dos materiais utilizados, bem como do produto finalizado, pois com esse amplo conhecimento de suas características é possível melhorá-las.

Uma das abordagens utilizadas para este tipo de caracterização é a análise de similares, que envolve a comparação entre diferentes produtos com a mesma aplicação (no caso, os stents), para determinar semelhanças e diferenças relevantes entre eles e quais as propriedades relevantes e dignas de melhoria em cada um.

1.1 OBEJTIVO GERAL

O presente trabalho tem como principal objetivo estudar a cinética de corrosão de ligas de NiTi a partir de ensaios eletroquímicos de polarização linear e corrosimetria utilizando como eletrólito a solução de Hanks (plasma sanguíneo sintético), visando posteriormente a possível utilização dessas ligas de NiTi em *stents* cardiovasculares.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a cinética de corrosão dos materiais testados em solução de Hank's a temperatura de 37°C;
- Aplicar e analisar os resultados da técnica eletroquímica de polarização linear e corrosimetria por meio do software Ec-Lab, versão 10.19;
- Caracterizar morfologicamente as ligas de NiTi após os ensaios eletroquímicos utilizando técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriais

Os biomateriais são definidos como "substâncias (puras ou combinadas) de origem natural ou sintética, com exceção de drogas, que podem ser utilizadas por um período de tempo indeterminado para tratar, aumentar ou substituir, parcial ou inteiramente, tecidos, órgãos ou funções corporais" (WILLIAMS, 1987). Adicionalmente, "Devem ser tolerados de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos, pois são utilizados como um todo ou parte de um sistema que trata, restaura ou substitui algum órgão, tecido ou função do corpo" (MIRTCHI, 1989).

São classificados como biomateriais todos os materiais empregados na medicina, odontologia, medicina veterinária e farmacologia, além daqueles utilizados na forma de implantes em contato direto com um tecido do corpo. Park, 1979, define os biomateriais como sendo materiais que mesmo estando fora do corpo entram em contato com fluidos corpóreos, de modo contínuo ou intermitente, o que inclui bisturis, lâminas e demais instrumentos cirúrgicos nesta classificação.

A grande procura por biomateriais e o grande avanço neste campo de estudo têm crescido principalmente devido ao aumento da população e de sua expectativa de vida, aumentando assim a quantidade de pacientes necessitando de intervenções que melhorem sua qualidade de vida – casos de pacientes com osteoporose, por exemplo. A popularização dos veículos de transporte também aumentou a incidência de acidentes que resultam em fraturas que exigem próteses, implantes e equipamentos médicos.

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

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

de não apresentar efeitos tóxicos ou prejudiciais em sistemas biológicos; porém esta definição é bastante incompleta, pois trata apenas da ausência de reações negativas sem incluir interações positivas desejáveis. Segundo a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), biocompatibilidade é a comparação entre a resposta produzida por um tecido implantado com o material em estudo e a resposta reconhecida e estabelecida como adequada com materiais-controle (ASTM-F1088). Esta definição também não é considerada completamente adequada por se referir apenas a respostas locais em tecidos, em modelos animais.

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

Os biomateriais podem ser reunidos em classes, segundo a resposta fisiológica obtida (HENCH, 1993; RIGO, 1999), em:

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

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

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

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

2.2 Stent

O *stent* é um dispositivo médico definido como “um tubo curto e estreito, de metal ou polímero, normalmente na forma de rede, que é inserido no lúmen de um vaso anatômico (como uma artéria ou um duto biliar) especialmente para manter aberta uma passagem previamente bloqueada, total ou parcialmente” (MERRIAMWEBSTER [ONLINE]).

O nome foi dado em homenagem a Charles R. Stent (1845-1901), um dentista inglês notável por introduzir avanços tecnológicos na sua área (MEDICINENET.COM [ONLINE]).

Os stents são introduzidos em artérias coronárias estreitadas para ajudar a mantê-las abertas, permitindo então um melhor fluxo de sangue e oxigênio para o coração. Também podem ser utilizados em outras estruturas tais como o esôfago para tratar uma constrição, o ureter para manter a drenagem da urina dos rins, e o duto biliar para mantê-lo aberto (MEDICINENET.COM [ONLINE]).

A partir da invenção de stents expansíveis por balão por Palmaz em 1988, e a aprovação do FDA (*Food and Drug Administration*) para procedimentos vasculares periféricos em 1990 e vasculares coronários em 1994, mais de 10 milhões de pessoas nos EUA foram submetidas a procedimentos coronários ou implantes de stents coronários (SCHUESSELER, 2007). O rápido avanço neste campo da medicina teve como base os melhores resultados obtidos para o implante de stents comparados aos da angioplastia convencional por balão.

Os riscos da utilização de stent incluem (MEDLINEPLUS MEDICAL ENCYCLOPEDIA [ONLINE]):

- Reação alérgica ao material do stent;
- Reação alérgica à droga utilizada no stent farmacológico;
- Formação de coágulos sanguíneos;
- Entupimento do interior do stent (reestenose);
- Ruptura do duto ou vaso quando o stent é implantado.

Um stent deve ser escolhido a partir da sua configuração, tipo, materiais constituintes, e quaisquer modificações superficiais, revestimentos e/ou fármacos (ISO/FDIS, 2008).

Por configuração entende-se a forma do stent (ISO/FDIS, 2008): cilíndrico, cônico, alargado, espiralado, segmentado, bifurcado etc. A maioria dos stents é feita de um material metálico ou polimérico em formato de rede tubular (Medlineplus Medical Encyclopedia [online]; Merriamwebster.com [online]), como aço inoxidável, ligas níquel-titânio e cromo-cobalto, tântalo, nióbio, poliácido láctico, entre outros.

A grande vantagem da utilização de materiais biodegradáveis é que qualquer risco em longo prazo associado a um objeto estranho implantado no corpo é eliminado, e não há os efeitos mecânicos adversos em longo prazo como os stents convencionais, tais como o colapso do stent ou a fratura de hastes (SCHUESSELER, 2007). Polímeros biodegradáveis apresentam uma série de desafios, como a força radial, um perfil largo, taxas e produtos de degradação, biocompatibilidade e radiopacidade.

Necessidades médicas não atendidas e avanços tecnológicos levaram a esforços adicionais para melhorar as propriedades dos materiais e desenvolver novos materiais para stents vasculares.

Stents vasculares são produzidos por diferentes processos, normalmente partindo-se de um tubo trefilado que sofre uma usinagem, podendo ser dos seguintes tipos (SCHUESSELER, 2007):

- Usinagem a laser para corte de precisão, com razões de aspecto (largura da curva de corte/espessura de parede) de até 12:1. Este é o processo mais adequado para atender os critérios de miniaturização e a tolerância dimensional estreita da fabricação de stents. Como é um processo térmico, a formação de uma zona termicamente afetada (ZTA) é inevitável e a sua posterior remoção deve ser levada em conta na determinação das dimensões da estrutura durante o corte.

- Usinagem fotoquímica, que tem sido usada para produzir stents de aço inoxidável em combinação com conformação e soldagem, ou *stents* de nitinol em combinação com ajuste da forma.

Depois do processo de usinagem, é realizada uma etapa de

eletropolimento, para remoção de cantos vivos e irregularidades na superfície dos stents, que são então interligados no sistema de entrega (*stent delivery system*, SDS).

A Figura 1 mostra um exemplo de um modelo de stent como usinado e após a sua expansão.

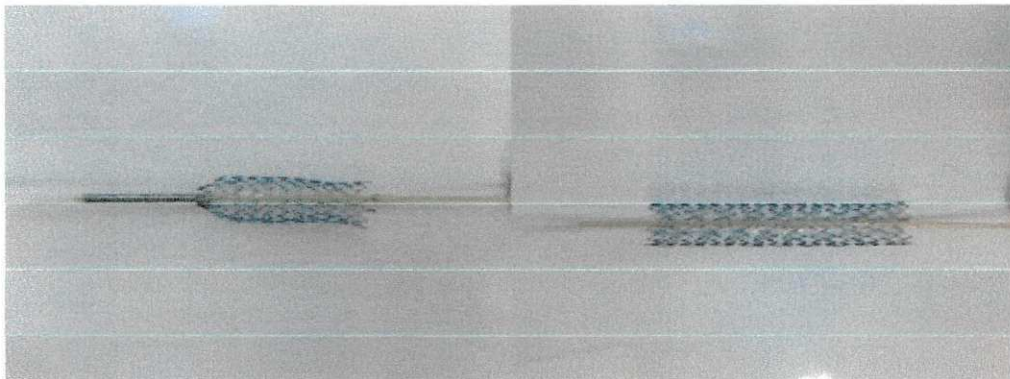


Figura 1: Stent cardiovascular a base de NiTi parcialmente expandido (à esquerda) e completamente expandido por balão (à direita).

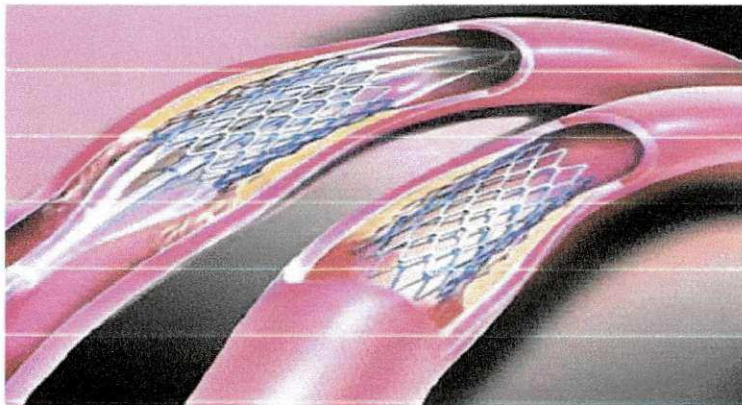


Figura 2: Fotografia digital de *stent* sobre balão (VAZQUEZ, P. A. M.).

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

O desempenho do stent pode ser influenciado de acordo com as características da superfície dessas próteses. Análises *in vitro* sugerem que metais que possuem maior potencial de superfície, atraem plaquetas carregadas negativamente e proteínas plasmáticas, conferindo trombogenicidade aumentada

(CHAMIÉ, 2009). Uma superfície rugosa também pode promover trombose dos stents. Nesse sentido, polimento eletroquímico dos stents metálicos tem resultado em superfícies menos trombogênicas, melhorando sua segurança. Também a redução da espessura das hastes dos stents é um avanço que apresentou grande impacto na redução das taxas de reestenose (CHAMIÉ, 2009; CAMPOS, 2009).

A classificação dos stents podem ser quanto ao seu tipo, podendo variar de acordo com sua estrutura, composição, recobrimento, dentre outros fatores. O stent analisado neste trabalho que é composto pela liga metálica de NiTi, pode ser classificado como sendo um stent nu (stent sem revestimento ou cobertura, pode ser de um ou mais materiais), expansível por balão (stent cujo diâmetro é aumentado do seu tamanho pré-implante para o seu tamanho pós-implante com o auxílio de um cateter-balão) e compósito (stent constituído de mais de um material ou composto que fornece um aumento de apoio estrutural significativo (maior que 5% no implante) de acordo com ISO/FDIS (2008).

Os stents devem possuir atributos para atingir o desempenho desejado ao longo e após o processo de angioplastia, permitindo um acesso preciso e seguro ao local desejado, ser de fácil visualização quando ocorrer à utilização da técnica de fluoroscopia, assegurar a fixação e aposição efetiva no local desejado da vasculatura e manter a integridade (ISO/FDIS, 2008).

2.3 Ligas de NiTi

2.3.1. Histórico, aplicações e processos de fabricação

A Superelasticidade (SE) e o Efeito Memória de Forma (EMF) são propriedades que alguns materiais possuem, em especial um determinado grupo de ligas metálicas, de recuperar grandes deformações quando o carregamento é retirado, ou quando são aquecidos a temperaturas relativamente baixas, readquirindo a configuração anterior à deformação.

Dentre as ligas que apresentam SE e/ou EMF, evidencia-se aquelas dos sistemas NiTi, CuZnAl, CuAlNi e AuCd, que admitem deformações reversíveis entre 3% e 8% (KRISHNAN *et al.*, 1974; SHAW & KYRIAKIDES, 1995; HUMBEECK & STALMANS, 1998; OTSUKA & WAYMAN, 1998; HODGSON *et al.*,

1999; MCNANEY *et al.*, 2003).

No ano de 1932 foi observado o primeiro registro de uma transformação martensítica com memória de forma, devida a Chang & Read (citado por HODGSON *et al.*, 1999), em que a reversibilidade da transformação foi observada em AuCd através de metalografia e calorimetria diferencial (DSC). Em 1938, a transformação foi verificada em latão (CuZn) e, em 1962, Buehler *et al.* (citado por HODGSON *et al.*, 1999) verificaram o efeito em liga níquel-titânio (NiTi) equiatômica, no "Naval Ordnance Laboratory – NOL" em Silver Springs, Maryland – EUA. Passados dez anos, alguns produtos fabricados com o material estavam disponíveis no mercado e a compreensão do efeito já se encontrava avançada.

Dentre as ligas que exibem EMF, ligas de NiTi e à base de Cu foram alvo da maioria dos esforços de pesquisa e exploração comercial (HODGSON *et al.*, 1999). A primeira utilização em grande escala de uma liga com memória de forma (LMF) deu-se em 1971, com uma conexão de NiTi para tubulação hidráulica de titânio da aeronave Grumman F-14 (MELTON, 1998; WAYMAN, 1980; OTSUKA & REN, 1999). Porém, foram necessários aproximadamente 25 anos para que as LMF se tornassem materiais funcionais bem conhecidos. A princípio, as ligas de Cu possuíam uma superioridade em relação a sua qualidade e eram utilizadas em diversas áreas, porém com o surgimento das ligas de NiTi e a constatação de seus atributos, ela começou a ser utilizada em grande parte das aplicações comerciais (HUMBEECK, 1999).

No ano de 1999, Otsuka & Ren atribuíram a existência de um número superior a 10.000 patentes de aplicações de materiais com EMF e/ou SE, dentre eles as ligas de NiTi. Indicaram os aros ortodônticos como a primeira utilização comercial da propriedade de Superelasticidade destes materiais, sendo utilizado inicialmente um material martensítico à temperatura ambiente. Destacaram o emprego, àquela época, do mecanismo de Superelasticidade da martensita induzida por tensão (MIT), sendo este particularmente adequado às aplicações médicas e dentárias, uma vez que a otimização do efeito pode ser conseguida facilmente em uma faixa de temperaturas entre a ambiente e a do corpo humano. Ao contrário das aplicações das ligas com EMF, que muitas vezes podem ser projetadas com o emprego de outros materiais a um custo mais baixo (bimetals,

por exemplo), a propriedade da Superelasticidade é apresentada tipicamente apenas por esses materiais. Além do fato de que as ligas NiTi são os metais com maior "efeito mola" hoje disponíveis, o projeto de componentes superelásticos é relativamente simples, não demandando ciclagem térmica ou mecanismos de reconfiguração no resfriamento (HUMBEECK, 1999).

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

Em se tratando da fabricação, as ligas de NiTi com Efeito Memória de Forma, possuindo uma composição aproximadamente equiatômica, apresentam problemas como a necessidade de controle rigoroso da composição química, bem como a dificuldade de trabalho a frio e por último a necessidade de tratamento termo-mecânico para produzir a propriedade de memória de forma. Como o Ti líquido reage fortemente com oxigênio, o material para produção da liga é fundido a vácuo por indução sob alta frequência, através de feixe de elétrons, plasma ou a arco com argônio. A capacidade de se trabalhar a quente melhora com o aumento da temperatura, em especial sob temperaturas acima de 527 °C, e a temperatura ótima está situada em torno de 800 °C. Já a capacidade de se trabalhar a frio é bem pior que a quente, sendo bastante prejudicada pela composição da liga, piorando com o aumento do teor de Ni, especialmente se este exceder 51% at. Após ser trefilado, o fio de NiTi é modificado para possuir um arranjo estrutural específico final e em seguida sofre tratamento térmico para adquirir a propriedade

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

2.3.2. O sistema NiTi

2.3.2.1. Diagrama de equilíbrio

As ligas de NiTi, aproximadamente equiatômicas, possuem propriedades de Efeito Memória de Forma e Superelasticidade, quando submetidas a transformações martensíticas termoelásticas, induzidas por variações de temperatura e/ou tensão a partir de fase austenítica B2 ordenada.

A Figura 3 apresenta um diagrama de equilíbrio desenvolvido por Massalski *et al.* (citado por OTSUKA & REN, 2005) para o sistema NiTi. Na região central, limitada pelas fases Ti_2Ni e $TiNi_3$, encontra-se a fase de interesse, $TiNi$, que a $1090\text{ }^\circ\text{C}$ no resfriamento (linha pontilhada) sofre uma transição desordem-ordem, de cúbica de corpo centrado (CCC) para B2 ordenada. Abaixo de $650\text{ }^\circ\text{C}$ a região da fase B2 torna-se muito estreita, determinando sua composição aproximadamente equiatômica.

As ligas que possuem maiores percentuais de Ni decompõem-se quando resfriadas lentamente a partir de altas temperaturas, ou quando envelhecidas a temperaturas abaixo de $700\text{ }^\circ\text{C}$ após têmpera a partir de altas temperaturas (SABURI, 1998). Neste caso, o processo de precipitação produz fases metaestáveis, Ti_3Ni_4 e Ti_2Ni_3 nesta ordem com o tempo de envelhecimento, até ser atingida a segunda fase estável $TiNi_3$.

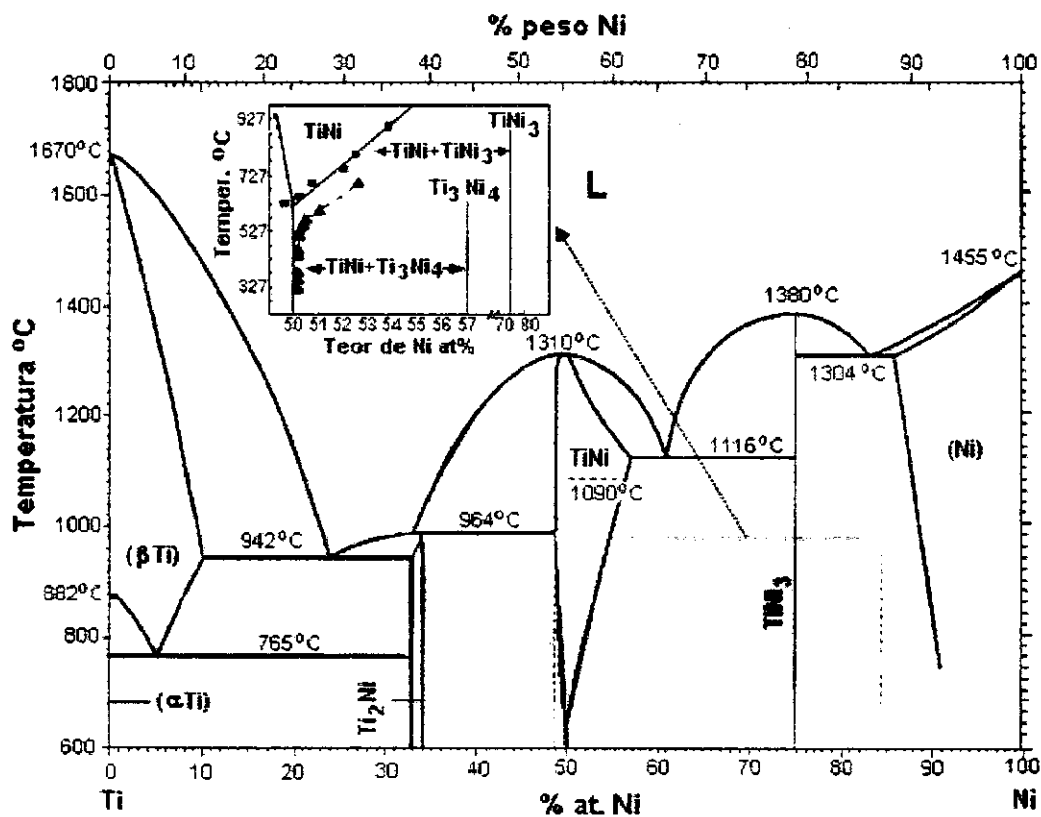


Figura 3: Diagrama de fase do sistema NiTi (OTSUKA & REN, 2005).

Os Efeitos Memória de Forma e Superelasticidade em ligas NiTi de composição aproximadamente equiatômica são produzidos e aprimorados através de tratamentos termomecânicos. A composição final de interesse para Efeito Memória de Forma e Superelasticidade é TiNi + Ti₃Ni₄. A fase Ti₃Ni₄ forma-se nos primeiros estágios de envelhecimento a baixas temperaturas, na forma de plaquetas finas coerentes com a matriz. Estas produzem campos de deformação ao seu redor, afetando as propriedades nas ligas NiTi na medida em que endurecem a fase matriz B2 (fase β), o que aumenta a recuperabilidade da forma (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

2.3.2.2. Transformações martensíticas em ligas NiTi

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

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

2.3.2.3. Mecanismos de Efeito Memória de Forma e Superelasticidade

A propriedade EMF, tal como definida ao longo desse trabalho, está ilustrada esquematicamente na Figura 4(a), em que o material, após sofrer grandes deformações devidas à aplicação de tensão, uma vez retirada esta

tensão recupera sua forma inicial com o aumento da temperatura. A Figura 4(b) mostra uma típica curva de deformação *versus* tensão-temperatura, correspondente a este comportamento. A recuperação de forma ocorre pela transformação reversa, da martensita para a fase autenítica (Figura 5).

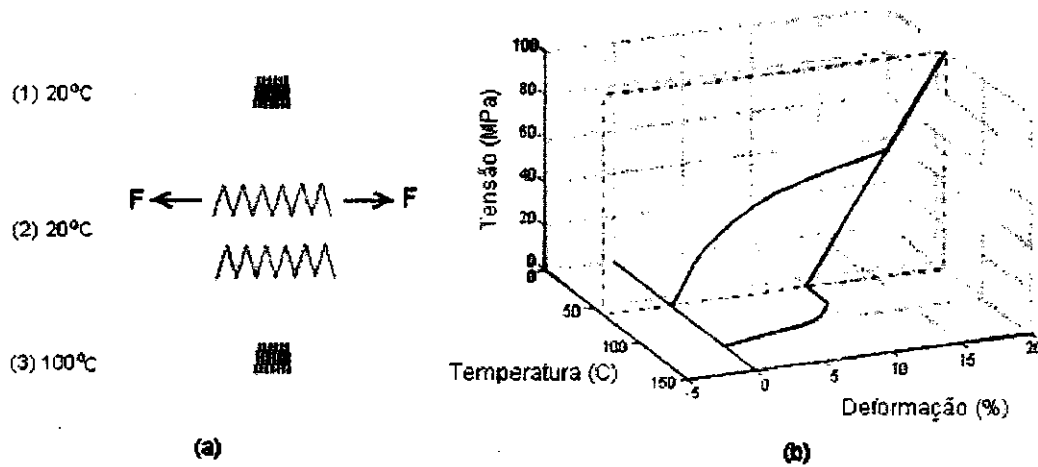


Figura 4: (a) Ilustração do EMF (OTSUKA & WAYMAN, 1998), (b) curva deformação *versus* tensão-temperatura (AURICCHIO & LUBLINER, 1997).

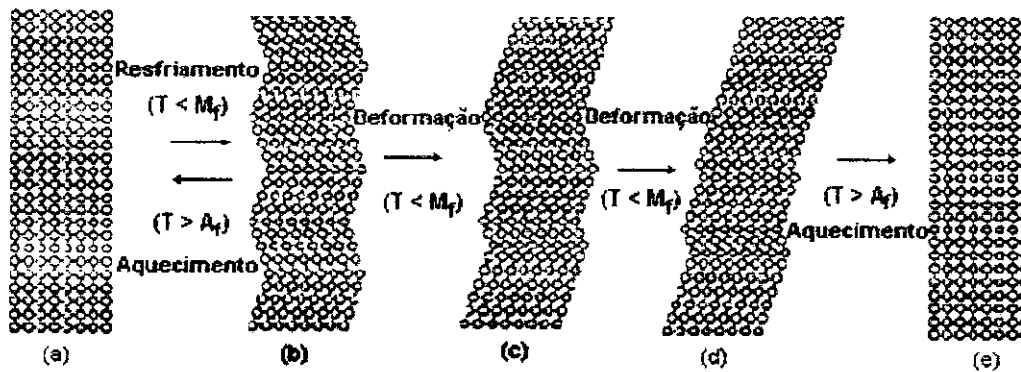


Figura 5: Mecanismo de EMF (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

No início o material está austenítico Figura 5(a) e, com seu resfriamento, forma-se a martensita auto-acomodada, multivariante Figura 5(b). Em seguida, é submetido a carregamento mecânico, induzindo a conversão da martensita

multivariante em martensita univariante (demaclação ou reorientação de variantes), adquirindo deformação residual Figura 5(c) e Figura 5(d). Finalmente na Figura 5(e), a configuração inicial é recuperada através de aquecimento acima da temperatura de término da transformação austenítica (A_f) (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

Segundo Otsuka & Wayman (1998), a deformação pode ser totalmente recuperada quando (a) tiver ocorrido somente por movimento de contornos de macla e (b) a transformação for cristalograficamente reversível. Caso uma das duas condições não for observada, ou ocorrer apenas parcialmente, o EMF não será completo. Já Krishnan *et al.* (1974) afirmam que a recuperação total nunca é conseguida, resultando sempre alguma deformação plástica, que não é recuperada com o aquecimento até a temperatura de término da transformação austenítica (A_f). Uma das razões da reversibilidade da martensita termoelástica é a inerente pequena quantidade de deformação elástica criada pela mudança de estrutura cristalina, de maneira que os limites elásticos das fases envolvidas não são excedidos, não ocorrendo, portanto deformações plásticas. As microdeformações que aparecem em torno das placas individuais de martensita são efetivamente canceladas pela formação de grupos de placas mutuamente acomodadas, resultando em pequena mudança de forma líquida (PERKINS, 1981).

2.4. Aplicações das ligas de NiTi

Os componentes fabricados a partir de ligas de NiTi, possuem uma grande gama de aplicações em diversas áreas da medicina, devido a sua biocompatibilidade, Superelasticidade e o seu Efeito Memória de Forma que permitem a utilização em procedimentos convencionais ou a utilização em novos casos. Existem diversos estudos sobre biocompatibilidade desta liga, principalmente se tratando da quantidade de níquel liberada nos organismos dos receptores e os efeitos nocivos que estes podem causar ao desempenho de implantes. No entanto, as características mecânicas atípicas exibidas por esse

tipo de liga só existem devido a sua composição química, onde se faz necessário um grande percentual de níquel (CORTE, 2008).

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

Na literatura é possível identificar casos de corrosão seletiva podendo modificar a quantidade de elementos presentes em alguma região específica da liga. A utilização desse auxílio para a produção de camadas superficiais finas empobrecidas em níquel sobre ligas NiTi é um recurso que deve ser explorado com a finalidade de aperfeiçoar a biocompatibilidade desta liga, como o menor prejuízo às suas características mecânicas (CORTE, 2008).

2.5 Emprego do laser em superfícies metálicas e suas finalidades

2.5.1 Processo de irradiação por feixe de laser

A utilização de laser se baseia na amplificação da luz por meio da emissão estimulada de radiação, possuindo radiação eletromagnética com características específicas. Quando se é necessário à utilização de laser deve-se impor sempre a modulação de algumas propriedades da onda de luz laser. Essa modulação é necessária para controlar a variação de algumas propriedades detectáveis de onda de luz, tais como a sua intensidade (amplitude), fase comprimento de onda (frequência) ou a polarização (direção da propagação do feixe) (HAMMER, 1975).

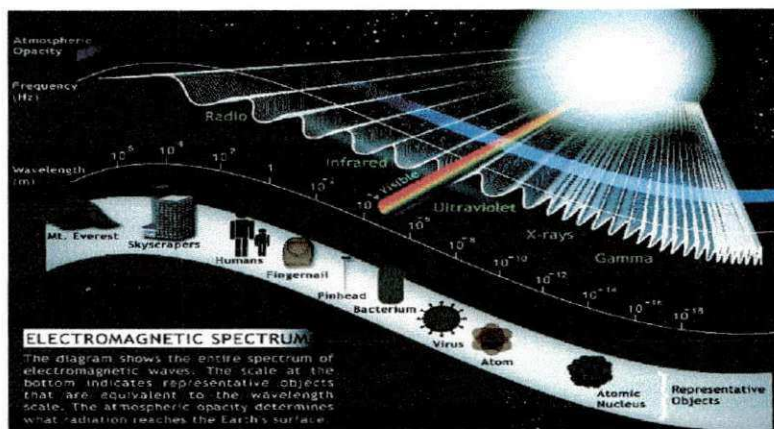


Figura 6: Espectro eletromagnético e seus comprimentos de onda.

Fonte: BOOTH & HILL, 1998.

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).

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 de ablação pode ocorrer dependendo da configuração paramétrica do feixe de laser aplicado e das propriedades físico-químicas do material (SANTOS, 2001).

Os tratamentos superficiais dos implantes com memória de forma podem acarretar respostas celulares bem sensíveis. Para os stents, a variação na composição química e na sua topografia superficial pode modificar estas características (energia de superfície, rugosidade, topografia, aspectos químicos como ph, etc.) induzindo a proliferação celular (SANTOS, 2001).

2.5.1.1. A energia de superfície nos implantes.

Quando falamos em tratamentos de superfícies que envolvem a transferência de energia pode ocasionar a alteração da energia livre de superfície e do material em questão, modificando assim as características de molhabilidade da mesma e sua funcionalidade biológica (KILPADI *et al*, 1998; DEN BRABER *et al*, 1995).

Diversos estudos têm sido efetuados com a finalidade de demonstrar a influência da energia de superfície de um material de implante sobre o comportamento celular. Possivelmente a energia de superfície tem um efeito seletivo sobre a configuração e conformação das proteínas que são absorvidas sobre uma superfície e importantes durante o processo de adesão celular (BAIER & MEYER, 1988).

Segundo Lawrence *et al*. (2005), existe uma correlação entre energia de superfície e resposta celular para superfícies modificadas a laser, onde a

rugosidade passa a ser um fator influente nas características de molhabilidade das superfícies.

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).

2.5.1.2 Alteração da superfície do material

Os processos físicos que ocorrem na camada superficial do material que sofre irradiação a 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, a 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 7 nos 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 representa as diferentes posições do ponto focal (Filho, 2010).

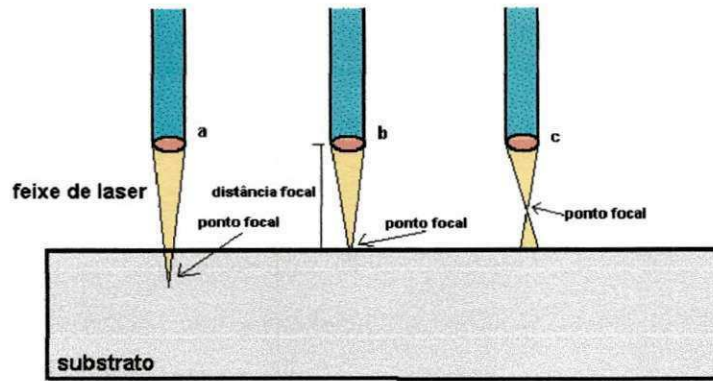


Figura 7: Diferentes posições do ponto focal sendo: a) dentro da peça de trabalho alcançando máxima penetração; b) sobre a superfície e c) com o feixe desfocado.

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.

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).

A modificação de superfície nos implantes de níquel-titânio leva 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 exibe 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 (Ra) 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).

2.5.1.3 Superfícies tratadas a laser e sua biocompatibilidade

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).

A rugosidade da superfície irradiada, esta relacionada diretamente aos parâmetros do feixe de laser como também 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).

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.

2.5.1.4 Biocompatibilidade das ligas memória de forma NiTi 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 aperfeiçoar a superfície de futuros implantes (ANSELME & BIRELLE, 2005; PFEIFFER *et al*, 2003; FILHO, 2010).

Em decorrência da alta concentração de Ni, teoricamente, é possível a dissolução do Ni nos líquidos corpóreos por corrosão, podendo ocasionar efeitos indesejados. Os fenômenos da biocompatibilidade e biotoxicidade do NiTi, têm sido exaustivamente estudados. O níquel é um componente normal da dieta, mas sua exposição a níveis elevados pode acarretar sérios problemas respiratórios, reações alérgicas locais e sistêmicas 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 (FILHO, 2010).

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

No processo de realização de 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 (FILHO, 2010).

A rugosidade da superfície deve ser considerada não apenas em termos de amplitude, mas também de organização. A microrugosidade mostra 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; BIGERELLE *et al*, 2002).

2.6. Corrosão de materiais metálicos

2.6.1. Fundamentos da corrosão eletroquímica

Os processos corrosivos podem causar falha em serviços dos materiais metálicos, especialmente para as ligas de NiTi utilizadas na fabricação de stents, a partir disso, devemos ter em mente os princípios que regem os processos de degradação por corrosão. Com isso, são expostos a seguir alguns aspectos termodinâmicos e cinéticos que formam a base para o entendimento dos diferentes mecanismos que levam à deterioração do material por corrosão.

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

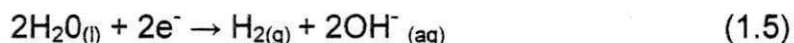
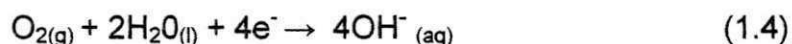
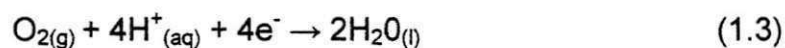
Para entender as reações de corrosão necessita-se interpretar a termodinâmica eletroquímica e a cinética eletroquímica das reações parciais em ambiente aquoso (MARCUS & OUDAR, 1995).

Em geral, a reação parcial anódica pode ser escrita como:



As reações parciais catódicas que podem ocorrer são:





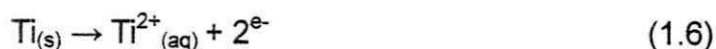
Essas equações podem ocorrer simultaneamente ou não dependendo do valor do pH, da pressão parcial de oxigênio e da sobretensão (parâmetro cinético) do sistema eletroquímico considerado.

A Reação 1.1 expressa o processo de corrosão (dissolução) do metal com a consequente perda de elétrons pelo mesmo.

Nas reações catódicas ocorre o ganho de elétrons a partir do consumo de elétrons produzidos na reação anódica.

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

Exemplificando com um processo de corrosão aquosa da liga de NiTi, em que ambos elementos metálicos são dissolvidos, a reação (1.1) torna-se:



Para as reações catódicas podem ocorrer a redução do próton H^+ (1.2), a reação de redução de oxigênio dissolvido em meio ácido (1.3) e em meios básicos ou neutros (1.4) ou a redução direta da água líquida (1.5).

A velocidade de corrosão depende da cinética de eletrodo de ambas reações parciais.

2.6.1.1. Termodinâmica eletroquímica

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

A direção espontânea das reações é controlada por essas variações de energia, sendo, portanto, uma medida direta da capacidade de trabalho do sistema, onde sua capacidade máxima pode ser expressa pela máxima energia elétrica disponível ou força eletromotriz (f.e.m.).

A variação de energia livre, ΔG , pode ser associada com um potencial eletroquímico, na condição de equilíbrio, de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta G = -z F E_e \quad (1.8)$$

onde z é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday e E_e é o potencial de equilíbrio da reação eletroquímica considerada.

A presença do sinal negativo é devido a variação da energia livre que deve ser negativa desde que, por convenção, o potencial positivo está associado às reações que ocorrem espontaneamente (NATALIE, 1987).

Ocorrendo a reação na condição em que a os reagentes e produtos estejam nos seus estados padrões, a equação [1.8] torna-se:

$$\Delta G^0 = -z F E_e^0 \quad (1.9)$$

onde ΔG^0 representa a variação de energia livre padrão e E_e^0 representa o potencial de equilíbrio padrão, ou f.e.m., da reação.

A quantidade termodinâmica pode ser calculada de acordo com os valores encontrados das energias livres de formação das espécies químicas envolvidas e, assim, determinado o valor com base na equação (1.9). Pode-se relacionar também, com a constante de equilíbrio termodinâmico, K , por:

$$\Delta G^0 = R T \ln k \quad (1.10)$$

Onde R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e \ln é o logaritmo natural.

Pode-se obter a f.e.m. (E_e^0) a partir da medição da diferença de potencial elétrico estabelecida na célula eletroquímica, empregando-se o eletrodo padrão de hidrogênio como eletrodo de referência (BARD *et al*, 1985).

Quando a reação química envolve reagente e produto fora de seus estados padrões, a equação (1.10) é expressa por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k \quad (1.11)$$

onde ΔG é a variação de energia livre da reação considerada

Considerando uma reação eletroquímica do tipo:



Onde Ox e Red representam os componentes da reação em seus estados oxidado e reduzido, respectivamente. A constante de equilíbrio, k , pode ser expressa por:

$$K = \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{oxi}}} \quad (1.13)$$

Em que a é a atividade, ou concentração efetiva das espécies envolvidas.

Substituindo, então, as equações (1.8) e (1.9) em (1.10) e rearranjando, é possível formular uma expressão capaz de relacionar a concentração das espécies em estudo com o potencial de equilíbrio, onde essa equação é conhecida como equação de Nernst:

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{k} \quad (1.14.a)$$

ou

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.14.b)$$

Por meio do valor de E^0 para uma dada temperatura pode-se determinar o potencial de equilíbrio de uma reação eletroquímica aplicando-se a equação de Nernst – (1.14.a) ou (1.14.b).

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

Segundo Moreira (2011), Pourbaix apresentou uma importante contribuição em relação aos seus estudos referentes ao comportamento de sistemas eletroquímicos aquosos, desenvolvendo um método gráfico relacionando potencial e pH, ou seja, desenvolveu mapas termodinâmicos dos sistemas estudados.

Os mapas denominados “diagramas de Pourbaix” mostram as reações e produtos de reações que estão presentes quando o equilíbrio é atingido, considerando-se os diferentes tipos de reações que podem ocorrer. Os diagramas foram construídos a partir de cálculos baseados na equação de Nernst ([1.14.a] ou [1.14.b]) - fixando-se a concentração das espécies envolvidas - e utilizando-se os potenciais de eletrodo padrão, calculados a partir de dados termodinâmicos de solubilidade de óxidos e hidróxidos; além das constantes de equilíbrio das reações consideradas (MOREIRA, 2011).

2.6.1.2. Velocidade de corrosão

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

velocidade da reação eletroquímica.

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

Na utilização de ligas metálicas, como ocorrido no presente trabalho é necessário um cálculo específico para a massa equivalente (M_{eq}) da liga, levando-se em consideração os elementos metálicos constituintes da mesma, neste caso níquel e titânio, que possuem proporções variadas, de acordo com o que será exposto no Capítulo 3 referente a Materiais e Métodos. O cálculo deve ser feito com base na seguinte expressão:

$$M_{eq} = \frac{1}{\sum \left(\frac{z_i f_i}{w_i} \right)} \quad (1.15)$$

onde:

z_i = valência do i -ésimo elemento da liga

f_i = fração de massa do i -ésimo elemento da liga

W_i = massa atômica do i -ésimo elemento da liga

Pode-se então, efetuar o cálculo da velocidade de corrosão das ligas metálicas em geral, levando-se em consideração a sua massa equivalente, calculada pela equação (1.15). (FONTANA, 1987; MOREIRA, 2011)

A proporcionalidade entre a corrente elétrica, ou corrente de corrosão, e a perda (ou ganho) de massa do metal corroído é dada pela lei de Faraday (FONTANA, 1987; MOREIRA, 2011):

$$m = \frac{I_{corr} t M}{nF} \quad (1.16)$$

onde:

m = massa do metal corroído, g;

I_{corr} = corrente de corrosão, μA ;

t = tempo de exposição ao fluxo de corrente elétrica, s;

M = massa molar do metal corroído, g mol⁻¹;

n = número de elétrons transferidos na reação de dissolução do metal;

F = constante de Faraday (96489 A s/mol).

Na grande maioria, as medidas de corrente de corrosão são expressas como densidade de corrente de corrosão, logo, é possível dividir a equação (1.16) pelo tempo (t) e pela área (A), obtendo uma expressão para a velocidade de reação ou velocidade de corrosão (V_{corr}) de um metal; admitindo-se corrosão uniforme (generalizada) sobre a superfície metálica e velocidade de corrosão linear:

$$V_{corr} = \frac{M_{eq} I_{corr} t}{F} \quad (1.17)$$

M = massa equivalente, g/mol;

I_{corr} = corrente de corrosão, μA ;

t = tempo de exposição ao fluxo de corrente elétrica, s;

F = constante de Faraday (96489 A s/mol).

$$\frac{I_{corr}}{A} = j_{corr} = \text{densidade de corrente de corrosão, } \mu\text{A/cm}^2 \quad (1.18)$$

A inspeção da equação (1.18) mostra que a densidade de corrente de corrosão é proporcional à perda (ou ganho) de massa por unidade de área na unidade de tempo.

2.6.1.3 Polarização e sobretensão

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



Existe um equilíbrio dinâmico estabelecido e podemos assumir que a densidade de corrente parcial anódica (j_a) é igual à densidade de corrente parcial catódica (j_c), ou seja:

$$j_0 = j_a = (-)j_c \quad (1.20)$$

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

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

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

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

polarização catódica.

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

$$\eta_a = E_p - E_e \quad (1.21)$$

onde:

η_a = sobretensão anódica.

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

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

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

Butler e Volmer derivaram uma expressão para uma reação eletródica controlada por ativação (transferência de carga), definida como equação geral da

cinética de eletrodo, que correlaciona a densidade de corrente com o potencial; sendo ela descrita por (WOLYNEC, 2003):

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a^A\right) - j_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_c^A\right) \quad (1.22)$$

onde:

j = densidade de corrente;

j_0 = densidade de corrente de troca;

α = coeficiente de transferência de carga;

n = número de elétrons envolvidos na reação;

F = constante de Faraday;

η^A = sobretensão de ativação;

R = constante dos gases;

T = temperatura absoluta.

Desde que (η_c) é negativo por definição, à medida que impomos a um sistema eletroquímico uma maior sobretensão catódica, verificamos que o primeiro termo exponencial da Equação (1.22) torna-se desprezível; notadamente quando " $\eta_c < -0,03V$ " (WOLYNEC, 2003). Portanto, essa equação simplifica-se para:

$$j_c = j_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_c^A\right) \quad (1.23)$$

onde:

j_c = densidade de corrente catódica.

η_c^A = sobretensão de ativação catódica.

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

$$j_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a^A\right) \quad (1.24)$$

onde:

j_a = densidade de corrente anódica.

η_a^A = sobretensão de ativação anódica.

Utilizando o logaritmo decimal ($\log = \ln/2,303$) e rearranjando, as equações (1.23) e (1.24) tomam a forma das equações de Tafel (WOLYNEC, 2003; FONTANA, 1987).

$$\eta_c^A = b_c \log \frac{|j_c|}{j_0} \quad (1.27)$$

e

$$\eta_a^A = b_a \log \frac{j_a}{j_0} \quad (1.28)$$

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

$$b_c = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)nF} \quad (1.29)$$

e

$$b_a = \frac{2,303RT}{\alpha nF} \quad (1.30)$$

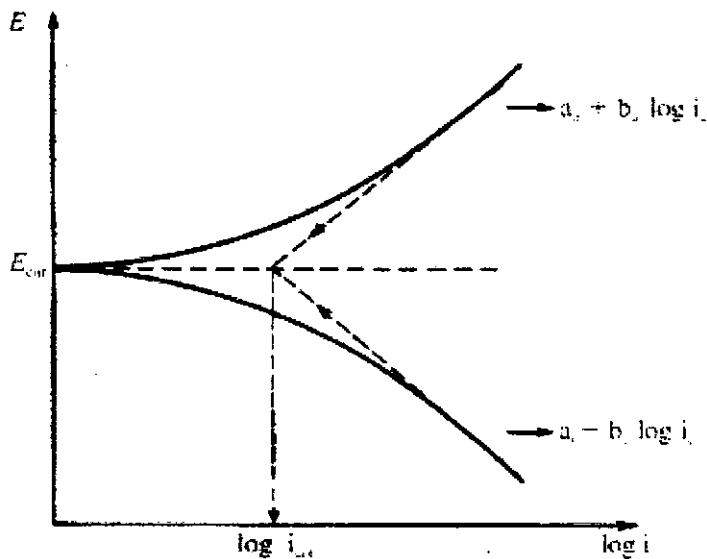


Figura 8: Representação gráfica da lei de Tafel (GENTIL,2003).

Nota-se que as equações de Tafel predizem uma variação linear do logaritmo da densidade de corrente com o potencial; e essa característica é uma importante ferramenta na determinação de velocidade de corrosão eletroquímica conhecida como “Método de Extrapolação da Reta de Tafel”.

2.6.2 PASSIVIDADE

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

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

Um metal pode ter sua resistência à corrosão avaliada, primeiramente, baseando-se na sua tendência termodinâmica à corrosão associada à cinética de corrosão no meio considerado.

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

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

A ruptura da camada passiva em pontos da superfície podem originar pites, depende da elevação do potencial até um valor crítico, e também da liga metálica e do meio corrosivo em questão. Pode ocorrer também corrosão no interior de frestas com a eventual formação de pites nessas regiões de eletrólito estagnado. Por outro lado, quando a camada de óxido protetor é resistente à ruptura localizada em potenciais elevados (nobres), pode ocorrer transpassividade (UHLIG, 1971) com a desintegração acelerada da camada passiva e o consequente aumento da velocidade de dissolução do metal ou liga, sendo que a corrente de corrosão aumenta rapidamente em decorrência das reações eletroquímicas em jogo.

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

2.6.3 Resistência à corrosão

Segundo Gentil, corrosão é "a deterioração de um material, geralmente

metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos" (GENTIL, 2003). A interação ocorrida é de natureza físico-química, e provoca alterações indesejáveis que podem representar perdas econômicas e até mesmo sociais significativas.

Quando um metal é imerso em uma solução agressiva provoca o surgimento de uma diferença de potencial entre as duas fases, de natureza elétrica e química, denominada potencial eletroquímico (GENTIL, 2003). Este potencial deve ser medido em relação a um valor de referência, que é obtido através de um eletrodo padrão com potencial conhecido (GENTIL, 2003). Um eletrodo é denominado ânodo quando nele ocorre uma reação de oxidação e cátodo quando ocorre uma reação de redução, não se aplicando essa definição a processos corrosivos espontâneos.

O processo de corrosão eletroquímica ocorre sempre que houver heterogeneidade no sistema material metálico e meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas (GENTIL, 2003). Os casos mais frequentes de heterogeneidades relacionadas com o material metálico incluem as de contornos de grão, orientação dos grãos, diferença de tamanho de grão, tratamentos térmicos ou metalúrgicos, acabamento da superfície, presença de escoriações, trincas e abrasões, bordas e cantos vivos, diferença de forma, deformações diferenciais, pré-exposições diferentes, entre outras. Já as heterogeneidades do meio corrosivo podem abranger gradientes de concentração, de aquecimento, de iluminação, de agitação ou de aeração, entre outras (GENTIL, 2003).

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

São de fundamental importância às etapas de conformação e acabamento do implante podendo ter efeitos significativos na resistência à corrosão do material com que o implante é fabricado. Com isso, testar a resistência à corrosão do material bruto é algo essencial, apesar de não fornecer necessariamente dados críticos relativos ao desempenho do dispositivo. Formas complexas com

cantos, reentrâncias e outras irregularidades na geometria podem ter efeito significativo em densidades de corrente localizadas, podendo criar densidades de corrente flutuantes que não podem ser normalizadas para a superfície da peça como um todo (ASTM F2129-08, 2008).

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

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

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos utilizados

No decorrer deste trabalho, foram empregados vários equipamentos e dispositivos para que fosse possível a realização dos testes eletroquímicos, bem como a caracterização dos materiais em estudo. Estes equipamentos e dispositivos utilizados serão vistos a seguir de acordo com sua função em cada teste eletroquímico, desde a preparação das amostras até as caracterizações superficiais das ligas a serem analisadas. Para que fosse possível a realização

deste estudo, os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq – CCT – UFCG) além da utilização dos laboratórios de caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa – CCT – UFCG) e do laboratório de soldagem do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM – CCT – UFCG).

Os equipamentos e dispositivos básicos empregados nas operações de preparação, pesagem e montagem dos corpos-de-prova (amostras a serem analisadas), para a realização dos testes eletroquímicos de corrosão, foram:

- Lavadora ultra-sônica, marca UNIQUE ULTRASONIC CLEANER, modelo;
- Termostato ThermoHaake modelo B3C10;
- Balança analítica, marca MARTE, modelo AL 500;
- Peagâmetro, marca INSTRUTHERM, modelo PH 1900;
- Paquímetro eletrônico digital, marca STARRETT, modelo 727;
- Acessórios e dispositivos especiais de acoplamento do corpo-de-prova (amostras de NiTi e stent);
- Potenciostato;
- Célula Eletroquímica a três eletrodos.

Para a obtenção de parâmetros de corrosão, a partir de testes eletroquímicos (ASTM G 3-89, 2004; ASTM G 61-86, 2009) realizados em corpos-de-prova das ligas de NiTi, foi empregado um Potenciostato da marca PAR, modelo VMP3 multicanal - com o software EC-Lab versão 10.19, para aquisição de dados. As amostras a serem analisadas foram colocadas em uma célula eletroquímica, tendo como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o como contraeletrodo o eletrodo de platina.



Figura 9: Foto do potenciostato da PAR, modelo VMP3 multicanal.



Figura 10: Foto da célula eletroquímica a três eletrodos.

Para a realização do corte e do ponto de solda no stent em estudo, foram empregados equipamentos tais como:

- Cortadeira de precisão com disco diamantado, marca BUEHLER;
- Máquina de solda de microponto, marca KERNIT, modelo SMD 3000 GOLD.

3.2 Reagentes utilizados

Os reagentes e/ou produtos químicos utilizados nas etapas de polimento e nos ensaios eletroquímicos de corrosão estão listados no Quadro 2.

Foram preparadas soluções reativas para os ensaios de corrosão, realizados durante este trabalho. Utilizou-se soluções balanceadas de Hank's sem bicarbonato de sódio, que possuem uma mistura de sais enriquecida com aminoácidos, vitaminas e outros componentes essenciais utilizados para o crescimento celular e que se assemelha a composição sanguínea. No Quadro 3 encontra-se a composição da Solução Balanceada de Hank's, obtido pelo site <http://www.cutilab.com.br/paginas/hanks.html>.

REAGENTE/ PRODUTO QUÍMICO	FABRICANTE	FINALIDADE
Acetona	ISOFAR	Limpeza dos corpos de prova
Água Deionizada	——	Limpeza de vidraria/ solvente para preparação da solução balanceada de hank's sem bicarbonato de sódio
Água Destilada	——	Limpeza de vidraria
Solução Balanceada de Hank's sem Bicarbonato de Sódio (Pó)	INLAB DIAGNÓSTICA	Agente corrosivo (eletrólito)
Nitrogênio (Gás)	——	Aerar o eletrólito
Pasta de Diamante	——	Polimento
Pasta de Alumina	——	Polimento

Quadro 1: Reagentes e produtos químicos utilizados para limpeza das amostras e preparação de solução.

CLORETO DE CÁLCIO	0,1855 g/L
SULFATO DE MAGNÉSIO 7H ₂ O	0,204 g/L
CLORETO DE POTÁSSIO	0,4 g/L
FOSFATO DE POTÁSSIO MONOBÁSICO	0,06 g/L
CLORETO DE SÓDIO	8,00 g/L
FOSFATO DE SÓDIO DIBÁSICO	0,0475 g/L
GLICOSE	1,00 g/L
FENOL VERMELHO	0,011 g/L
OSMOLARIDADE	280 mOm + 5%
pH	7,4 ± 0,5

Quadro 2: Composição da solução balanceada de Hank's adquirida através do fabricante INLAB Diagnóstica.

A solução-teste foi adquirida por meio do fabricante INLAB Diagnóstica em envelopes contendo um pó correspondente a composição listada no Quadro 3, devendo apenas ser diluída em água deionizada. A solução de Hank's empregada nos ensaios eletroquímicos de corrosão foi preparada de acordo com as normas do fabricante.

Os reagentes utilizados na preparação dessa solução aquosa foram:

- Solução balanceada de Hank's sem bicarbonato de sódio (pó);
- Água deionizada.

O meio que se encontrava em pó foi estocado a temperatura de 2 à 6 °C. Dessa forma dissolveram-se 9,8 g de solução balanceada de Hank's sem bicarbonato de sódio (meio em pó) em 1 L de água deionizada para produzir uma Solução Balanceada de Hank's sem Bicarbonato de Sódio (meio líquido). O processo foi conduzido à temperatura ambiente, sob agitação constante até a dissolução completa do meio em pó, e a solução teste (eletrólito), reservada em recipiente plástico totalmente escuro à uma temperatura de 2 à 6°C para não ocorrer nenhuma alteração no seu pH.

3.3 Procedimento de preparação da superfície dos corpos-de-prova

As ligas de NiTi utilizados neste trabalho foram fornecidas por Basílio Serrano de Sousa Filho (aluno de doutorado da Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e docente do curso de Medicina, ambos na Universidade Federal de Campina Grande) e Carlos José Araujo (docente do curso de Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Campina Grande) em formas de discos com aproximadamente 1 cm de diâmetro e espessura de 0,1cm, medidas obtidas por meio de paquímetro eletrônico digital. A preparação da superfície dos corpos-de-prova (CDP) empregadas neste trabalho é descrito detalhadamente no tópico a seguir.

- Ligas NiTi

As amostras das ligas de NiTi fornecidas para o estudo eram compostas por titânio para uso biomédico (ASTM F67-00) e o níquel eletrolítico, possuindo composição química nominal apresentada no Quadro 4.

Código da LMF	Composição nominal (% em peso)
G1	54,85% Ni - 45,15% Ti
G2	55,00% Ni - 45,00% Ti
G3	55,90% Ni - 44,10% Ti

Quadro 3: Composição química das LMF a base de NiTi.

O tratamento a laser em superfícies metálicas como as de NiTi, tem por finalidade a usinagem do produto bruto (metal de NiTi) para sua transformação em um produto final (stent), com o intuito de utilizá-lo comercialmente.

As amostras fornecidas para estudo da corrosão eletroquímica, possuíam uma de suas faces irradiadas por feixe de laser, variando a intensidade desta irradiação, sendo elas a condição de laser 20120 (56 J/cm²) e a condição de laser

35255 (280 J/cm^2) com exceção das amostras do grupo G4 (NiTi equiatômica) que foram fornecidas sem ter passado por processo de irradiação por feixe de laser.

Amostra	Fluência (J/cm^2)
LASER 35255	280
LASER 20120	56

Quadro 4: Parâmetros selecionados para aplicação do feixe de laser.

A Figura 11 nos mostra visualmente a diferença entre as faces irradiadas ou não por laser.

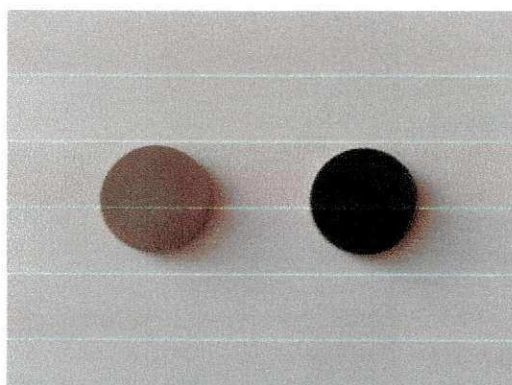


Figura 11: Imagem das amostras de NiTi sem corte a laser (a esquerda) e com corte a laser (a direita) respectivamente.

Na operação de lixamento das amostras de NiTi, foram processadas conforme o procedimento descrito a seguir:

- lixamento com lixas de papel do tipo 360 e 220;
- lavagem com água destilada;
- polimento com pasta de alumina;
- lavagem com água destilada;
- polimento com pasta de diamante azul de granulometria $1 \mu\text{m}$;
- lavagem com água destilada;
- polimento com pasta de diamante rosa de granulometria $0,3 \mu\text{m}$;
- polimento com pasta de diamante verde de granulometria $0,05 \mu\text{m}$;
- lavagem com água destilada;

- imersão em um bécker de 50 ml contendo acetona ;
- banho de ultra-som por 10 min;
- lavagem com água deionizada;
- secagem a temperatura ambiente.

As faces das amostras que foram irradiadas por feixe de laser não passaram por processo de lixamento e nem de polimento, apenas por uma limpeza superficial visando não retirar as características da irradiação do feixe de laser presentes na superfície da liga metálica.

3.4 Procedimento de análise nos testes eletroquímicos

Finalizados os procedimentos de polimento e limpeza as amostras foram encaminhadas para a realização dos testes eletroquímicos. Estes testes foram realizados em uma célula eletroquímica a três eletrodos, a qual foi especialmente projetada para esse tipo de análise. Essa célula eletroquímica consiste de um cilindro de vidro encamisado, para a circulação do fluido aquecedor (água), com compartimentos para o eletrodo de trabalho (que foi a amostra analisada), o contraeletrodo (platina) e o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado - SCE). Além disso, durante os testes é inserido na célula eletroquímica um pequeno tubo para o processo desaeração (retirada do oxigênio presente no sistema). O processo de desaeração do sistema ocorre durante todo o tempo da realização do teste eletroquímico com a finalidade de eliminar a presença de gás oxigênio dissolvido no meio para que o mesmo não atue como agente corrosivo.

A solução reativa utilizada nos ensaios de corrosão foi a solução balanceada de Hank's, a uma temperatura de 37 °C com variação de (\pm) 1 °C. Esse procedimento é realizado para que o teste se assemelhe as condições existentes no corpo humano.

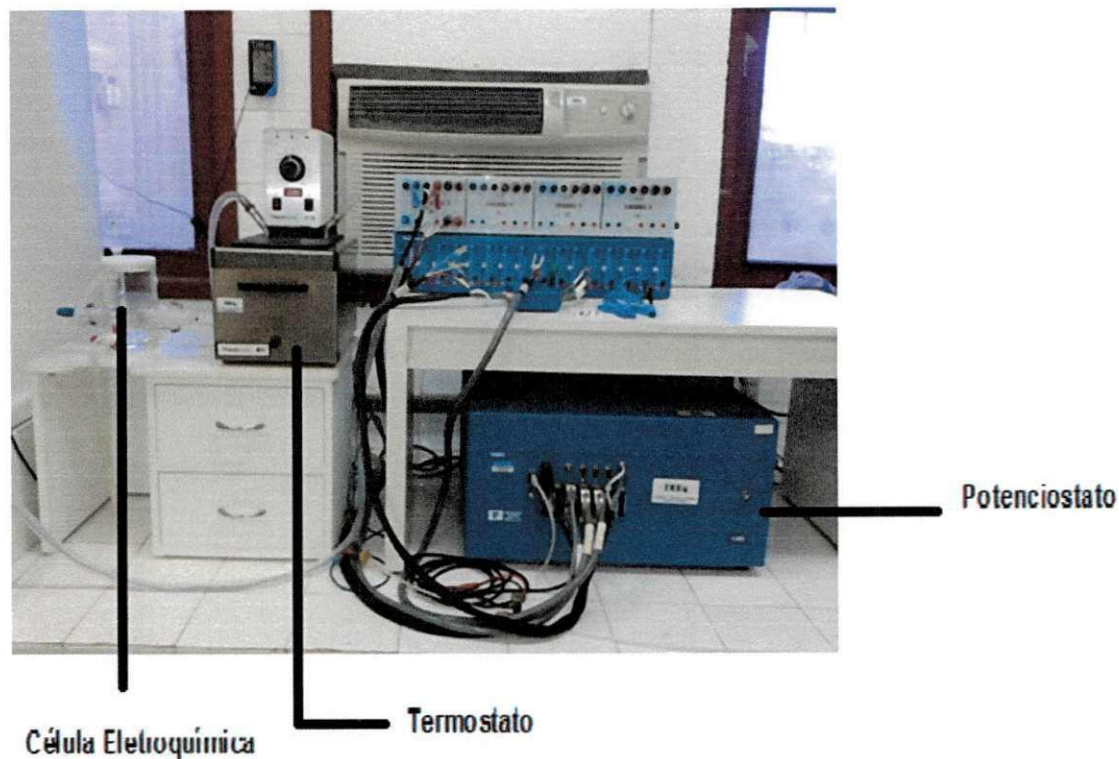


Figura 12: Foto da bancada experimental, composta por potenciostato, célula eletroquímica e termostato.

Polarização Linear

Os ensaios de polarização linear nos fornece a resistência de polarização, que segundo Stern (1958), é definida como o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva potencial *versus* densidade de corrente. Além da resistência de polarização que será obtida através da utilização desta técnica eletroquímica, temos por objetivo obter a taxa de corrosão e o potencial de corrosão das ligas de NiTi em estudo, bem como para o stent cardiovascular utilizado neste trabalho.

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

resistência de polarização (R_p) do material metálico.

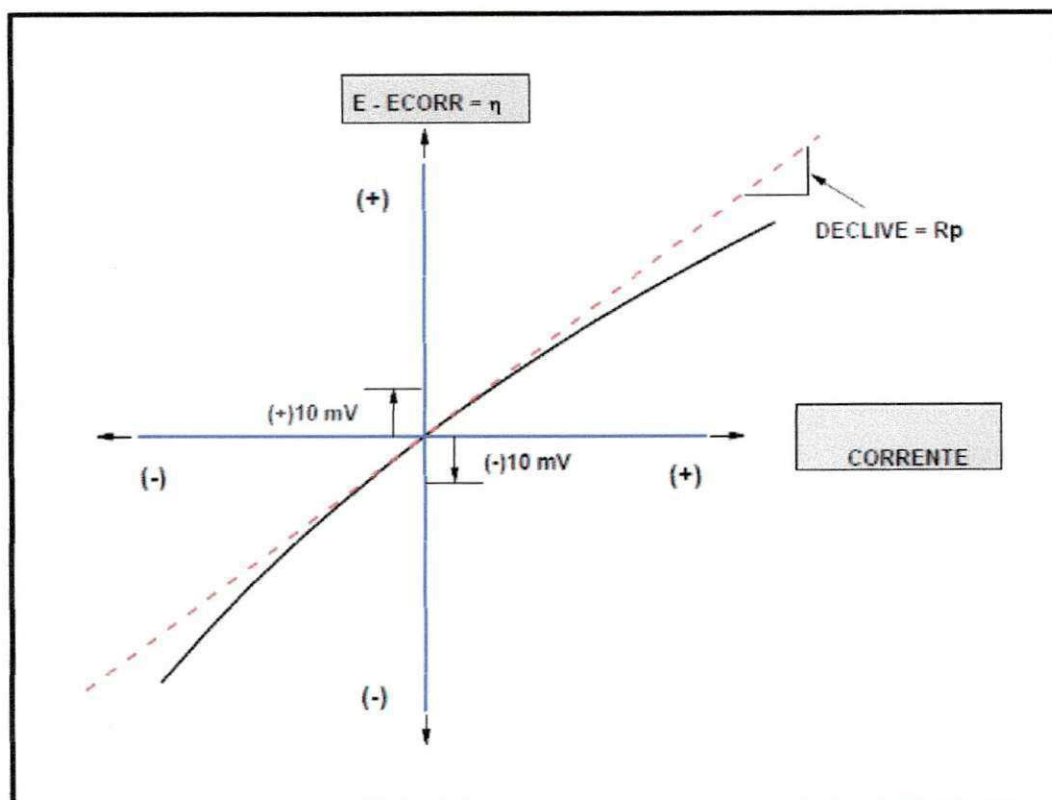


Figura 13: Curva de polarização linear hipotética para determinação da resistência de polarização (ASTM G 3-89, 2004).

A partir da curva de polarização obtida no teste de polarização linear por meio do software EC-Lab, foi possível a obtenção da reta de Tafel e a partir desta foi feito um ajuste manual da curva utilizando o software EC-Lab com a finalidade de obter os coeficientes de Tafel anódicas e catódicas por meio do logaritmo da corrente ($\log |I|$) versus o potencial (E) encontrado para cada amostra estudada, sendo denominada esta representação de gráfico de Tafel. Esse ajuste manual da curva deve ser feito sempre observando o valor do fator de correção denominado pelo programa por fit (X^2), onde quanto mais próximo de zero este valor se encontrar, mais próximo dos valores reais estará todos os dados obtidos pelo programa a partir do gráfico de Tafel.

O gráfico de Tafel (Figura. 14) é exibido por meio do logaritmo da corrente ($\log |I|$) versus o potencial do eletrodo de trabalho (E_{we}). Duas regressões

lineares são feitas automaticamente usando o método dos mínimos quadrados. Cada ajuste linear é limitado com dois marcadores de círculo que podem ser movidos.

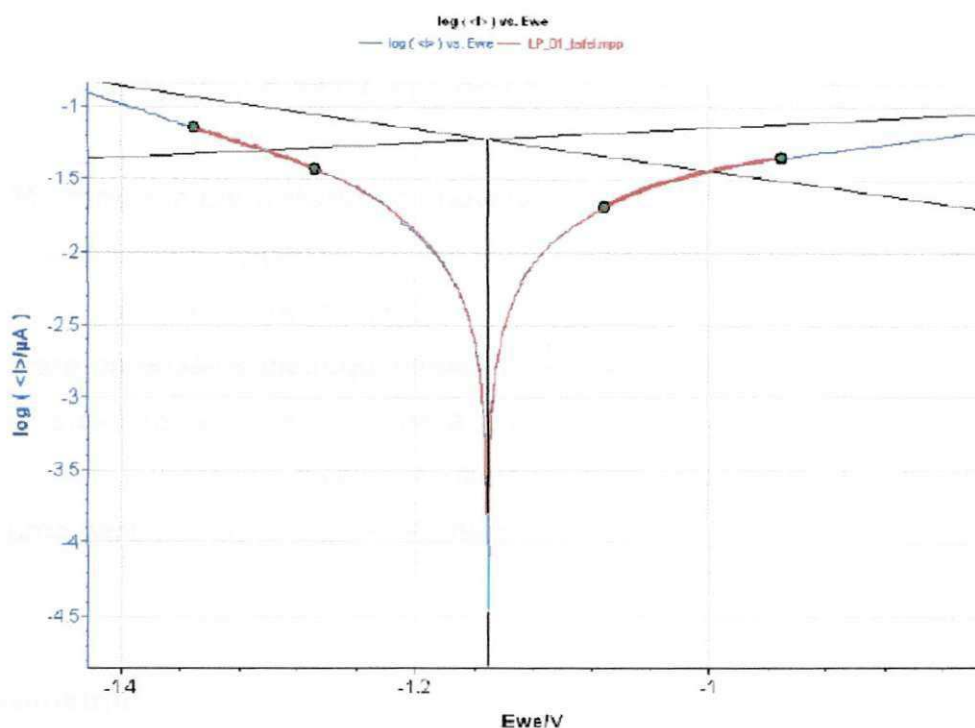


Figura 14: Gráfico de Tafel (Fonte: software EC-Lab, versão 10.19).

Os resultados obtidos por meio do ajuste do gráfico de Tafel são calculados ou recalculados sempre que os marcadores que servem para o ajuste da curva são movidos. Conforme são movidos os marcadores para melhor ajuste do gráfico de Tafel, o software processa novamente os dados e recalcula o potencial de corrosão (E_{corr}), o valor da corrente de corrosão (I_{corr}) e as constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c). O ajuste da curva pode ser observado por um fator de correção fornecido pelo programa, denominado por precisão de Fit, que é um parâmetro nomeado pelo programa por X^2 , que tem por finalidade diminuir possíveis erros ocorridos quando se utiliza faixas de varreduras de potencial muito grandes, minimizando assim possíveis erros de leitura entre a corrente calculada ($I_{calc.}$) pelo modelo e a corrente medida (I_{medido}).

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

a obtenção de cálculos mais precisos (Software EC-Lab, versão 10.19).

Nos ensaios eletroquímicos de corrosimetria, utilizou-se uma taxa de varredura de 0,800 mV/s para todos os CDP. Os potenciais iniciais e finais para delimitar a varredura foram calculados a partir do potencial de circuito aberto, tendo uma variação de potencial inicial ($E_i = E_{oc} - 30 \text{ mV}$) e potencial final ($E_f = E_{oc} + 30 \text{ mV}$). Os valores das constantes de Tafel (β_a e β_c) utilizados para esse ensaio eletroquímico foram obtidos nos testes de polarização linear de acordo com cada CDP em estudo.

Procedimento pós-ensaio

Após o término do teste, o CDP é removido do interior da célula eletrolítica para análise *in situ* dos produtos de corrosão formados sobre a sua superfície ou contidos no interior de frestas ou pites. Para essa finalidade, o CDP é, primeiramente, submetido a um processo de limpeza para a remoção de produtos de corrosão sólidos não-aderidos à superfície do metal. O procedimento adotado é descrito a seguir:

- lavagem com água destilada;
- lavagem criteriosa com água deionizada;
- secagem à temperatura ambiente.
- armazenamento em embalagem plásticas lacradas e encaminhadas posteriormente para caracterização.

3.5 Verificação do pH

Foram coletadas alíquotas do eletrólito utilizado (solução balanceada de Hank's) com a finalidade de verificar seu pH ao longo dos ensaios eletroquímicos de corrosão, visando a observação de variações expressivas do pH deste eletrólito que pode indicar de maneira qualitativa a formação de cloreto de metal

dissolvido em solução.

O aparato utilizado nesse processo consistiu de um medidor eletrométrico de pH e de um bécker com volume nominal de 50 mL, contendo a solução eletrolítica empregada antes e após o teste de corrosão. O processo foi conduzido à temperatura ambiente de 25 °C, e a concentração hidrogeniônica das amostras medida com uma precisão de (+ ou -) 0,01 de unidade de pH.

3.6 Microscópio eletrônico de varredura/espectrômetro de energia dispersiva

Foi empregado um equipamento que utiliza um sistema combinado de análise por microscópio eletrônico de varredura e espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS), marca SHIMADZU SSX-550, para análise de produtos de corrosão *in situ* de amostras das ligas de NiTi e dos stents para análise da superfície em geral desse material metálico, no seu estado inicial (apenas stent) e após ensaios de corrosão (nas ligas de NiTi e stent).

As técnicas de análise empregadas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), tiveram como objetivo analisar, respectivamente, a morfologia e característica das superfícies e a composição química (semiquantitativa) dos elementos presentes nas amostras das ligas de NiTi.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio das análises da cinética de corrosão proposta e dos resultados obtidos ao longo desta pesquisa, serão abordados a seguir os resultados referentes aos ensaios de corrosão eletroquímica de polarização linear e corrosimetria, bem como a caracterização microestrutural da superfície destas ligas metálicas de NiTi estudadas após os ensaios de corrosão. Serão discutidos os resultados observados para o pH da solução balanceada de Hank's antes e após os testes eletroquímicos de corrosão, além de uma análise de alguns parâmetros obtidos por meio dos ensaios de polarização linear (resistência de polarização, taxa de corrosão e potencial de corrosão) e de corrosimetria. Em seguida serão discutidos os resultados para as análises de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

4.1. Resultados obtidos na medição de pH

A observação do pH da solução-teste preparadas antes do ensaio de corrosão e após os ensaios eletroquímicos, sempre a uma temperatura de 25°C, foi verificada com o intuito de acompanhar as possíveis variações do teor de acidez do eletrólito em estudo.

Os CDP analisados, compostos por ligas de NiTi podem sofrer corrosão por pites ou em frestas quando submetidos a meios aquosos contendo íons, ocasionando uma provável alteração no pH da solução-teste (SCHULTE *et al*, 2002). O meio aquoso pode se tornar mais ácido em decorrência do aumento da concentração hidrogeniônica, devido a hidrólise do cloreto de metal formado no processo corrosivo.

Os valores obtidos na medição do pH do eletrólito antes e após os testes de corrosão. As amostras de solução-teste antes do processo corrosivo apresentaram pH variando entre 6,6 e 7,0, devido as variações do pH da água deionizada utilizada no preparo da solução de Hank's.

As amostras do eletrólito utilizado nos ensaios de polarização linear e corrosimetria, mostraram uma variação de pH entre 6,8 e 7,8. Observa-se que os valores de pH não possuíram grandes variações, sendo observado uma ligeira diminuição no pH das soluções-teste que foram utilizadas no ensaio de corrosimetria, principalmente pelo fato de se tratar de um teste mais longo e que propicia o aparecimento em maior número de corrosão localizada.

4.2. Estudo da cinética de corrosão das ligas de NiTi em solução de Hank's

O principal objetivo do estudo de ligas de NiTi com composições diferentes, foi a observação da cinética de corrosão. Dentre os objetivos almejados neste estudo, está a observação do seu processo corrosivo em solução de Hank's que foi o eletrólito utilizado nos ensaios eletroquímicos e que se assemelha bastante ao sangue humano em termos de composição de nutrientes, assim como ampliamos nosso estudo através da verificação da cinética de corrosão também do produto final (stent) que é composto da liga em questão. Nesta etapa do trabalho serão apresentados os resultados obtidos nos testes de polarização linear e de corrosimetria, como um demonstrativo da cinética de corrosão dos materiais analisados.

4.2.1 Análise dos ensaios de resistência à polarização linear

A utilização da técnica eletroquímica de resistência a polarização linear teve como objetivo verificar a resistência das ligas de NiTi em estudo bem como a resistência do stent, exposto a um determinado meio oferece à oxidação durante a aplicação de um potencial externo e conseqüentemente fornece taxas de corrosão instantâneas dos CDP analisados.

Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à polarização linear serão expostos a seguir, de acordo com sua composição e com o tipo de irradiação a

laser submetido.

Nos testes realizados de polarização linear foi possível obter a partir do ajuste da curva de Tafel, valores de resistência instantânea do material a partir das condições estabelecidas em laboratório.

A seguir serão apresentados os gráficos obtidos a partir dos valores de resistência à polarização (R_p), sendo analisado separadamente por grupo de amostra (composição química da liga) e em seguida pela condição da irradiação de laser (20120 e 35255). Os resultados obtidos e apresentados nos Gráficos 1, 2, 3, 4, 5 e 6, são expostos sempre tendo como referência a liga de NiTi equiatômica e o stent que se caracteriza como sendo o produto final utilizado em procedimentos cardiovasculares.

Resistência à polarização por grupo

A seguir serão apresentados os resultados obtidos de resistência à polarização utilizando a técnica eletroquímica de polarização linear, que se trata de uma técnica rápida que nos fornece valores de resistência à polarização em um pequeno intervalo de tempo. A análise a seguir será feita com base em um grupo de amostras com mesmo percentual de níquel em sua composição, variando apenas a irradiação por feixe de laser com a qual cada amostra foi submetida.

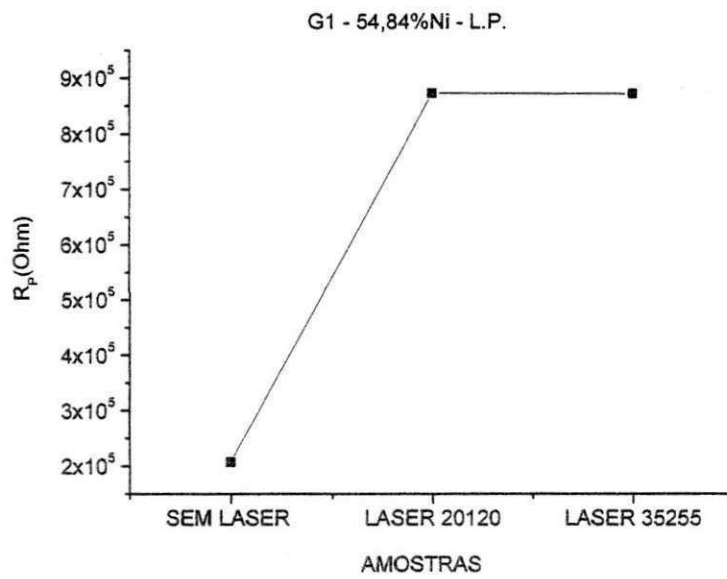


Gráfico 1: Valores de R_p obtidos para amostras do Grupo 1 (54,85% Ni).

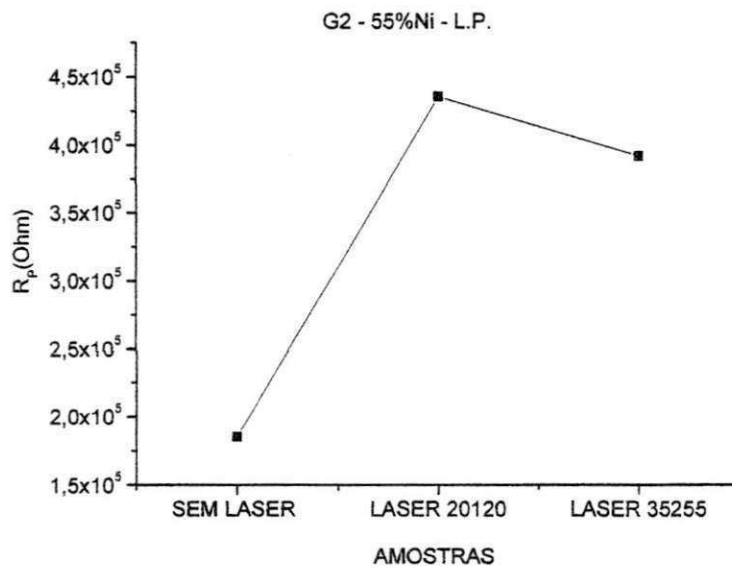


Gráfico 2: Valores de R_p obtidos para amostras do Grupo 2 (55% Ni).

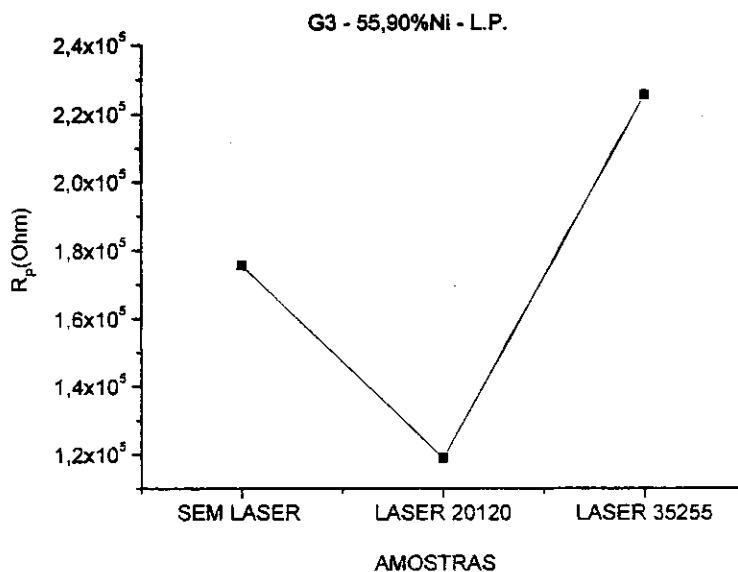


Gráfico 3: Valores de R_p obtidos para amostras do Grupo 3 (55,90% Ni).

Observa-se que para as amostras do grupo 1 (54,85% Ni), a que apresentou maior resistência foi a que possui a irradiação por feixe de laser na condição 20120 (56 J/cm^2) e na condição 35255 (. No grupo 2 (55% Ni), ficou evidenciado que a amostra com irradiação por feixe de laser 20120 também foi a que possui maior resistência. Já no grupo 3 (55,90% Ni), o corpo-de-prova que possui maior valor de resistência é aquele que sofreu irradiação por feixe de laser na condição 35255 (280 J/cm^2). Com isso é possível chegar a conclusão de que as amostras do grupo 2 (55% Ni) e do grupo 3 (55,90% Ni) em estudo apresentam maior resistência quando irradiadas por feixe de laser na condição 20120 (56 J/cm^2) que se trata de um processo menos agressivo para as amostras em estudo. Filho, 2010, afirma que as superfícies das amostras sofrem uma modificação significativa após a irradiação por feixe de laser, principalmente na condição de maior nível de energia 35255 (280 J/cm^2) apresentando uma maior rugosidade superficial. Nas amostras que possuem composição de níquel igual a 55,90% fica evidente a presença de uma superfície com maior nível de rugosidade. Filho, 20120, também afirma que o tratamento por feixe de laser modifica não só a topografia como também provoca a oxidação do metal na condição de laser 35255 que é a mais agressiva (280 J/cm^2).

Resistência à polarização por condição de laser

Abaixo serão apresentados os resultados obtidos de resistência à polarização utilizando a técnica eletroquímica de polarização linear, que se trata de uma técnica rápida que nos fornece valores de resistência à polarização em um pequeno intervalo de tempo. A análise a seguir será feita com base nas condições de irradiação por feixe de laser utilizadas, variando apenas os grupos de amostras, no caso a composição de níquel presente em cada grupo.

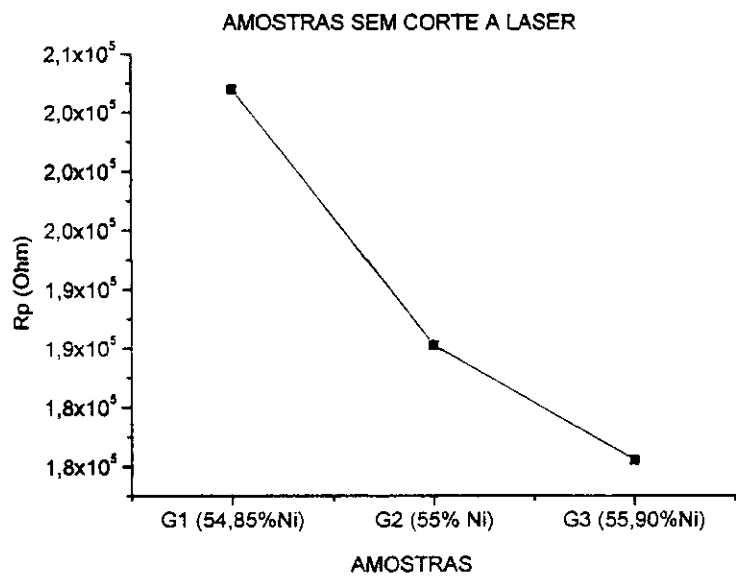


Gráfico 4: Valores de R_p obtidos para amostras sem irradiação por feixe de laser.

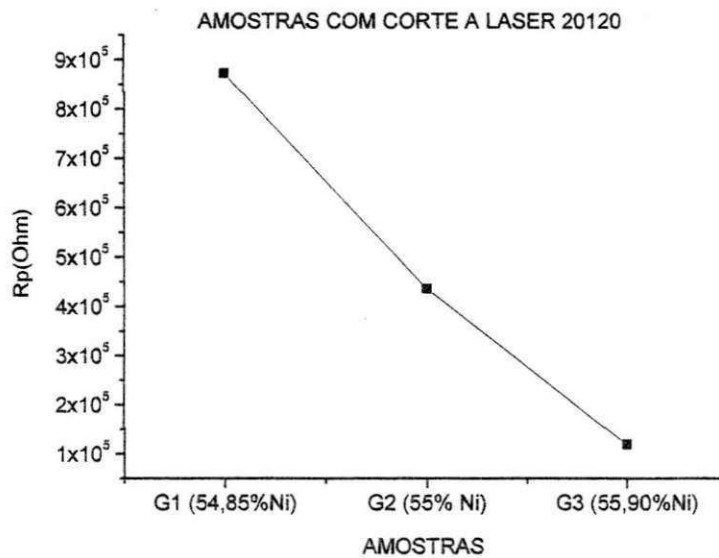


Gráfico 5: Valores de R_p obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 20120 (56 J/cm^2).

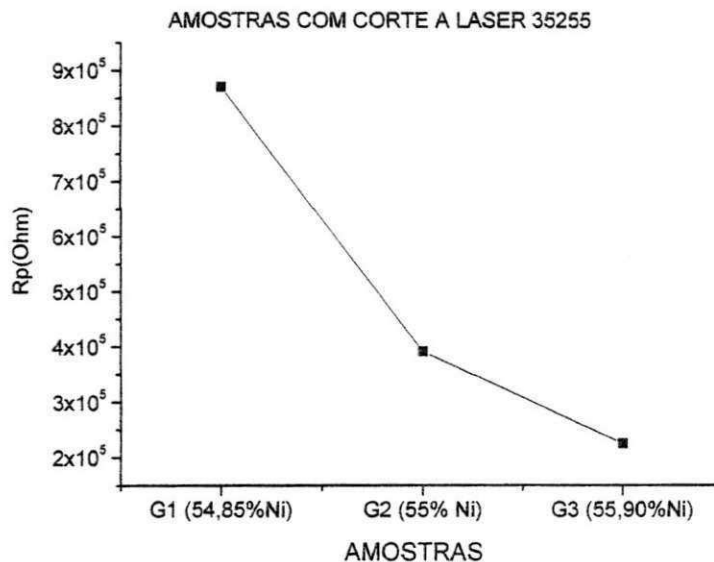


Gráfico 6: Valores de R_p obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 35255 (280 J/cm^2).

Por meio da análise gráfica dos valores de resistência obtidos nos ensaios de polarização linear, é possível observar nos gráficos 4, 5 e 6, que as amostras que possuíram melhores valores de resistência independente da irradiação por feixe de laser aplicada, foram as amostras do grupo 1 (54,85% Ni) que possuem a menor composição de níquel na liga em estudo.

A partir dos resultados observados nos gráficos contendo valores de resistência das ligas de NiTi, tanto para as análises em termos de grupo de amostras como também para as condições de lasers aplicadas nas amostras, conclui-se que as amostras do Grupo 1 é a mais resistente em se tratando das duas avaliações distintas que foram feitas. Isso se deve ao fato de que as amostras do Grupo 1 são as que possuem menor composição de Ni (54,85 %) na liga, logo ocorre uma menor formação de zonas menos nobres que são os sítios anódicos dificultando a oxidação de maneira mais expressiva da amostra.

Simplificadamente é possível observar a tendência natural da resistência a polarização quando alteramos a composição de níquel na amostra e o nível de irradiação por feixe de laser, onde as regiões em cores correspondem aos valores de resistência a polarização em Ohm, como pode ser observado no Gráfico 7.

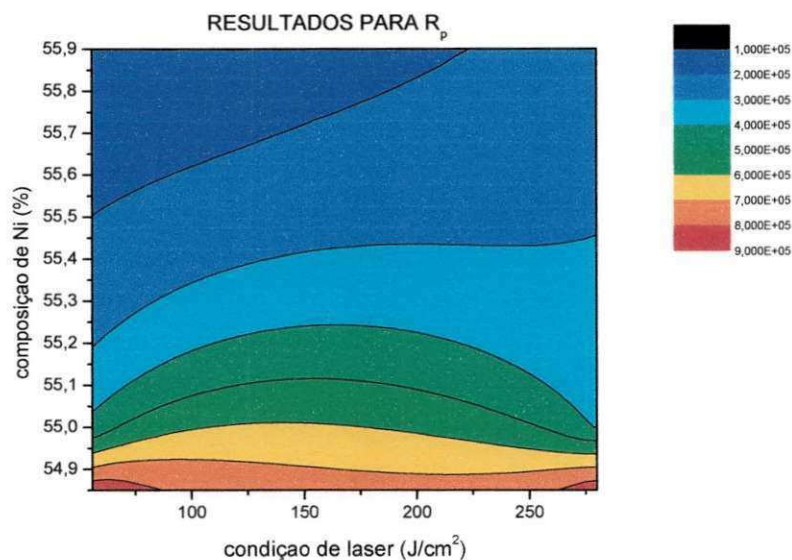


Gráfico 7: Valores de R_p obtidos para todas as amostras em todas as condições de irradiação por feixe de laser.

4.2.2 Taxa de corrosão

A taxa de corrosão é mais um dos parâmetros obtidos após um ensaio de resistência à polarização linear, e expressa a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica. A avaliação correta das taxas de corrosão é, de modo geral, de grande importância para a determinação da vida útil provável de

equipamentos e instalações industriais, neste caso serão as ligas de NiTi analisadas. Os valores das taxas de corrosão podem ser expressos por meio da redução de espessura do material por unidades de tempo, em mm/ano ou em perda de massa por unidade de área, por unidade de tempo, por exemplo mg/dm²/dia (mdd). Os resultados das taxas de corrosão obtidas das ligas de NiTi foram expressas por meio da redução de espessura da liga metálica por unidade de tempo (mm/ano). A seguir serão apresentados gráficos que demonstram a taxa de corrosão das ligas de NiTi em função do grupo ou da condição de laser utilizada.

- Taxa de corrosão por grupo

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para taxa de corrosão utilizando à técnica eletroquímica de polarização linear. A análise a seguir será feita com base em um grupo de amostras com mesmo percentual de níquel em sua composição, variando apenas a irradiação por feixe de laser com a qual cada amostra foi submetida.

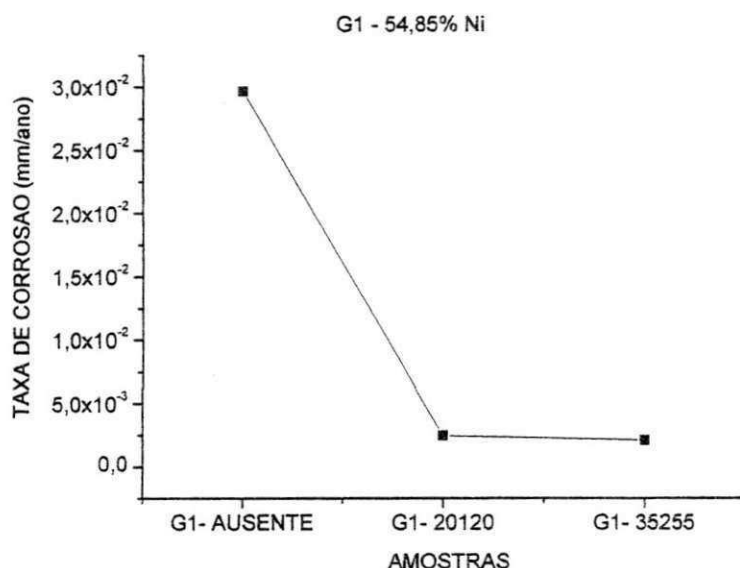


Gráfico 8: Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras do Grupo 1 (54,85% Ni).

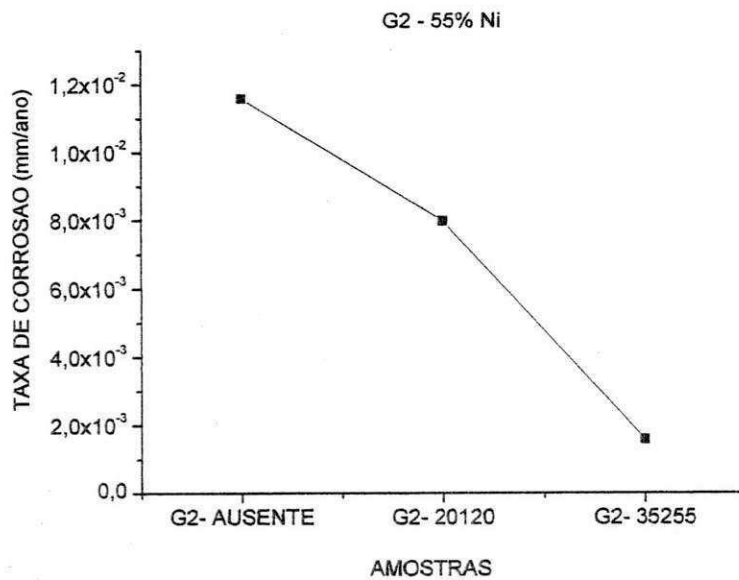


Gráfico 9: Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras do Grupo 2 (55% Ni).

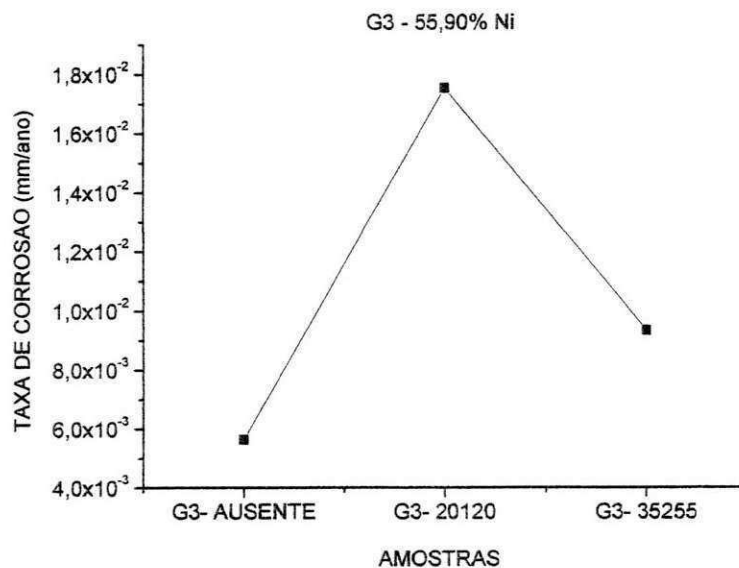


Gráfico 10: Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras do Grupo 3 (55,90% Ni).

A taxa de corrosão expressa a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica, sendo que quanto menor o valor obtido, mais resistente é o metal ou liga metálica estudada. Por meio das taxas obtidas nos ensaios de polarização linear, constata-se que para as amostras do Grupo 1 (54,85 % Ni) e do Grupo 2 (55 % Ni) as que possuíram melhores taxas de corrosão foram as

amostras irradiadas com feixe de laser. Já para o valores encontrados para as amostras do Grupo 3 (55,90 % Ni), a que se destacou com menor taxa de corrosão foi a amostra que não foi irradiada por feixe de laser, sendo possível observar a ligação entre teor de níquel e condição de laser que as amostras são submetidas para que as mesmas possuam a menor taxa de corrosão possível, evitando assim um desgaste rápido e a danificação precoce do material.

- Taxa de corrosão por condição de laser

Abaixo serão apresentados os resultados obtidos de resistência à polarização utilizando à técnica eletroquímica de polarização linear. A análise a seguir será feita com base nas condições de irradiação por feixe de laser utilizadas, variando apenas os grupos de amostras, no caso a composição de níquel presente em cada grupo.

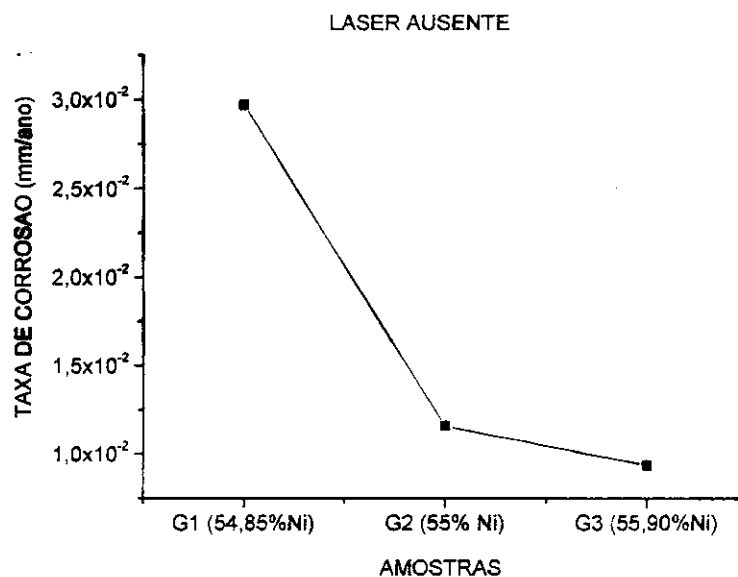


Gráfico 11: Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser ausente.

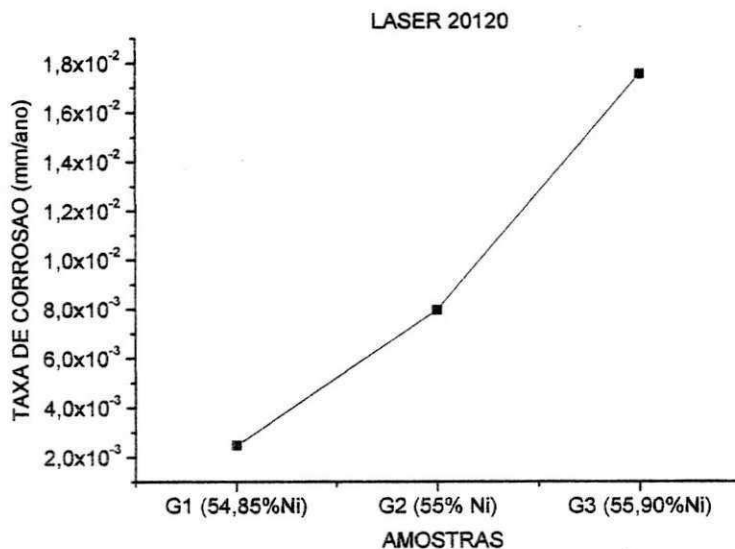


Gráfico 12: Valores de taxa de corrosão para amostras com irradiação por feixe de laser 20120 (56 J/cm^2).

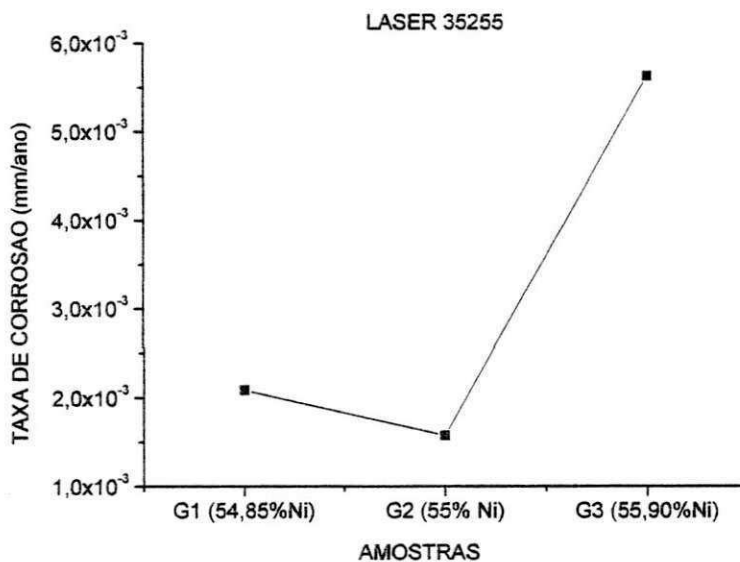


Gráfico 13: Valores de taxa de corrosão obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 35255 (280 J/cm^2).

Por meio da análise dos Gráficos 11, 12 e 13 é possível chegar a seguinte conclusão quanto a influência da irradiação por feixe de laser nas amostras estudadas nos 3 grupos: No Gráfico 11, dentre os 3 tipos de ligas metálicas diferentes, a que apresentou menor taxa de corrosão foi a liga do grupo 3 que não passou por processo de irradiação por feixe de laser. Quando analisamos

amostras com irradiação por feixe de laser, como apresentado nos Gráficos 12 e 13, observa-se que as amostras do Grupo 1 (54,85 % Ni) e do Grupo 2 (55 % Ni) possuem a menor taxa de corrosão em relação ao Grupo 3 (55,90 % Ni), indiciando uma possível relação entre a quantidade de níquel presente na amostra e o tipo de irradiação por feixe de laser a ser utilizado.

Em resumo observa-se por meio do Gráfico 14 a tendência que a taxa de corrosão dos materiais testados possuem quando são alterados a composição de níquel na amostra e o nível de irradiação por feixe de laser.

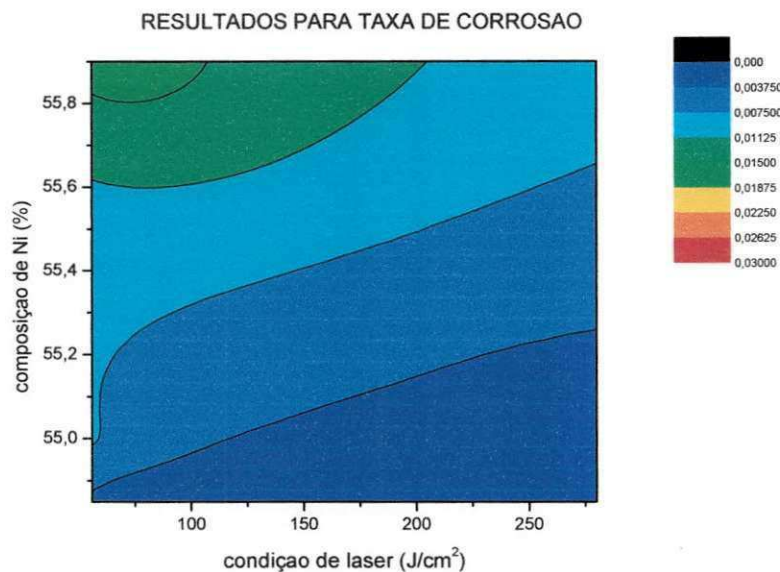


Gráfico 14: Valores de taxa de corrosão (mm/ano) obtidos para todas as amostras em todas as condições de irradiação por feixe de laser.

De um modo geral é observado por meio do gráfico 3D em cores que as regiões em tons de azul escuro são as que possuem menor taxa de corrosão, logo são as que melhor resistem aos ensaios corrosivos em meio contendo solução de Hank's. As amostras estudadas que se encontram nas regiões definidas anteriormente são as amostras do Grupo 1 (54,85% Ni) e do Grupo 2 (55% Ni) em qualquer condição de laser. Já as amostras que possuem pior resultado de resistência são as que se encontram com faixa de composição de níquel acima de 55,40% em qualquer condição de irradiação por feixe de laser.

4.2.3 Potencial de Corrosão

Segundo Wolyneć, 2003, defini-se potencial de corrosão como sendo o potencial característico assumido por um metal, que sofreu corrosão numa dada solução de baixa reatividade elétrica. Esse potencial é obtido pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão assumido por um metal é obtido em relação a um eletrodo de referência, neste caso o eletrodo de calomelano saturado. A partir do procedimento de polarização linear e do ajuste da curva de Tafel para cada gráfico obtido, foi possível observar os valores de potenciais de corrosão para cada teste e compará-los com o intuito de se observar quais ligas de NiTi e quais irradiações por feixe de laser são capazes de tornar o material em estudo mais propenso ou susceptível a corrosão.

- Potencial de corrosão por grupo

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para taxa de corrosão utilizando à técnica eletroquímica de polarização linear. A análise a seguir será feita com base em um grupo de amostras com mesmo percentual de níquel em sua composição, variando apenas a irradiação por feixe de laser com a qual cada amostra foi submetida.

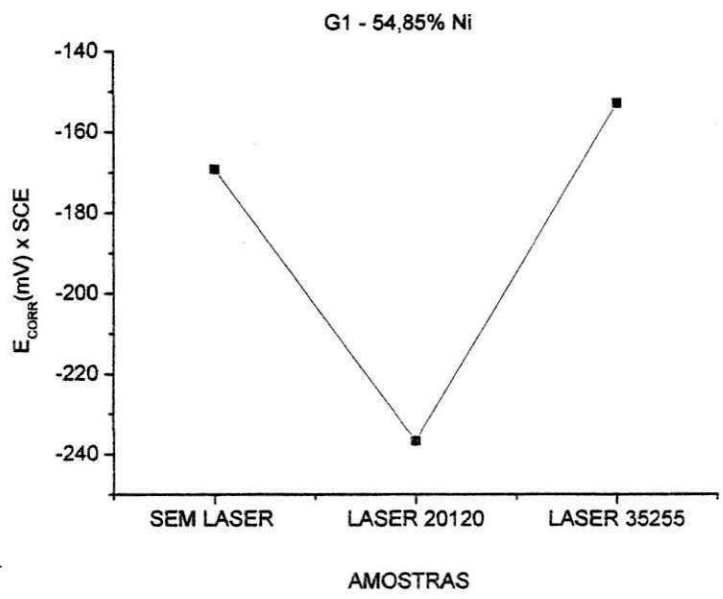


Gráfico 15: Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras do Grupo 1 (54,85%Ni).

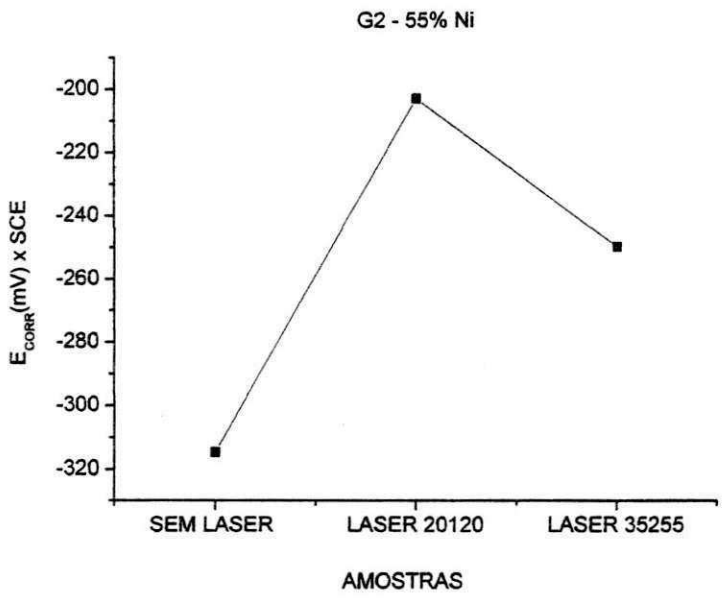


Gráfico 16: Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras do Grupo 2 (55% Ni).

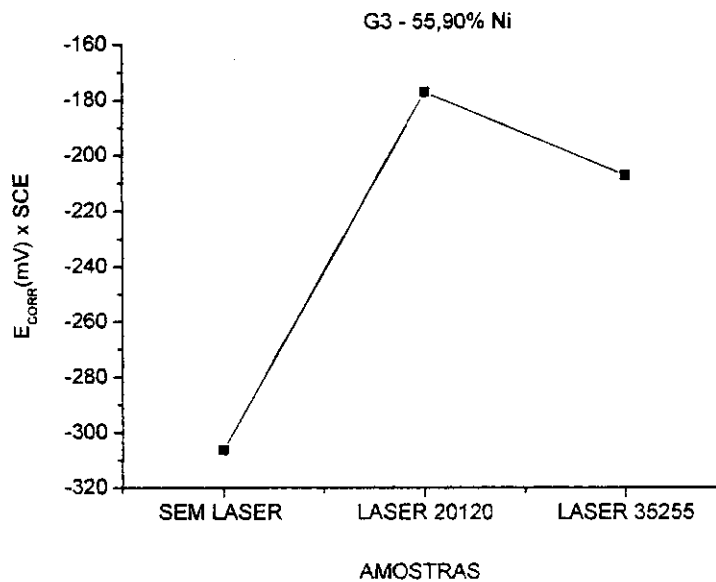


Gráfico 17: Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras do Grupo 3 (55,90%).

Os Gráficos 15, 16 e 17 mostram os valores de potenciais de corrosão estudados em função do grupo de amostras, variando apenas a condição de irradiação por feixe de laser que as ligas foram submetidas. Observa-se que as amostras que possuíram potencial de corrosão menos negativo são aqueles que possuem menor tendência a sofrerem corrosão de acordo com o que corrobora a equação de Gibbs. Como os potenciais são negativos, ao ser calculado a variação de energia livre de Gibbs os potenciais se tornam positivos, representando uma espontaneidade da reação no sentido da oxidação. Com isso, quanto menor o potencial de corrosão encontrado, menor será sua tendência a sofrer corrosão. A partir do exposto anteriormente, fica nítido no Gráfico 13 que a amostra que possui irradiação por feixe de laser na condição 35255 (280 J/cm^2) é a que tem a menor tendência à oxidação. Nos Gráficos 16 e 17 as amostras que possuíram irradiação por feixe de laser na condição 20120 (56 J/cm^2) são as mais resistentes ao processo corrosivo.

- Potencial de corrosão por condição de laser

Abaixo serão apresentados os resultados obtidos de resistência à polarização utilizando a técnica eletroquímica de polarização linear, que se trata de uma técnica rápida que nos fornece valores de resistência à polarização em um pequeno intervalo de tempo. A análise a seguir será feita com base nas condições de irradiação por feixe de laser utilizadas, variando apenas os grupos de amostras, no caso a composição de níquel presente em cada grupo.

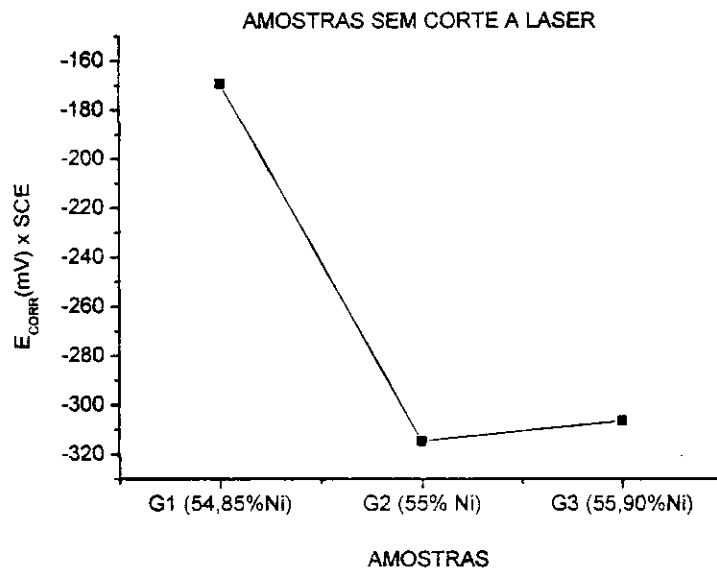


Gráfico 18: Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras sem laser.

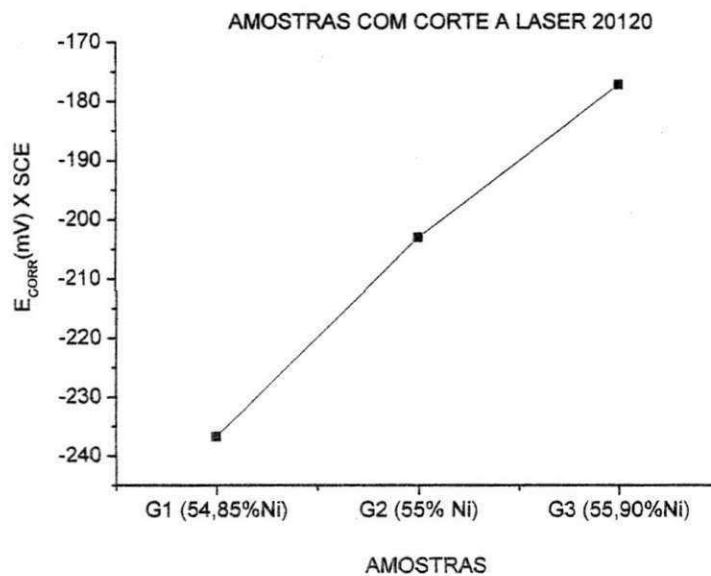


Gráfico 19: Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 20120 (56 J/cm²).

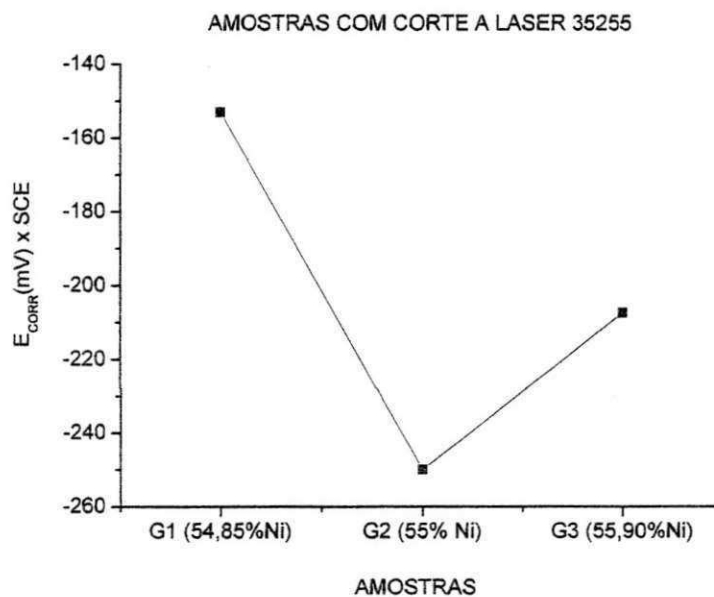


Gráfico 20: Valores de potencial de corrosão obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser 35255 (280 J/cm²).

Na análise dos Gráficos 18, 19 e 20 são estudados os potenciais de corrosão em função da irradiação à laser, variando apenas os grupos de amostras de NiTi (composição de Ni). Conclui-se que as amostras do grupo 1 (54,85% Ni) possuíram menor tendência a oxidação nos Gráficos 18 e 20, sem irradiação por

feixe de laser e com irradiação por feixe de laser 35255 (280 J/cm^2) respectivamente. Logo para os valores encontrados no Gráfico 19, observa-se a tendência que a liga metálica do Grupo 3 (55,90 % Ni) demonstra ter quando irradiadas por feixe de laser na condição 20120 (56 J/cm^2), demonstrando um potencial de corrosão (E_{corr}) bem menos negativo que as demais ligas que possuem irradiação à laser a condição 20120 (56 J/cm^2), logo de acordo com a equação de Gibbs a amostra terá um caráter menos corrosivo. Fica cada vez mais evidente a incompatibilidade das ligas metálicas do Grupo 3 (55,90 % Ni) quando sofrem irradiação por feixe de laser, principalmente na condição 35255 (280 J/cm^2), pois em nenhum dos caso estudados anteriormente obteve-se bons resultados nesse tipo de característica da liga metálica.

Para simplificar a visualização dos gráficos referentes ao potencial de corrosão das amostras por grupo e por condição de laser é apresentado a seguir um gráfico 3D em cores que irá mostrar à tendência natural das amostras quando alteramos a composição de níquel na amostra e o nível de irradiação por feixe de laser, como pode ser observado no Gráfico 21.

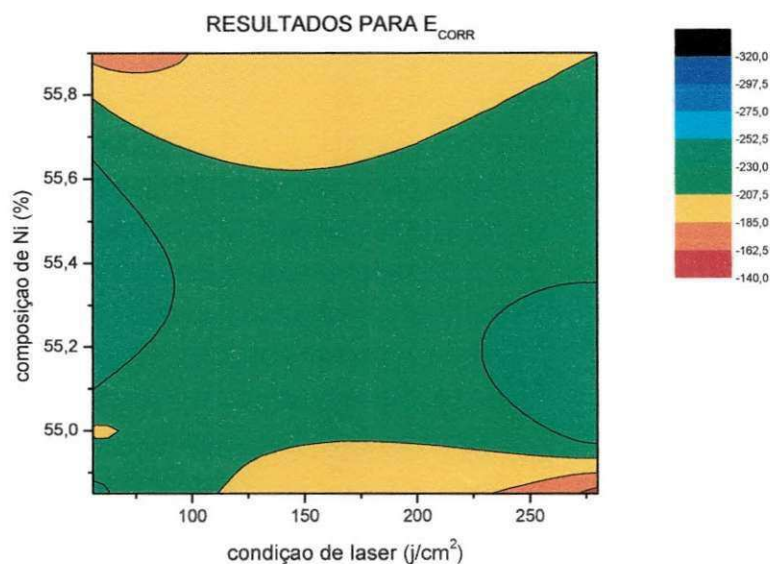


Gráfico 21: Valores de potencial de corrosão (mV) obtidos para todas as amostras em todas as condições de irradiação por feixe de laser.

Observa-se por meio deste gráfico que as regiões em tons de vermelho e laranja são as que melhor expressam a resistência dessas ligas metálicas aos ensaios de corrosão quando analisados os dados de potencial de corrosão. Os

corpos-de-prova analisados que se enquadram nas regiões definidas anteriormente são as amostras do Grupo 1 (54,85% Ni) na condição de laser 35255 (280 j/cm^2) e para as amostras do Grupo 3 (55,90% Ni) são as amostras não irradiadas ou irradiadas por laser na condição 20120 (56 J/cm^2).

4.2.4 Análise dos ensaios de corrosimetria

Como já foi descrito ao longo deste trabalho, a resistência de polarização refere-se à resistência da amostra à oxidação quando submetido a um potencial externo. Após os ensaios de polarização linear, foram realizados testes de corrosimetria, que de uma maneira simplificada se trata de várias curvas de resistência à polarização linear versus tempo. Neste estudo foram realizadas diversas curvas ao longo de um tempo aproximado de 24 horas, totalizando aproximadamente 80 curvas ao fim do teste, que forneceu o perfil da resistência de polarização dos corpos-de-prova estudado. A seguir serão apresentados os gráficos obtidos a partir dos testes de corrosimetria e suas devidas discussões.

- Corrosimetria por grupo

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos da variação da resistência à polarização com o tempo utilizando a técnica eletroquímica de corrosimetria, onde os ensaios podem durar de 24 horas até meses, dependendo da necessidade. Como foi visto anteriormente, através do registro transiente desta resistência, é possível analisarmos a estabilidade do material no que diz respeito por exemplo a sua condição de passivação e/ou despassivação. A análise a seguir será feita a partir de um grupo de amostras com mesmo percentual de níquel em sua composição, variando apenas a irradiação por feixe de laser com a qual cada amostra foi submetida.

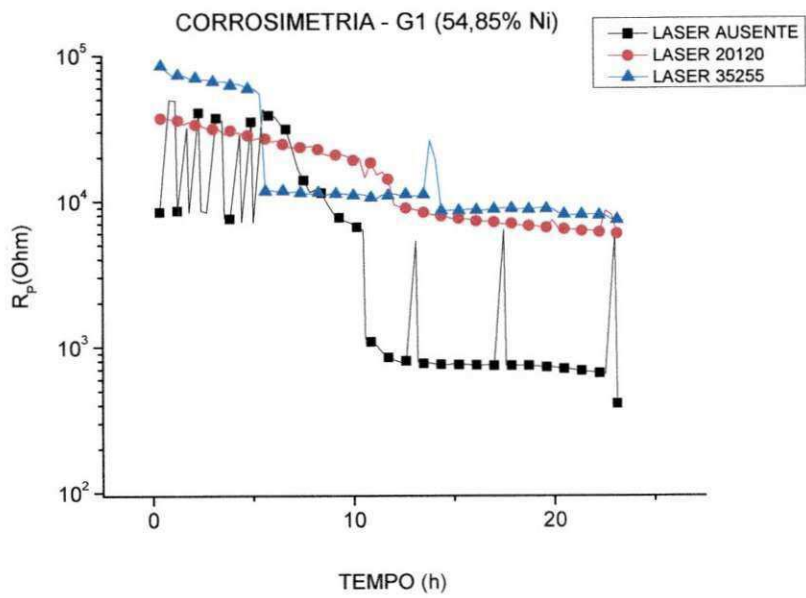


Gráfico 22: Valores de resistência de polarização obtidos para amostras do Grupo 1 (54,85 % Ni).

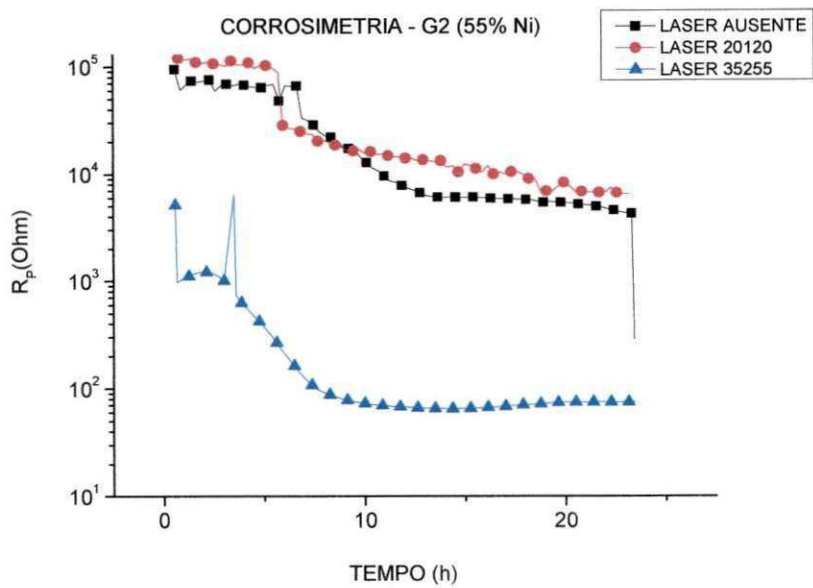


Gráfico 23: Valores de resistência de polarização obtidos para amostras do Grupo 2 (55 % Ni).

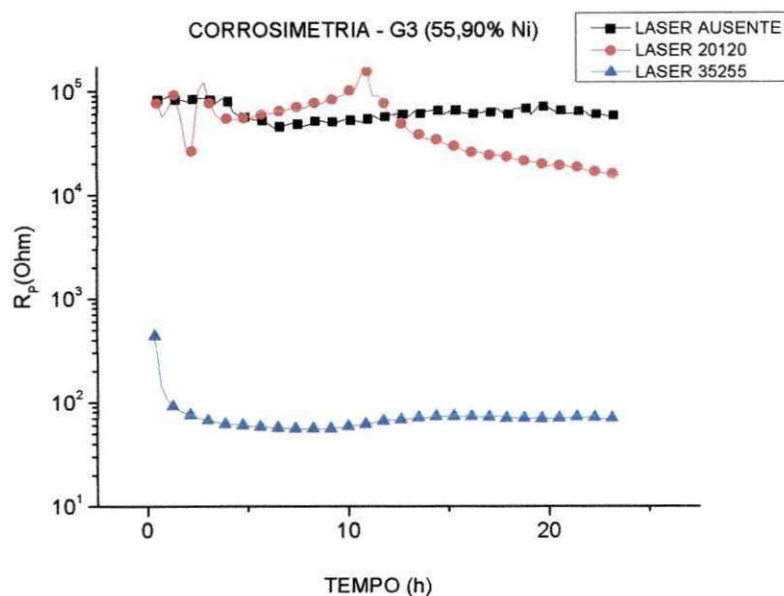


Gráfico 24: Valores de resistência de polarização obtidos para amostras do Grupo 3 (55,90 % Ni).

Ao longo dos testes de corrosimetria, foi possível observar a variação da resistência de polarização do material ao longo de um tempo mais expressivo que os das análises de polarização linear. Na análise dos Gráficos 22, 23 e 24 foi observado a resistência de polarização em função do grupo de amostras, variando apenas a irradiação à laser que cada amostra foi submetida. Observa-se que em se tratando do Grupo 1 (54,85 % Ni), o CDP que apresentou maior resistência ao longo das 24 horas de teste foi a amostra que possui irradiação por feixe de laser na condição 35255 (280 J/cm^2). No caso do Grupo 2 (55 % Ni), é possível perceber que o CDP que mais se manteve estável ao longo do ensaio eletroquímico foi a que possuía irradiação por feixe de laser na condição 20120 (56 J/cm^2). No Gráfico 24 é possível notar que a amostra do Grupo 3 (55,90 % Ni) que demonstra uma maior resistência em um teste mais longo é a que não possui nenhum tipo de irradiação por feixe de laser.

Por meio da análise gráfica dos testes de corrosimetria feitos por grupo de amostras com mesmo percentual de níquel a composição da liga de nitinol, ficou evidente que quanto maior o percentual de níquel na composição das amostras e maior a intensidade da irradiação do feixe de laser utilizado, menor será a resistência da liga em estudo.

- Corrosimetria por condição de laser

A seguir serão apresentados os resultados obtidos de resistência à polarização utilizando a técnica eletroquímica de corrosimetria. A análise a seguir será feita com base nas condições de irradiação por feixe de laser utilizadas, variando apenas os grupos de amostras, no caso a composição de níquel presente em cada grupo.

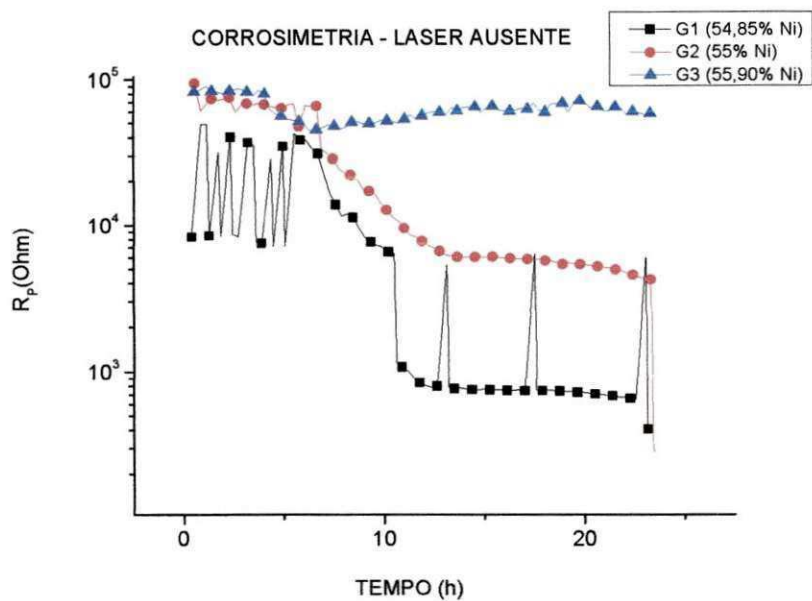


Gráfico 25: Valores de resistência de polarização obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser ausente.

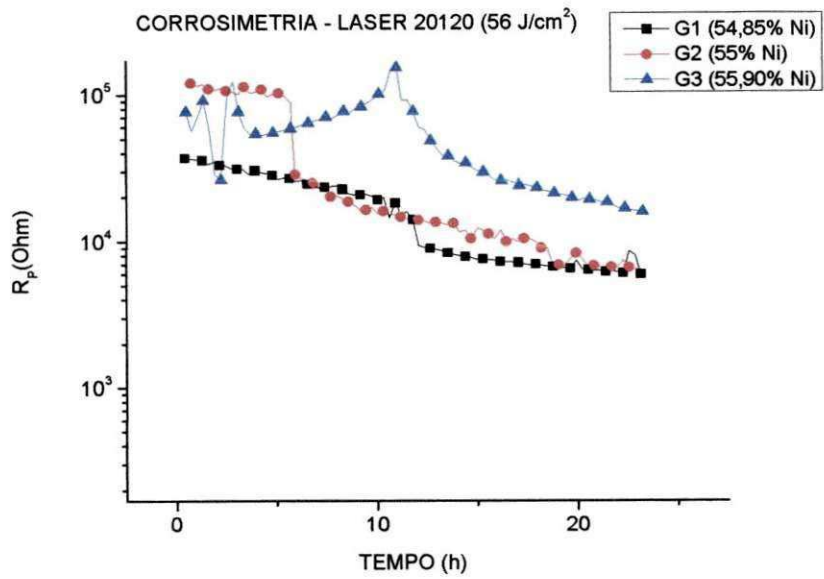


Gráfico 26: Valores de resistência de polarização obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser na condição 20120 (56 J/cm²).

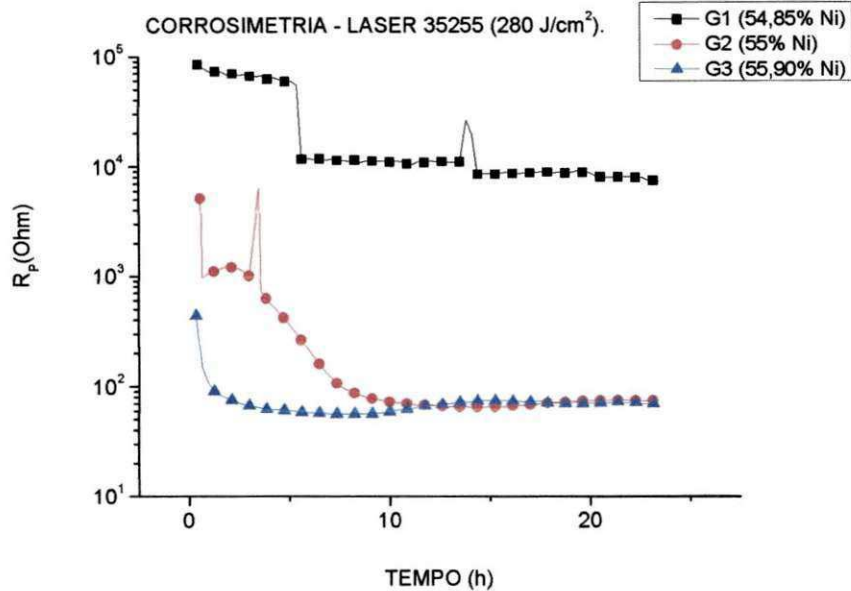


Gráfico 27: Valores de resistência de polarização obtidos para amostras com irradiação por feixe de laser na condição 35255 (280 J/cm²).

No decorrer dos testes de corrosimetria empregados nas amostras, foi observado o perfil da resistência do material ao longo de um tempo de 24 horas,

sendo um pouco mais expressivo que os das análises de polarização linear. Na análise dos Gráficos 25, 26 e 27 foi estudado a resistência de polarização em função do tipo de irradiação por feixe de laser de cada amostra, variando apenas o grupo de amostras. Constata-se que nas amostras que não possuem nenhum tipo de irradiação por feixe de laser, caso exposto no Gráfico 25, a amostra que possui melhor resistência é a amostra do Grupo 3 (55,90 % Ni). No Gráfico 26 é exposto o resultado obtido quando a irradiação por feixe de laser é na condição 20120 (56 J/cm²), sendo percebido que a amostra que mostrou melhor desempenho é a do Grupo 3 (55,90 % Ni). No caso das amostras com irradiação por feixe de laser na condição 35255 (280 J/cm²) ficou evidente a estabilidade da resistência presente no Grupo 1 (54,85 % Ni).

A partir da análise gráfica dos testes de corrosimetria que os CDP foram submetidos, ficou claro que quanto maior a intensidade da irradiação do feixe de laser, menor deverá ser a composição do níquel na amostra, para que a resistência final da liga de NiTi seja maior.

Observa-se ainda que o produto industrializado (stent) feito a partir da liga de NiTi, possui a maior estabilidade em termos de resistência entre todos os CDP analisados, tanto na análise por grupo, como na análise por intensidade da irradiação do feixe de laser.

Simplificadamente, o quadro a seguir demonstra a relação existente entre as variações da composição de níquel e a intensidade do corte a laser para que haja uma melhor obtenção de um material final com boa resistência a corrosão.

MATERIAL	COMPOSIÇÃO DE NÍQUEL	INTENSIDADE DO LASER	RESISTÊNCIA DO MATERIAL
	↑	↑	↓
LIGA Ni-Ti	↓	↑	↑
	↓	-	↑

Quadro 5: Relação entre composição de níquel, intensidade de laser e alteração na resistência da liga de nitinol.

Legenda: ↑ aumento; ↓ diminuição; - ausência

4.3 Caracterizações das superfícies por meio de MEV/EDS

As ligas fornecidas para o presente trabalho, bem como o stent também estudado foram caracterizados por MEV e EDS após os ensaios corrosivos. Para a comparação dos resultados obtidos no MEV e EDS antes dos ensaios de corrosão, com os obtidos após os processos corrosivos, foram obtidos o MEV e EDS das amostras antes e após sua irradiação por feixe de laser na dissertação de Filho, 2010, que trabalhou com a caracterização das mesmas ligas estudadas no presente trabalho.

Os resultados obtidos para as pastilhas de NiTi estão apresentados nas Figuras 15 a 17 antes dos ensaios eletroquímicos e nas Figuras 18 a 20 após os ensaios de corrosão.

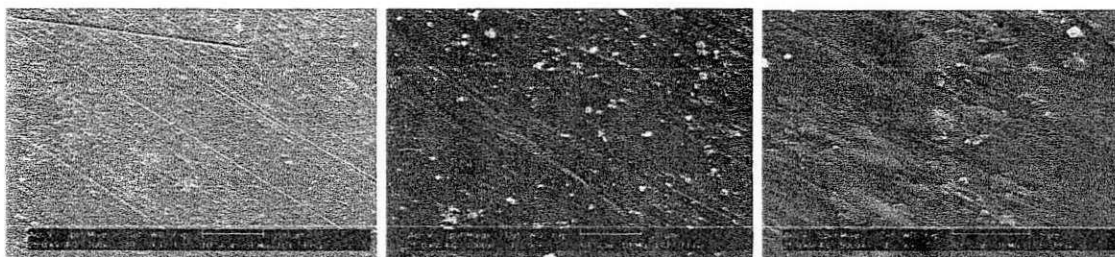


Figura 15: MEV da superfície de amostras NiTi Grupo 1(54,85 % Ni) não irradiadas com aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente (FILHO, 2010).



Figura 16: MEV da superfície de amostras NiTi Grupo 2 (55 % Ni) não irradiadas com aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente (FILHO, 2010).

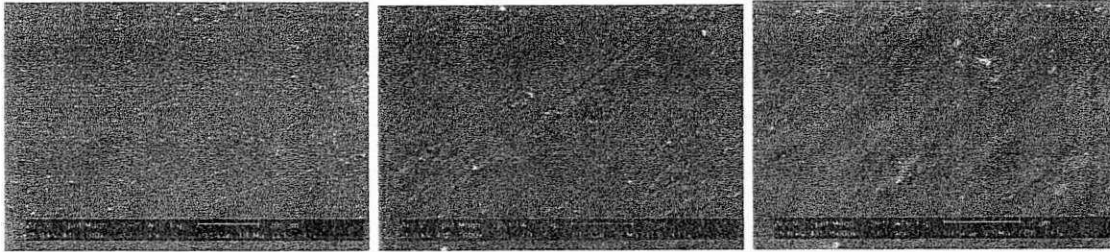


Figura 17: MEV da superfície de amostras NiTi Grupo 3 (VIM 51, 55,90 % Ni) não irradiadas com aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente (FILHO, 2010).

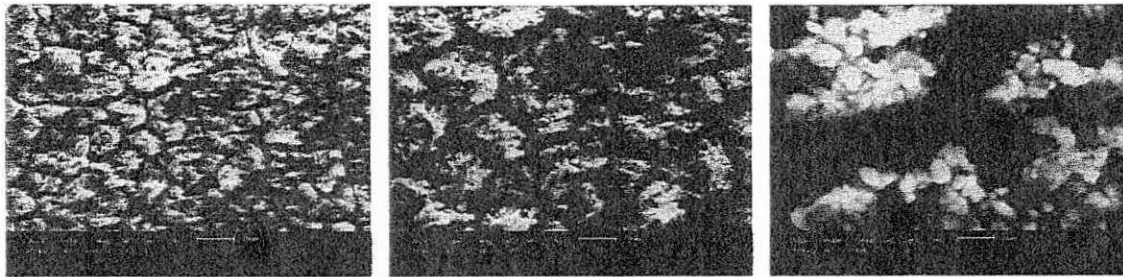


Figura 18: MEV da superfície de amostras NiTi Grupo 1 (54,85 % Ni) não irradiadas após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.

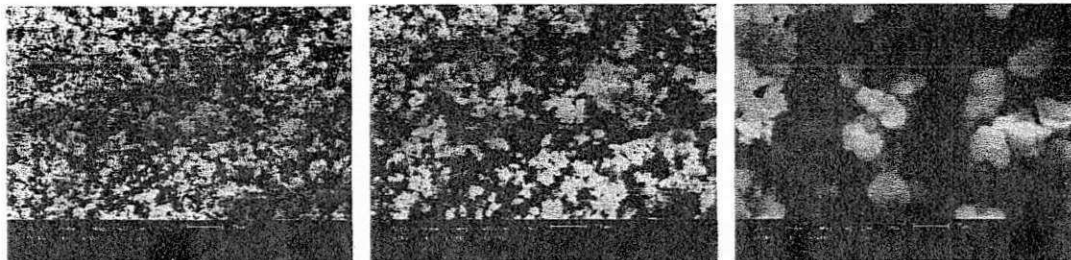


Figura 19: MEV da superfície de amostras NiTi Grupo 2 (55 % Ni) não irradiadas após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.



Figura 20: MEV da superfície de amostras NiTi grupo 3 (55,90% Ni) não irradiadas após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.

Comparando as Figuras 15 a 17, é possível observar o pequeno nível de erosão superficial na pastilha NiTi (55,90 % Ni) devido ao corte, corroborando

com o maior nível de dureza dessa amostra em comparação com as outras duas.

Observando as imagens obtidas nas Figuras 18 a 20, observa-se a formação de microtrincas nas amostras do Grupo 1 e do Grupo 2 e nenhuma formação de trincas na amostra do grupo 3, com exceção de pequenas ranhuras ocasionadas provavelmente pelo processo de lixamento da superfície.

As imagens obtidas para as pastilhas irradiadas por laser estão apresentadas nas Figuras 21 a 23, 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).

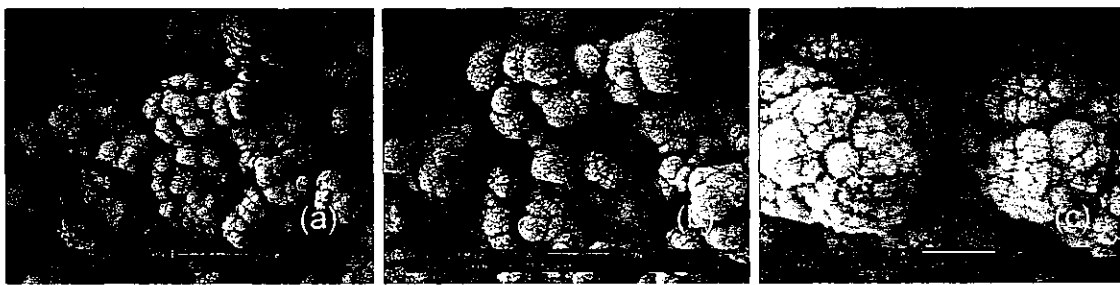


Figura 21: MEV da amostra da superfície da liga Ni-Ti (55 % Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm^2) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente (FILHO, 2010).

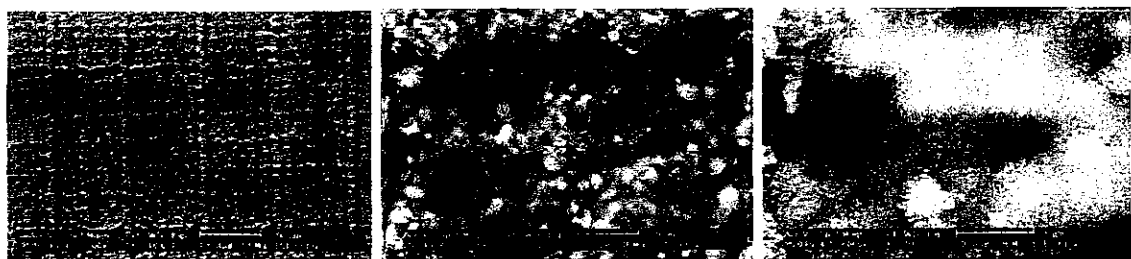


Figura 22: MEV da superfície da liga Ni-Ti (55 % Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56 J/cm^2) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente (FILHO, 2010).



Figura 23: MEV da superfície da liga Ni-Ti (54,85 % Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm^2) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente (FILHO, 2010).

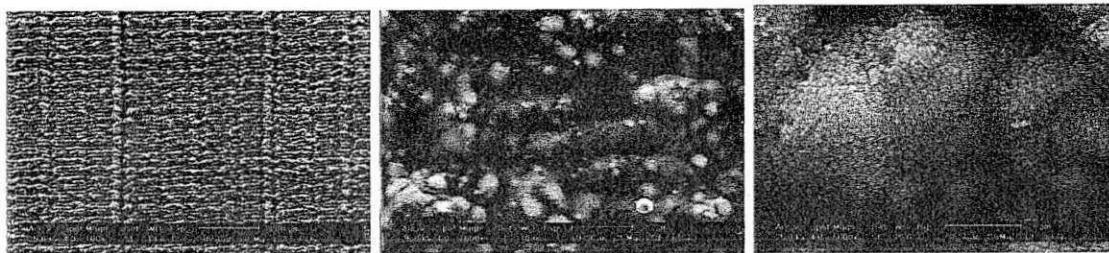


Figura 24: MEV da superfície da liga Ni-Ti Grupo 1 (54,85 % Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56 J/cm²) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente (FILHO, 2010).

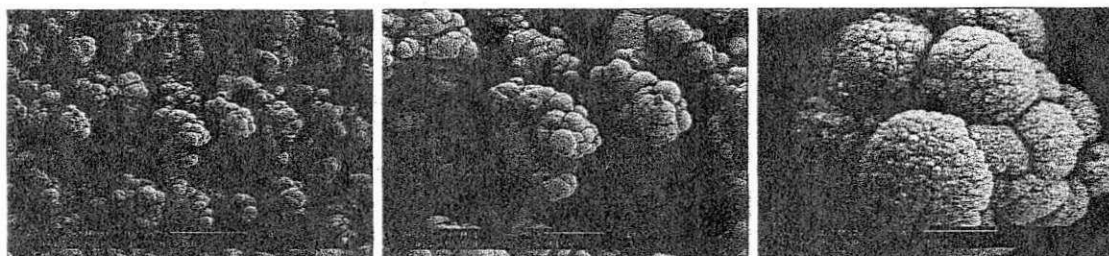


Figura 25: MEV da superfície da liga Ni-Ti Grupo 3 (55,90 % Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm²) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente (FILHO, 2010).

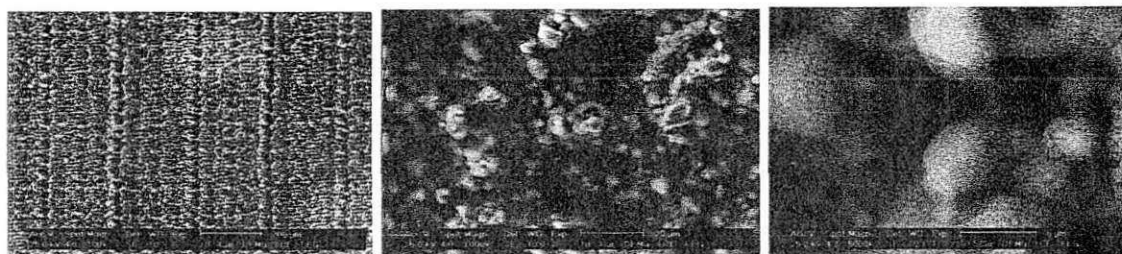


Figura 26: MEV da superfície da liga Ni-Ti Grupo 3 (55,90 % Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56 J/cm²) em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente (FILHO, 2010).

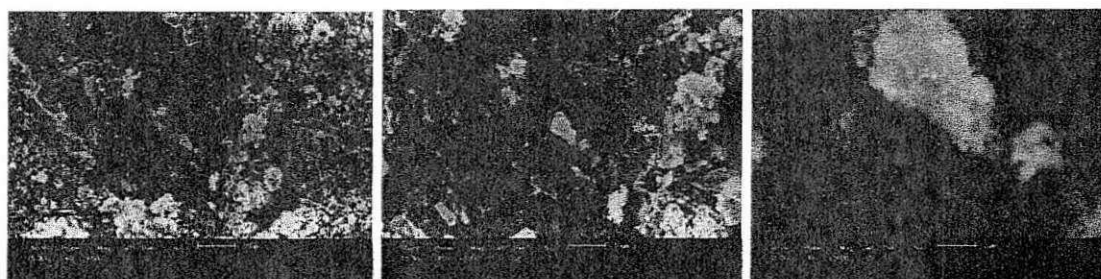


Figura 27: MEV da superfície da liga Ni-Ti do Grupo 2 (55% Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.

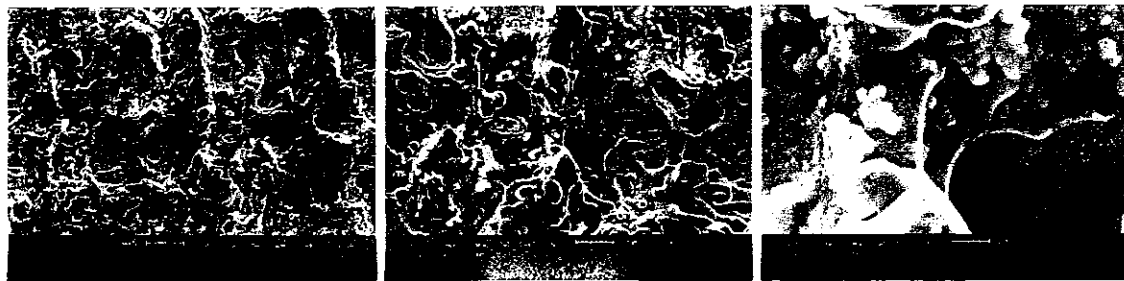


Figura 28: MEV da superfície da liga Ni-Ti Grupo 2 (55% Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56J/cm²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.

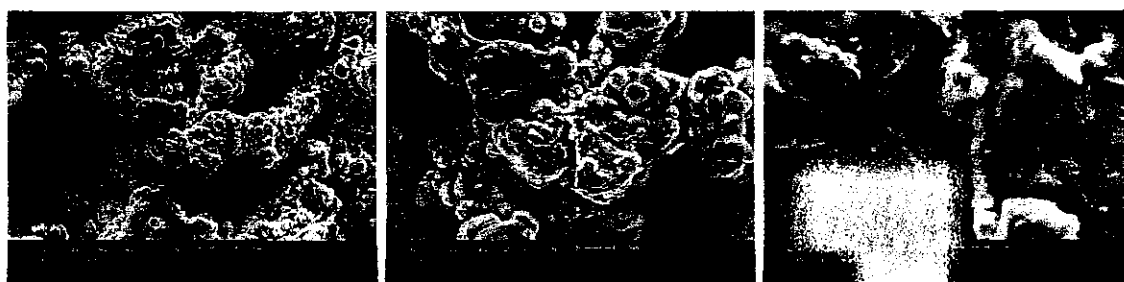


Figura 29: MEV da superfície da liga Ni-Ti do Grupo 1 (54,85% Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.

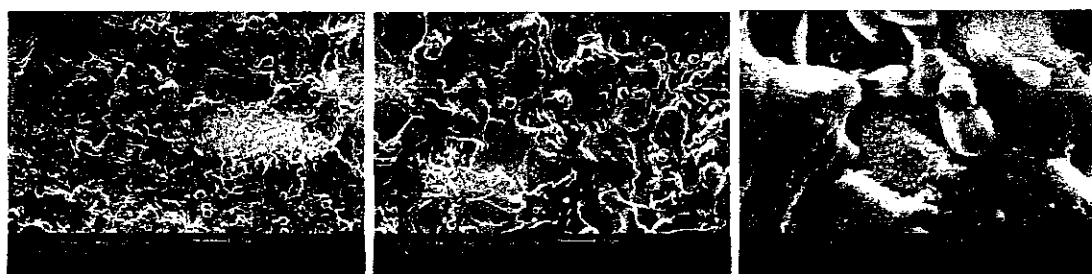


Figura 30: MEV da superfície da liga Ni-Ti Grupo 1 (54,85% Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia 56J/cm²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.

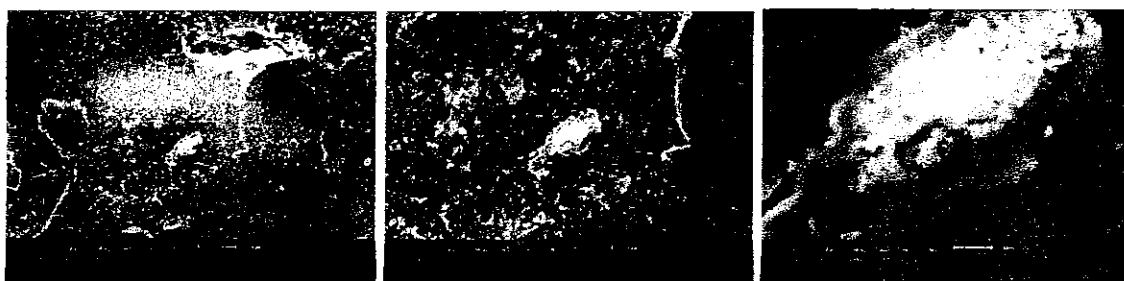


Figura 31: MEV da superfície da liga Ni-Ti do Grupo 3 (55,90% Ni) irradiada sob a condição 35255 (Energia 280 J/cm²) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.

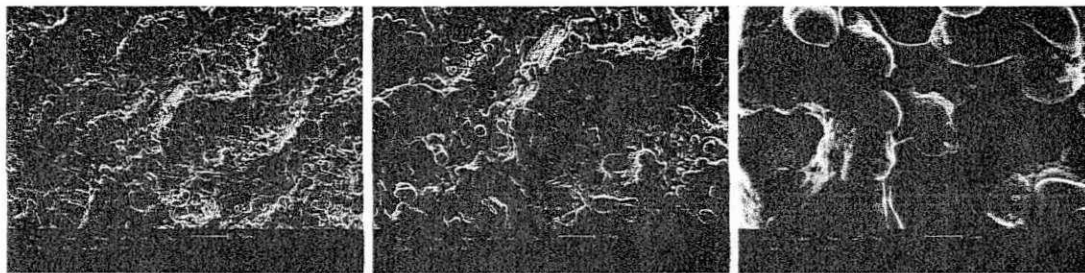


Figura 32: MEV da superfície da liga Ni-Ti Grupo 3 (55,90% Ni) irradiada sob a condição 20120 (Energia $56\text{J}/\text{cm}^2$) após ensaios eletroquímicos em aumentos de: 500x, 1000x, 5000x respectivamente.

Torna-se notável nas Figuras 21 a 26 que as superfícies irradiadas são mais rugosas e que a rugosidade obtida é função das condições de irradiação de feixe de laser utilizado (densidade de energia). Aparentemente as amostras do Grupo 3 (55,90% Ni) apresenta uma superfície mais rugosa que as demais. O processo de modificação superficial é decorrente da irradiação à laser que gera um processo de ablação, ou seja, a remoção de material do substrato (FILHO, 2010).

Observando os MEV das amostras que passaram por processo de irradiação à laser, observa-se a influência da radiação ao longo do tempo na superfície da liga de NiTi. É possível constatar que quanto maior o tempo de irradiação em uma determinada frequência e intensidade, maior será 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 nas Figuras 27 a 29, DRX obtidos em FILHO (2010).

Com uma análise detalhada é possível observar ainda, que o processo oxidativo ocorreu de maneira mais acentuada na amostra irradiada sob a condição 35255 (condição mais agressiva, energia de $280\text{J}/\text{cm}^2$), independente da composição da liga. Como os processos de irradiação a laser foram realizados em atmosfera de ar e pressão atmosférica normal (FILHO, 2010), quando é utilizado a atmosfera sendo o ar ambiente, este favorece a formação de óxidos e o grau dessa oxidação depende da potência e da duração da irradiação.

Analisando as micrografias de MEV associadas as análises de EDX e EDS mostradas abaixo, as figuras 27 a 32 das amostras irradiadas após os ensaios

eletroquímicos, constata-se que houve um aumento na formação de camadas de óxidos bem como o aparecimento de irregularidades na superfície formadas devido ao desarranjo estrutural formada pela energia irradiante.

As análises de EDX encontradas em FILHO (20120), das amostras irradiadas e brutas de fabricação estão apresentados nas figuras 33 a 35. Os resultados das amostras brutas confirmaram as composições nominais. Nas figuras 36 a 38 estão apresentados os resultados das análises de EDS obtidas das amostras irradiadas e brutas após ensaios eletroquímicos.

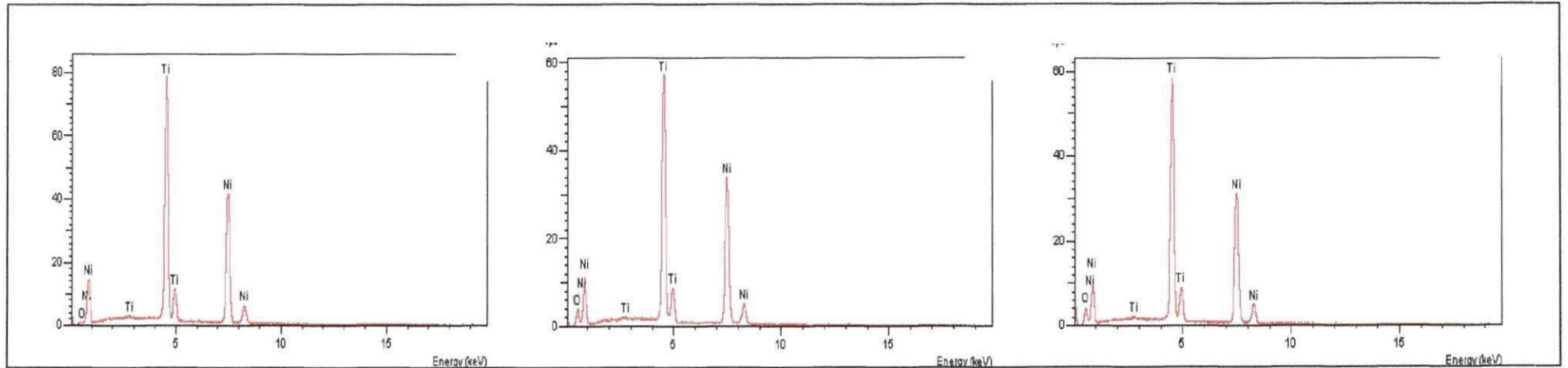


Figura 33: EDX da amostra NiTi-1 (55 % Ni): não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm²) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm²) respectivamente.

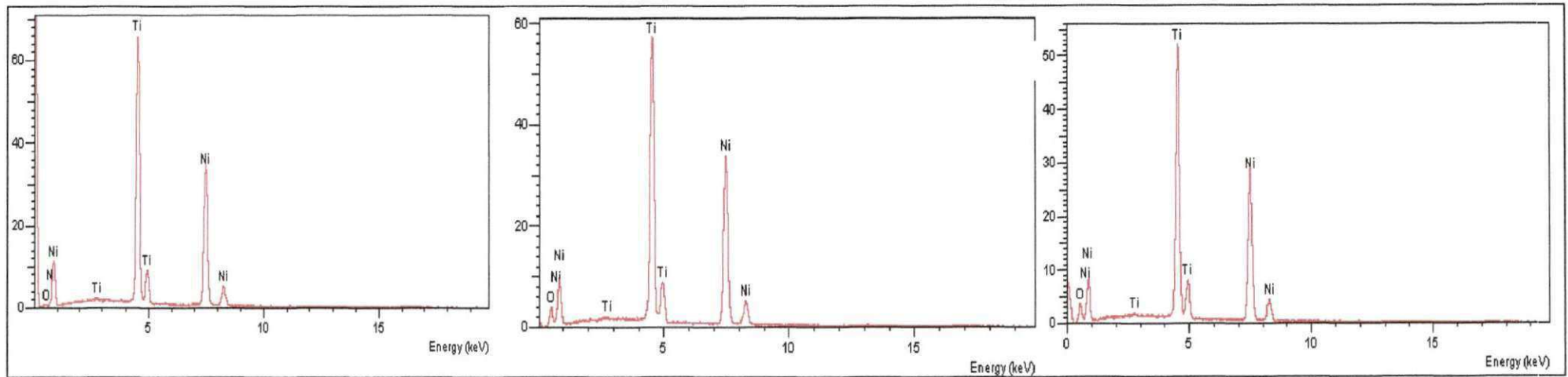


Figura 34: EDX da amostra NiTi-2 (54,85 % Ni): não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm^2) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm^2) respectivamente.

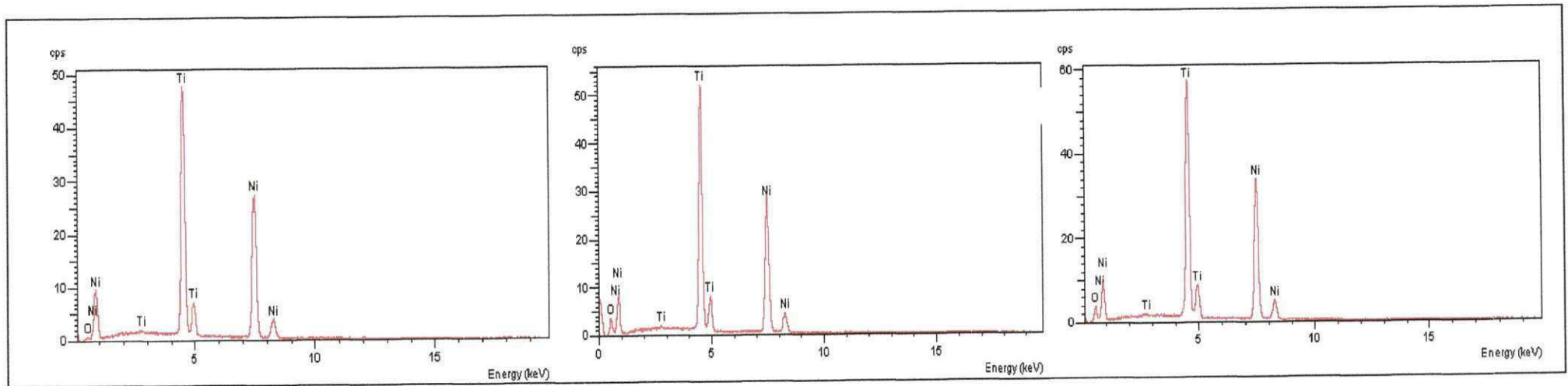


Figura 35: EDX da amostra NiTi-3 (55,90 % Ni): não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm²) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm²) respectivamente.

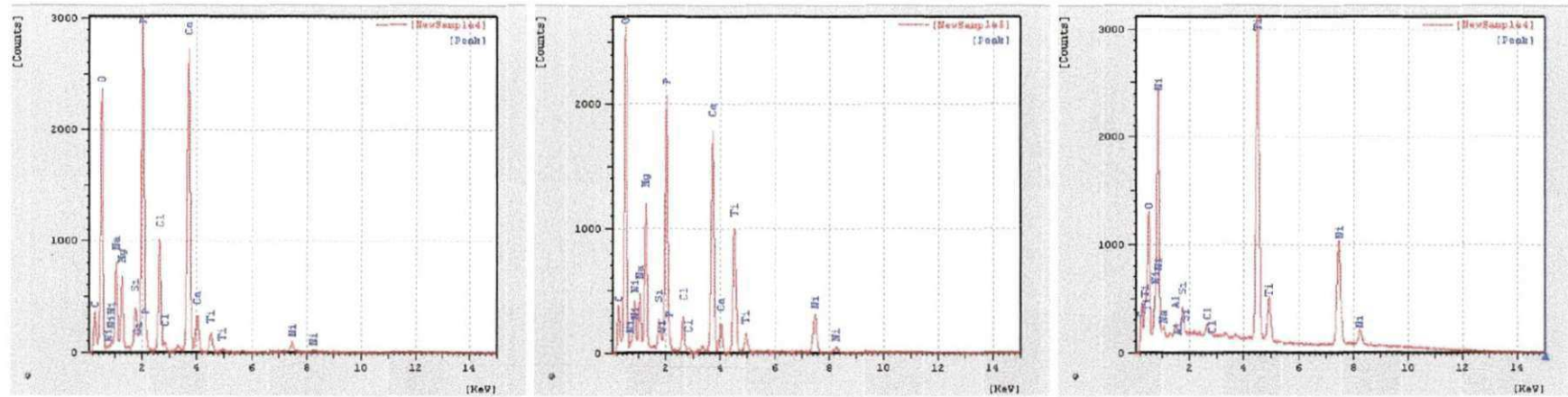


Figura 36: EDS da amostra NiTi-3 (55 % Ni) após ensaios eletroquímicos: não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm^2) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm^2) respectivamente.

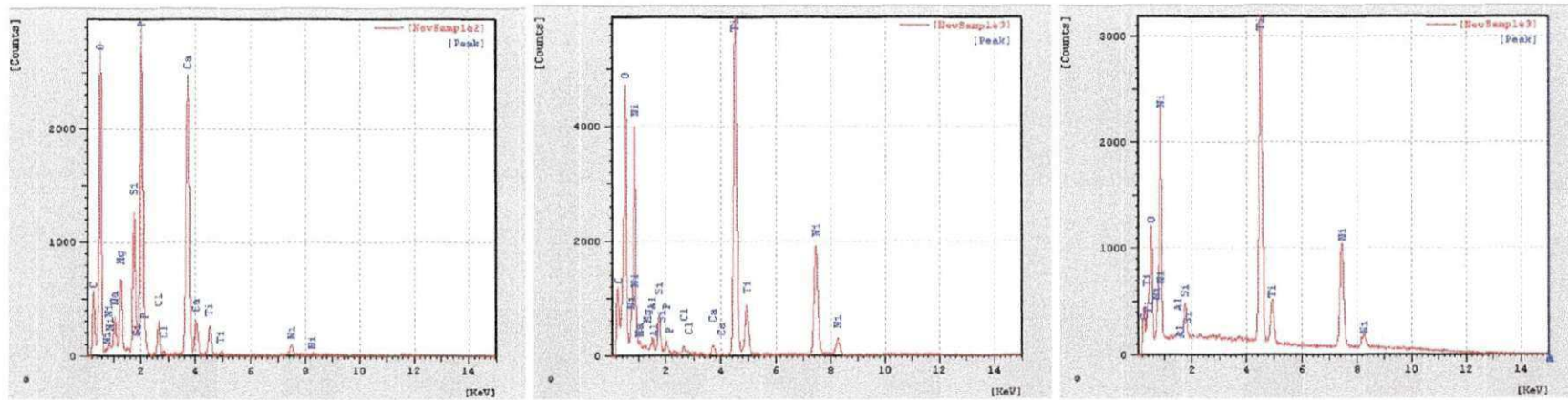


Figura 37: EDS da amostra NiTi-3 (54,85 % Ni) após ensaios eletroquímicos: não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm²) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm²) respectivamente.

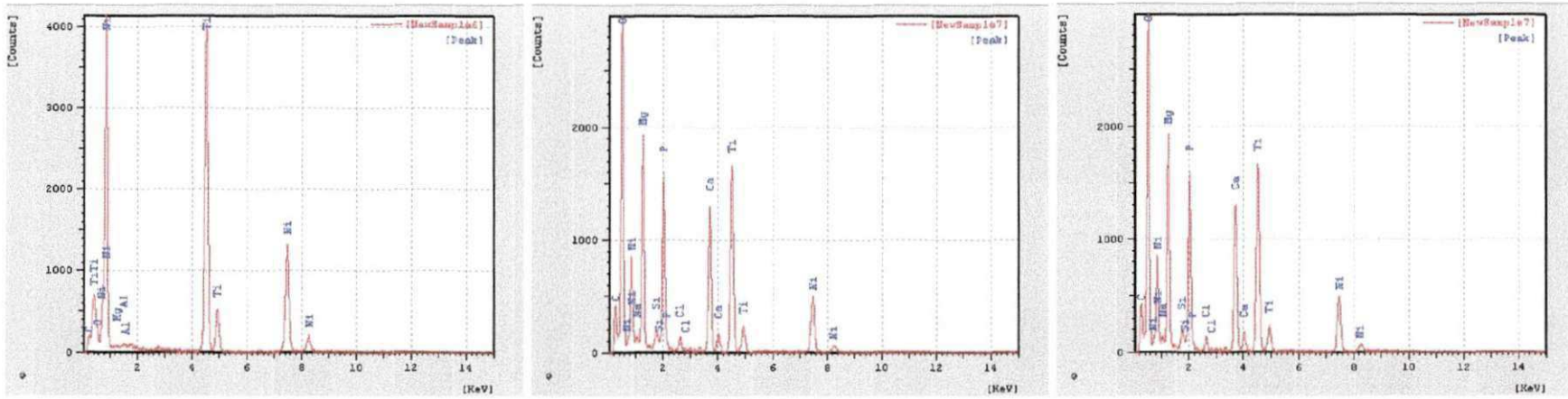


Figura 38: EDS da amostra NiTi-3 (55,90 % Ni) após ensaios eletroquímicos: não irradiada; irradiada com condição de laser 35255 (280 J/cm^2) e irradiada com condição de laser 20120 (56 J/cm^2) respectivamente.

Os resultados obtidos por FILHO, 2010, na caracterização por EDX das ligas de NiTi sem modificação de superfície e após irradiação com laser demonstram grande semelhança com relação aos elementos encontrados em sua superfície, sendo encontrado apenas uma diferença de percentual de oxigênio detectado ao longo do material. Observa-se ainda que o processo de irradiação por feixe de laser não deixa vestígios de contaminação.

Analisando os dados obtidos na caracterização por EDS das ligas de NiTi com modificação superficial por irradiação à laser e sem modificação, após ensaios eletroquímicos, observa-se uma diferença na composição superficial da liga, principalmente quando se trata das superfícies modificadas pela irradiação à laser, no caso a condição 35255 (280 J/cm^2) mais severa e a condição 20120 (56 J/cm^2) que forma uma grande quantidade de poros na superfície da amostra facilitando a penetração da solução-teste, neste caso a solução de Hank's, mostrando o aparecimento de substâncias como fósforo, cálcio e magnésio além do próprio oxigênio decorrente da camada de óxido formada pela irradiação por feixe de laser, bem como pela própria oxidação do material após os testes de corrosão.

5. CONCLUSÕES

Ao fim deste trabalho é possível observar que, de um modo geral, a solução de Hank's utilizada nos ensaios eletroquímicos não mudou de modo considerável o seu pH, indicando que a liga metálica de nitinol possui uma grande estabilidade, sem ocorrência de grande formação de cloreto de metal formado no processo corrosivo.

A partir do método de polarização linear foi possível observar a resistência do material ao longo deste ensaio, bem como as características de cada um deles. Por meio dos valores de resistência à polarização, bem como para a taxa de corrosão e para o potencial de corrosão obtidos para as ligas de NiTi, fica claro que a irradiação por feixe de laser na condição 20120 (56 j/cm^2) se trata de uma irradiação menos agressiva e que preserva as características de resistência do material.

Observa-se também a existência de uma ligação entre a composição da liga de nitinol e a irradiação por feixe de laser a ser utilizada, pois em amostras contendo maior percentual de níquel como é o caso das amostras do Grupo 3 (55,90 % Ni), a irradiação por feixe de laser na condição 35255 (280 J/cm^2) se mostra mais agressiva do que nos demais grupos, ocasionando uma queda brusca na resistência do material em estudo. Como a polarização linear se trata de uma técnica eletroquímica rápida que não nos mostra a característica de resistência de um material em longos períodos de tempo foram realizados testes de corrosimetria para a obtenção mais segura da característica dessas ligas de nitinol.

Nos ensaios de corrosimetria que duraram um tempo aproximado de 24 horas, foi evidenciado de maneira mais real o comportamento das ligas de NiTi, sendo possível a constatação que a liga metálica com maior resistência será a do Grupo 3 (55,90 % Ni) que possuem maior percentual de níquel em sua composição quando não sofrem nenhum tipo de irradiação por feixe de laser ou quando este é do tipo mais brando na condição de laser 20120 (56 j/cm^2). Esse quadro se desfaz quando colocamos em jogo o tratamento superficial a laser que modifica a superfície do metal, tornando as amostras com menor percentual de níquel na composição da liga metálica mais resistente a processos corrosivos, em decorrência da maior presença de titânio que além

de possuir uma tendência natural a formar óxido de titânio, também é beneficiado pela formação dessa camada de óxido em decorrência da irradiação por feixe de laser, tornando assim as amostras mais resistentes aos processos corrosivos.

A utilização de medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) na quantificação das modificações químicas encontradas através dos processos de polarização linear e corrosimetria mostrou a presença de formação de óxidos e de compostos presentes no eletrólito em estudo.

As amostras tratadas superficialmente que apresentaram modificações expressivas de sua composição química, principalmente com relação à formação de óxidos, também revelaram modificações morfológicas que foram observadas por meio da Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV), demonstrando um aumento na rugosidade das amostras que já possuíam irradiação por feixe de laser.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a cinética de corrosão dessas mesmas ligas de NiTi utilizando outras técnicas eletroquímicas.
- Estudar a cinética de corrosão de ligas de NiTi com composições diferentes das estudadas atuais.
- Caracterizar superficialmente as ligas de NiTi por meio de MEV, EDS e DRX.
- Analisar a solução de Hank's após ensaios eletroquímicos e identificar a quantidade de metal dissolvido na solução.
- Estudar a cinética de corrosão dos stents cardiovasculares de NiTi, bem como de CrCo, Aço Inox e fazer um estudo comparativo.

RERERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F1088-04ae1 **Standard Specification for Beta-Tricalcium Phosphate for Surgical Implantation.** 2004.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. **Standard potentials in aqueous solution**. New York: Marcel Dekker (IUPAC), 1985.

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

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

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.

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

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

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

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.

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

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

BANESH, 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. 3351-3362. 1997.

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

GYORGY, E.; MIHAILESCU, I. N.; SERRA, P.; PEREZ, 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.

GYORGY, 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.

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.

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.

HENCH, L. L. E WILSON, J. **Introduction to bioceramics**. Singapore : Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, p. 1-15, 1993.

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

Medicine Net: Stent.

<http://www.medterms.com/script/main/art.asp?articlekey=5554>. [Visitado em: 20 de 08 de 2011.]

Medicine Net: Stent.

<http://www.medartist.com/haney11.jpg>. [Visitado em: 18 de 08 de 2011.]

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

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

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

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

JACKSON, C. M.; WAGNER, H. J.; WASILEWSKI, R. J. **55-Nitinol – The alloy with a memory: its physical metallurgy, properties, and applications**. Washington D.C.: NASA, 1972. (NASA-SP 5110).

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

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

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

KRISHNAN, R.V.; DELAEY, L.; TAS, H.; WARLIMONT, H. Review: Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. Part 2: The macroscopic mechanical behaviour, **Journal of Materials Science** v.9, p.1536-1544, 1974.

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.

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

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

Medicine Net: Stent.
<http://www.medterms.com/script/main/art.asp?articlekey=5554>. [Visitado em: 20 de 08 de 2011.]

Medicine Net: Stent.
<http://www.medartist.com/haney11.jpg>. [Visitado em: 18 de 08 de 2011.]

MedlinePlus Medical Encyclopedia: Stent. **MedlinePlus Medical Encyclopedia.** [Online] [Visitado em: 24 de 11 de 2011.]
<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/ency/article/002303.htm>.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

OTSUKA, K.; KAKESHITA, T. **Science and technology of shape-memory alloys: New Developments**. In: MRS BULLETIN, v. 27, n. 2, p. 91-98, 2002.

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

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

PERKINS, J. Ti-Ni and Ti-Ni-X shape memory alloys, **Metals Forum**, v.4, n.3, p.153- 163, 1981.

PFEIFFER R., KUZMANY H., KRAMBERGER C.H., SCHAMAN T. PICHLER H., KATAURA Y., ACHIBA J., KÜRTI E., ZÓLYOMI V.: **Phys. Rev. Lett** . 90, 225501, 2003.

RAVAGLIOLI, A. E KRAJEWSKI, A. **Bioceramics: materials, properties, applications**. New York : Chapman & Hall, 1992.

REED-HILL, R.E.; ABBASCHIAN, R. **Physical Metallurgy Principles**, 3. ed., PWS Publishing Company, 1994, 926p.

RIGO, E. C. S., *et al.* Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**. 1999, Vol. 15, n. 1-2, p. 21-29.

RONDELLI, G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloys. **Biomaterials**, v. 17, p. 2003-2008, 1996.

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.

SCHUESSELER, A. Manufacturing of stents: optimize the stent with new manufacturing technologies. **New technologies in vascular biomaterials: fundamentals about stent II**. Strasbourg : EUROPROT - N. Chakfè, B. Durand, J-G Kretz, 2007.

SHABALOVSKAYA, S. A.; RONDELLI, G.; ANDEREGG, J.; SIMPSON, B.; BUDKO, S. Effect of chemical etching and aging in boiling water on the corrosion resistance of nitinol wires with black oxide resulting from manufacturing process. **J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.**, v. 66B, p. 331-340, 2003.

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

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

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

STENT – Definition from Merriam-Webster's Medical Dictionary. **Dictionary and Thesaurus - Merriam-Webster Online**. [Online] [Citado em: 24 de 08 de 2009.] <http://www.merriamwebster.com/medical/stent>.

STENT DEFINITION – Heart Disease and other Cardiovascular Conditions on MedicineNet.com. **MedicineNet.com**. [Online] [Visitado em: 20 de 08 de 2011.]

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

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

SUZUKI, Y. Fabrication of shape memory alloys, In: OTSUKA, K.; WAYMAN,

C.M. Shape Memory Materials, 1. ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 1998, 284p., Cap. 6, p.133-148.

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.

UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control**. New York: Wiley, 1971.

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

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

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

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