

ESTUDOS DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DE BIOCOMPATIBILIDADE DE UMA
LIGA DE NÍQUEL-TITÂNIO, SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS DE
SUPERFÍCIE.

Leila Bucci dos Santos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antonio da Cunha Ponciano
Gomes
Fernando Costa Silva Filho

Rio de Janeiro
Junho de 2011

ESTUDOS DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DE BIOCOMPATIBILIDADE DE UMA
LIGA DE NÍQUEL-TITÂNIO, SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS DE
SUPERFÍCIE.

Leila Bucci dos Santos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinado por:

Prof. José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc

Prof. Fernando da Costa e Silva Filho, D.Sc.

Prof.^a Renata Antoun Simão D.Sc

Prof. Antonio Carlos Guastaldi, D. Sc

Prof. José Mauro Granjeiro D. SC.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
JUNHO DE 2011

Santos, Leila Bucci

Estudo da resistência à corrosão e de biocompatibilidade de uma liga de Níquel-Titânio submetida a diferentes tratamentos de superfície/ Leila Bucci dos Santos – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XII, 144 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Fernando Costa e Silva Filho.

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referencias Bibliográficas: p. 131-144.

1. Corrosão. 2. Níquel-Titânio. 3. Tratamento a laser.
I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano *et al.*
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III.
Titulo.

Dedico este trabalho as minhas filhas

Letícia Bucci

Lenita Bucci

O temor do Senhor é o princípio da sabedoria; tem bom entendimento todos os que
cumprem os seus preceitos.
Sl. 111.10

Agradecimentos

A Deus primeiramente.

Aos meus pais, Severino e Zilda, seria impossível sem a ajuda de vocês.

Ao Prof. Ponciano pela orientação, ensinamento, correção e a amizade fazendo com que se tornasse menos exaustivo o trabalho.

Ao Prof. Fernando pela orientação e o auxílio no laboratório da Biofísica da UFRJ, todo ensinamento e acompanhamento na etapa das células.

Ao prof. Antonio C. Guastaldi da UNESP/ Araraquara, pela disponibilização, dedicação, ajuda e a amizade. Agradecimentos a toda sua equipe, que me recebeu com muita atenção no laboratório do departamento da Físico-Química da UNESP/ Araraquara.

Aos meus professores da UFRJ/COPPE o meu muito obrigado, em especial a Prof.^a Renata Simao e ao Prof. Lucio Sathler.

Ao prof. Peter Hammer, UNESP/ Araraquara, pela importante ajuda com os resultados de XPS.

A Dra. Denise Freitas e Dra. Elga do Instituto Nacional de Tecnologia..

Aos colegas de laboratório de corrosão, Laisa, Eduardo, Allyson e Jefferson que nunca se recusaram a compartilhar os conhecimentos, a Fabíola, Adriana, Aline, Vanessa, Janaína, Ramon e Otávio e Jaqueline.

Aos técnicos Alecir, Flávio, Laércio (KID), Robson, Heleno, Jackson e Nelson. Ao Lucas do suporte de Informática da Metalurgia e toda sua equipe.

Ao pessoal da Secretaria da COPPE e em especial ao Francisco, Elias e Bruno, ninguém consegue elaborar um trabalho deste sozinho, vocês me ajudaram muito também.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como partes dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc)

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DA BIOCOMPATIBILIDADE DE UMA LIGA DE NÍQUEL-TITÂNIO, SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE..

Leila Bucci dos Santos

Junho de 2011

Orientadores: José da Cunha Ponciano Gomes

Fernando Costa e Silva Filho

A elasticidade e a memória de forma conferem a liga de NiTi propriedades que fazem com que tenha aplicações na área biomédica. Dentre elas os stents cardiovasculares, stents esofágico e a possibilidade de uso em implantes ortopédicos e odontológicos. Contudo existe uma preocupação quanto a sua aplicação devida à alta concentração de Ni em sua composição. A literatura sugere que o Ni pode ocasionar reações adversas aos tecidos. A proposta deste trabalho foi fazer modificações na superfície da liga aumentando a rugosidade com incidência de irradiação a laser, conseguindo melhor adesão de osteoblastos, sem com isto afetar a resistência à corrosão localizada. Foram feitas análises de superfície e do óxido utilizando MEV e EDS, XPS, Microscópio a laser e AFM. Curvas de polarização foram levantadas e medidas de impedância foram feitas. Analisou-se a adesão e proliferação celular nas amostras tratadas a laser e com tratamento de lixa 600. Verificou-se neste trabalho, que o aumento da rugosidade com o laser não afetou negativamente a resistência à corrosão localizada e que os osteoblastos aderem e proliferam sobre as superfícies com o laser e com polimento mecânico. Concluiu-se que sob o aspecto de resistência à corrosão, adesão e proliferação celular, a liga NiTi é biocompatível.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.).

ASSESSMENT OF CORROSION RESISTANCE AND BIOCOMPATIBILITY OF A
NICKEL-TITANIUM ALLOY WITH DIFFERENT SURFACE TREATMENTS.

Leila Bucci dos Santos

June, 2011

Advisors: José da Cunha Ponciano Gomes

Fernando Costa e Silva Filho

High elasticity and shape memory properties of the NiTi alloy support its use in the biomedical field. The alloy is used in cardiovascular and esophagus stents and in dental or orthopedic implants. However, there are some major concerns about such applications, since the high Ni concentration in its composition may cause adverse reactions to tissues. The objective of this study was to modify the surface of the NiTi alloy, increasing its rugosity by direct incidence of a laser beam and promoting a better adhesion of osteoblasts maintaining its resistance to localized corrosion. MEV, EDS, XPS, laser microscope and AFM were employed to analyze the surface and the oxide. Impedance measurements were made and polarization curves were obtained in corrosion solutions. The cell adhesion and proliferation were also analyzed in samples treated by laser or by mechanical polishing with sandpaper. This study verified that the increasing of the rugosity did not affect the localized corrosion resistance and that osteoblasts adhere and proliferate well in both surface, laser treatment or mechanically polishing. The main conclusion was that NiTi alloy is biocompatible considering the aspects of corrosion resistance, cell adhesion and proliferation.

ÍNDICE ANALÍTICO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 - APLICAÇÃO CLÍNICA DA LIGA DE NITI.....	3
2.2 - CARACTERÍSTICAS METALÚRGICAS DA LIGA	12
2.3 – CORROSÃO	24
2.4- BIOCMPATIBILIDADE	45
CAPÍTULO 3- ESTUDO PILOTO	65
3.1 MATERIAIS E MÉTODO DO ESTUDO PILOTO.....	65
3.1.1- Preparo do corpo de prova	65
3.1.2- Metalografia	66
3.1.3- Polimento Eletrolítico	66
3.1.4- Amostras utilizadas para análise de adesão de Osteoblastos.....	67
3.1.5- Meio de Cultura	68
3.1.6- Curva Redox do meio de cultura	68
3.1.7- Curvas de Polarização.....	68
3.1.8- Preparo dos Osteoblastos, para a avaliação biológica.....	69
3.1.9- Microscopia Eletrônica de Varredura	71
3.1.10- Microscopia de Força Atômica.....	72
3.2 RESULTADOS ESTUDO PILOTO.....	72

3.2.1 Metalografia	72
3.2.2- Acabamento Eletrolítico do NiTi Termo-Ativado.....	73
3.2.3- Curva Redox do DMEM + SFB 10%	73
3. 2.4- Curvas de Polarização	74
3.2.5- MEV.....	75
3.2.6 - Microscopia de Força Atômica (AFM)	77
3.2.7- Adesão Celular	81
3.3 – CONCLUSÕES DO ESTUDO PILOTO	82
CAPÍTULO 4- MATERIAIS E MÉTODO – ALTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE.....	83
4.1- PREPARO DAS AMOSTRAS METÁLICAS	83
4.1.1- Eletrodos de trabalho, recorte.....	83
4.1.2- Preparo da superfície das amostras	84
4.1.2.1 - Polimento mecânico das amostras metálicas.....	83
4.1.2.2 - Tratamento por irradiação a laser.	83
4.2- ENSAIOS DE CORROSÃO	87
4.2.1- Eletrólito	87
4.2.2- Impedância.....	87
4.2.3- Curvas de Polarização.....	88
4.3 - CARACTERIZAÇÃO SUPERFÍCIE.....	88
4.3.1- Caracterização da Rugosidade.....	88
4.3.1.1 – Metalografia	88

4.3.1.2- Microscopia de Força Atômica.....	88
4.3.1.3- Microscopia Eletrônica Varredura	88
4.3.1.4- Microscópio laser	88
4.3.2- Análise do óxido da superfície	89
4.3.2.1- EDS.....	89
4.3.2.2- XPS.....	89
4.4- RESPOSTA CELULAR DE ADESÃO CELULAR.....	89
4.4.1-Preparo das células.	88
4.4.2- Estudo de Adesão e Proliferação Celular.....	93
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
5.1-AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE	95
5.1.1 – Metalografia	95
5.1.2- Rugosidade	97
5.1.2.1- AFM	97
5.1.2.2 -Microscopia a Laser	100
5.1.2.3- MEV.....	104
5.2- ANÁLISE DA SUPERFÍCIE	108
5.2.1-EDS (“Energy dispersive X-Ray detector”).....	108
5.2.2-XPS	111
5.3 – ENSAIOS DE CORROSÃO	118
5.3.1 – Curva Redox do eletrólito	118

5.3.2- Impedância	119
5.3.3- Polarização.....	121
5.4 – ADESÃO E PROLIFERAÇÃO CELULAR.....	127
6- CONCLUSÃO	129
7- TRABALHOS FUTUROS	130
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	131

1. INTRODUÇÃO

A liga de Níquel-Titânio (NiTi) apresenta, potencialmente, grande possibilidade de aplicação em implantes ortopédicos e odontológicos. Segundo estudos, a elasticidade da liga pode se aproximar da elasticidade do osso, possibilitando assim um melhor trabalho mecânico do conjunto “implante x osso” (SHABALOVSKAYA, 2002).

A liga de NiTi é muito sensível a proporção Ni/Ti e, com tratamento térmico apropriado, as respostas mecânicas podem ser adequadas a sua aplicação (DUEBIG *et al.* 2000), evitando perdas de implantes como as descritas na literatura. Estudos demonstram que a fratura por fadiga e a corrosão são causas comuns em perdas de implantes ortopédicos (AZEVEDO & HIPERT, 2002).

O mercado de implantes metálicos movimenta elevados recursos financeiros em todo o mundo. Só no Brasil, o setor de produtos médicos foi responsável no ano de 2000 pelo emprego de 37.500 vagas na área, movimentando em um ano uma renda de US\$ 3 bilhões. O Brasil, em 2002, se encontrava em 7º lugar entre os países, movimentando milhões de dólares em cirurgias de próteses. Em 2005, o portal do Ministério da Saúde relatou que o SUS teria gasto 103 milhões em próteses. O custo associado a cirurgias poderiam ser minimizados se a liga de implante for adequada ao uso.

A aplicação do NiTi em medicina é uma realidade: os Stents, os fios de suturas e os grampos Judet, para osteossíntese, são exemplos (ARAÚJO, 2005; CHAMIÉ *et al.*, 2008, VILLARINHO 2010). Alguns fatores, entretanto, precisam ser considerados quanto a sua utilização, entre eles a alta concentração de Níquel na composição (em torno de 50%). O Níquel é conhecido como alérgeno em potencial (COSTA, 2003, MOFFA *et al.* 1997) e há estudos que consideram o níquel com capacidade mutagênica do DNA, o que seria um problema ainda maior (FACCIONNI *et al.* 2003). Entretanto, outros estudos declaram que o NiTi é biocompatível (SHABALOVSKAYA, 2007). Para melhorar o desempenho do NiTi como biomaterial, estudos vêm sendo propostos para tornar a liga resistente a corrosão localizada (O'BRIEN, 2002) e por consequência, biocompatível sob o aspecto da resistência à corrosão.

Há evidências de que a falta de acabamento adequado na superfície da liga de NiTi favoreceria a corrosão localizada (BUCCI & PONCIANO 2003, BOUREAL *et al.* 1998) e, por outro lado, a rugosidade pode afetar positivamente a adesão de osteoblastos (WIRTH *et al.* 2004).

O desafio deste trabalho foi o de conseguir uma condição de rugosidade que favorecesse a adesão celular, mas que não comprometesse a liga quanto à resistência à corrosão localizada. Utilizou-se amostras com acabamento a lixa e tratamento com laser para incremento de rugosidade (BRAGA 2007). A superfície obtida foi analisada com XPS, AFM, Microscopia a laser e Metalografia. Foram levantadas curvas de polarização e efetuado medidas de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que é possível aumentar a rugosidade da superfície da liga de NiTi, com o tratamento a laser, obter adesão celular, e conseguir esta condição superficial de incremento de rugosidade sem comprometer a resistência à corrosão localizada. Neste estudo verificou-se que a liga de NiTi com tratamento a laser é biocompatível sob os aspectos aqui analisados.

2- REVISÃO DE LITERATURA

2.1 - APLICAÇÕES CLÍNICA DA LIGA DE NITI

A liga de NiTi vem sendo utilizada como biomaterial desde os anos 70 (ANDREASSEN, 1978), Muitas aplicações novas vêm surgindo desde então. Exemplo disto são as pinças cirúrgicas produzidas pela NASA. Estudos demonstraram que as pinças podem minimizar os danos causados aos tecidos no momento da sutura (KAUFFMAN & MAYO 1993).

Os fios agulhados são comuns nos atos operatórios. Para se fazer fechamento das chamadas feridas cirúrgicas, a sutura pode ser um ato complexo, dependendo da localização da sutura e do tipo de tecido. A radiopacidade do metal utilizado no fio de sutura traz outro benefício, pois este pode ser detectado pelos raios-X (STOCKEL & YU 2005, LIN *et al.* 2003).

Esta combinação de fios agulhados de NiTi com efeito de memória de forma é bem descrito por Subramanian *et al.* (2002). Os autores publicaram trabalho em que demonstraram a utilização de fio agulhado em suturas de vasos. A figura 2.1.1 mostra o desenho esquemático de uma sutura de vasos (a), e o fio de sutura agulhado relaxado.

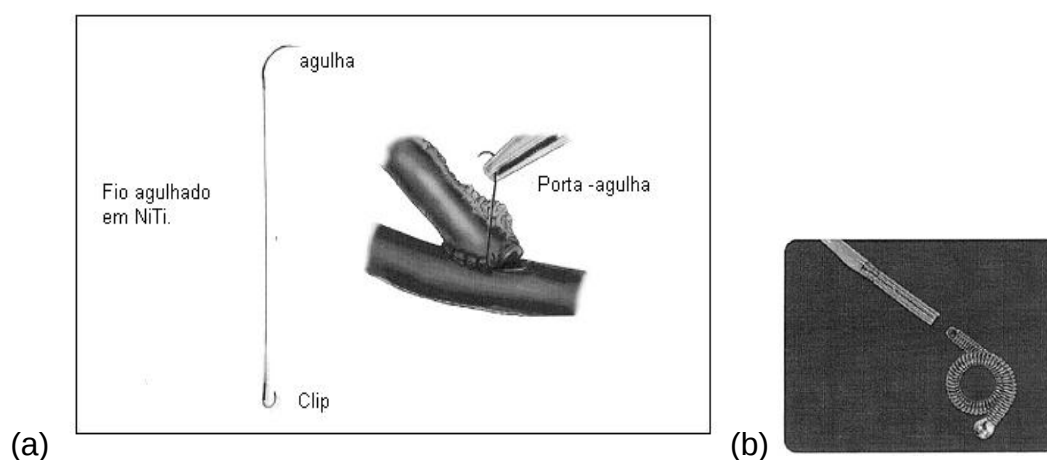


Figura 2.1.1 – (a) Demonstração esquemática da técnica de sutura de anastomose, utilizando fios de NiTi com memória de forma, (b) o fio de sutura relaxado, em formato de mola (SUBRAMANIAN *et al.*, 2002).

No Brasil a Empresa Techmedical possui registro na Anvisa para comercialização de fios de sutura em NiTi, MP. (15/07/2011 <http://www.techmedical.com.br/novo/produtos/index/6>).

A figura 2.1.2 mostra o desenho esquemático de um conector de artéria coronariana, produzido pela Empresa Jomed International AB Helsingborg, sendo uma conexão em formato de T chamado na literatura de “T -Divece” (SUBRAMANIAN, 2002 E CARREL *et al* 2004). Uma conexão de polímero com uma malha de NiTi é feita no interior do conector.

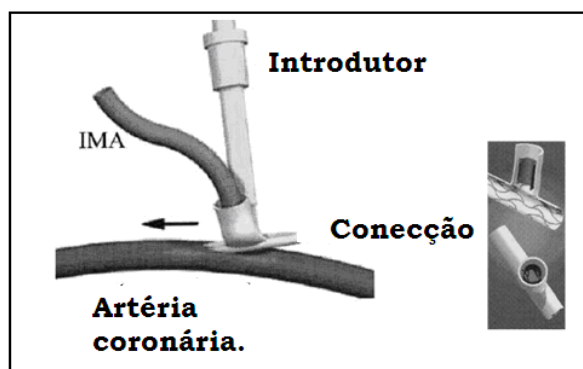


Figura 2.1.2- Desenho esquemático de conector para anastomose de artéria coronariana. No interior do conector, verifica uma rede de NiTi com memória de forma termo-ativada, que tem a função de firmar o conector, mantendo-o firme (modificado de SUBRAMANIAN, 2002).

A restauração tecidual de um tendão rompido, assim como de um ligamento não é muito simples. Primeiro porque em geral, há uma tensão imposta a estes tecidos que dificulta a mobilização para haver reparação e, além disto, há a necessidade de aproximação e fixação por um longo período de tempo, por se tratar de tecidos com pouquíssima vascularização. Os fios de sutura convencionais apresentam restrições para este tipo de fixação. Karjalainen *et al* (2010) rompeu cirurgicamente tendões de porcos e utilizou fio de sutura fabricado com a liga de NiTi (empresa Orthofix, Raahe/Finlândia) comparando com fios de sutura convencional, em polipropileno. Os autores concluíram que os fios de NiTi utilizados para sutura apresentaram melhores resultados do que os fios convencionais. Obteve melhor fixação, brecha menor entre os tecidos com a obtenção de reparação tecidual em menor tempo.

A figura 2.1.3 mostra a imagem tomográfica de um paciente jovem que sofreu múltiplas fraturas em um acidente de moto. Verifica-se os chamados grampos de Judet,

utilizados no Hospital de Clinicas de Porto Alegre, no Brasil, confeccionados em liga de NiTi, para promover a osteossíntese de costelas. Quando o grampo Judet é colocado no paciente, o calor faz com que as garras se fechem, trazendo uma fixação com previsibilidade em longo prazo (VILARINHO et al. 2010).

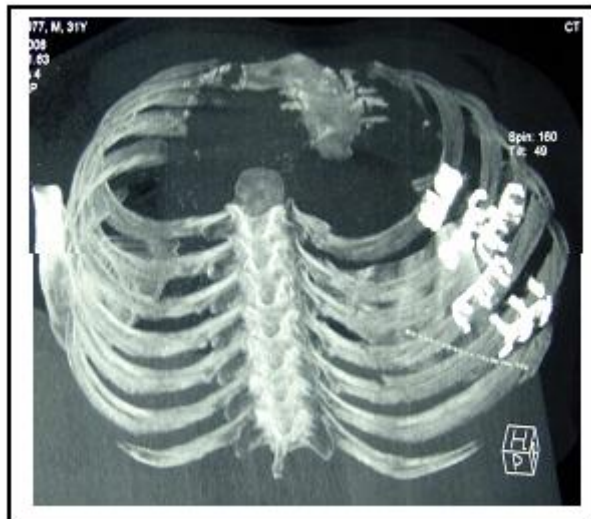


Figura 2.1.3- Figura de uma tomografia computadorizada, reconstruída, com ênfase no arcabouço ósseo torácico demonstrando múltiplas osteossínteses costais, fixadas por grampos de Judet (VILLARINHO et al., 2010).

Inicialmente os grampos Judet, eram confeccionados em aço 316L. O cirurgião após posicionar o grampo, precisava fazer pressão para conseguir a deformação plástica do metal e abraçar o osso da costela para permitir a osteossíntese. A figura 2.1.4 mostra a fotografia transoperatória com a colocação deste grampo em aço. Os grampos de Judet confeccionados em NiTi termo-ativado favorecem o ato operatório, pois o cirurgião não precisa imprimir força para deformar e fechar o grampo pois ele se fecha automaticamente com o calor do corpo, assumindo a forma original (VILLARINHO et al., 2010).



Figura 2.1.4 – Fotografia do transoperatório do paciente, da figura anterior, com a fixação de grampos Judet em aço 316L. (VILLARINHO 2010)

A primeira aplicação da memória de forma e da superelasticidade da liga de NiTi como biomaterial foi em ortodontia (ANDREASSEN 1978). A ortodontia é a especialidade da odontologia que cuida do alinhamento dos dentes sobre os arcos ósseos. Na figura 2.1.5 verifica-se o desenho esquemático do grau de deformação elástica que se consegue com o fio ortodôntico de NiTi (VIASIS 1991).

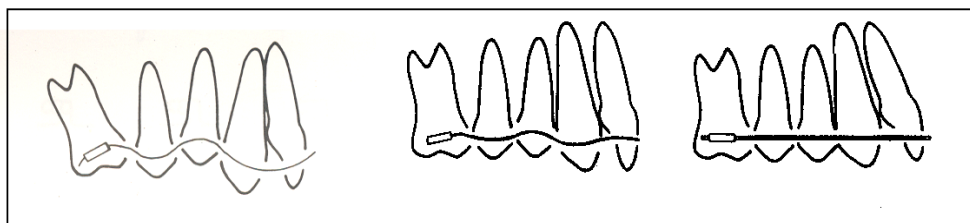


Figura 2.1.5 - Demonstração esquemática do alinhamento e nivelamento dos dentes conseguidos com fio ortodôntico de NiTi (VIASIS, 1999).

Anterior ao advento do fio de Niti na ortodontia, o profissional contemporâneo possuía apenas varetas em aço, as quais deveriam ser conformadas no tamanho do arco. Colocar dobras e fazer torções ou torques nos arcos era algo necessário desde as fases mais iniciais do tratamento ortodôntico. Os fios de NiTi em formato de arcos trouxeram ao tratamento ortodôntico agilidade.

A figura 2.1.6 mostra um desenho esquemático da intrusão de um dente, demonstrando a diferença do uso da liga NiTi com o arco de aço inoxidável. No arco de aço, o profissional precisa criar uma deformação plástica, para poder chegar ao dente que está mais distante da oclusão.

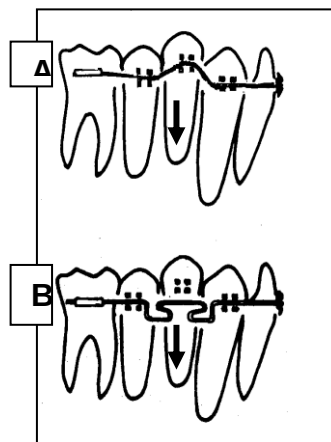


Figura 2.1.6- Desenho esquemático de movimento de intrusão. Movimento que se faz do dente ao encontro do osso alveolar. A- Utilizando NiTi e em B- Com alças em fio de aço (TENTI, 1993).

A memória de forma vem sendo utilizada também na especialidade de ortopedia facial, que tem como princípio o tratamento das bases ósseas dos arcos dentários. Ardnt (1993) desenvolveu um dispositivo intra-bucal para conseguir o crescimento do osso na área de sutura palatina, requerendo mínimas manipulações clínicas, produzindo forças leves e constantes sobre os dentes e sobre a sutura palatina. Segundo o autor as forças sobre os arcos ósseos ficam entre 230 a 350 gr, o que em ortopedia são consideradas forças leves.

A figura 2.1.7 apresenta a seqüência clínica de expansão de maxila obtida com expensor de NiTi com memória de forma termo-ativada (BENNETI & McLAUGHLIN,1996).

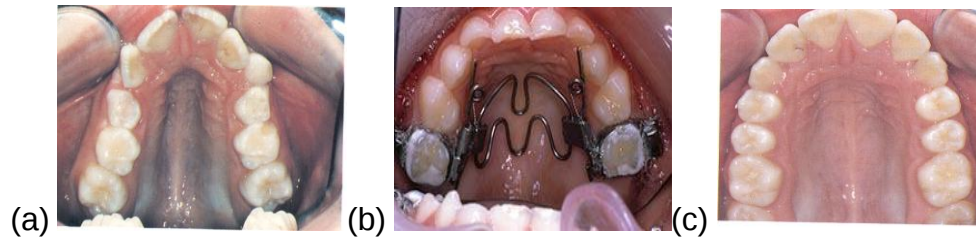


Figura 2.1.7 – Fotografia oclusal da arcada superior atresica, apresentando ainda dentes decíduos(a); o mesmo arco dentário já com o aparelho expansor de ARDNT Instalado (b) e por ultimo o arco dentário com o tratamento terminado, verificar que já com a dentição permanente. (BENNETI & McLAUGHLIN,1996)

Um dos grandes desafios da ortodontia/ortopedia é restaurar e reparar deformações ósseas faciais após o término do crescimento ósseo. Lekston et al. em 2004, apresentou um estudo onde usou um distrator confeccionada em liga de NiTi termo-ativado. A 2.1.8 mostra o distrator osteogênico colocado em cobaia. Após a fratura cirúrgica o efeito de memória de forma da liga faz com que haja um afastamento progressivo do osso e a cicatrização do osso confere crescimento nesta região (LEKSTON et al., 2004).



Figura 2.1.8- Fotografia do distrator de NiTi termo-ativado o fixado no osso mandibular de cobaia (LEKSTON, 2004).

A figura 2.1.9 mostra o distrator (a) e um desenho esquemático do efeito do distrator, apresentando o processo de expansão termo-ativada.

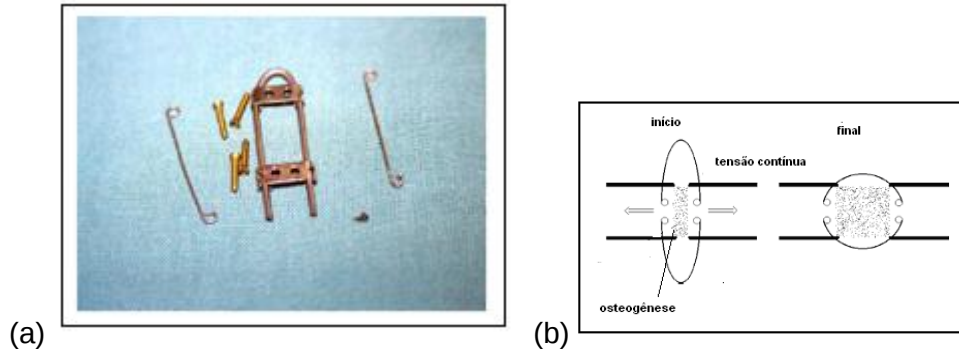


Figura 2.1.9 Partes do dispositivo de distração mandibular, de liga de NiTi Termo-ativado, bem como o desenho esquemático da função tensão e relaxamento da tensão. (LEKSTON et al. 2004)

A figura 2.1.10 mostra a fotografia de uma radiografia lateral do local onde foi colocado o expansor. Observa-se o afastamento do osso, como resultado da expansão cirúrgica do distrator na mandíbula de porco.



Figura 2.1.10. Radiografia da elongação do osso mandibular de cobaia, decorrente do uso de distrator ósseo em NiTi (LEKSTON et al. 2004).

O aumento da expectativa de vida fez com que surgissem patologias típicas de maneira prevalente na população, como as obstruções de artérias por deposição de gorduras, por exemplo. Desenvolveu-se stents, que são dispositivos colocados na luz dos vasos, para conseguir a normalização do fluxo sanguíneo (DUQUEL, 1997 E TINOCO et al. 1997; KANDZARI et al., 2003, SUBRAMANIAN 2002). A figura 2.1.11 mostra um desenho esquemático da colocação de um stent de NiTi em artéria obstruída por placa de gordura.

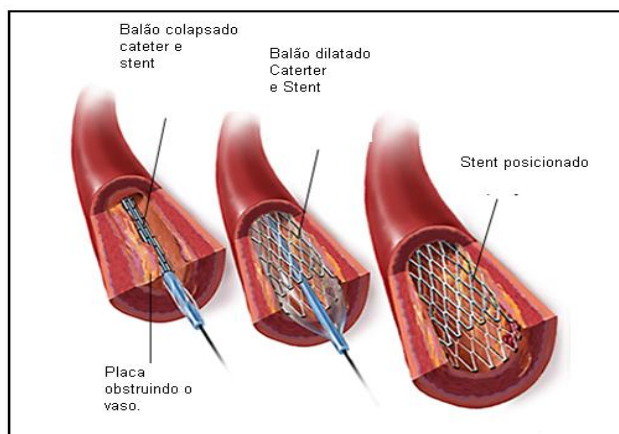


Figura 2.1.11 – Desenho esquemático do Stent vascular, sendo colocado e posicionando-se com o objetivo de abrir a luz do vaso sanguíneo (www.bostonscientific.com/templatedata/imports, acessado 02/12/ 2010).

Em geral, o tumor de esôfago produz uma obstrução significativa, que impede que o paciente se alimente criando um desconforto e uma sobrevida diminuída. (MEWISSEN, 2004; KANDZARI *et al*, 2003). A figura 2.1.12 mostra Stent em NiTi, chamado de “Stent S” utilizado nos casos de obstruções de esôfago, utilizado com muito sucesso, pelos autores. Nesta fase da doença, a situação é crítica já não sendo possível um tratamento cirúrgico e o objetivo do uso do Stent S seria o de aumentar a sobrevida (VERSHURR *et al*. 2006, SUBRAMANIAN 2002).

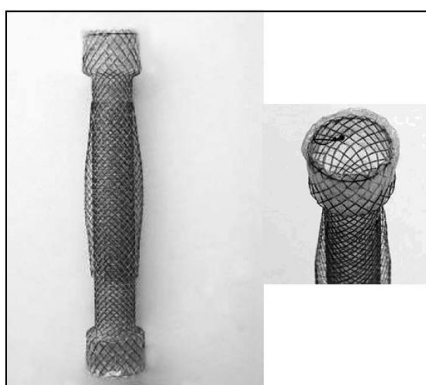


Figura 2.1.12. Stent-S para uso em pacientes com Câncer de esôfago, não operável (SUBRAMANIAN, 2002).

Araújo *et al*. (2006) relata um caso clínico de paciente que, em função de obstrução da artéria ilíaca, apresentava sintomas de claudicação dos membros inferiores, do glúteo e impotência sexual. A utilização de stents de NiTi na artéria ilíaca foi

determinante para a cura do paciente, com a remissão total dos sintomas. Utilizou-se a técnica da angioplastia percutânea para a introdução do stent auto-expansivo.

Outras aplicações biomédicas do NiTi vêm sendo estudadas. A metalurgia do pó (BERTHEVILLE, 2006; TIAN ET AL 2009) que transforma os metais em uma liga a partir de pós sinterizados, levou a um produto conhecido comercialmente como Actipore™, da Biorthex Inc. Montreal, QC Canadá. Estudos vêm sendo desenvolvidos nesta área para conseguir tamanho da porosidade adequado, para que se tenha melhores respostas mecânicas. A figura 2.1.13 mostra um espaçador de vértebra confeccionado em NiTi, Actipore™.



Figura 2.1.13 - Radiografia de coluna cervical com espaçador de NiTi poroso, Actipore™
<http://www.yatedo.com/s/companynome%3A%28Biorthex%29> capturado em 24 maio de 2011.

2.2- CARACTERÍSTICAS METALÚRGICAS DA LIGA DE NITI

Na literatura a liga de níquel e titânio é encontrada com diversos nomes trazendo confusão ao entendimento: Níquel-titânio, Tee-nee, Memorite, Nitinol, TinelTM e FlexonTM e Ti-Ni e NiTi. Estes nomes são dados não a uma liga específica de Titânio e Níquel, mas sim a uma família de ligas cujas propriedades são intimamente dependentes do seu processo de fabricação, de uma composição exata e ainda de pequenas adições ternárias (DUEIRIG & PELTON,1994).

Sendo usualmente mais denominado na literatura como NiTi, assim vamos tratar a liga. É uma liga metálica composta de balanço estequiométrico de 1:1 de Ni e Ti. Ponto de fusão em 1310⁰C (DUEIRIG & PELTON, 1994).

Observando-se a figura do diagrama de fases na figura 2.2.1 verifica-se que o sistema da liga é monofásico quando apresenta uma proporção equiatômica ou próximo disto, aceitando uma variação de porcentagem de Ni no Ti em torno de 55%. Ao diminuir a quantidade de níquel o diagrama demonstra que a liga apresentará mais de uma fase, uma rica em Ti (Ti₂Ni) e outra fase (TiNi). Em se aumentando a proporção de Níquel, verifica-se ainda outra fase, rica em Níquel, Ni₃ sendo possível verificar ainda uma fase de TiNi. Apesar do diagrama de fases não apresentar temperaturas abaixo de 600⁰C, percebe-se que há a tendência às temperaturas mais baixas que a liga em composição equiatômica se comporte como monofásica (TiNi).

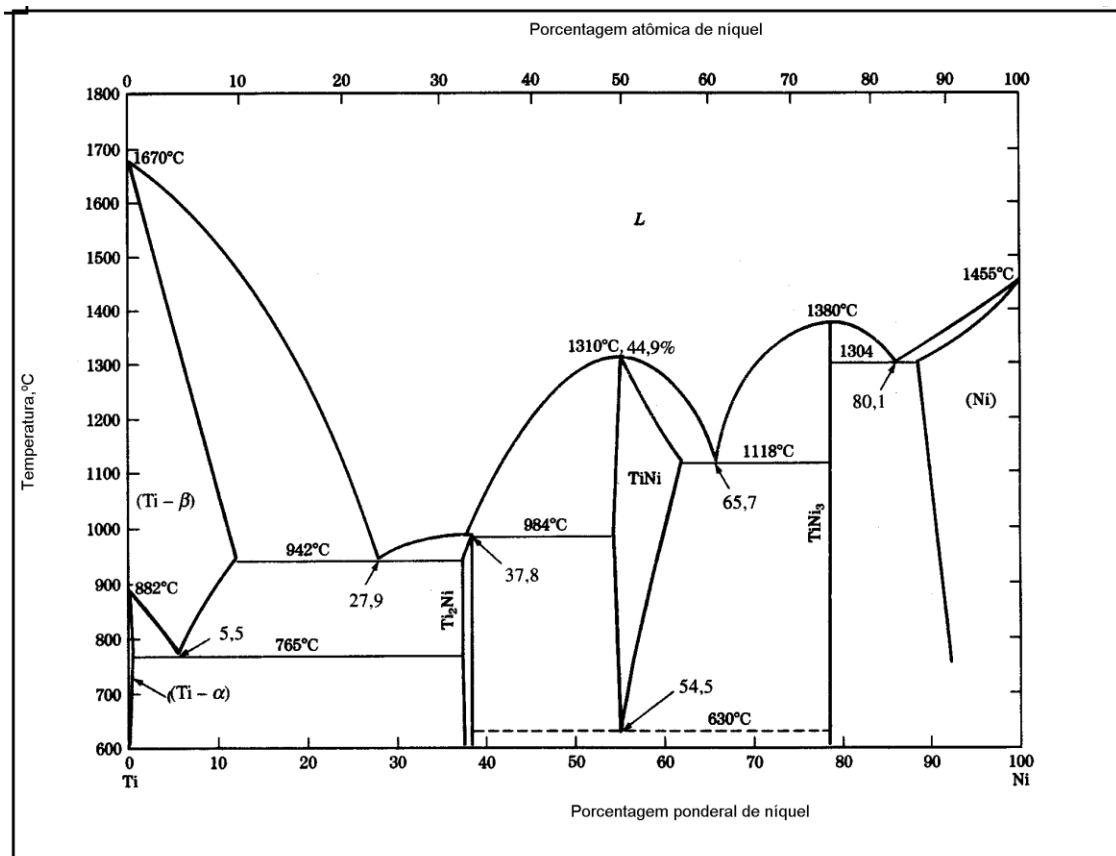


Figura 2.2.1 - Diagrama de fases do sistema Níquel-titânio (DUERIG & PELTON 1994).

O NiTi pode ser deformado ainda dentro do regime elástico até 8% . Para se ter uma idéia do significado prático desta resiliência, o aço com mesma espessura se deforma no regime elástico apenas 0.2% (ANDREASSEN *et al.* 1978; TIPTONE LOOS 1994). A capacidade elástica do NiTi é verificada em ensaios e tração e de deflexão.

A figura 2.2.2 mostra o gráfico de tensão e deformação, comparativamente com o aço. O descarregamento das forças no regime elástico permite o NiTi retornar praticamente a zero sem deformação. (HUMBEECK *et al.*,1998, KUSY,1991, DUERIG, 1999, STOCKEL, 2001).

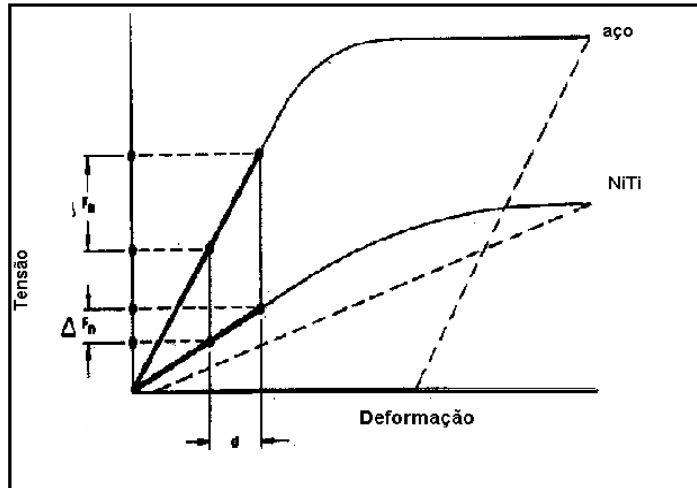


Figura 2.2.2 - Curva de tensão vs deformação do aço e do NiTi utilizado para confecção de arco ortodôntico (DUERIG 1999).

A elasticidade da liga de NiTi é obtida por dois caminhos, um seria a deformação elástica por aplicação de força, e o outro, por mudança de temperatura. Em ambas as situações a elasticidade da liga de NiTi está relacionada com uma transformação de fase martensítica (TAN & CRONE 2002).

O NiTi é muito sensível à proporção níquel / titânio presente na composição da liga, a qual afetará a temperatura de transformação martensítica o que significa afetar o comportamento mecânico (GYOBU *et al*, 1999, DUERIG, 2000, GYOBU *et al*. 2001). A figura 2.2.3 mostra a modificação da temperatura Ms (início da transformação martensítica) relacionada a proporção de Ni na liga.

Duerig *et al*. (2003) relata que há uma faixa pequena de composições para se ter ligas superelásticas e termo-ativadas. Segundo os autores as superelásticas apresentam 49,0 a 49,4 at% de titânio, enquanto que as ligas termo-ativadas possuem 49,7 a 50,7at% de titânio. Se a quantidade de titânio diminuir abaixo de 49,4 at% a liga se torna instável e se, contrariamente, a proporção de titânio aumentar a ductilidade diminuirá rapidamente.

Além disto, o tratamento térmico dado a liga afetará a resposta mecânica também. Autores relatam que se um fio de NiTi for tratado termicamente a 500°C por um período que varie de 5 minutos a 2 horas, haverá uma diferença considerável no nível de superelasticidade, para uma mesma composição química da liga. Submetido a uma temperatura acima de 600°C ele poderá ter a superelasticidade perdida. (KHIR ET AL,

1991). A liga de NiTi apresenta uma densidade nominal de 6.45 a 6.53 g/cm³ (HUMBEECK *et al.*, 1998)

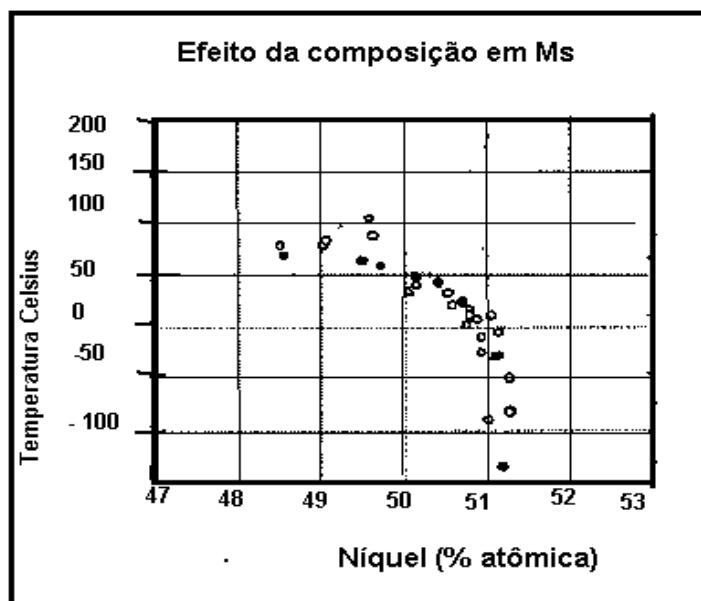


Figura 2.2.3– Temperatura Ms em relação a proporção atômica de níquel na composição da liga NiTi. (DUEIRIG, 2000)

A figura 2.2.4 mostra um gráfico de curvas de tensão e deformação de arcos ortodônticos de NiTi de fabricantes diferentes, verifica-se neste estudo que dependendo do fabricante, a resposta mecânica da liga de NiTi apresentará diferenças significativas (THAYER *et al.* 1995, CAMPISTA,2005).

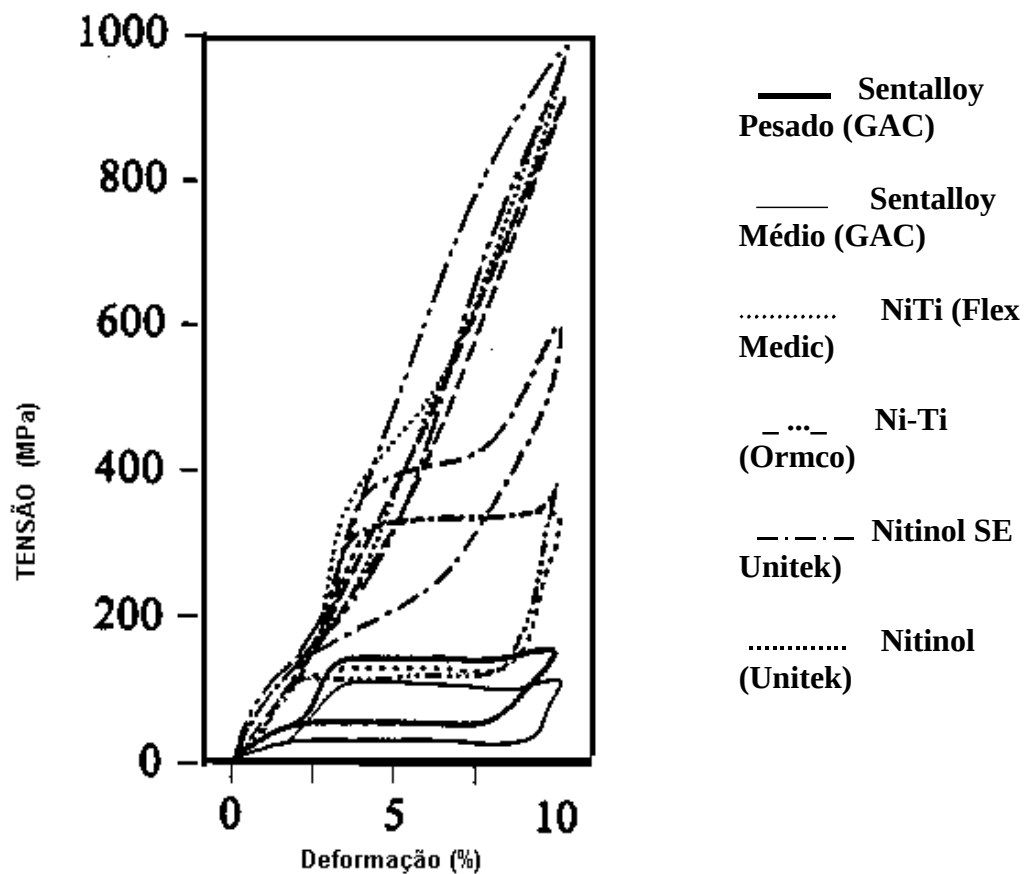


Figura 2.2.4 - Curvas de tração da liga de NiTi de diversos fornecedores. (THAYER *et al* 1995)

A figura 2.2.5 mostra um desenho esquemático para exemplificar que os átomos se reorganizam quando há o tensionamento da liga de NiTi e que esta reorganização dos átomos confere a mudança cristalográfica que efetivamente faz com que a liga apresente a possibilidade de se deformar no regime elástico até 8% (DURERIG 2009).

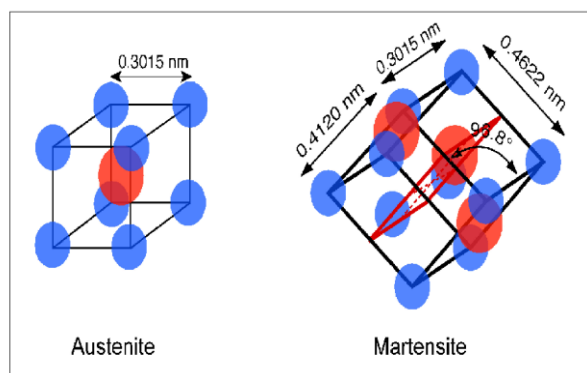


Figura 2.2.5– Desenho esquemático da forma cristalográfica da liga de NiTi austenita.(CCC) Na condição martensita (HC) há uma reorganização da cristalografia atômica. (DUEIRIG 2009)

De maneira parecida, a mudança cristalográfica também ocorre por mudança de temperatura. A fase austenítica (CCC) em baixas temperaturas, ao invés de se deformar plasticamente, inicia o processo de transformação martensítica, havendo então um prolongamento da capacidade elástica. Ao término da transformação, a liga estará completamente na forma martensítica HC, que constitui seu estado menos rígido.

O retorno ou a reversão do processo ocorrerá quando houver o aumento da temperatura ou o descarregamento da tensão sobre a liga. A liga em condição martensítica (HC) retorna a condição austenita (CCC). Esta capacidade de recuperação elástica é a chamada de “memória de forma” (PHILIPPE & SKINER 2004; DUEIRIG 2006).

A figura 2.2.6 mostra um desenho esquemático da transformação de fase, austenita – martensita, associada à mudança de temperatura. Haverá um momento intermediário em que coexiste a forma martensita juntamente com a austenita (ZHU, et al 2002) durante o processo de resfriamento da liga a transformação martensítica continuará até a temperatura final de transformação que é chamado de M_f , nesta condição cristalográfica não haverá mais austenita. (HUMBEECK *et al.* 1998).

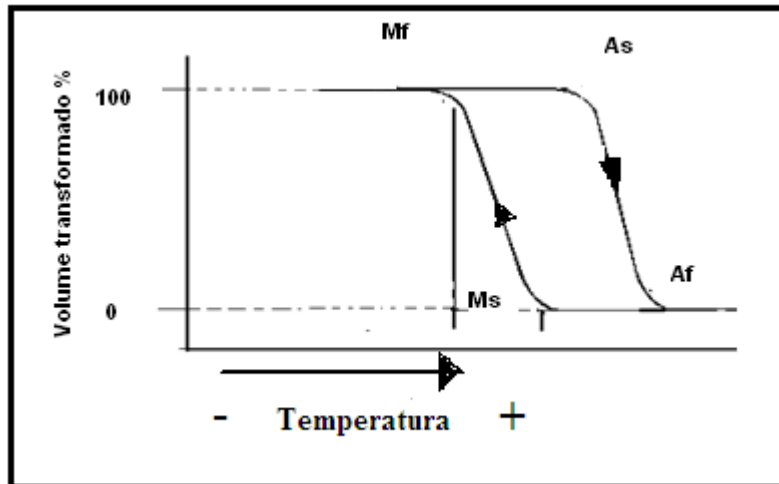


Figura 2.2.6 - Representação esquemática da transformação de fase em função ao aumento de temperatura. (HUMBEECK *et al.*, 1998)

A figura 2.2.7 mostra um desenho esquemático, o qual apresenta a modificação de fase sob tensão. Na figura se observa dois platôs, um de ida ou de carregamento, da mudança cristalográfica e outro mais abaixo que seria o da recuperação elástica. A recuperação elástica ocorre em condições de tensões menores (HUMBEECK *et al.* 1998).

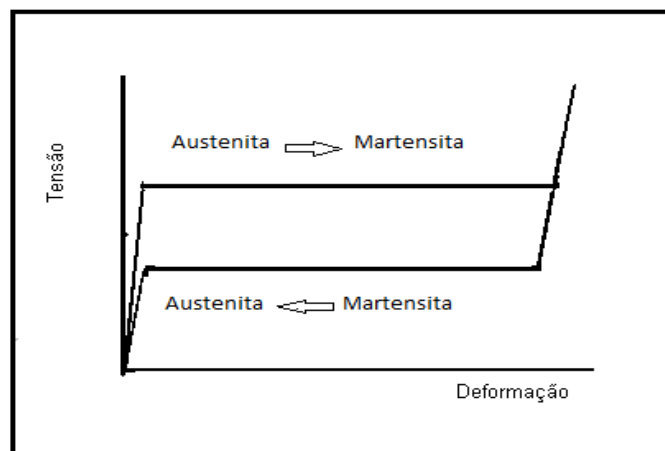


Figura 2.2.7 – Esquema de Curva de Tensão x deformação da liga NiTi. (HUMBEECK *et al.*, 1998)

Autores relatam que existe um momento em que se verifica a elasticidade da liga, mesmo sem haver a mudança cristalográfica completa, pois há uma fase intermediária

entre a austenita e a martensita, sendo uma variante romboédrica, chamada de fase R. A fase R é mais bem evidenciada quando a liga sofre deformação em baixas temperaturas fazendo com que se pareça com deformação plástica, recuperando assim que a temperatura aumenta (ANDREASEN & MARROW, 1998, BRADLEY *et al.* 1996,)

O entendimento da função desempenhada pela fase-R representa um dos maiores sucessos na pesquisa das ligas de NiTi. O que inicialmente ocasionou certa confusão foi elucidado por Ling e Kaplow em seu trabalho sobre transformações de fases metálicas em 1981. A fase R é uma fase intermetálica, intermediando a completa transformação da martensita e constitui uma estrutura romboédrica. É encontrada algumas vezes durante a transformação martensítica, sendo que a literatura ainda não define muito bem o que leva a esta formação. Seria como se a fase B2 (martensítica) sob tensão ou mudança de temperatura se tornasse fase R e depois fase B19' (austenita no resfriamento). Sendo possível observar a transformação das fases B2- R- B19' (B19 no aquecimento da liga). Pode observar ainda B2- R no esfriamento e aquecimento, sem aparecer qualquer formação de B19' (DUEIRIG, 2006).

Com acréscimo de um terceiro elemento na liga, ou ciclos repetitivos de tratamento térmico, é possível verificar o aparecimento de uma fase R (romboédrica), como se fosse um estágio intermediário de transformação ou um segundo estágio em uma liga de NiTi Termo-Ativada (LIU *et al.* 2003).

Duerig (2006) demonstra isto na figura 2.2.9, onde se observa uma série de curvas de tensão e deformação feitas em diferentes temperaturas. A liga ensaiada apresentava a temperatura M_s ajustada em -52°C e o A_f em -30°C . Em temperaturas baixas, abaixo do A_f , a deformação se dá com aplicação de forças pequenas. Quando comparamos com as curvas feitas acima da temperatura A_f , verificamos que há necessidade, de consumo maior de energia, para se conseguir obter uma deformação. Interessante ressaltar ainda que o autor relata que, em baixas temperaturas, não existe uma deformação por transformação de fase austenita – martensita, e sim uma deformação martensita- fase R. por movimento de macla, como um escorregamento dos átomos que seria como uma pseudo deformação plástica. Observa-se que nesta temperatura não há uma modificação de fase, pois a plenitude de transformação do efeito elástico, martensita - austenita, só ocorre se a liga estiver acima de A_f . Se a liga for tracionada na temperatura entre M_s e A_f , uma pequena deformação residual será percebida após o descarregamento. (SHAW *et al.* , 1995)

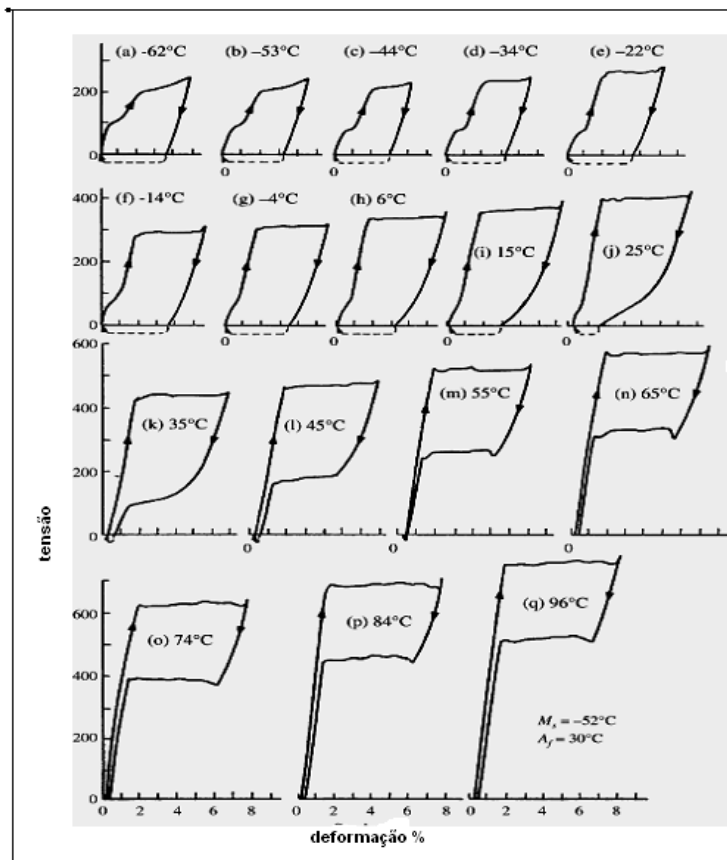


Figura 2.2.7 - Testes de tração de NiTi em diferentes temperaturas. O Fio NiTi na temperatura até 30°C apresenta possibilidade de deformação, que não está relacionada a transformação de fase martensita-austenita, e sim uma acomodação de maclas, em uma estrutura roboendral. (DUEIRIG, 2006)

A resposta mecânica de elasticidade vai sofrer variação conforme a espessura da liga de NiTi, não sendo portanto exatamente a mesma em condições de espessuras diferentes. Na figura 2.2.8 (LEKSTON *et al.*, 2004) é possível observar que a força de carregamento depende da espessura do fio e que a diferença do platô de carregamento e descarregamento dependerá também desta espessura.

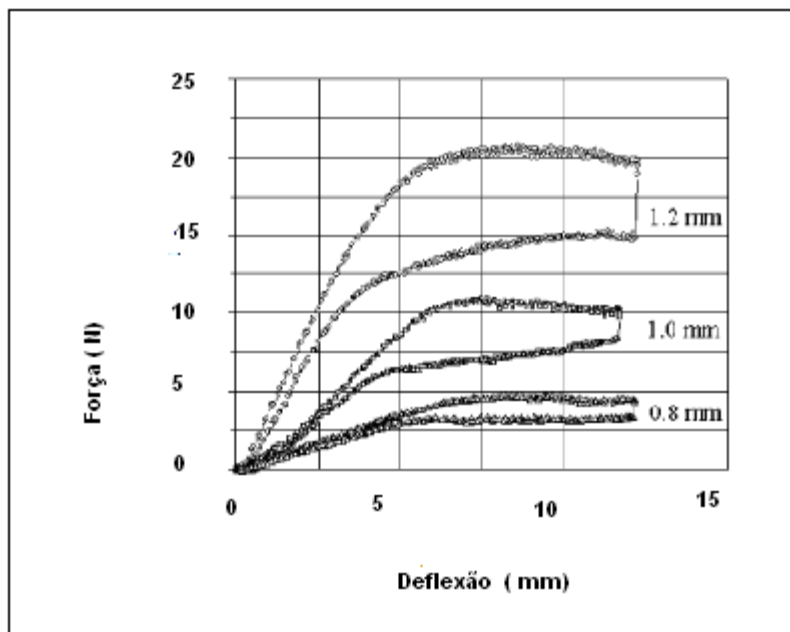


Figura 2.2.8 – Curva de força-deflexão, carregamento e descarregamento em fios de NiTi de diâmetro de 0.8 mm, 1.0 mm e 1.2 mm. (LEKSTON, 2004)

Com a finalidade de demonstrar que a proporção de Ni/Ti e o tratamento térmico afetam a transformação de fase e conseqüentemente a elasticidade da liga, Gyobu et al (1999) utilizou amostras de NiTi enriquecida com N. A figura 2.2.9 mostra a diferença nas transformações de fase, conforme a proporção Ni/Ti e o tratamento térmico que foi submetida a liga. As transformações de fases ocorrem em duas etapas, chamadas pelo autor de B2 (martensita) $\Leftrightarrow$ R (intermediária) $\Leftrightarrow$ B19' (austenita no resfriamento- Δ e no aquecimento como no esfriamento ∇). Em uma segunda situação observa a transformação de fase em duas situações onde no esfriamento passa de B2 $\Rightarrow$ R $\Rightarrow$ B19, sendo que no aquecimento a transição ocorre em uma única etapa B19' $\Rightarrow$ B2 ($\square$). Verifica-se ainda na figura que pode ocorrer transformação de fase sem haver a fase R (O) B2 $\Leftrightarrow$ B19 (GYOBU et al. 1999).

Em 2006, Duerig verificou que a liga com a proporção de 50.5% de Ni no Ti, na faixa de tratamento térmico de 100 à 800^o C sofre a modificação de fase passando por uma fase intermediária (fase R). Diminuindo a proporção do Ni verifica-se uma passagem direta da austenita pra martensita, sem passar pela fase R, da mesma maneira como verificado por Gyobu et al, 1999)

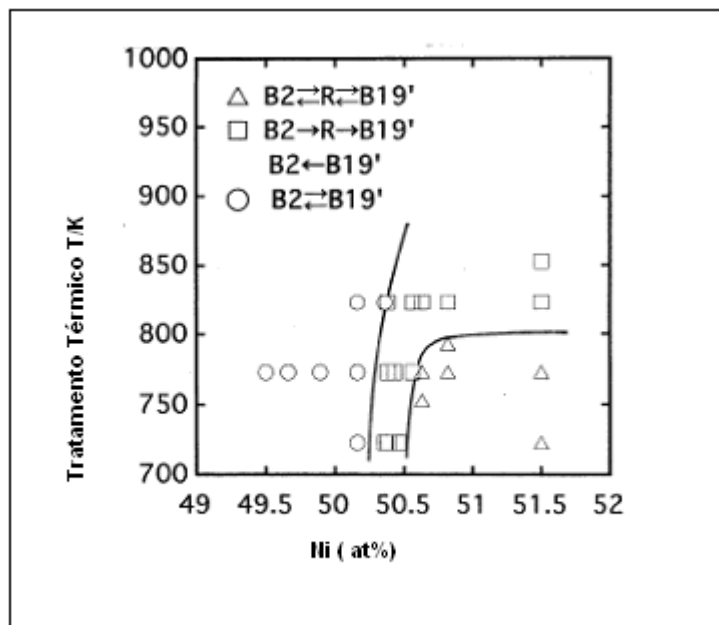


Figura 2.2.9 - Variação na transformação das fases, conforme a composição e tratamento térmico da liga de NiTi.(GYOBU *et al* 1999).

Estudos têm verificado que o tratamento térmico pode permitir a formação de precipitados de $Ti_{11}Ni_{14}$ e conferir a liga um endurecimento maior. Os autores preconizaram um tratamento térmico em temperatura elevadas, 900°C por 30 minutos, para reorganizar a estrutura da liga. Seria possível a esta temperatura dissolver os precipitados e conseguir uma recuperação na elasticidade da liga (GIL & PLANNELL, 2004).

A figura 2.2.10 mostra a metalografia de fios ortodônticos de NiTi feita por Zorko & Rudolf em 2009. Os autores relatam que foi efetuado ataque ácido com HF, HNO_3 , CH_3COOH na proporção de 02,05,05 por um período de 1 segundo, os autores utilizaram microscópio ótico para esta avaliação metalográfica com 100x de aumento. É possível verificar grãos em formato de agulhas.

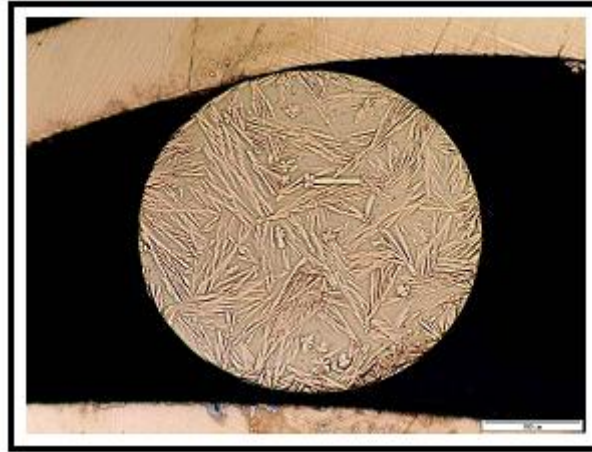


Figura 2.2.10 - Metalografia de fio ortodôntico de NiTi 100 x Microscopia ótica.
(ZORKO & RUDOLF, 2009)

A figura 2.2.11 mostra a observação da amostra de fio ortodôntico em (a) após o polimento mecânico, a contaminação pelo produto de polimento, em (b) após a limpeza com ultrassom. Verifica-se a importância apontada pelos autores da limpeza com ultrassom para se produzir imagens para análises metalográficas corretas.

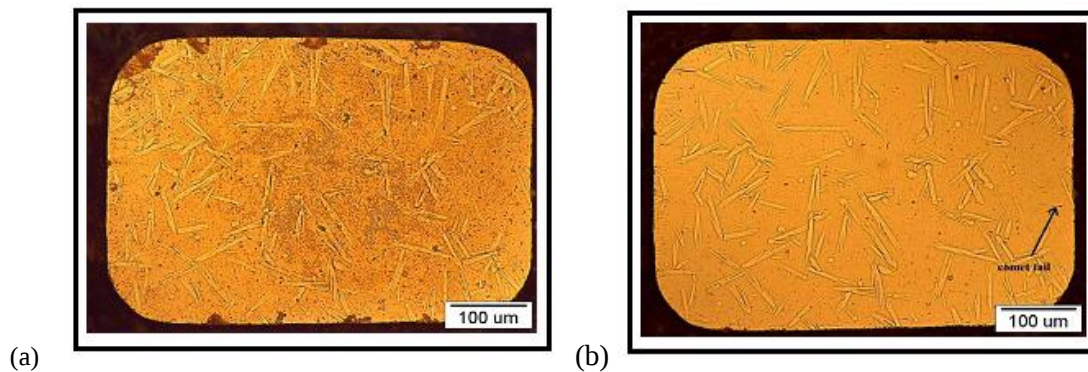


Figura 2.2.11 – Amostra de NiTi 100x de aumento, em (a) com contaminação do material de polimento, em (b) a mesma amostra após a limpeza com ultra-som (ZORKO & RUDOLF, 2009).

2.3-CORROSÃO

A liga de NiTi é utilizada como biomaterial há muitos anos. No capítulo 1, deste trabalho, foram relatadas diversas aplicações clínicas já existentes para o NiTi. Contudo verifica-se ainda na literatura algumas contradições sobre aplicação segura do NiTi, principalmente por causa do alto teor de Ni em sua composição, em torno de 50% de Ni para 50% de Ti (GRIMSDOTTIR & PETTERSEN, 1997, BUCCI, 2003).

Estudos descrevem alergias, citotoxicidade e efeito lesivo ao DNA de células em contato com o níquel, sugerindo em algumas vezes o cuidado no uso da liga de NiTi em pessoas sabidamente sensíveis ao Ni (BASS *et al.* 1993; MOFFA, 1997; THOMAS *et al.* 2003; FACCIONNI *et al.*, 2003, UTER *et al.* 2004 e RUFF *et al.* 2006). A liberação do Ni pode ocorrer por desgastes da peça implantada, quando esta é articulada, ou por corrosão eletroquímica (IAVICOLI, 2006).

NiKi *et al.* (2003) informa que os íons metálicos liberados podem ocasionar atividades inflamatórias em torno do implante, podendo não apresentar clinicamente uma reação no primeiro momento, mas, com o decorrer do tempo, evoluir para uma osteólise e conseqüente perda do implante.

Alvarado, em 2003, classificou algumas ligas utilizadas como biomateriais, quanto à resistência à corrosão localizada desta forma: Ti > Ligas de Ti > Cr-Co > aço 316. O NiTi não foi considerado neste estudo.

Rondeli (2005) verificou em um estudo que a liga de NiTi é resistente a corrosão, mas que não apresenta a mesma capacidade de repassivação que o Ti, sendo algumas vezes inferior ao aço nesse aspecto.

Algumas condições podem favorecer a corrosão de uma liga metálica utilizadas como biomaterial, as quais seriam: presença de inclusões, metais diferentes em contato induzindo efeito galvânico e diferentes fases presentes (SAHBALOVSKAYA, 2007). Outra condição que pode favorecer a corrosão são as propriedades do meio no qual o material está inserido (POURBAIX, 1987).

O corpo humano é um sistema eletroquímico complexo, constituindo um meio favorável à corrosão, pois os fluidos corpóreos consistem em meios aerados

contendo 0,9% de NaCl, sais e outros componentes orgânicos e, em algumas circunstâncias, meios de características ácidas ($\text{pH} < 7$) são encontrados (SHABALOVSKAYA 2002, ARNETT, 2003).

Estudos demonstram que a liga de NiTi tem a capacidade de formar óxido de passivação, da mesma maneira que ocorre com o Ti, sendo que autores consideram que o TiO_2 é o óxido prevalente na superfície do NiTi (O'BRIEN *et al.* 2002).

Os fluoretos no meio favorecem a desorganização dos óxidos de passivação e incidência de corrosão localizada. Verifica-se em estudos que há uma relação direta entre a quantidade de fluoreto e o pH da solução, sendo que quanto mais ácido o meio, menor a quantidade de fluoretos necessária para atacar a camada de passivação. (RECLARU & MEYER, 1998; FOVET *et al.*, 2001; HUANG *et al.*, 2002; BUCCI *et al.*, 2003). O Ti apresenta a mesma suscetibilidade em meios contendo fluoretos (RONDELLI & VINCENTINI–1999), fazendo com que alguns autores não recomendem o uso de gel fluor ácido em pacientes que usam implantes de Ti (CONZ *et al.*, 2010).

Allafi *et al.* (2010) desenvolveu a liga de NiTi a partir do titânio puro, e do níquel. Fundiu e homogeneizou a 1500°C por 24 horas, ajustando as temperaturas As e Af. Seguindo as determinações da norma ASTM E112 avaliou a resistência a corrosão da liga em dois meios diferentes, solução de Ringer e NaCl 0,9%, com todo o experimento conduzido segundo a norma ISO 10993-15. Os autores concluíram que a liga é segura para uso como biomaterial.

Contrariando isto, Spinelli *et al.* (2005) afirma em seus estudos que a camada de passivação enriquecida de oxigênio é termodinamicamente instável. Segundo o autor, o polimento mecânico favorece a remoção do oxigênio da superfície da liga produzindo óxidos de passivação. Por isto a liga ensaiada como recebida do fabricante apresentou menor resistência a corrosão localizada. Nos estudos de Spinelli, não foi considerado o efeito do acabamento da superfície sobre a resistência à corrosão localizada.

Walker *et al.* (2005), estudando o NiTi em ensaio de deflexão, verificou que a resposta mecânica da liga é alterada pela presença de meios contendo fluoretos. A figura 2.3.1 mostra a deflexão da liga de NiTi na presença de Flúor gel. O descarregamento da força na liga em presença de Flúor gel ou de solução com Flúor (Prevident) ocorre em patamares de força menores do que o descarregamento observado para a liga controle.

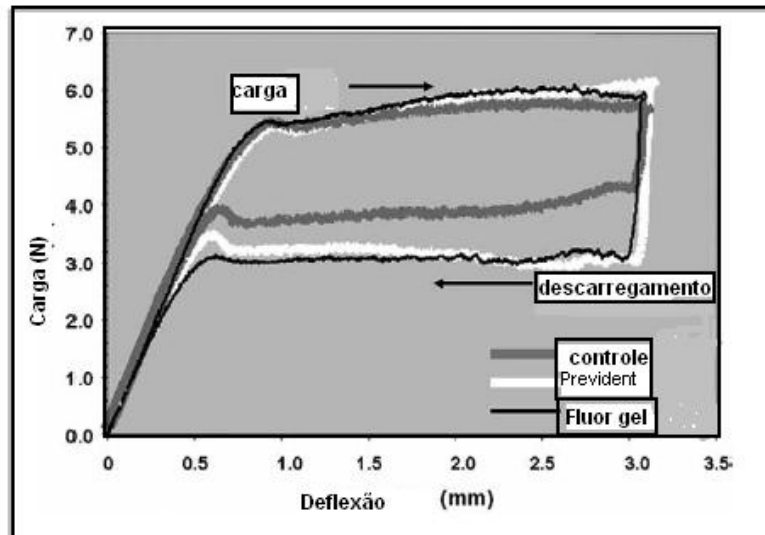
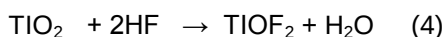
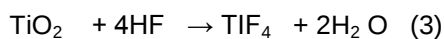
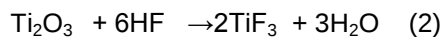
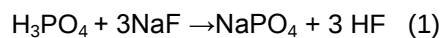


Figura 2.3.1 Gráfico de carregamento e descarregamento de forças de deflexão da liga de NiTi. O traço preto, mostra a descarregamento da força com o retorno da liga a memória inicial, na presença do fluor gel. (modificada de WALKER *et al* , 2005)

Segundo os autores, a reação do ácido fluorídrico é representado pelas equações a seguir:



Barret *et al* em 1993 quantificou a liberação do Ni nas ligas de NiTi que foram colocadas em imersão por um longo período e verificou que a liberação do Ni ocorre nos primeiros sete dias. Depois disto uma camada de passivação se forma, conferindo a liga resistência a corrosão localizada, confirmando o que Stecos *et al* (2006) afirma, ser a liga segura como biomaterial.

Alafi *et al.* (2010) verificou a liberação de Ni com 2, 5, 9 dias quantificando em 0.22, 0.29, 0.33 ppm, o que seriam, segundo o autor, valores insignificantes para trazer alguma reação tecidual.

Além da presença de fluoretos no meio, outros fatores podem determinar à resistência a corrosão da liga, com a qualidade da superfície (GRIMSDOTIRR &

PETTERSEN, 1997; HUNT *et al.*,1999, BOUREAL, 1998, BUCCI & PONCIANO 2003) a composição química e a presença de inclusões (SHABALOVSKAYA, 2007).

A figura 2.3.2 apresenta fotografia obtida com MEV, o qual mostra a presença de impurezas na superfície da liga de NiTi. Segundo os autores estas partículas seriam oriundas do processo de polimento mecânico (SHABALOVSKAYA, 2007).

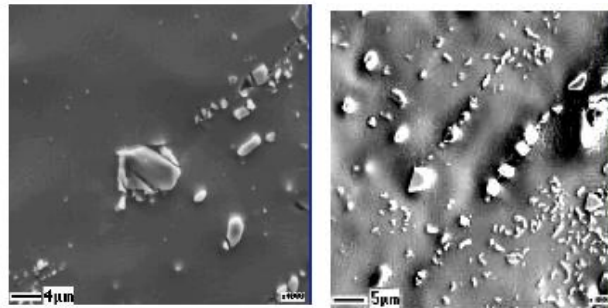


Figura 2.3.2 Partículas na superfície do NiTi, produto de contaminação.
(SHABALOVSKAYA, 2007)

Analisando a composição destas partículas e levantando curvas de polarização, os autores concluíram que as partículas formavam uma nova fase dentro da liga o que favoreceria a corrosão localizada por diferencial de potencial. São partículas de $\text{Ti}_{46}\text{Ni}_{24}\text{O}_{30}$ e de Ti_2NiO_3 , de dimensões que variam entre 10 a 300 nm. Os autores fizeram um ataque ácido, utilizando $1\text{HF}+4\text{HNO}_3$, e algumas partículas da superfície foram eliminadas, mas nem todas, pois algumas estavam inseridas no corpo do metal, na matriz. O que não ficou claro foi se esta introdução ocorreu também durante o processo de polimento mecânico, ou se seria falha ou impureza decorrente do processo de fundição da liga (SHABALOVSKAYA *et al.* 2007).

A figura 2.3.3 (a) e (b) mostra as partículas inseridas na matriz do metal, que, segundo os autores, seriam responsáveis pela diminuição à resistência a corrosão da liga. Após as curvas de polarização, verificaram no MEV que as áreas adjacentes a inclusões são áreas que ficam susceptíveis ao ataque de corrosão localizada.

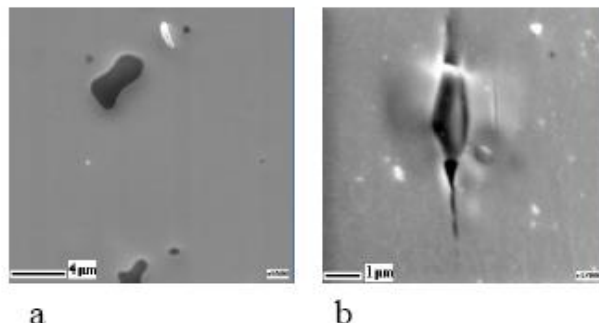


Figura 2.3.3- MEV de partículas inseridas na matriz do NiTi. Em (a) corpos de prova em formato de discos, em (b) nas amostras de fios. (SHABALOVISKAYA et al 2007)

Zhang *et al.* (2006) utilizando a técnica de eletrons retro espalhados, verificou em suas amostras de NiTi em forma de fios com diâmetro de 12 mm, pequenas inclusões. A Difração de raios X demonstrou serem inclusões de Ti_2Ni , partículas similares àquelas encontradas por Shabalovskaia *et al* (2007).

O'Brien *et al* (2002) efetuou tratamento superficial da liga de NiTi com ácido nítrico a 20% por 20 minutos a 80° C, comparando com os mesmos fios submetidos apenas a polimento mecânico, verificando uma modificação na camada de passivação.

A figura 2.3.4 mostra o desenho esquemático do óxido de passivação, descrito por O'Brien (2002) utilizando como recurso de avaliação a técnica de XPS. Observa-se uma fina camada mais superficial de NiO, abaixo dela uma camada muito espessa de TiO_2 (maior parte da composição do óxido). A análise química feita pelos autores verificou que no meio utilizado para passivação havia Ni. Sendo assim os autores concluíram que o aumento da resistência à corrosão da liga é atribuído a redução da concentração de Ni e NiO na superfície da liga e o aumento do TiO_2 na camada de oxidação.

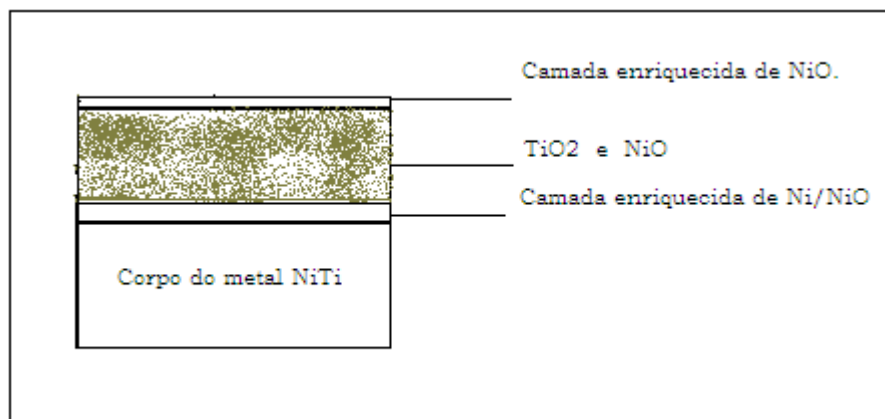


Figura 2.3.4- Desenho esquemático apresentado, a camada de passivação do fio de NiTi após tratamento térmico e passivação química (O'BRIEN *et al* 2002).

Segundo o autor o Ti é muito reativo e por isto haveria a prevalência deste óxido na camada de passivação, sendo o TiO_2 o óxido que confere a resistência à corrosão localizada a liga.

Diversos estudos vem sendo produzidos com a intenção de melhorar a resistência à corrosão localizada, entre eles: tratamento térmico (POON 2005, ARMITAGE & GRANT 2003), polimento mecânico (LI *et al.*, 2002; SPINELLI *et al.*, 2005 e MICHIARD *et al.*, 2007) bem como polimento eletrolítico para favorecer a melhora da resistência à corrosão (TAN & CROMO, 2002; SHABALOVSKAYA, 2002, ES SOUNI, 2002).

Utilizando a técnica de XPS, Firstov *et al* em 2002, estudou a composição química da camada de passivação da liga de NiTi submetendo a liga a tratamentos térmicos em diversas temperaturas. O tratamento térmico foi conduzido durante o período de tempo de 1h e 30 min, para todas as amostras. O resultado se encontra na tabela 2.3.1. Observa-se que na faixa de tratamento térmico compreendida entre 500°C a 600°C , verifica-se uma diminuição significativa na quantidade do Ni, ficando quase que com ausência total do níquel nestas condições.

Tabela 2.3.1 Composição (em %) da superfície do NiTi oxidado em diferentes temperaturas (Firstov et al 2002).

	Ni2p _{3/2}	Ti 2p	O 1s	C 1s
Polido mecanicamente	20	15	28	37
300 ⁰ C	15	51	11	23
400 ⁰ C	7	18	53	22
500 ⁰ C	4.5	15	45.5	35
600 ⁰ C	5	15	50	30
800 ⁰ C	0.3	11	34.7	54

Armitage & Grant (2003) encontraram resultados semelhantes, com tratamento térmico na faixa de 500⁰ e 600⁰C. Verificaram melhora na qualidade da camada de passivação, observando diminuição significativa do Ni.

Wong (2007) adverte que uma das limitações dos tratamentos de superfície feitos no Nitinol é de que este teria que ser feito em temperaturas abaixo de 300⁰C. O NiTi é muito sensível a temperaturas mais altas, o que é comprovado por Chrzanowski *et al.* (2008). Segundo estes autores, tratamento térmico na faixa de temperaturas entre 400⁰C a 600⁰C levam a mudanças nas respostas mecânicas. A elasticidade pode ficar comprometida.

Desta forma, apesar do tratamento térmico apresentado por Firstov *et al.* (2002) e Armitage & Grant (2003) serem favoráveis na diminuição do Ni na camada de passivação, podem segundo Wong (2007) e Chrzanowski *et al.* (2008), não seriam alternativas viáveis por afetar a elasticidade da liga.

Outras técnicas vem sendo utilizadas para modificar a camada de passivação da liga de NiTi e torná-la também bioativa. Tan e Crone em 2002 desenvolveram um estudo no qual, conduzem um processo de implantação iônica, também chamado de irradiação ou bombardeamento iônico. Consiste na geração de íons, acelerados por um campo eletrostático e implantados no alvo com energias que variam de centenas de eV a MeV induzindo modificações nas propriedades do corpo do metal de duas formas distintas: pela alteração composicional, devido à introdução de impurezas (dopagem) ou ainda pela alteração estrutural, causada pela transferência de energia dos íons projéteis para o alvo.

A figura 2.3.5 apresenta desenho esquemático do equipamento que promove a implantação iônica (**PSII**). Nesta técnica, o material é colocado diretamente em contato com um plasma que contenha a espécie química a ser implantado. Pulsos de alta tensão

negativa (alguns kV a 100 kV) são aplicados no alvo pela “porta-substrato” e íons positivos da descarga são atraídos e implantados no sólido.

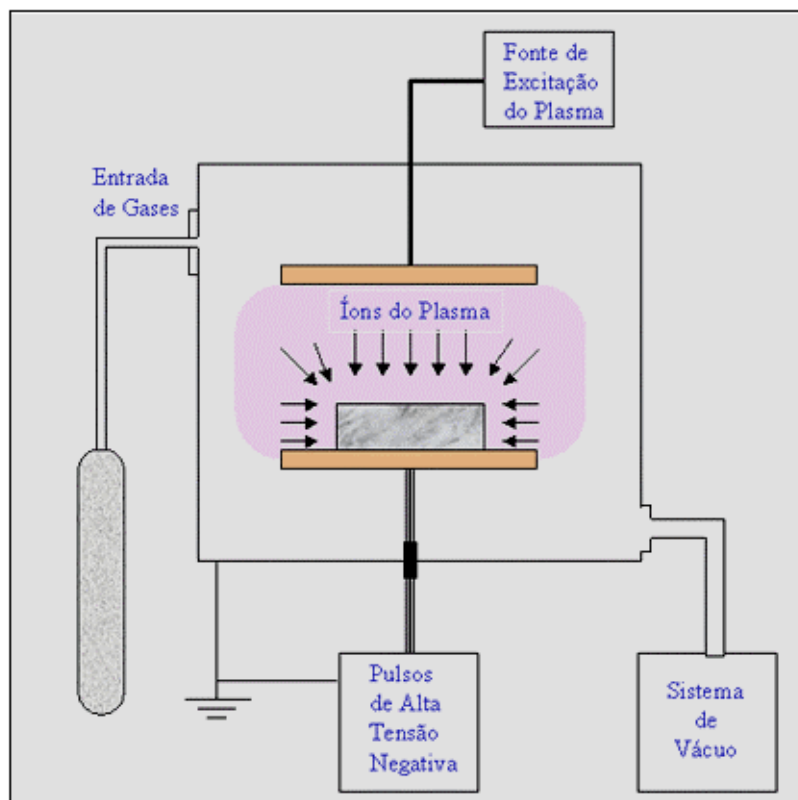


Figura 2.3.5- Desenho esquemático de um sistema utilizado para o processo de implantação iônica por imersão de plasma (TAN & CRONE 2002).

O método foi utilizado pelos autores para modificar a superfície do NiTi, conseguindo formar na superfície do NiTi três camadas graduadas. Com o bombeamento de Oxigênio pela técnica de PSII formou-se uma superfície mais externa, a que ficaria em contato com os tecidos corpóreos, composta por TiO_2 . Abaixo desta camada de TiO_2 , formam-se ainda duas camadas: uma camada de transição com precipitados de $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}\text{O}_x$ e uma camada estável, acomodada de $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$. Importante ressaltar que Gil & Plannel (2004) relatam que a camada de precipitado de $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$ favorece o endurecimento da liga e, portanto, a técnica teria que ser utilizada com cuidados.

Yeung *et al* (2006), utilizaram uma técnica chamada de PIII, tratamento de Spray de Plasma de Nitrogênio, para enriquecer a superfície de Nitrogênio. Após o preparo

das amostras os autores fizeram um estudo comparativo do filme com a técnica de XPS e os resultados são apresentados na tabela 2.3.2. Segundo os autores o enriquecimento de Nitrogênio na superfície favoreceu a melhora da resistência a corrosão localizada das amostras tratadas com PIII.

Tabela 2.3.2- Componentes da superfície de amostras de NiTi e Aço com e sem tratamento por plasma de Nitrogênio. Determinado por XPS. (YEUNG *et al.* 2006)

<i>Amostras</i>	<i>Elementos formados na superfície</i>		
NiTi não tratado	TiO (455 eV)	TiO ₂ (458.8 eV)	NiO (853.8 eV)
N-PIII NiTi	TiN (456 eV)	TiO ₂ (45.,8 eV)	NiO (853.8 eV)
Aço	Mo (228 eV)	Fe (707 eV)	Carbide (282 eV)
	Cr (574.4 eV)	NiO (853.8)	

Wong *et al.* (2005) submeteu a liga de NiTi a tratamento hidrotérmico. A amostra ficou submersa em água destilada por 24 horas a temperatura de 180°C. Foi feito um estudo comparativo, utilizando XPS, com amostras que foram apenas polidas mecanicamente. A tabela 2.3.2 mostra o resultado encontrado pelos autores. Verifica-se que o tratamento hidrotérmico favoreceu a diminuição significativa do Ni na superfície da amostra.

Tabela 2.3.3- Composição química da superfície da liga de NiTi , submetida a polimento mecânico e tratamento hidrotérmico (180°C , 24 horas) (Modificado de Wong *et al.* 2007)

<i>Tratamento de superfície</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Ti</i>	<i>Ni</i>	<i>Ni/Ti</i>
Polimento mecânico	43.70	1.87	39.16	11.76	3.48	0.30
Tratamento hidrotérmico	32.26	0.83	43.77	22.95	0.19	0.008

Os autores verificaram ainda que havia um incremento em espessura na camada de passivação da liga de NiTi submetida a tratamento hidrotérmico.

Em 2007, Wong *et al.* desenvolveu um estudo no qual utilizou um equipamento de emissão de raios laser, com os parâmetros apresentados na tabela 2.3.4. O objetivo era avaliar a possibilidade de melhora da passivação para conseguir maior resistência a

corrosão da liga. Segundo o autor, apesar de se conseguir altas temperaturas com a penetração do feixe de laser, este é absorvido e depositado em uma fina camada da superfície, não modificando o corpo do metal, e, portanto não interferindo na propriedade mecânica da liga.

Tabela 2.3.4—Parâmetro utilizado por Wong et al (2007) para oxidação a laser do NiTi.

<i>Parâmetros de oxidação a laser</i>	
Taxa de pulso	10Hz
Duração do pulso	9 ns
Energia do pulso	500mJ
Diâmetro do spot do laser	11 mm
Velocidade de varredura	0.1 mm/s
deslocamento	3.0 mm

O resultado obtido é apresentado na tabela 2.3.5. Utilizou-se a técnica de XPS para avaliação dos óxidos da superfície. Os resultados mostram que proporção de Ni/Ti nas amostras tratadas a laser é menor do que nas amostras submetidas a polimento mecânico. Segundo os autores, o filme formado é de TiO_2 , havendo pequenas quantidades de níquel em estado metálico, apresentado na estrutura superficial do óxido como pequenos cristais (nanocristais). Os autores verificaram também que houve um aumento considerável na resistência a corrosão das amostras submetidas a tratamento de superfície a laser, havendo diminuição do Ni na superfície tratada.

Tabela 2.3.5 Composição da superfície (em %) do NiTi polido mecanicamente e oxidado a laser. (WONG *et al.* , 2007)

	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Ti</i>	<i>Ni</i>	<i>Ni/Ti</i>
NiTi polido mecanicamente	43.7	1.87	39.16	11.76	3.48	0.30
NiTi oxidado a laser	30.65	1.29	49.56	15.86	2.64	0.17

A tabela 2.3.6 mostra a espessura da camada de passivação bem como a rugosidade medida das amostras de NiTi submetidas a oxidação a laser. Verificou-se uma

espessura significativamente mais espessa do que nas amostras submetidas a polimento mecânico.

Tabela 2.3.6- Resumo da característica superficial do óxido formado no NiTi polido e NiTi oxidado a laser. (WONG *et al* , 2007)

	cor	Espessura R_a (nm) (nm)	Estrutura da fase
NiTi polido mecanicamente	Cinza	~ 5	1.02
NiTi oxidado a laser	Amarelo dourado	~25	13.1
			Nanocristais

Braga *et al.* (2007) relata que muitos processos para aumentar e modificar a rugosidade da superfície do Titânio para implante são descritos na literatura: usinagem, jateamento, ataque químico, porcessos térmicos, plasma Spray. No entanto, os autores entendem que a técnica de emissões de raios laser seria superior, pelo fato de ser uma técnica que não contamina o metal.

A tabela 2.3.7 mostra os parâmetros do laser utilizado pelos autores para conseguir o incremento de rugosidade da superfície do Titânio para implante odontológico.

Tabela 2.3.7- Configurações dos parâmetros de laser (Modificado de Braga *et al.*, 2007)

Definições dos parâmetros.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Força (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Velocidade de varredura (mm/s)	300	300	300	500	500	500	100	100	100
Repetição “rate” (Khz)	35	15	5	35	15	5	35	15	5
Força (KW) ^z	14.5	34	50	14.5	34	50	14.5	34	50
Pulse “ width” (ns) ^z	17	12.5	10	17	12.5	10	17	12.5	10
Força Média (W)	8.6	6.5	3.8	8.6	6.5	3.8	8.6	6.5	3.8
Energia pulsátil (mJ)	0.24	0.41	0.56	0.24	0.41	0.56	0.24	0.41	0.56
Fluência (J/cm ²)	93.3	68.3	31.1	56	41	18.7	280	205	93.3

Na figura 2.3.7 Braga *et al.* (2007) correlaciona o resultado de rugosidade obtido conforme parâmetro utilizado e apresentado na tabela anterior, verificando que o aumento da velocidade de varredura, como da taxa de repetição e a energia pulsátil utilizada, determinaram um conjunto que favorece o aumento ou a diminuição da rugosidade da superfície, sob alta temperaturas, com resfriamento muito rápido. A modificação da superfície com o feixe de laser, favorece, segundo os autores, a molhabilidade da superfície, o que criaria condições físico-químicas favoráveis a adesão e proliferação celular.

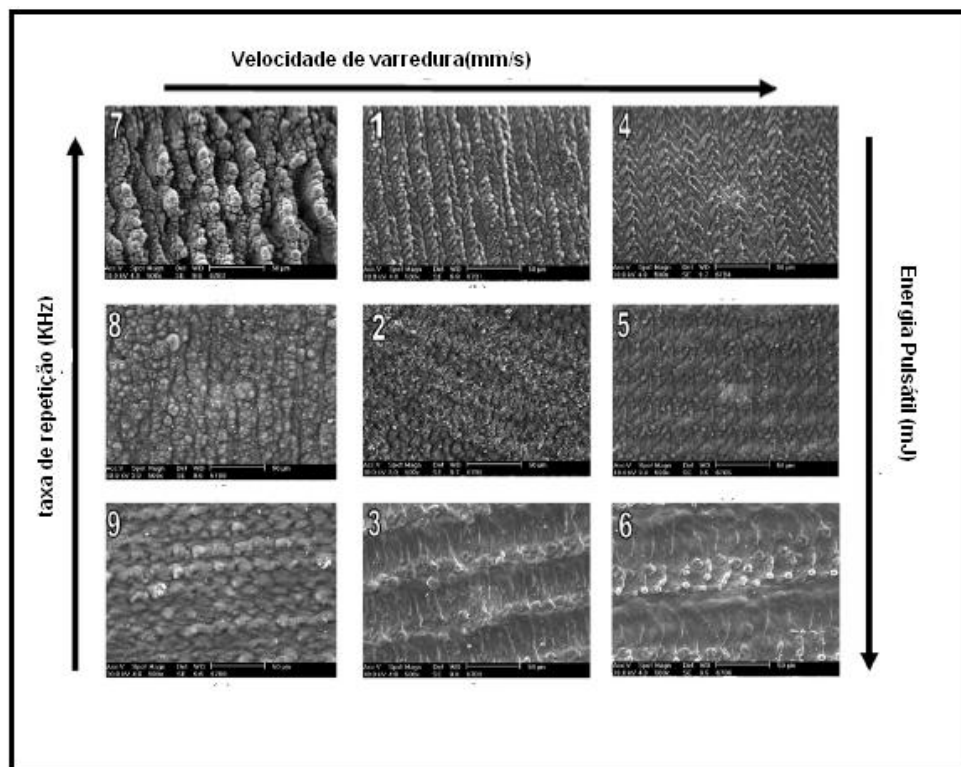


Figura n 2.3.7 MEV, imagem topográficas das diversas amostras de Ti relacionadas aos parâmetros apresentados. (Modificado de Braga *et al.*, .2007)

.A figura 2.3.8 mostra um corte de uma amostra de Titânio submetida ao tratamento a laser. É possível verificar visualmente a camada que foi fundida pelo laser na superfície (QUEIROZ *et al.* 2010).

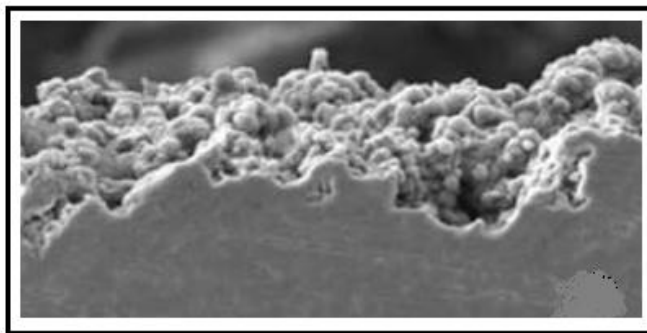


Figura 2.3.8- MEV da superfície do titânio submetido a tratamento a laser.
(QUEIROZ *et.al* , 2010).

A figura 2.3.9 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema Titânio, feito a 25⁰ C. O Titânio não é um metal nobre, mas é resistente a corrosão por causa da formação de uma camada de óxido que protege o metal, que predominantemente apresenta-se na forma de TiO_2 (POURBAIX, 1974).

O TiO_2 presente na camada de passivação de liga NiTi é estável em pH 6, na faixa de potencial aproximado até 1.3 V, conforme demonstra o gráfico da figura 2.3.9.

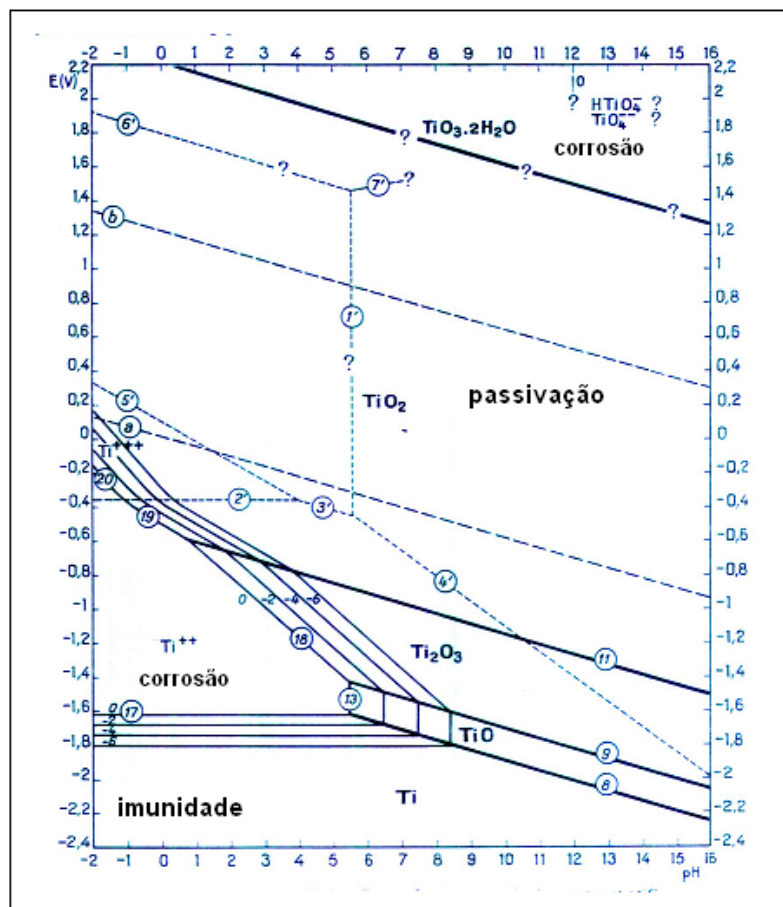


Figura 2.3.9 - Digrama de equilíbrio para o sistema Titânio- água a 25°C (modificado de POURBAIX 1974 p 217,218).

A figura 2.3.10 mostra o diagrama de equilíbrio que corresponde ao sistema Níquel-água, a 25° C. Segundo Pourbaix, o Ni pode ser considerado como um metal “levemente” nobre, pois tem uma pequena faixa em comum com o domínio da água.

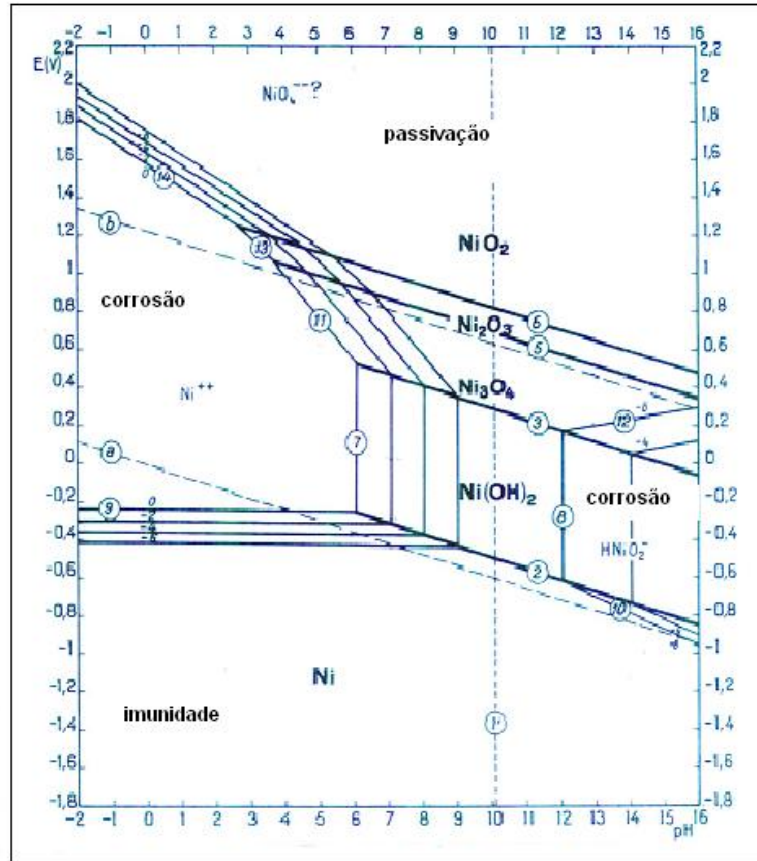


Figura 2.3.10 - Diagrama de equilíbrio para o sistema níquel- água a 25°C (modificado de POURBAIX 1974 p 217, 218).

A figura 2.3.11 mostra o diagrama de Ellingham (West, 1980). O diagrama apresenta o TiO_2 mais estável termodinamicamente quando comparado com o NiO . Em toda a faixa de temperatura o TiO_2 apresenta menor energia livre para a formação, o que confere maior estabilidade quando comparado com o NiO . Os autores OBrien (2002) apresentam em seus estudos uma prevalência na formação de TiO_2 na camada de passivação, considerando o óxido mais reativo. Observa-se no gráfico de Ellingham, que o TiO_2 é termodinamicamente mais estável o que favoreceria a sua formação preferencialmente ao NiO .

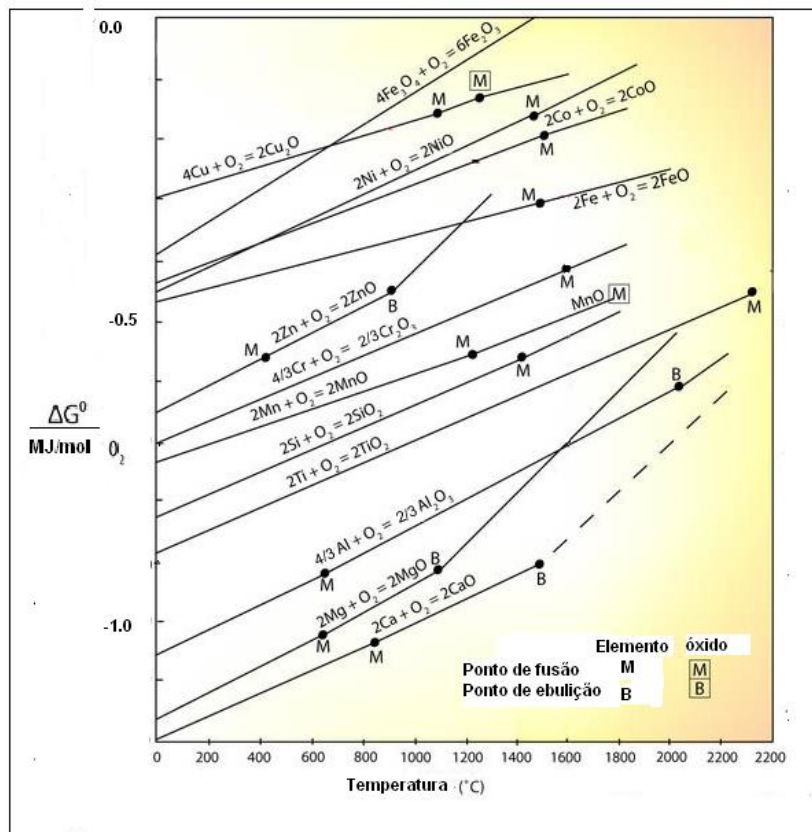


Figura 2.3.11- Diagrama de Ellingham para óxidos (West, 1980).

www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/printall.php capturado e modificado em 25/04/2011

A resistência à corrosão localizada da liga de NiTi está relacionada também com o acabamento da superfície. Boureal *et al.* (1998) avaliou a superfície dos fios ortodônticos de diversos fabricantes, classificados de acordo com a rugosidade da superfície. Chamaram de liso os arcos onde $R\ 0.2 < \mu\text{m}$; média rugosidade onde $R > 0.2$ e $< 0.4\ \mu\text{m}$ e rugoso onde $R > 0.4\ \mu\text{m}$. Os arcos que se encontram no grupo rugoso são Nitinol superelástico da Unitek, Nitinol “com memória de forma” da Unitek, Sentalloy da GAC e Neo Sentalloy da GAC. Os fios de liga de NiTi que apresentam maior susceptibilidade a corrosão são àqueles que apresentam também uma superfície mas rugosa.

Widu *et al.* (1999) avaliou os fios de NiTi qualificando-os quanto à resistência a corrosão localizada. Foram levantadas curvas de polarização. Após a polarizações, os autores fizeram a medição do níquel no eletrólito, utilizando espectrofotômetro de absorção atômica. Verificaram que os fios de NiTi que o Ni foi o produto de liberação da corrosão localizada. Os autores dividiram os fios estudados em grupos de alta e baixa resistência à corrosão e concluíram que no grupo dos fios de baixa resistência à corrosão

se encontram os arcos dos seguintes fabricantes: GAC – Neo Sentalloy, Ormco NiTi e o Nitinol da Unitek. No caso do fio de NiTi da Unitek, ele se apresenta nos dois estudos no grupo dos que apresentam maior rugosidade superficial, assim como menor resistência a corrosão localizada.

Estudos demonstraram que há a possibilidade de relação direta entre o acabamento da superfície e a resistência a corrosão. Bucci & Ponciano (2003) levantaram curvas de polarização de fios de NiTi de dois fabricantes diferentes. A figura 2.3.12 mostra o gráfico das curvas de polarização obtidas, onde se verifica que os fios da empresa Unitek (TAUF) apresentaram menor resistência à corrosão localizada do que os fios ortodônticos da empresa Morelli (TAMF). Os fios da empresa Unitek são considerados na literatura como pouco resistentes à corrosão localizada também por outros autores (WIDU *et al.*, 1999).

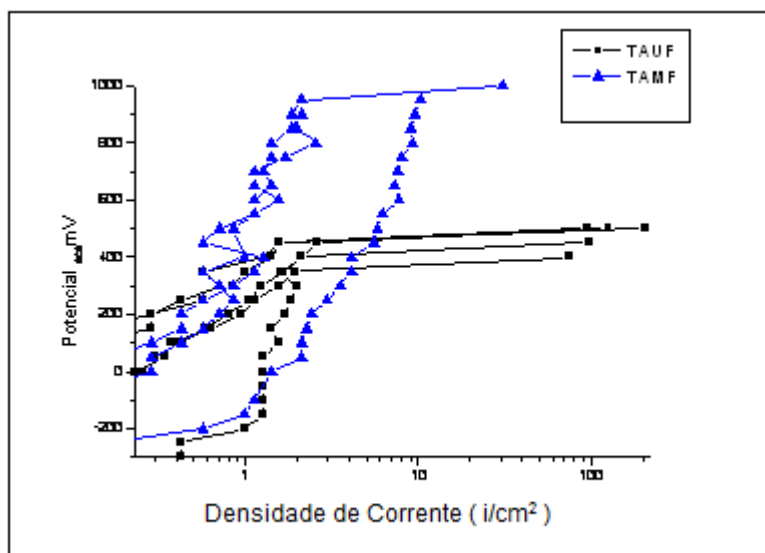


Figura 2.3.12- -Curva de polarização anódica da liga de NiTi Termo-Ativada em saliva artificial, contendo Flúor ▲ NiTi - TA Morelli e ■ NiTi TA Unitek aquecida a 37⁰ C. (BUCCI & PONCIANO, 2003)

A figura 2.3.13 mostra a diferença entre o acabamento de superfície da liga de NiTi disponível no mercado (a) e da empresa Unitek (b), caracterizando uma rugosidade muito maior nas ligas de NiTi termo-ativadas da empresa Unitek.

A superfície da liga da empresa Morelli apresenta ranhuras. Contudo a superfície da liga de NiTi da empresa Unitek apresenta cavitações e irregularidades. Utilizando-se a técnica de EDS, não se verificou diferenças na composição química ou estrutural do material pesquisado. Portanto inferiu-se que o acabamento da superfície seria o fator determinante na resistência a corrosão localizada. Confirma-se os estudos de Boureal (1999) que verifica que o fio da NiTi da Unitek se encontra no grupo dos que apresentam maior rugosidade.

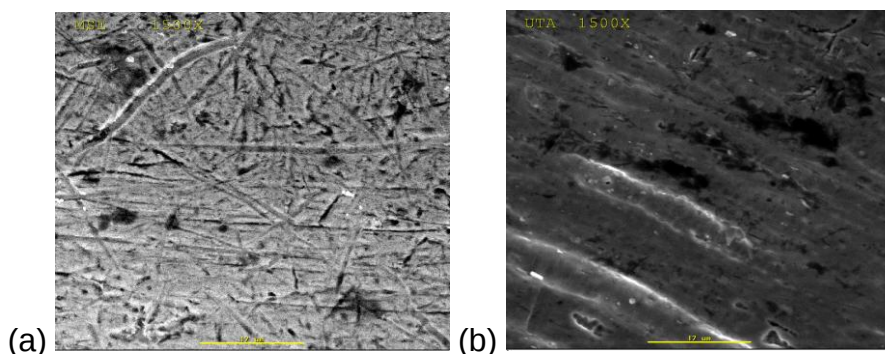


Figura 2.3.13: MEV do fio de níquel-titânio TA, em (a) da empresa Morelli e em (b) da empresa Unitek. 1500 x.

Em 2005, Oliveira *et al*, estudou comparativamente resultados obtidos com fios de NiTi, submetido a polimento eletrolítico (23 V durante 5 segundos) e polidos mecanicamente com lixa 1200. Aplicou o mesmo tratamento térmico apresentado nos estudos de O'Brien em 2002, Foram verificadas as composições químicas de cada uma das condições de superfícies estabelecidas, assim como a resistência a corrosão localizada e a qualidade do filme de passivação. Todas as amostras com 60 min. de imersão apresentam características típicas de passivação.

A tabela 2.3.8 apresenta os resultados. Segundo os autores o polimento eletrolítico é uma condição a se considerar para qualificar melhor a resistência à corrosão localizada das ligas de NiTi, cuja superfície não permita polimento mecânico.

Tabela 2.3.8 Valores de circuito aberto após 60min, de imersão, e quebra do filme de passivação da liga de NiTi submetida a polimento eletrolítico com e sem tratamento térmico modificado de OLIVEIRA *et al.* (2005)

pH	Não tratado		Tratamento Térmico	
	Circ. Aberto/V(ECS)	E/V(ECS)	Circ. Aberto	E/V(ECS)
2,0	-0,30	>+1.50	-0.28	+0.85
3.4	-0.37	>+1.50	-0.37	+0.70
5.0	-0.46	+1.28	-0.46	+0.14
7.4	-0.61	+0.97	-0.60	+0.11
9.0	-0.59	+0.96	-0.64	+0.08
10.4	-0.62	+0.80	-0.54	+0.40

Apesar de estudos observados por outros autores determinarem que o polimento eletrolítico, dependendo das condições de voltagem e tempo de aplicação, pode favorecer o enriquecimento em Ti na superfície, quando comparada à liga tratada com polimento mecânico, nenhuma modificação da composição da superfície foi observada nas amostras submetidas a polimento mecânico e tratamento eletrolítico.

A figura 2.3.14 apresenta o resultado do MEV nas amostras polarizadas de Oliveira *et al* (2005) após a polarização, verificando em A, amostra submetida a tratamento e polimento eletrolítico e em B aquela que não foi submetida a tratamento e polimento eletrolítico. Em A se observa uma superfície mais regular, e sem ataque de corrosão localizada.

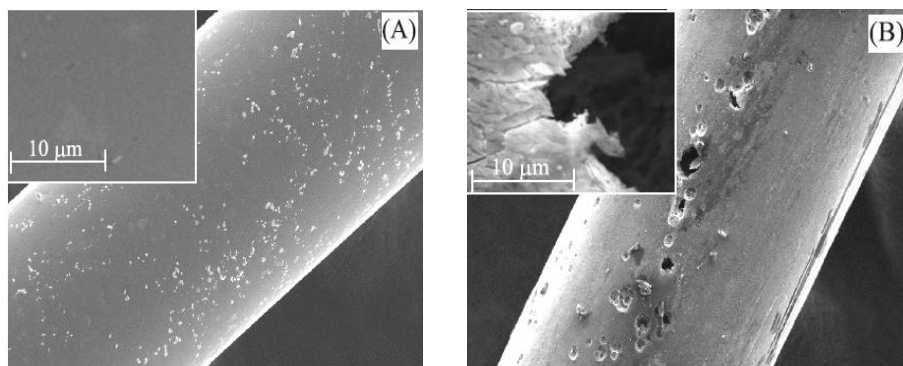


Figura 2.3.14- MEV, fio de NiTi após polarização, (A) submetida a polimento eletrolítico

(23V 5 seg.), e sem polimento eletrolítico (B) 125x - modificado (de Oliveira *et al.* 2005)

Observando a figura 2.3.8 verifica-se que nos estudos apresentados por Oliveira *et al.* (2005) não há diferença entre a resistência a corrosão da liga de NiTi com polimento mecânico ou polimento eletrolítico. A diferença existente é que os fios ensaiados sem qualquer polimento eletrolítico ou mecânico apresentaram menor resistência à corrosão do que os fios submetidos a um dos dois tipos de acabamento de superfície.

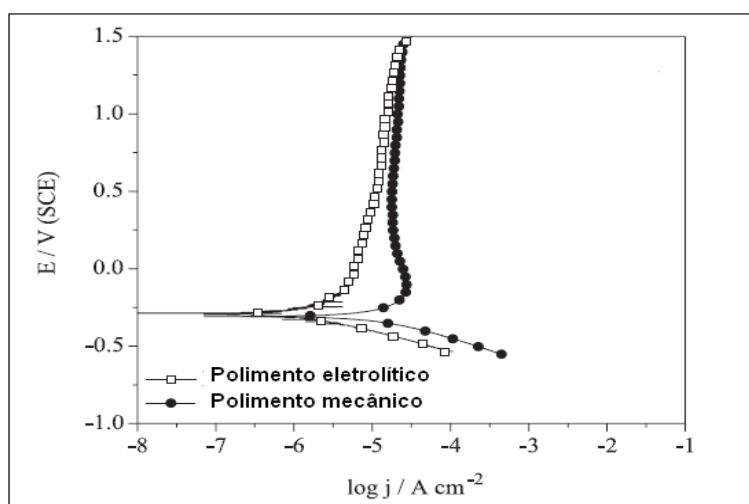


Figura 2.3.15- Curvas de polarização das ligas de NiTi em saliva artificial a 37° C submetidas a polimento mecânico e polimento eletrolítico. pH 7.4 (modificado de Oliveira *et al.* 2005)

A tabela 2.3.9 apresenta a composição do óxido de passivação da liga de NiTi, obtida por técnica de XPS. As ligas foram submetidas a polimento mecânico e polimento (OLIVEIRA *et al.* 2005). Estas amostras foram também submetidas a tratamento hidrotérmico. Verifica-se a diminuição do Ni na camada de passivação.

Tabela 2.3.9- Composição (em % at) da superfície do NiTi polido mecanicamente e submetido a tratamento hidrotérmico (180° C por 24 H). Modificado de Oliveria et al (2005)

Condição de polimento	C	N	O	Ti	Ni	Ni/Ti
Polimento mecânico	43.70	1.87	39.16	11.76	3.48	0.30
Polimento eletrolítico	32.26	0.83	43.77	22.95	0.19	0.008

Chrzanowski *et al* (2008) desenvolveu um estudo no qual quantificou, utilizando a técnica de XPS, a composição química da superfície do NiTi com e sem tratamento térmico. Os resultados se encontram na tabela 2.3.10.

A amostra de NiTi sem tratamento térmico, unicamente submetido a polimento mecânico, é chamada pelos autores de NT. Verificou-se a presença de Ni nesta condição com concentração de 8% at com uma variação de +/- 1.16, o percentual atômico do Ti no NiTi com polimento mecânico está em torno de 18.15 %, com variação de +/- 0.40 %at.

Verifica-se ainda nesta tabela que o tratamento térmico trouxe uma diminuição do percentual do Ni na superfície. Contudo ao se considerar a variação apresentada na amostra com tratamento térmico de 400°C, constatou-se que a superfície não apresentou empobrecimento em Ni. Foi verificada uma diminuição do Ni nestes estudos na faixa de temperatura de 600°C, com resultados semelhantes aos apresentados por Armitage & Grant (2003).

Tabela 2.3.10 Composição química da amostra de NiTi submetida a tratamento, mensuração feita com XPS (modificada de CHRZANOWSKI *et al.*,2008).

AMOSTRA	C(at.%)	Ca(at.%)	N(at.%)	Na(at.%)	Ni (at.%)
Ti	15.82+/-1.20	0.16+/-0.04	n/a	3.53+/-0.48	n/a
B Ti	5.15 +/- 0.55	3.93+/-0.82	n/a	21.27+/-2.33	n/a
NT	10.99+/-1.30	n/a	0.25+/-0.11	5.09+/-0.44	8.00+/-1.16
200	7.93+/-0.34	n/a	n/a	6.22+/-2.08	6.09+/-0.98
400	7.33+/-0.62	0.16+/-0.05	n/a	5.67+/-3.09	6.13+/-3.00
600	13.65+/- 6.90	n/a	n/a	4.14+/-1.91	1.88+/-0.57
BNT	7.43+/-0.44	1.23+/-0.27	n/a	1.87+/-0.20	34.48+/-1.7
SP	12.71+/-1.58	0.36+/-0.22	0.71+/-0.63	0.75+/-0.68	3.29+/-

AMOSTRA	O (at.%)	P (at.%)	Ti(at.%)
Ti	58.84+/-0.57	0.62+/-0.06	21.04+/-0.43
B Ti	50.93+/-3.69	4.29+/-1.20	16.40+/-1.65
NT	57.52+/-0.82	n/a	18.15+/-0.40
200	60.18+/-1.09	n/a	19.58+/-0.06
400	60.63+/-0.19	n/a	20.08+/-0.29
600	59.17+/-4.42	n/a	21.16+/-1.33
BNT	52.55+/-0.10	n/a	2.09+/-0.69
SP	65.70+/-1.30	10.93+/-0.22	5.55+/-0.85

2. 4 - BIOCOMPATIBILIDADE

2.4.1- Conceitos

O conceito de Biocompatibilidade é um conceito muito abrangente, envolvendo diversos fatores a serem analisados, tais como: interação físico-química das células com a superfície do material, reações dos tecidos, resistência à corrosão do material implantado, resposta dos tecidos ao produto de corrosão e a resposta mecânica do tecido ao implante em curto, médio e longo prazo (SHABALOVSKAYA, 2002)

Todo e qualquer material, seja ele natural ou sintético colocado em contato permanente, ou por período prolongado, com tecidos vivos ou fluidos biológicos, pode ser classificado como um Biomaterial.

Chen *et al.* (2004) classifica os materiais implantados, quanto a interação como: bioinerte, biotolerável ou bioativo. São considerados **Bioinerte**, quando não induz resposta local no sistema imunológico, **biotolerável** quando induz uma resposta mínima, que não afeta o tecido a ponto de haver a perda do implante e **bioativo** quando este permite uma resposta específica na interface implante x tecido vivo, específica e favorável, ativando elementos celulares tais quais as proteínas favorecendo a interação. São esses: os biovidros, as vitrocerâmicas bioativas e as cerâmicas do sistema fosfato de cálcio, entre as quais a mais conhecida a Hidroxiapatita (**HA**) (RIGO *et al.*, 1999).

Considerando-se o tempo de implantação no organismo, o material pode ser classificado como sendo de aplicação permanente ou transitória. Na grande maioria das vezes os materiais implantados no organismo são de caráter permanente, precisando ser removidos apenas quando há falha sendo que, em geral nestas circunstâncias, são substituídos (MURABAYASHI *et al.*, 1984; AZEVEDO & HIPPER).

Com esta mesma preocupação, Azevedo & Hippert em 2002, observaram falhas mecânicas em implantes ortopédicos. A figura 2.4.1 mostra uma haste de aço utilizada para osteossíntese, que fraturou no paciente. A nova cirurgia por causa da perda de uma prótese destas faz com que haja um aumento do custo financeiro. Contudo há também um enorme custo para o paciente, que ficará incapaz de retornar as atividades por outro longo período.

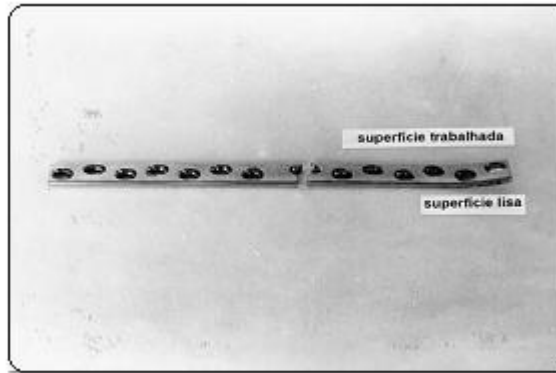


Figura 2.4.1 - Haste de aço inoxidável, usada em osteossíntese. A haste sofreu fratura ocasionada por fadiga mecânica (AZEVEDO & HIPPERT, 2002).

A figura 2.4.2 mostra figura obtida com MEV 1000x, se verifica trincas na haste metálica fraturada, sugerindo a fratura da haste por falha mecânica do aço. Os autores concluíram que fratura iniciou com uma trinca em região de concentradores de tensão.

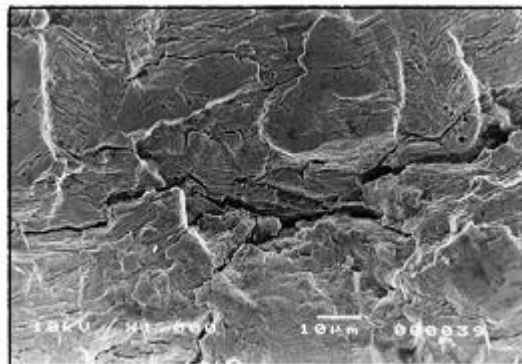


Figura 2.4.2- MEV, 1000x produzida por Azevedo & Hippert (2002) observando trincas na haste fraturada utilizada para osteossíntese.

Na figura 2.4.3 Azevedo & Hippert, avaliaram um implante utilizado para reconstrução de mandíbula. Analisando a fratura concluíram que houve uma associação de dois fatores: a corrosão e a fadiga do material.

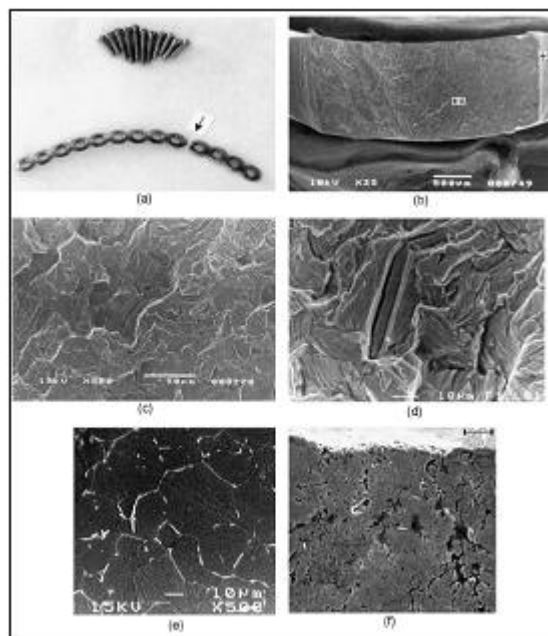


Figura 2.4.3 (a) Implante utilizado para osteossíntese mandibular, apresentando fratura. (b) Região de concentração de tensões. (c) Grãos da liga na região concentradora de tensões. (d) Diversos pontos de corrosão intragranular. (AZEVEDO & RIPPERT, 2002)

Na mesma linha de pesquisa, a fim de solucionar os problemas de perdas em implantes dentários, Elias *et al.*, em 2006, realizou a avaliação de implantes odontológicos que foram perdidos. Evidentemente que conseguir relacionar a falha do implante, seja ele ortopédico ou odontológico com uma ou mais causas possíveis favoreceria a solução do problema para que não houvesse mais perdas de implantes. A norma ASTM F 561-05 normatiza a técnica de retirada do implante com alguma preservação de tecido adjacente, para que se possa estudar a causa da perda. No Brasil não é obrigatório para o profissional de saúde na remoção do implante falho, seguir estas normas. Seria desejável que fosse possível atender a norma o que possibilitaria um estudo sistemático.

Na tabela 2.4.1, Elias *et al.* (2006) apresenta prováveis causas de perdas de implantes dentários.

Tabela 2.4.1 - Causas comuns de falhas dos implantes. (ELIAS *et al.*, 2006)

Projeto do implante	Dimensões insuficientes para suportar os esforços mecânicos, presença de regiões com concentradores de tensões.
Fabricação do implante	Uso de material com defeito. Falta de precisão dimensional e acabamento superficial.
Seleção do material	Material com propriedades mecânicas e resistência à corrosão baixa, liberação de íons que causam sensibilidade ao paciente.
Procedimento cirúrgico	Introdução de riscos, uso de instrumentos inadequados, técnica errada, escolha incorreta do implante, uso de materiais dissimilares.
Reparação óssea	Reparação lenta devido ao estado de saúde do paciente, qualidade inadequada dos tecidos, presença de processo inflamatório antes da cirurgia, reabsorção óssea.
Uso impróprio	Acidente com o paciente, falta de informação sobre as restrições necessárias após a colocação dos implantes.
Mecânica	Afrouxamento ou fratura dos parafusos da prótese, fratura do implante, ângulo de contatos incorretos.

Coelho *et al.* (2006) analisou falhas em haste femoral de aço inoxidável. Constatou que a fratura ocorrida no implante foi corrosão e fadiga do material, marcas de usinagem grosseira nos orifícios onde se utiliza os parafusos e a heterogeneidade da matriz, contribuiu para a diminuição da propriedade mecânica e da resistência à fadiga. O autor verificou ainda, que houve a precipitação de carbonetos de cromo em contorno de grão, tornando o material susceptível ao ataque intergranular, contrariando a norma ASTM F 138.

Existem três fatores básicos que sugerem a causa para a falha por fadiga:

- 1) tensão de tração máxima suficientemente alta,
- 2) grande variação na tensão aplicada e
- 3) número de ciclos de aplicação da tensão muito grande, maiores do que o material poderia suportar (DIETER 1981).

Zinelis *et al.* (2007) analisou fios ortodônticos de NiTi fraturados. Os autores concluíram que a fratura tinha características de fratura frágil, sem deformação plástica e que a alta magnitude da mastigação seria o responsável pela fratura.

A aceleração da chamada fratura frágil pode ocorrer na presença de regiões concentradoras de tensão, inclusões (CICERO *et al.* 2007) e corrosão do material, podendo ainda acelerar o processo na presença de corrosão por pites. O ataque corrosivo, simultaneamente com o carregamento em fadiga reduz consideravelmente a resistência do material. O ataque químico, proporcionado pela corrosão acelera a propagação das trincas em fadiga. É possível constatar isto verificando que o número de pites produzidos na fadiga é muito maior do que o número de pites em qualquer ataque de corrosão sem a ação de tensão (DIETER, 1981).

2.4.2- Osteointegração

O termo “**ósteointegração**” foi proposto em 1985 (BRANEMARK, 1985) com a finalidade de definir a capacidade de conexão estrutural e funcional do osso com o material de implante. Interessante notar que muito antes da introdução do conceito de ósteointegração, já se faziam implantes dentários e implantes de fixação óssea (ósteossíntese), não havendo antes da definição do conceito um uso seguro e uma perspectiva de bom funcionamento em longo prazo dos implantes dentários e mesmo dos implantes ortopédicos. A osteointegração, em odontologia foi aplicada nos anos 70 (CARRLSSON *et al.*, 2004).

Geralmente em odontologia as falhas nos implantes cirúrgicos ocorrem nos primeiros anos de implante, diminuindo sua taxa de incidência com o tempo. Conseguida a osteointegração no implante dentário, é difícil que esta seja comprometida. Com os implantes ortopédicos ocorrem de maneira diferente, os implantes na região de bacia, ou de cabeça de fêmur, por exemplo, podem apresentar maior probabilidade de falhas com o passar do tempo (DECKER, 2006).

Segundo Korkusuz & Korkusuz (2004) é muito importante o controle de seis fatores para que se obtenha uma boa ósteointegração:

1. Biocompatibilidade do material,
2. Desenho do implante (forma e textura),
3. Condições da região que hospedará o implante,
4. Técnica cirúrgica,
5. Cargas as quais o implante estará sujeito após a cirurgia.

A avaliação da adesão celular constitui um passo inicial para se entender a ósteointegração, contudo não definitivo. Em um estudo comparativo de diferentes materiais Yeung *et al* (2006) avaliaram a adesão celular e a proliferação das células no decorrer de um determinado tempo e verificaram que a proliferação de osteoblastos e a viabilidade destes é significativamente inferior quando as células estão em contato com o aço, comparativamente com NiTi. Isso poderia significar, em uma primeira e superficial análise, que o NiTi é uma liga melhor para que haja ósteointegração do que o aço. Contudo o autor ressalta a importância de se refazer esta avaliação em longo prazo, para caracterizar a qualidade destas células aderidas, e não somente o percentual de adesão.

Historicamente, a implantodontia odontológica dividiu-se em duas escolas: inicialmente a que preconizava a necessidade de haver formação de um tecido fibroso circundante ao implante, favorecendo a amortização das cargas mastigatórias e o outro conceito contrário a este, que propõe que o osso deveria interagir diretamente com o material metálico, como proposto por Branemark. Na primeira proposta, os autores entendiam que o tecido fibroso faria a vez do periodonto, amortizando as forças mastigatórias. Atualmente é consenso a necessidade de não haver a formação deste tecido circundante ao implante. A ósteointegração é fundamental para que se tenha longevidade do implante metálico, tanto odontológico quanto ortopédico.

Além dos fatores já citados por Korkusuz & Korkusuz (2004) a rugosidade (MEYER *et al.* 2005, ANSELME & BIGERELLE, 2005) e alguns outros fatores também são importantes na interação do tecido ao implante metálico, fatores que estão diretamente ligados às condições do tecido:

- A organização do citoesqueleto¹,
- A expressão de receptores de integrinas e
- A natureza da matriz extracelular.

O citoesqueleto é o responsável entre outras coisas, pelo formato das células e a matriz extracelular é o elemento estrutural do tecido, que influencia no desenvolvimento e fisiologia destas células. Uma rede complexa de polissacarídeos e proteínas que são secretados pelas células confere aderência ao material implantado, onde se verifica uma interação muito mais do que geométrica, uma interação físico-química desta, que é

¹ Citoesqueleto= Sistema de filamentos protéicos no citoplasma, conferem a forma e a capacidade de movimento direcionado. Filamentos de actina, microtúbulos, filamentos intermediários.

influenciada por características da superfície do material, como a molhabilidade, heterogeneidade entre outras (WILLIAN,2003, WIRTH, 2005, DECLERCQ *et al.*2006).

A remodelação óssea está presente em toda vida de uma pessoa, estima-se que durante um ano aproximadamente 10% de toda a massa óssea de uma pessoa sofra remodelação. A remodelação óssea é um processo dinâmico entre os osteoclastos e os osteoblastos (IITONAGA *et al.*, 2004), no qual se verifica reabsorção e reposição de matriz óssea. A matriz óssea é secretada por osteoblastos, que se encontram na superfície da matriz existente, produzindo o osteóide que é constituído basicamente de colágeno tipo I, que é rapidamente convertido em matriz óssea pela deposição de fosfato de cálcio em seu interior. Conforme esta matriz óssea endurece, alguns osteoblastos vão ficando aprisionados, constituindo-se em um novo tipo celular chamado osteócito. Os osteócitos são responsáveis pela calcemia e não se dividem em processo de duplicação celular. Contudo, continuam produzindo pequenas quantidades de matriz em torno de si. Além disto estes osteócitos são importante pois a comunicação entre os osteócitos é que irá gerar estímulos para produção de enzimas e proteínas, responsáveis ao processo de remodelação óssea. A figura 2.4.4 mostra o desenho esquemático da estrutura óssea que define a estrutura do tecido ósso (ALBERT *et al.* 2004).

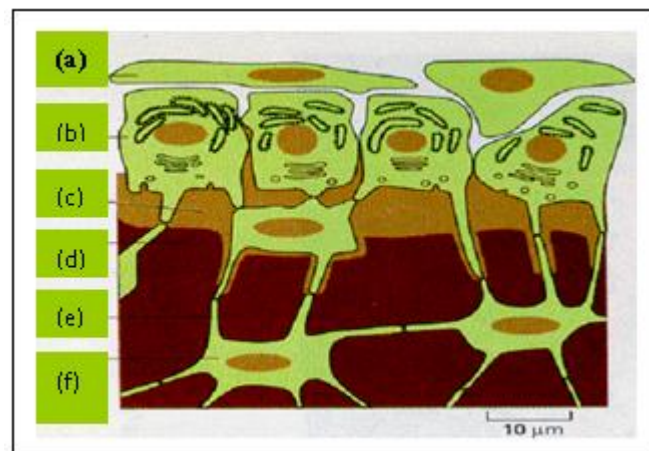


Figura 2.4.4 - Desenho esquemático das células do tecido ósseo. (a) pré-osteoblastos, (b) osteoblastos, (c) osteóide (d) matriz óssea, (e) Canaliculos dos osteócitos, (f) osteócitos. (ALBERT *et al.*, 2004).

Todo o tecido ósseo está constantemente sujeito a micro injúrias durante os ciclos repetitivos de esforço mecânico sendo comum, por exemplo, nas costelas dos remadores profissionais e nos ossos longos de cavalos de corrida. Estas micro-injúrias necessitam de constantes regenerações, que seriam a remodelação óssea. Nestes casos se observam mortes celulares programadas e novo osso formado. Há uma verdadeira orquestração onde diversos eventos são verificados, em conjunto ou separadamente, cada um em seu tempo. Encolhimento da célula, retenção de organelas, condensação e marginalização de cromatina, trocas na membrana nuclear, fragmentação de proteína, modificação na membrana celular e clivagem do DNA. A morte do osteócito, por apoptose (morte programada), favorece a liberação de um sinal que faz com que haja a remodelação óssea, absorção da matriz onde o osteócito está inserido aposição óssea subsequente (NOBLE,2003).

Isto ocorre também em regiões onde os implantes metálicos estão inseridos, pois a remodelação óssea é um processo contínuo. Portanto é fácil entender que, havendo um desequilíbrio entre a perda óssea e a capacidade de reposição, haverá uma falha na remodelação. Havendo maior velocidade das injúrias do que a capacidade de reparação do tecido ósseo, este desequilíbrio acarretaria em uma perda óssea que inviabilizaria o implante (KAPANEMA *et al*, 2002). O metal implantado não pode ser um agressor para os tecidos, seu trabalho mecânico tem que acontecer juntamente com o trabalho mecânico do osso (GIAVARESI,2003 e 2004). Por isto a importância de se entender a elasticidade dos tecidos e do material onde ele será implantado (SHABALOVSKAYA, 2002). Na figura 2.4.5 Shabalovskaya (2002) compara com desenho de curvas de tensão X deformação a elasticidade do aço, do NiTi e do osso. Verificando este gráfico, pode se afirmar que o osso apresenta módulos de elasticidade próximos da liga de NiTi. Segundo a autora, a elasticidade próxima favorece o trabalho mecânico do metal implantado no osso.

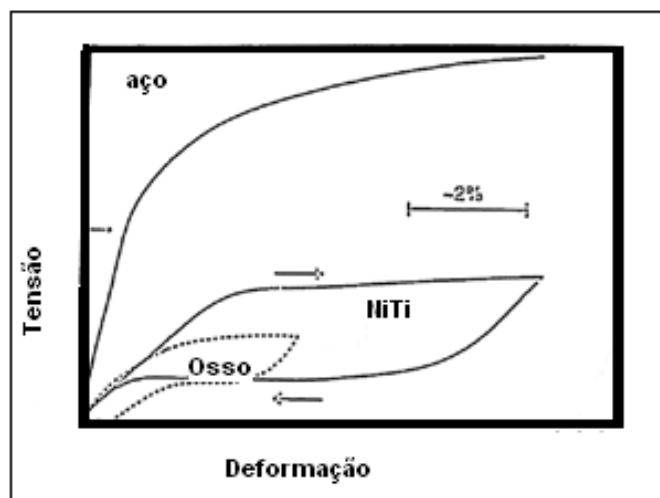


Figura 2.4.5- Curvas tensão x deformação do osso, aço e NiTi (SHABALOVSKAYA,2002)

Na tabela 2.4.2 pode ser observado a diferença de elasticidade dos três tipos de ligas metálicas utilizadas para confecção de implantes em diversas aplicações. Quando comparados, verifica-se que módulo de elasticidade do NiTi apresenta uma diferença significativa em relação aos demais metais (HUMBEECK *et al*, 1998) . Considera-se ainda que a liga de NiTi pode ser trabalhada na proporção Ni/Ti e tratamento térmico para se obter uma dureza apropriada a aplicação (DUEIRIG, 2003, DUEIRIG, 2006).

Tabela 2.4.2 - Propriedade mecânica do NiTi, Aço Inoxidável 316L, Titânio grau IV e Ti-6Al-4V. 9 (HUMBEECK *et al*. 1998)

(GPa)	NiTi austenítico	Aço Inoxidável	Titânio	Ti6-Al-4V
Módulo de elasticidade	70-110	190-200	105-110	100-110

No tocante a este conceito de dureza, Alvarado (2003) descreve em seu estudo a importância de que módulo de elasticidade do osso trabecular deveria servir de referência para adequação do módulo de elasticidade do metal implantado, pois em geral seria o osso trabecular mais elástico. Em 1999, Turner *et al* desenvolveram estudos comparando o módulo de elasticidade dos diversos tipos de ossos, com duas técnicas diferentes, cujos resultados estão expostos na tabela 2.4.3.

Tabela 2.4.3 - Valores do módulo de elasticidade dos diversos tipos de osso (GPa) com duas técnicas diferentes de avaliação. (TURNER *et al.* 1999)

Tipo do osso	Módulo de Young (Acústico)	Módulo de Young (nanoidentação)
Osso trabecular	17.50+/- 1.12 (n=3)	18.14 +/- 1.7 (n=30)
Osso Cortical - transverso	14.91+/- 0. 52 (n=3)	16.58 +/- 0.32 (n=60)
Osso Cortical- longitudinal	20.55 +/-0.21 (n=3)	23.45 +/- 0.21 (n=60)
Osso Cortical -média	17.73+/- 0.22 (n=3)	20.02+/- 0.27 (n=60)

A figura 2.4.6 mostra um corte transversal do osso, onde observa-se, diversos tipos de ossos, sendo na parte externa o osso compacto, no interior osso esponjoso ou trabecular (TURNER *et al.* 2002).

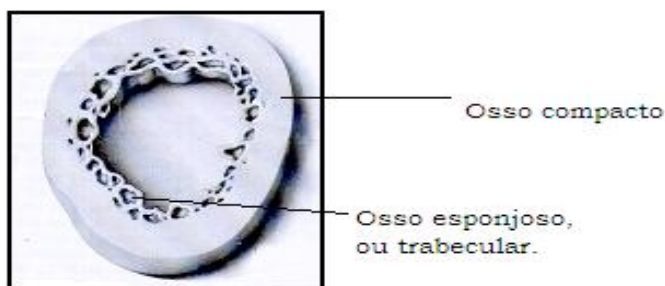


Figura 2.4.6 - Corte transversal do osso, apresentando no interior, osso trabecular, e na parte externa, osso compacto (TURNER *et al.* 2002)

2.4.4 – Interação do Tecido com o NiTi, adesão celular.

Assim como o Ti, o NiTi não é bioativo. Para aplicação do Ti e do NiTi como biomaterial, alguns autores veem desenvolvendo estudos para tornar a superfície do material bioativa. A deposição de hidróxiapatita é uma das formas que tem se conseguido (CHEN *et al* 2004, GIAVARESI *et al.*, 2004, QUEIROZ, 2010). Desenho do implante, forma e atividade da superfície, podem afetar de maneira positiva ou negativa a integração do osso com o metal implantado (YAZENSKI *et al* 2004) e a força de adesão da célula sobre a superfície do material.

Em 2005 Wirth *et al.* analisou o NiTi em dois tipos diferentes de cultura de células: fibroblasto e osteoblasto. Verificou a resposta da adesão e proliferação celular com dois

tipos diferentes de acabamento de superfície, lixa 400 e lixa 1200. O autor verifica que com duas horas e meia de análise, não houve diferença significativa da adesão de osteoblastos na superfície mais rugosa ou menos rugosa, conforme pode ser observado na figura 2.4.5.

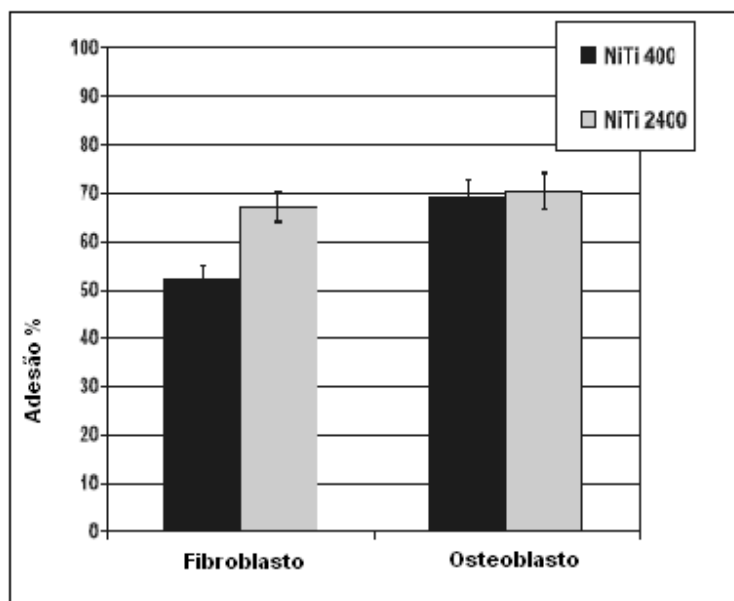


Figura 2.4.5 –Taxa de adesão celular de Fibroblastos e osteoblastos depois de duas horas em meio de cultura nos diferentes NiTi, 400 e 2400 (WIRTH *et al.* 2005)

A figura 2.4.6 mostra a adesão celular com um tempo maior de cultura. Com 2, 4 e 7 dias de cultivo, observou-se que a taxa de adesão do osteoblasto no material rugoso é significativamente maior quando comparada com a superfície mais polida. Por outro lado, o fibroblasto se comporta exatamente de maneira oposta.

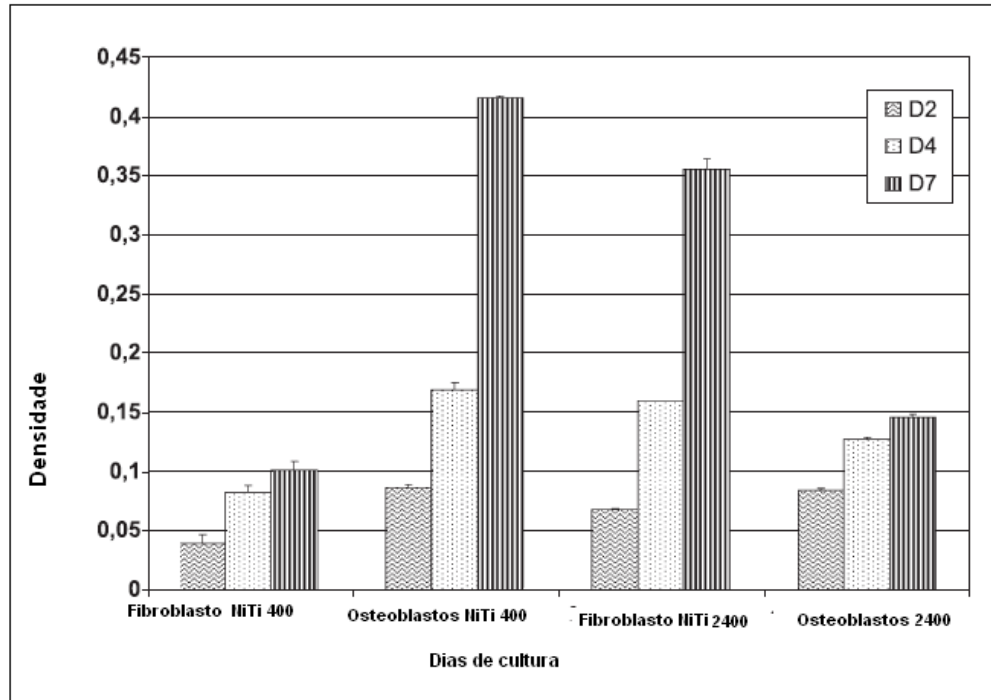


Figura 2.4.6 –Taxa de adesão celular de Fibroblastos e osteoblastos, com 2, 4 e 7 dias de cultivo, em NiTi submetido a polimento com lixa 400 e 2400 (WIRTH *et al.* 2005)

Kapanem *et al.* em 2002 avaliou a morte de osteoblastos em cultivo de células sobre os materiais NiTi, Ti, aço e Ni puro. A figura 2.4.7 mostra que não houve diferença muito significativa do cultivo com Ti e NiTi. Contudo foi ligeiramente maior a morte os osteoblastos sobre o Ti.

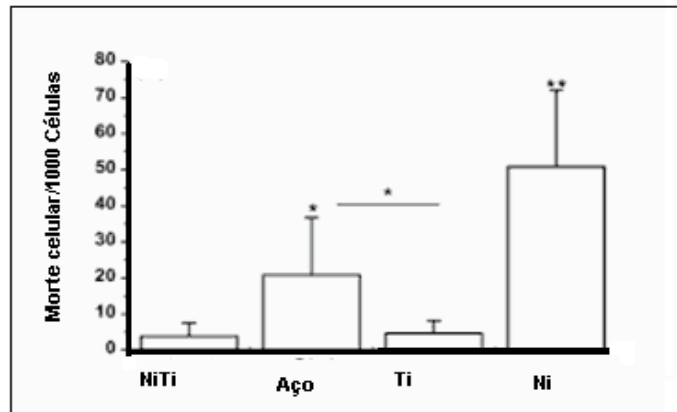


Figura 2.4.7 Proporção de morte celular x células vivas. Cultura com 1000 células de osteoblastos. (KAPANEM *et al.*, 2002)

Analisando a estrutura das células mortas, Kapanen *et al.* (2002) verificou ainda neste estudo, que as mortes celulares se deram por apoptose. A apoptose, segundo Albert *et al.* 2004, ocorre de maneira ordenada, e seria uma morte programada. Os autores conceituam inclusive que na apoptose, a morte celular não afeta as células vizinhas e que macrófagos fagocitam estas células, com rapidez, o que impede que o processo de morte venham causar problemas as células vizinhas. A apoptose está presente na remodelação óssea também. Nos organismos multicelulares as células que não são úteis ao organismo, ou que podem se tornar potencial ameaça, são destruídas por um processo de morte celular programada. A morte destas células é mediada por enzimas proteolítica chamadas caspases, presentes em todas as células. A figura 2.4.8 mostra a densidade de células que morreram por apoptose (KAPANEM *et al.*, 2002). Kapanem (2002) não descreve a causa destas mortes celulares, somente relata o percentual desta morte celular.

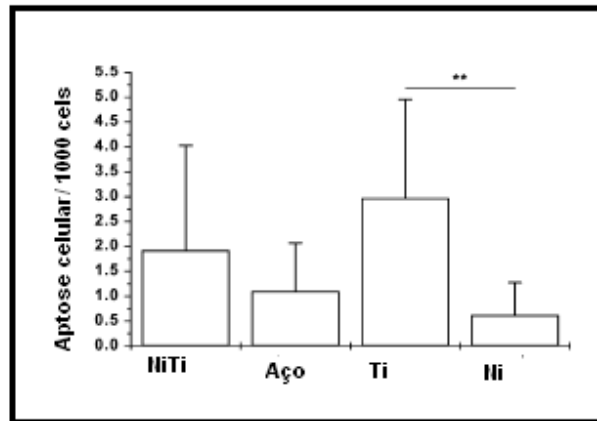


Figura 2.4.8 Número de células aptóticas, por 10000 células (KAPANEN *et al* 2002).

A adesão focal, também chamado de contato focal ou placa de adesão, é um mecanismo de adesão entre a célula e a matriz extra-celular. Esta ligação é mediada por proteínas transmembrana, como as integrinas, ligadas a filamentos de actina no citoplasma através de outras proteínas (ALBERT *et al.*, 2004). É possível, segundo Kapanen *et al.* (2002) observar adesão focal dos osteoblastos em contato com a liga de NiTi. A figura 2.4.9 mostra que a liga de NiTi seria, comparativamente, melhor do que as demais ligas estudadas na obtenção de adesão focal, pois maior número percentual de adeões focais foram obtidas com a liga de NiTi, quando comparada com as demais ligas estudadas pelos autores.

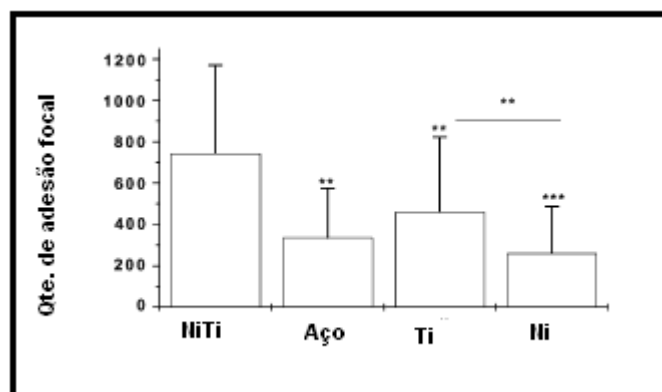


Figura 2.4.9 - Avaliação de contatos focais dos osteoblastos ROS-17/2.8, nos diversos materiais estudados (KAPANEN *et al.*, 2002).

Nos últimos 20 anos, diversos pesquisadores vêm estudando a possibilidade de promover uma melhor interação entre osso e metal, modificando a composição química superfície do implante, o recobrimento da superfície por hidróxido apatita (HA), recobrimento por íon “Sputtering”, “Plasma Spray”, recobrimento por método Sol-Gel, recobrimento eletrolítico e recobrimento Biomimético (YEUNG *et al.*, 2006; ALVES *et al.*, 2004; RIGO *et al.*, 1999; HARLE *et al.*, 2006; JAYARAMAN *et al.*, 2004; WIRTH *et al.*, 2005).

Cui *et al.* (2007) avaliou o crescimento espontâneo de Fosfato de Cálcio sobre a superfície do NiTi. Tratadas com 32.5% HNO₃ em solução aquosa, a 40°C por 20 horas. Depois lavados e submersas em solução saturada de Na₂HPO₄ e Ca(OH)₂ a 40°C e 25°C por 15 horas e 10 horas respectivamente. A solução para proporcionar a bioatividade foi preparada separadamente, sendo 25 ml de SFB com um pH de 7.4 a 37°C por 3 dias. Finalizado o período de imersão na solução, os autores puderam constatar a formação de Fosfato de Cálcio. Nas amostras controle de Níquel puro, constatou-se a deterioração de boa parte das células, da mesma maneira como verificado nos estudos de Kapanen 2002, apresentado na figura anterior de número 2.4.13.

A adesão e interação da célula não ocorrem no corpo do material, e sim na camada de passivação da liga. O TiO₂ é apresentado como um óxido estável para a adesão dos osteoblastos (FIN *et al.* 1999, YANG *et al.* 2004) contudo os autores vem demonstrando interesse em mesmo assim aplicar o hidroxapatita na superfície, tornando a superfície bioativa.

Chen *et al.* (2004) desenvolveram uma metodologia parecida para o NiTi, com o objetivo de obter crescimento espontâneo de uma fina camada de Hidróxido apatita sobre o NiTi, tornando-o assim bioativo. Os seguintes passos foram adaptados para a modificação da superfície do NiTi:

- Corpos de provas cilíndricos, de níquel titânio, foram colocados em solução aquosa em 32.5% HNO₃ em temperatura de 60°C por 20 horas,
- Depois as amostras foram colocadas por 5 horas em uma solução e 1.2 M NaOH,
- Subseqüentemente foram colocadas em Soro Fetal Bovino (simulador de fluidos do corpo), cuja composição apresentada pelos autores é: NaCl, MgCl₂, 6 H₂O, CaCl₂.2H₂O, NaHPO₄.2H₂O e NaHCO₃, pH 7.4 e água desmineralizada, adicionando ainda tris-hydroxi-methy aminomethae, (CH₂OH)₃CHN₃ e M HCl a 37°C,

- as amostras foram todas lavadas e esterilizadas pois implantadas em cobaias .

Os autores concluíram que houve crescimento espontâneo de Hidroxiapatita na superfície da liga.

Steco et al em 2006, estudando a liberação de íons Ni a partir de arcos ortodônticos, observaram que não haveria efeito citotóxico em células da mucosa oral, contudo estes resultados não estão em acordo com estudos publicados anteriormente em 1997, quando Wever et al demonstram que existe quebra de DNA de células de mucosa oral de pacientes que estavam sendo submetidos a tratamento ortodôntico, sendo o produto da corrosão o causador da injúria ao DNA. Quando o erro da duplicação do DNA se mostra maior que a capacidade deste ser corrigido pelos processos biológicos, a duplicação celular, pode vir acompanhada por uma mutação (ALBERTS *et al*, 2004, BRUCE *et al* 2004, FACCIONE *et al*.2003).

O processo inflamatório na interface osso-prótese pode inibir a osteogênese e ao mesmo tempo estimular a reabsorção óssea, ativando osteoclastos (NIKIS *et al*, 2003; LIN & BUMGARDNER, 2004) é citado por autores a presença de osteólise em torno de implantes ortopédicos (CARRLSON, 2004 ; YA *et al*. 2004). A citosina é uma proteína ou um peptídeo de sinalização extra-celular que atua como um mediador local na comunicação célula-célula (ALBERT *et al.*, 2004), podendo estar presente na indução da formação dos osteoclastos² mesmo na ausência de outros fatores de crescimento como o TGF. Onde há citosina há processo inflamatório (REIS JR, 2011). Estudos demonstram que pode haver indução de processo inflamatório por partículas de metais e polímeros, mesmo que estes não sejam tóxicos ao organismo. Estas reações são dose e tempo dependente, ou seja, quanto maior a dose e o tempo de interação maior e pior seriam os efeitos sobre os pré-osteoblastos³. O processo inflamatório não é induzido apenas por partículas tóxicas.

Goodman (2006) relata que macrófagos podem induzir modificações na superfície do óxido de passivação de determinados metais, favorecendo a corrosão localizada. Os autores utilizaram a liga Co-Cr-Mo, expondo-a a cultura de células de macrófagos e neste estudo foi possível verificar uma modificação na composição química da camada do óxido de passivação, fragilizando a camada. Em ligas de Cr-Co foram observadas influência do produto de corrosão na morte de células de osteoblastos (FLEURY *et al.*, 2006)

² Células responsáveis pela lise óssea. Absorção óssea.

³ Células indiferenciadas precursoras de osteoblastos.

Iavicoli *et al* (2006) analisou o sangue de pacientes nos quais foram colocados implantes de joelho, implante articulado. A figura 2.4.14 mostra o nível destes íons metálicos na urina dos pacientes portadores deste tipo de prótese.

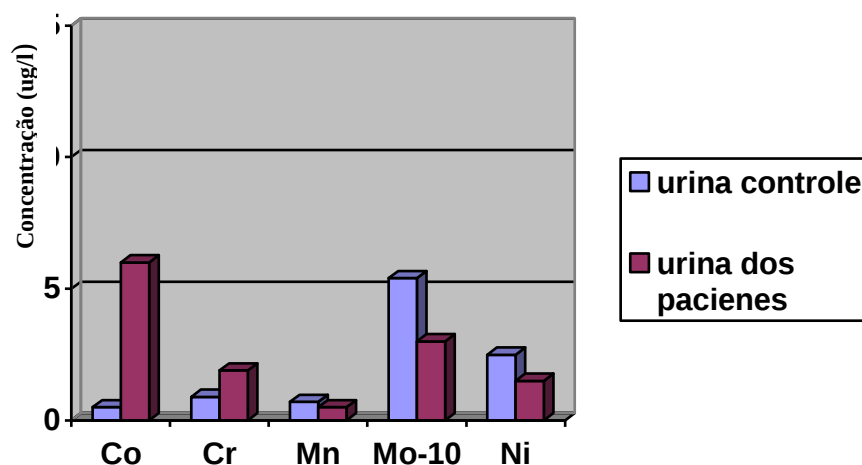


Figura 2.4.14 – Valores aproximados da concentração dos elementos de liga em urina de pacientes que utilizam prótese de joelho comparativamente com os pacientes controle (IAVICOLI *et al* 2006).

A figura 2.4.15 mostra a quantidade de íons metálicos quantificado nos sangue dos pacientes que possuíam a prótese articulada de joelho, comparando com um grupo controle que não possuem a prótese (IAVICOLI 2006).

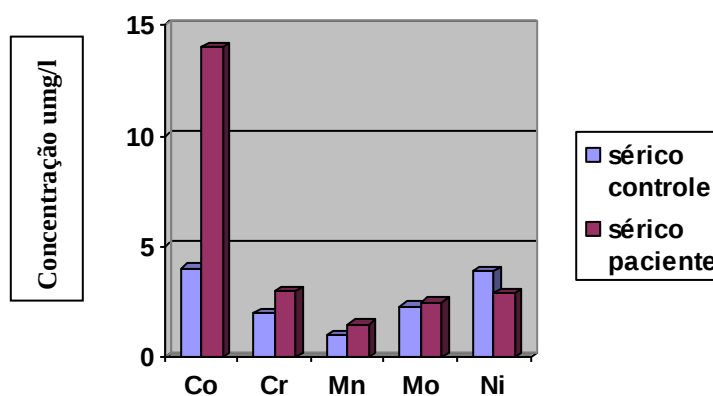


Figura 2.4.15- Concentração aproximada de nível sérico de elementos de liga metálica utilizada em paciente como próteses de joelho articuladas, metal a metal.(IAVICOLI,2002).

2.4.5- Genotoxicidade e Alergia ao Níquel

A alergia é uma reação imunológica, em que o organismo tenta combater o antígeno. O antígeno é uma proteína estranha, ou também classificada de “não própria” ao corpo (MYGIND 1993). Entre os metais que apresentam probabilidade de desencadear reações alérgicas o Níquel é o mais prevalente. Estudos demonstram que, ao final do período da adolescência, é possível ter 30% de meninas com sensibilidade ao níquel (KERUSO 1996; SETCOS *et al* 2006). Apesar das excelentes propriedades mecânicas do NiTi, a alta concentração de Ni na liga tem que ser considerada como um risco a integridade do corpo. É possível o níquel desenvolver reações alérgicas ou genotóxicas, no organismo de pacientes previamente sensibilizados podendo inclusive desenvolver carcinomas⁴ (CONRAD, 1997, FACCIONE *et al.*, 2003).

O níquel se encontra no 24º lugar em abundância na crosta terrestre sendo que a proporção varia muito de região para região. O elemento níquel é encontrado no solo, na água e no ar, correspondendo a 0.008% da crosta terrestre. Conrad em 1997 descreve um estudo nos EUA em que relata haver 0.03% de concentração de níquel em solo americano. Nos rios dos EUA, encontraram-se concentrações que variam de 0.1ug/l a 0.5ug/l. É possível verificar também a existência do níquel no ar e em regiões de indústria petrolíferas isto pode ser aumentado. Em 1997, o autor descreve que na área urbana foi possível observar concentração de 250ng/m³ e em área rural 5ng/m³. (CONRAD, 1997)

O níquel é essencial para a alimentação de certas plantas, bem com de animais, consumo médio na dieta diária de níquel fica entre 100-600ug / dia, por pessoa, sendo eliminado pelas fezes urina e suor (SETCOS *et al*, 2006).

Segundo Mygin (1993) quando uma substância “não própria”, de baixo peso molecular, como o níquel, liga-se a uma “proteína própria” na pele, forma-se um complexo da substância de baixo peso molecular chamado hapteno. Este hapteno com a proteína carreadora, o hapteno carreador da proteína, não reconhecido pelo sistema, vai se tornar o alvo de uma série de ataques das células de defesa que resultará em inflamação e edema. A reação do tipo IV é uma resposta imune celular mediada por linfócitos sensibilizados, que reagem diretamente com células contendo Ag (antígenos) através da liberação de linfocinas. Cerca de 13% da população possui sensibilidade ao Ni.

Estudo efetuado por Costa em 1997, avaliou a sensibilização de 42 pacientes, sendo 22 do sexo feminino e 22 do sexo masculino antes e depois do tratamento ortodôntico efetuado com fios ortodônticos de NiTi. Inicialmente o autor excluiu todos os

⁴ Carcinoma = câncer formado por células epteliais.

pacientes que já apresentavam história de sensibilização ao níquel. Um grupo foi tratado com fios de TMA, que são fios ortodônticos sem níquel na composição e outro grupo utilizou arcos ortodônticos de alta concentração de níquel (NiTi Sentalloy) por período idêntico. Antes de iniciar o tratamento, foi aplicado aos pacientes um teste de sensibilidade cutânea (path test) na parte superior do braço e depois de terminar o período de alinhamento e nivelamento que durou entre dois a quatro meses. Após este período, o teste foi repetido. O resultado é apresentado na tabela 7

Tabela 2.4.4 – Resultados do teste de sensibilidade cutânea ao níquel, antes e após fase de alinhamento e nivelamento (COSTA, 1997)

Mat. utilizado	Nº pacientes	Média idade	Masc.	Fem	Resultado do teste	
					Antes	Depois
Sem Ni	12	13.0	6	6	0	0
Alto Ni	15	14.6	6	9	0	2

Os resultados mostram que houve a sensibilização de dois pacientes do grupo que utilizou fios ortodônticos com alta concentração de níquel. A dificuldade de análise deste teste é que o teste cutâneo por si só poderia levar o paciente a ficar sensibilizado (DONALD *et al.* 1995).

A liberação do Ni como produto de corrosão ocorre nos primeiros sete dias. (BARRET *et al.* 1999; O'BRIEN, 2002, RYHANEN, 2004). O tempo de imersão da liga vai propiciando a passivação e a resistência à corrosão localizada.

Em 1997, Wever *et al.* efetuaram um estudo, com a finalidade de avaliar a citotoxicidade do NiTi. Utilizaram diferentes concentrações de NiTi em DMEM e avaliaram o efeito genotóxico em salmonelas cultivadas em laboratório. Os autores concluíram que não havia sinais de citotoxicidade nas salmonelas.

Parte significativa da população possui alergia ao níquel. Segundo estudos 13% da população apresenta sensibilidade ao teste cutâneo de reação ao níquel (BASS, 1997; RUFF & BELSITO, 2006), havendo prevalência nas mulheres (30%). Esta prevalência pode ser explicada pelo fato das mulheres serem expostas ao níquel muito cedo, ainda na infância, em função do uso de bijuterias ou jóias que apresentam este elemento de liga. Apesar da alta prevalência na população de alergia ao níquel, estudos efetuados em ligas odontológicas não demonstram casos significativos de dermatite de contato na mucosa oral, mesmo nos pacientes que são sabidamente alérgicos ao níquel. Autores

acreditam, que a vascularização da mucosa e a alta de proteína que possa acoplar a estes íons e formar o haptemo carreador sejam os responsáveis para que não se verifique dermatites de contato ao níquel na mucosa de pacientes sabidamente alérgicos ao elemento. A alergia tipo IV é predominantemente cutânea (SETCOS *et al*, 2006; WEVER *et al* 1997).

3- ESTUDOS PILOTO

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1- Preparo do corpo de prova.

Foram utilizados nessa primeira etapa, arcos ortodônticos de NiTi Superelástico (SE) e Termo-ativados (TA), arcos ortodônticos de aço e Ti puro (Ti- β). Todos os fios utilizados neste trabalho apresentavam a mesma espessura, 0.018". Fios de NiTi Termo-ativados, foram submetidos a polimento eletrolítico. Portanto, os Termo ativados foram ensaiados conforme recebido do fabricante (TAS) e submetidos a polimento eletrolítico (TAC)

Estes fios ortodônticos em formato de parábolas foram padronizados como eletrodos de trabalho, da mesma maneira que apresentados em estudos anteriores (BUCCI & PONCIANO, 2003). A área em contato com o eletrólito foi definida com um comprimento padrão para todos os fios estudados. Utilizou-se um esmalte sintético, para isto. A figura 3.1 mostra o esquema do gabarito utilizado para padronizar os corpos-de-prova, a área acima do risco vermelho é a área que foi exposta ao eletrólito.

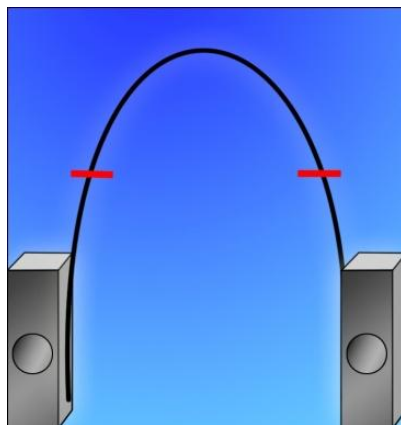


Figura 3.1- Esquema do gabarito utilizado para padronizar os corpos-de-prova utilizados como eletrodos de trabalho nos ensaios de polarização

3.1.2- Metalografia

Para avaliação metalográfica, foi utilizado microscópio ótico Olympus GX 71. Um segmento de fio retangular com espessura de 16 x 22 mm. foi embutido em resina, lixado e polido. A figura 3.2 mostra o segmento do fio retangular embutido. A superfície foi submetida a ataque ácido com a seguinte composição: 2 ml de HF + 5 ml de HNO_3 + 30 ml de ácido acético glacial, o ácido ficou em contato com a superfície do fio por 15 segundos. Depois disto a amostra foi lavada e secada e levada ao Microscópio ótico.



Figura 3.2- Fotografia do fio de NiTi retangular, 16x22mm, embutido para análise de metalografia.

3.1.3- Polimento eletrolítico.

Em estudos anteriores (BUCCI 2003), os fios TA foram os que apresentaram menor resistência à corrosão localizada. Portanto, optou-se por submeter estes fios a polimento eletrolítico para se confirmar a relação do acabamento da superfície com a resistência à corrosão. Eletrodos de trabalho de NiTi (TA) da empresa Unitek, foram submetidos a polimento eletrolítico aplicando-se um potencial anódico de 400 mV_(ECS). Utilizou-se potenciostato Omnimetra PG05 em solução ácida, cuja composição se encontra na tabela 3.1. Foi feito o registro da corrente anódica com o tempo empregando-se um Multímetro Agilent 3440 operando em série com o contra-eletródo de platina e conectado a um computador.

Tabela 3.1 Solução do acabamento eletrolítico.

Composição	Vol. (ml)
HNO_3	1.4
HF	3.2
H_2O	82.7

3.1.4- Amostras utilizadas para análise de adesão de Osteoblastos.

Cortou-se segmentos de 1 cm de fios ortodônticos , TAS, TAC, SE, aço e Ti . Estes fios foram colocados em placas de poços para cultivo sobre eles foram feito sementeiras de osteoblastos.

3.1.5- Meio de cultura

A tabela 3.2 mostra a composição do meio de cultivo de osteoblastos utilizado neste trabalho, Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM da Gibco BRL, cat. No. 31600-034) com baixa concentração de glicose (Gibco BRL; Cat. No. 31600-034). Ao meio foram adicionados 10% de soro fetal bovino (Soromed). Adicionou-se ainda 1% de solução de aminoácidos essenciais (Minimum Essential Medium aminoacid solution 100x; Sigma), 0,15 g.L⁻¹ de ácido ascórbico (Sigma), Hepes a 10 mM (Sigma) e NaHCO₃ a 14,3 mM (Reagen). O pH do meio de cultivo estava ajustado para 7,2.

Tabela 3.2- Composição fornecida pelo fabricante do meio de cultura de osteoblastos. Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM da Gibco BRL, cat. No. 31600-034) com baixa concentração de glicose (Gibco BRL; Cat. No. 31600-034).

Componentes	Peso molecular	Concentração (mg/l)	Molaridade (mM)
Aminoácidos			
Glicina	75	30	0.400
Hipoclorito de L- Argenina	211	84	0.398
L- Cistina 2HCl	313	63	0.201
L-Glutamina	146	584	4.00
Hipoclorito de L-Histidina-H2O	210	42	0.200
L-Isoleucina	131	105	0.802
L-Leucina	131	146	0.802
Hipoclorito de L-Lisina	183	146	0.798
L- Metionina	149	30	0.201
L-Penilalanina	165	66	0.400
L-Serina	105	42	0.400
L-Treonina	119	95	0.798
L-Triptofano	204	16	0.0784
L-Tirosina dissódio sal diidratada	261	104	0.398
L-Valina	117	94	0.803
Vitaminas			
Cloreto de Colina	140	4	0.0286
D-Pentotenato de Cálcio	477	4	0.00839

Ácido Fólico	441	4	0.00907
i-Inositol	180	4	0.0400
Niacinamida	122	7.2	0.0328
Hipoclorito de Pirouxina	204	4	0.0196
Riboflavina	376	0.4	0.00106
Hidrocloreto de Tiamina	337	4	0.0119
Sais inorgânicos			
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂) (anidro)	111	200	1.80
Nitreto Férrico (Fe(NO ₃) 3"9H ₂ O)	404	0.1	0.000248
Sulfato de Manésio (MgSO ₄) (anidro.)	120	97.67	0.814
Potássio de cloro (KCL)	75	400	4.33
Cloreto de sódio (NaCl)	58	6400	110.34
Fosfato de Sódio monobásico (NaH ₂ PO ₄ -H ₂ O)	138	125	0.906
Outros componentes			
D-Glicose (Dextrose)	180	1000	5.56
Vermelho de Fenol	376.4	15	0.0399
Piruvato de Sódio	110	110	1.000

3.1.6 – Curva Redox do meio de cultura.

Para o eletrólito utilizado nos ensaios de corrosão, ou meio de cultura, levantou-se curva redox do para se avaliar e entender melhor o comportamento do DMEM na polarização dos fios ortodônticos.

3.1.7- Curvas de Polarização.

Utilizou-se o Potenciostato Digital, Onmimetra PG 05, acoplado a um computador, para levantamento de curvas de polarização.

3.1.8- Preparo dos Osteoblastos, para a avaliação biológica.

Foram utilizadas células de linhagem estabelecida de osteoblastos humanos (HOB) que se encontravam congeladas. Após o descongelamento efetuado gradualmente à temperatura ambiente, as células foram colocadas em frascos de cultura contendo 5 ml de D-MEM + 10% de SFB, colocada por 72 horas em estufa sob fluxo contínuo de CO₂.

A figura 3.3 mostra uma das garrafas utilizadas para o cultivo de células. Todo o trabalho foi produzido utilizando Câmara de Fluxo contínuo, ambiente e materiais assépticos.

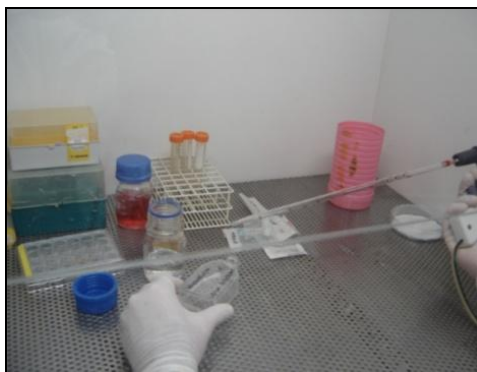


Figura 3.3- Preparo do frasco para a colocação dos osteoblastos..

Após o período de incubação, as células foram submetidas a processo de tripsinização, que consiste em, colocar no meio de cultivo uma enzima, chamada Tripsina, com a finalidade de quebrar as ligações celulares e descolar as células do frasco, desfazendo a camada organizada do tecido que se forma.

Adicionaram-se as células H-timidina (marcador radioativo) e estas foram incubadas por 24 horas (figura 3.4). O marcador radioativo incorpora-se aos núcleos celulares, impregnando-o e, com a divisão celular, carreará esta irradiação para as células filhas.

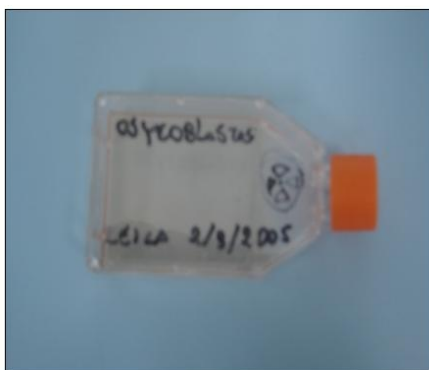


Figura 3.4- Cultura de osteoblastos marcada com H-timidina.

Após 24 horas, foi feita a avaliação da densidade celular. Neste trabalho utilizou-se a densidade de 6×10^5 por ml. A figura 3.5, mostra o microscópio ótico utilizado para contagem das células.



Figura 3.5- Microscópio ótico e lâmina para avaliação de densidade celular. 6×10^5 osteoblastos por 1 ml de cultura foram encontrados neste experimento

A figura 3.6 mostra placa de poliestireno de 24 poços (diâmetro = 1.5cm; altura 2.5cm). No fundo dos poços foram colocados 4 pedaços de 1 cm de fio previamente cortado de cada uma das ligas, sobre os fios no interior do poço foi semeado 2 ml de meio contendo células de osteoblastos.

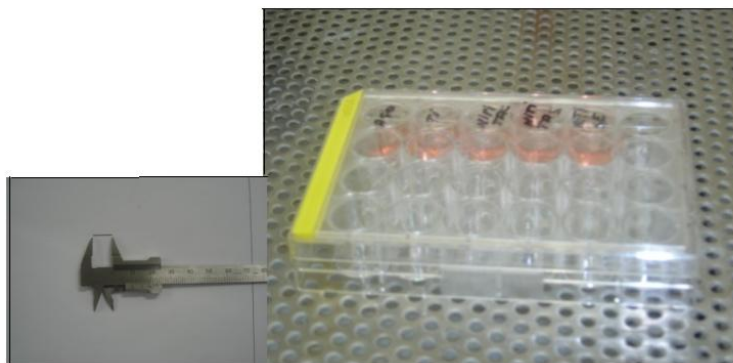


Figura 3.6- A esquerda apresenta o paquímetro utilizado para medir e padronizar os fios utilizados para o teste de adesão celular.

Dois poços ficaram como controle, colocando-se em seu interior 2 ml de DMEM e SFB com células, sem o material metálico.

Após 8 horas efetuou-se a remoção das amostras dos fios, lavando-as com 0.15M NaCl + 0.01M tampão fosfato (PBS). Padronizou-se a lavagem em 3 vezes para cada amostra, para soltar as células não aderidas. Os fios retirados delicadamente com pinças dos poços foram colocadas em pequenos vidros com líquido cintilizador (figura 3.7), permitindo sua aferição do percentual de radiação com o equipamento, “Liquid Scintillation Analyzer”.



Figura3.7 – Líquido cintilizador..

3.1.9- Microscopia Eletrônica de Varredura.

Utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), foram feitas fotografias para observar a superfície do fio de NiTi, antes e após o polimento eletrolítico e as amostras foram avaliadas antes e depois do ensaio de polarização.

3.1.10- Microscopia de Força Atômica.

Com o microscópio de força atômica (AFM), equipamento JPK instruments “The nanowizard AFM”, acoplado a um computador com o programa *image processing software- the nanowizard Ip*, utilizou-se a técnica de “modo não contato” e verificou-se a diferença de rugosidade de superfície das amostras de NiTi Termo-Ativadas, com e sem acabamento eletrolítico. Foram cortados fragmentos dos fios ortodônticos antes e após o polimento eletrolítico. As imagens obtidas com o uso do AFM foram confrontadas com os demais ensaios e as demais imagens obtidas com o MEV.

3.2 RESULTADOS ESTUDO PILOTO

3.2.1 Metalografia

A figura 3.8 mostra a análise metalográfica. Verificam-se microestruturas caracterizadas por fases alongadas e aciculares a presença de fases mais escuras entre as estruturas aciculares bem como micro manchas. A estrutura acicular está coerente com o que foi encontrado na literatura (GIL & PLANEL, 2004; ZORKO & RUDOLF, 2009).

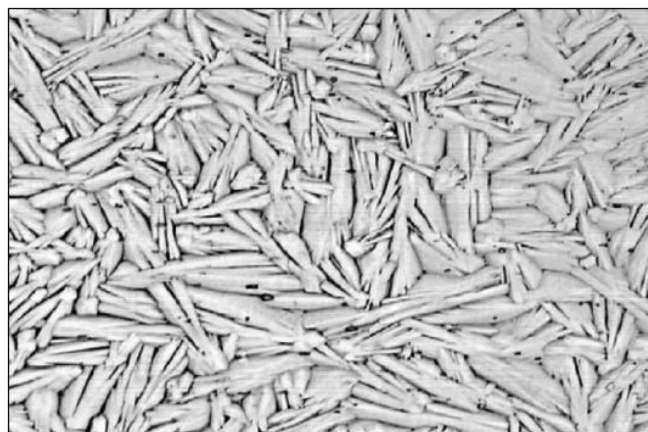


Figura 3.7 – Microscopia ótica da liga de Níquel-Titânio 500 x de aumento.

3.2.2- Acabamento Eletrolítico dos fios de NiTi Termo-Ativados.

A figura 3.8 mostra as curvas de corrente ao longo do tempo, obtidas durante o processo de polimento eletrolítico dos fios TA. Para as três amostras polidas, as correntes apresentaram-se coerentes e regulares ficando a corrente máxima limitada entre 40 e 45 mA.

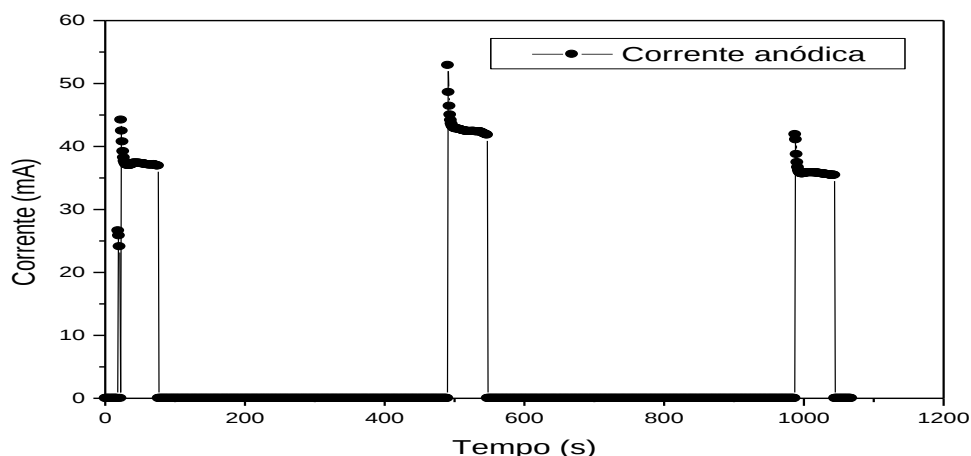


Figura 3.8- Curvas $i \times t$ obtidas durante o polimento eletrolítico dos fios de NiTi. Aplicou-se um Potencial de 400 mV_(ECS) por 1 minuto

3.2.3- Curva Redox do DMEM + SFB 10%

A figura 3.9 mostra a curva redox do DEMEM pH, ajustado em 7,0. Pode-se constatar que na faixa de potenciais percorrida nos ensaios de polarização para avaliação de resistência a corrosão, o meio DMEM é eletroquimicamente estável no ramo catódico até um potencial de -300 mV, aproximadamente. No ramo anódico, contudo se verifica uma superposição de processos anódicos observados na curva redox e nas curvas de polarização anódica do NiTi. A corrosão localizada dos fios de NiTi TAS foi confirmada com a fotografia obtida no MEV, após o ensaio eletrolítico. Uma interpretação mais exata da curva redox do DMEM requer ainda novos estudos, em função da complexidade do meio. Entretanto, os resultados aqui obtidos permitiram definir o domínio de estabilidade eletroquímica do meio.

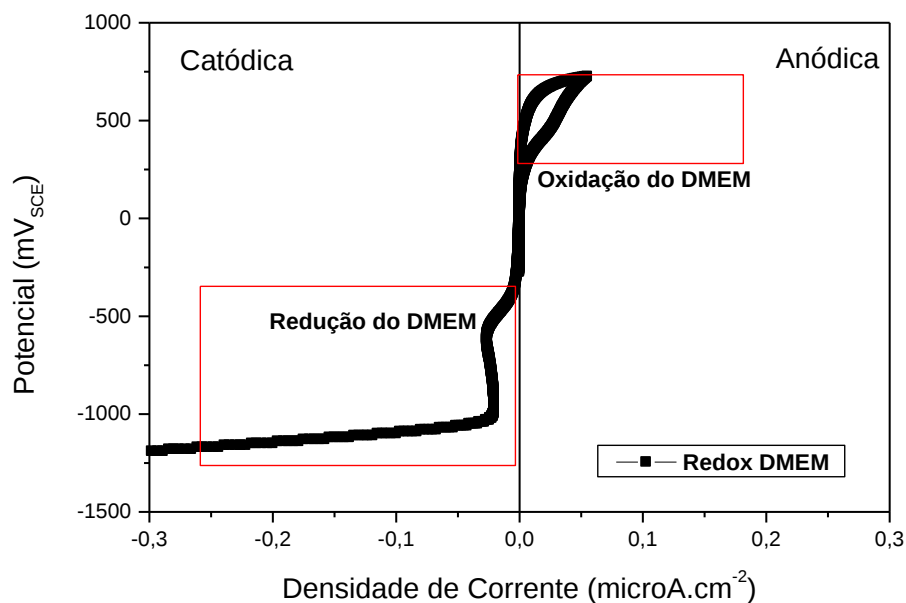


Figura 3.9 – Curva Redox da solução de DMEM com SFB 10%. pH 7.0

3. 2.4- Curvas de Polarização.

A figura 3.10 mostra o gráfico das curvas de polarização dos fios de NiTi TAS e TAC. Os fios polidos eletroliticamente, apresentaram valores de corrente extremamente baixos em toda a faixa de potenciais analisada, indicando um processo de passivação estável do NiTi, sendo assim mais resistente à corrosão localizada nessa condição. Esses valores baixos de corrente sugerem também a estabilidade eletroquímica do DMEM na faixa de potenciais trabalhada. Os fios não polidos, contrariamente, apresentaram aumento de corrente anódica indicativo de corrosão localizada, dentro da faixa de estabilidade eletroquímica do DMEM.

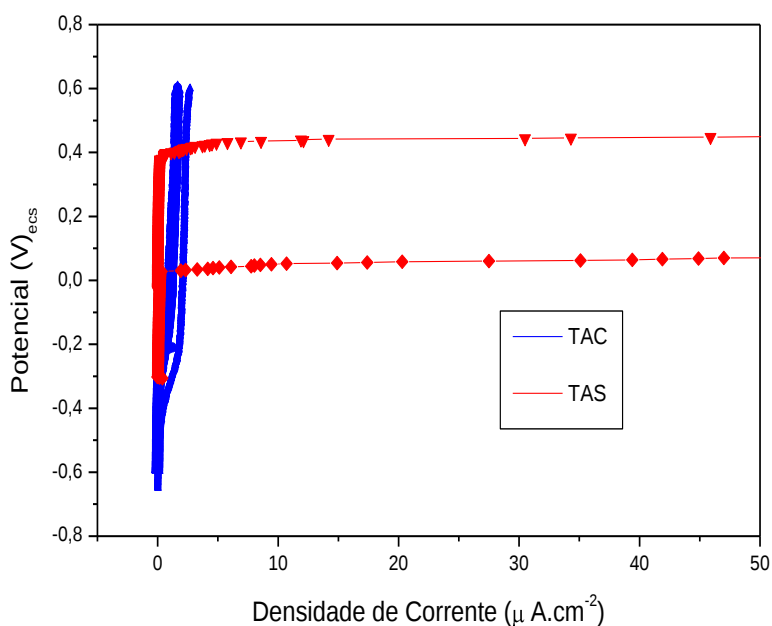


Figura 3.10- Curva Redox do eletrólito DMEM contendo 10% de soro fetal bovino.pH 7.0 temperatura 37^o C.

3.2.5- MEV

A figura 3.11 mostra a superfície do NiTi conforme recebido do fabricante, verifica-se cavitações, ranhuras, que são constatadas por outros autores também (GRIMSDOTTIR, & PETTERSON , 1997); BOUREAL *et al.*, 1998 QUINTÃO & CHEVITARESE, 1998). Dependendo do fabricante, tanto o acabamento pode ser inadequado, como a própria resposta mecânica da liga de NiTi pode não estar de acordo com a proposta de uso determinada pelo fabricante, comprometendo a aplicação (BRADLEY, 1996, SILVA & MEI, 1998; CAMPISTA, 2005),

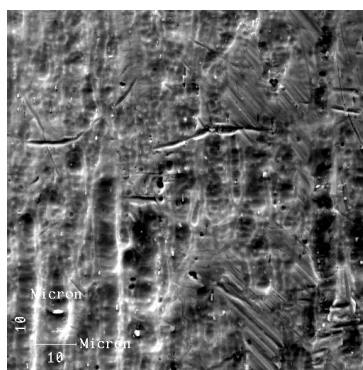


Figura 3.10- MEV 1000 x NiTi TAS

Em uma análise visual a melhoria de acabamento da superfície promovida pelo polimento eletrolítico pode ser constatada pelos resultados apresentados nas figuras 3.11 (a) e 3.12.(b).

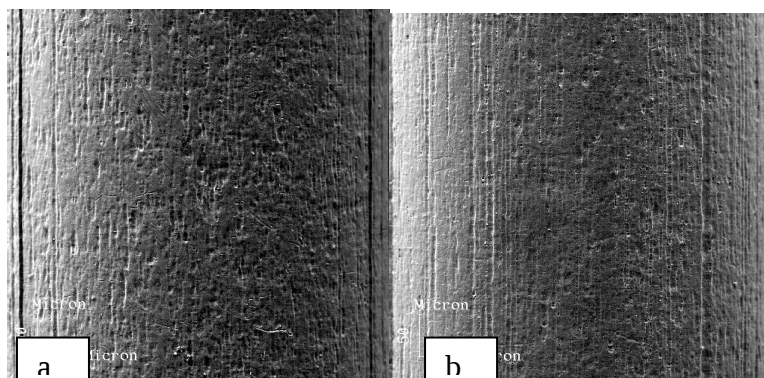


Figura 3.11 – MEV 1000x (a) TAS (b) TAC.

As amostras de NiTi com polimento eletrolítico não foram atacadas pela corrosão localizada, como se constatou na figura 3.10. A figura 3.13 mostra a superfície da liga de NiTi TAC após a polarização verifica-se que os fios submetidos a polimento eletrolíticos não apresentaram corrosão localizada.

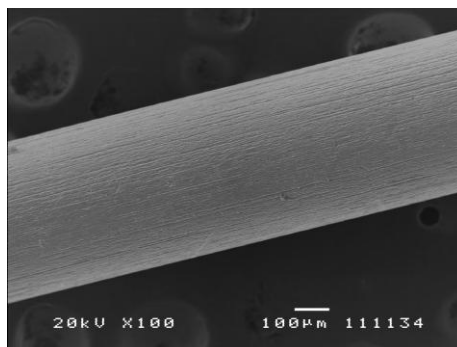


Figura 3.13 – MEV 100x - Superfície do fio de NiTi TAC após a polarização.

A figura 3.14 mostra o MEV da amostra de NiTi TAS após a polarização, evidenciando a corrosão localizada, confirmando os resultados obtidos na curva de polarização, da figura 3.10.

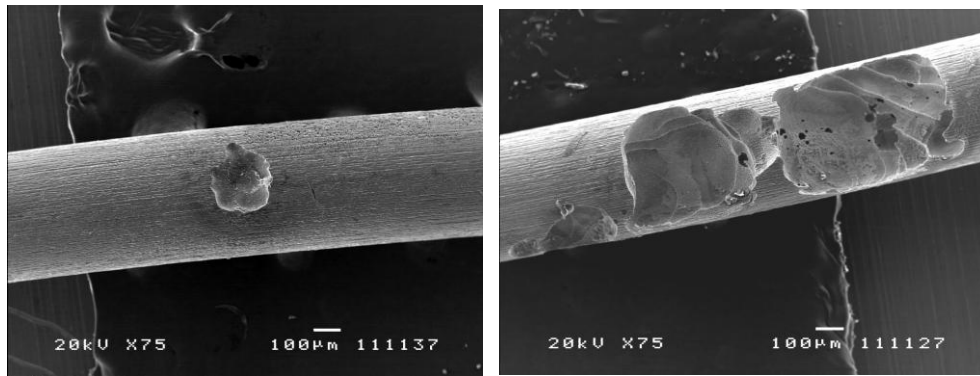


Figura 3.14 – MEV 75 x, NiTi TAS após a polarização, apresentando cavitações típicas de corrosão localizada, produzida pelo ensaio de polarização.

3.2.6 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na figura 3.15 (a) e (b) verifica-se o perfil da superfície dos fios de arco ortodôntico de NiTi sem acabamento eletrolítico (a) e com acabamento eletrolítico(b). Observando o eixo vertical (z) é possível verificar uma diferença grande nos valores que caracteriza a maior rugosidade da superfície que não foi submetida a polimento eletrolítico (3.15 a).

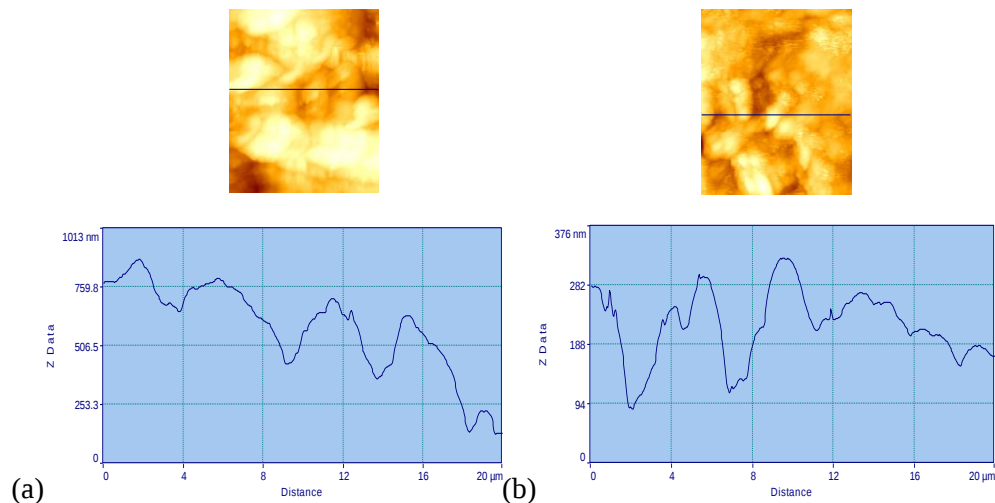


Figura 3.15 - Gráfico do perfil da superfície do NiTi, sem polimento eletrolítico (a), e em (b) com polimento eletrolítico.

Quando o gráfico dos perfis obtidos com o AFM são plotados em conjunto, fica mais fácil visualizar esta diferença de rugosidade antes e após o polimento eletrolítico. A figura 3.16 mostra o gráfico onde os perfis de rugosidade das amostras dos arcos

ortodônticos de NiTi Termo-ativado, como recebido, e após o polimento eletrolítico, (450mV/1mn). Os valores apresentados no eixo vertical são valores relativos e não absolutos.

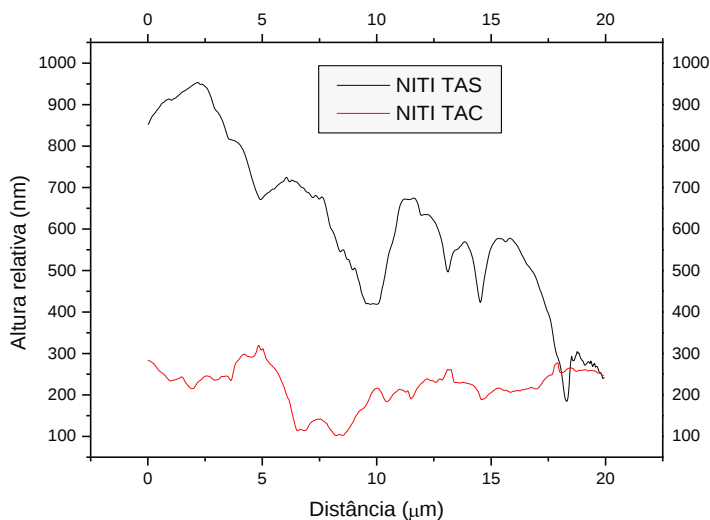
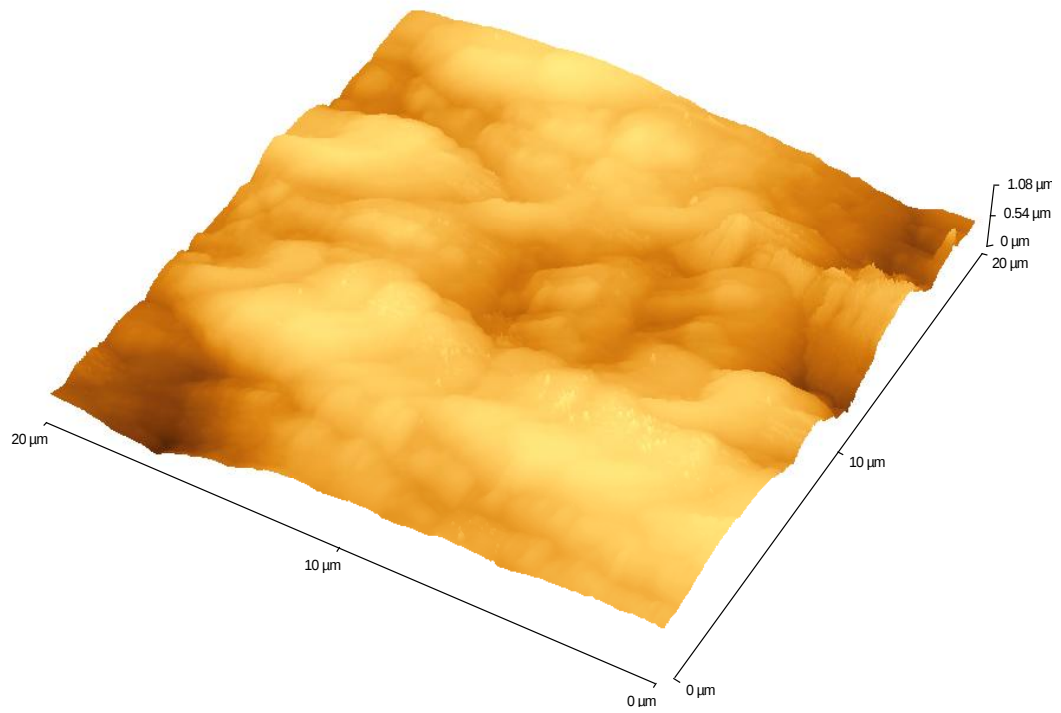
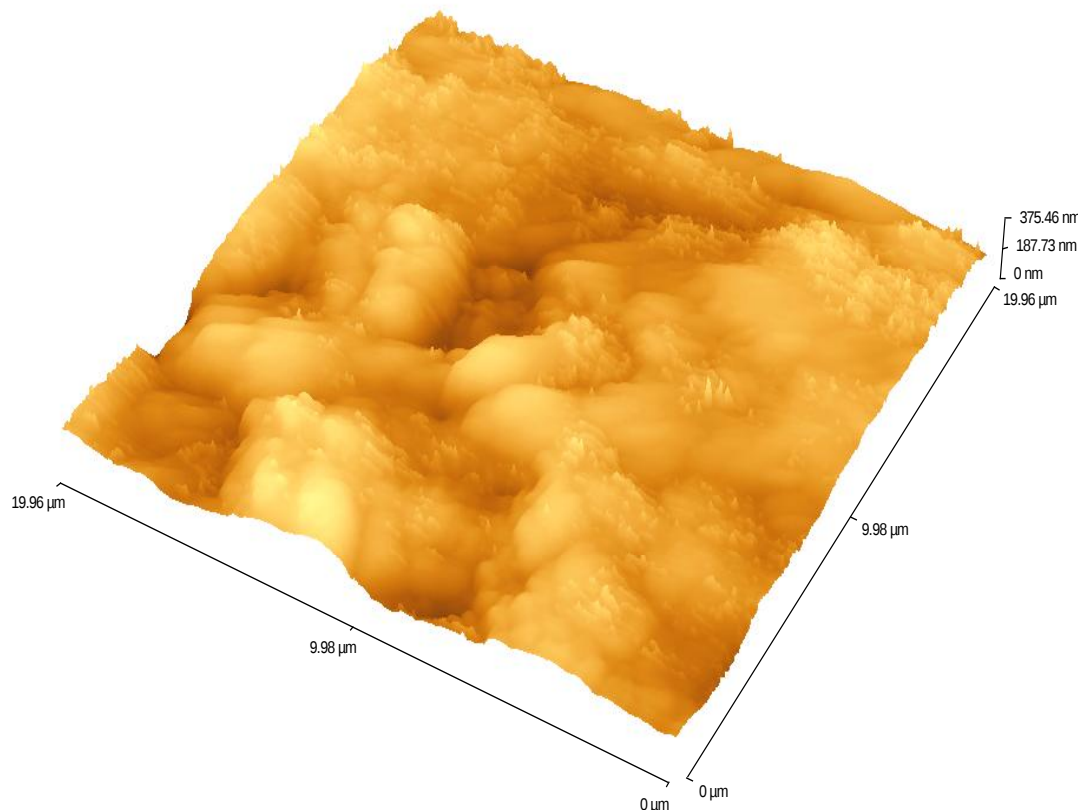


Figura 3.16 – AFM “ modo não contato” – Perfil da amostra de NiTi polida _____ (TAC) e sem polimento eletrolítico _____ (TAS)

A figura 3.17 apresenta a imagem em 3D obtida com AFM modo não contato, onde se observa a topografia e a da liga de NiTi TAS (a) e NiTi TAC (b). Observando a figura de AFM da liga submetida a polimento eletrolítico, 3.17-b verifica-se imagens de espículas. Armitage & Grant em 2002 relatam que estas espículas seriam resíduos de material de polimento, o que não condiz com os resultados obtidos neste trabalho, pois as ligas que foram submetidas a polimento eletrolítico não foram polidas com qualquer tipo de pasta.



(a)



(b)

Na figura 3.18 -Figura em 3D da Topografia AFM, modo não contato da superfície do NiTi sem acabamento eletrolítico (a) e após polimento eletrolítico (b).

A figura 3.19 mostra a topografia em 2D da liga de NiTi TAC e TAS , verificando o padrão de cores ao lado, observa-se maior regularidade na superfície da liga submetida a polimento eletrolítico.

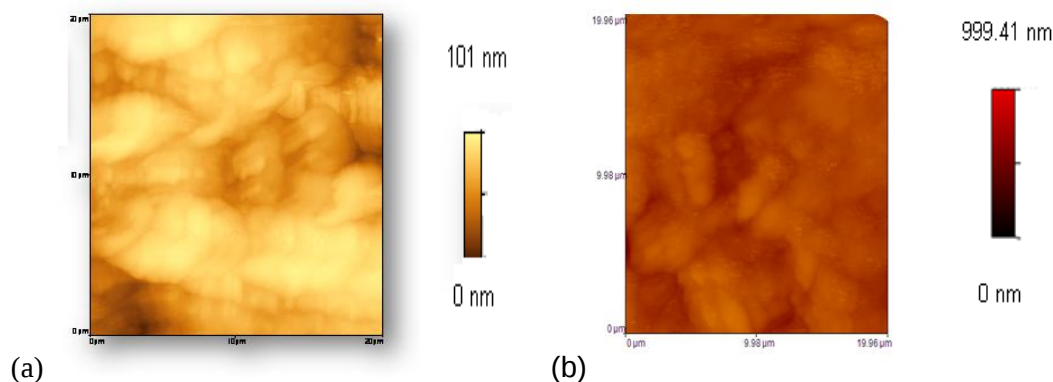


Figura 3.20- Imagem 2D obtida com MFA modo não contato, onde se verifica a topografia da superfície do arco ortodôntico de NiTi. Em (a) verifica-se a superfície da amostra da liga de NiTi do arco ortodôntico conforme recebido pelo fabricante, em (b) após polimento eletrolítico.

A tabela 3.3 mostra a diferença de rugosidade das amostras com e sem polimento eletrolítico, confirmando que o polimento utilizado neste trabalho foi efetivo, e que a resistência à corrosão localizada da liga de NiTi está relacionada ao acabamento superficial, estando estes resultado de acordo com o que se encontra na literatura (SOUNI *et al.* 2002).

Tabela 3.3- Medidas que consideram a rugosidade da superfície do NiTi, a partir do AFM , modo não contato.

NiTi	RMs (nm)	Ra (nm)
Acabamento 1 minuto	47	38
Acabamento 30 segundos	51	38
Sem acabamento	191	153

3.2.6- Adesão Celular.

A Tabela 3.4 mostra o percentual de adesão celular dos osteoblastos sobre a superfície dos diversos materiais estudados. É possível verificar que quando comparada as ligas de NiTi com e sem acabamento eletrolítico, a superfície mais rugosa apresentou percentualmente maior de adesão celular, com valores muito próximo ao titânio.

A adesão celular na superfície submetida a polimento eletrolítico apresentou menor adesão percentual, confirmando estudos anteriores, em que se verifica que osteoblastos são mais susceptíveis a adesão em superfícies mais rugosas. (JAYARAMAN *et al.*, 2004, WIRTH, 2005). Haveria uma relação físico-química da superfície da liga do NiTi com os osteoblastos (ALBERT *et al.*, 2004) não sendo apenas a forma da rugosidade da topografia. Alguns autores consideram a liga de NiTi citocompatível, e demonstram a necessidade de mais estudos para se entender esta interação da liga com os osteoblastos (SHABALOVISKAYA 2002, WITH *et al* (2005).

Tabela 3.4- Avaliação de adesão de célula ósseas, cultivadas in vitro, à liga de NiTi com acabamento eletrolítico(NiTi-TAC) e sem acabamento eletrolítico (NiTi-TAS) ,NiTi Superelástico (NiTi SE), titânio β (Ti β)e aço 316 L.

	Adesão (%)	Desvio (%)
Aço	40,08	0,826827
Ti- β	47,88	6,3531322
NiTi-TAC	37,89	3,7124534
NiTi-TAS	44,82	1,1451554
NiTi SE	39,94	1,5089593

Confirmando os resultados apresentados na tabela anterior, o gráfico da figura 3.21 mostra o resultado da adesão celular nos diversos materiais estudados neste estudo piloto.

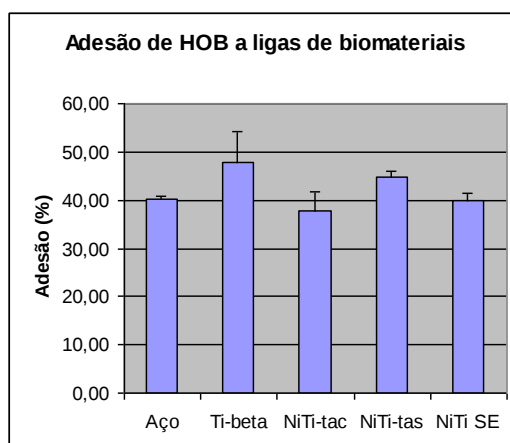


Figura 3.20– Adesão de osteoblastos humanos a materiais metálicos.

3.3 - Conclusão.

Neste estudo piloto conclui-se que a resistência a corrosão localizada está relacionada ao acabamento da superfície da liga de NiTi. O polimento eletroquímico produzido neste estudo foi efetivo para melhor acabamento da superfície, bem como o incremento da resistência à corrosão da liga.

A liga de NiTi possibilita em um primeiro momento a adesão de osteoblastos, sendo necessário estudos para confirmar a viabilidade destas células com tempo maior de contato com a liga.

O NiTi com superfície mais rugosa apresenta maior percentual de adesão celular do que a liga submetida a polimento. Sendo assim confirma-se que a adesão dos osteoblastos é melhor em superfícies mais rugosas.

Considerando os valores obtidos na tabela com os respectivos desvios, que a possibilidade de adesão dos osteoblastos com a liga de NiTi é igual ou muito próxima da liga de Ti.

4. MATERIAIS E MÉTODOS – ALTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE

4.1- PREPARO DAS AMOSTRAS METÁLICAS

4.1.1- Eletrodos de trabalho, recorte.

A tabela 4.1 mostra a composição química da liga de NiTi adquirida em formato de barra cilíndrica com comprimento de 0.61 m, diâmetro de 12,7 mm. da empresa Memory-Metalle GmbH. A temperatura de transformação $A_f = -2^{\circ}\text{C}$, $A_s = 10.5^{\circ}\text{C}$, apresentada pelo fabricante

Tabela 4.1- Análise química da liga de NiTi adquirida da empresa Memory-Metalle, e certificada pela própria empresa.

Elemento	Wt%
Níquel	55.94
Titânio	Balanço
C	227 (ppm)
O	280 (ppm)

A barra foi cortada e submetida a polimento mecânico de superfície, com lixa 100, 600 e 1200. Para o corte utilizou-se o cortador Isomet, conforme apresentado na figura 4.1.1, com disco de corte diamante, para metais extra-duros. A espessura do corte foi ajustada no equipamento em 5 mm. As amostras de Titânio foram preparadas de igual modo, como controle. Todo o processo de corte foi sob refrigeração, para não produzir aquecimento que poderia comprometer as propriedades mecânicas das amostras.

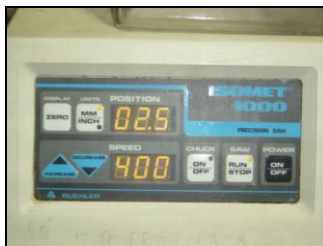


Figura 4.1.1- Painel eletrônico com os padrões de velocidade e potencia, utilizados para corte dos corpos de prova, apartir da barra cilíndrica.

A Figura 4.1.2 mostra os corpos de provas após o corte. Para cada condição foram obtidos 11 corpos de provas, para cada condição de polimento mecânico e tratamento a laser.

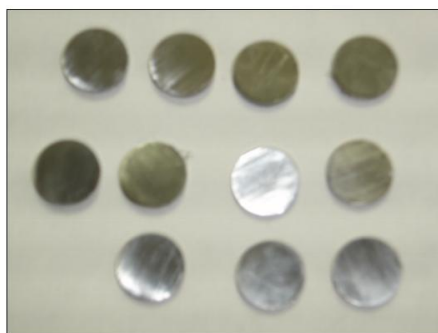


Figura 4.1.2– Discos de NiTi para preparo de corpos de prova, antes do tratamento a laser ou do polimento mecânico.

4.1.2- Preparo da superfície das amostras.

4.1.2.1 - Polimento mecânico das amostras metálicas

Foram produzidas 11 amostras para cada tipo de polimento mecânico, com lixa 100, 600, 1200. Os polimentos efetuados nas amostras de NiTi também foram efetuados nas amostras de Ti. As amostras foram posteriormente embutidas para se obter eletrodos de trabalho, nas diferentes condições.

4.1.2.2 – Tratamento por irradiação a laser.

Após serem cortadas, as amostras, foram limpas em água corrente, secadas e submetidas à limpeza com Ultrasson, por 15 minutos. A figura 4.1.3 mostra o

equipamento de ultrassom para limpeza das amostras. Após a limpeza com ultrassom as amostras foram levadas para o aparelho de laser.



Figura 4.1.3. Equipamento de ultrassom para a limpeza das amostras. Os discos de NiTi e Ti foram colocadas dentro da acetona, e no ultrassom foram limpas e desengorduradas, 15 minutos.

A figura 4.1.4 mostra o equipamento de Laser OmniMark 20 utilizado no tratamento de irradiação a laser. Na tabela 4.2 são apresentados os parâmetros do laser utilizado nesta pesquisa.



Figura 4.1.4 - Equipamento de Laser, Omni Mark 20 F utilizado para modificação da liga de NiTi e das amostras controle em Ti.

Segundo Braga, 2007, os parâmetros devem ser observadas quando se deseja o aumento de rugosidade. Os principais parâmetros feixe contínuo de emissão de laser são: potência do feixe, frequência e velocidade. Na tabela 4.2 é apresentado o parâmetro utilizado no equipamento de laser, para o tratamento da superfície das amostras de NiTi utilizadas neste trabalho. Estes parâmetros são os mesmo utilizados nos estudos de Braga et al. (2007) em amostras de Titânio.

Tabela 4.2- Parâmetro utilizado no equipamento para irradiação da superfície da liga de NiTi.

Potência do feixe	140 W
Frequência	20K Hz
Velocidade	100 nm/s

A amostra é colocada sobre uma pequena placa metálica, figura 4.1.5 e colocada sobre a plataforma-base. O feixe de irradiação é centralizado automaticamente, antes do início da incidência do laser direto sobre a amostra da liga. Um feixe de luz indica a centralização da amostra.



Figura 4.1.5- Placa metálica onde foi colocada a amostra, para a incidência do feixe que ajusta a centralização da amostra.

O ajuste da distância da saída do laser até a amostra é feito manualmente, utilizando a plataforma maior. Os parâmetros ajustados no computador não ajustam esta distância, ou também chamada de foco da irradiação. Na figura 4.1.6 observa-se o momento em que a amostra de NiTi está sendo submetida a incidência do feixe laser.

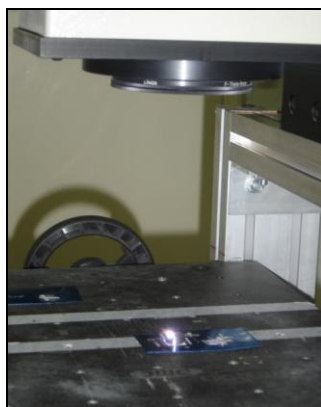


Figura 4.1.6 - Amostra de NiTi sob o feixe de laser para modificação da superfície da amostra.

4.2- ENSAIOS DE CORROSÃO.

4.2.1- Eletrólito

Foi utilizada Solução de Ringer, (VILLAMIL *et al.*,2002) com pH medido foi de 6.0. A composição se encontra na tabela 4.3 .

Tabela 4.3- Solução de Ringer.pH 6.0, utilizado com eletrólito nos ensaios de corrosão das ligas de NiTi e Ti submetidas a polimento mecânico e modificação da superfície a laser.

Reagente	Vol. g/l
NaCl	9,0
KCL	0,3
Cloreto de Cálcio	0,3

Foi levantada também a curva Redox para a análise mais precisa dos ensaios de polarização. Empregou-se como eletrodo de trabalho um fio de platina pura e foram aplicados potenciais numa faixa de $-1,5$ a $1,5 V_{(ecs)}$, com uma velocidade de varredura de $1mV/s$ utilizando-se um potenciostato digital Gamry PS400.

4.2.2- Impedância

Para os ensaios de impedância, assim como os de polarização e curva Redox foram utilizados o potenciostático Autolab ligado a um computador (figura 4.7).

Para os ensaios de impedância e polarização, foram utilizadas 6 amostras embutidas de cada condição de superfície. Os ensaios feitos com o NiTi foram feitos como controle, com o Ti.



Figura 4.7 – Equipamento de Polarização, Autolab, acoplado a computador, para levantamento de curvas de polarização e impedância

4.2.3- Curvas de Polarização.

Utilizou-se, célula eletroquímica de três eletrodos, a referência a platina e o contra-eletrodo, o calomelano saturado, acoplado ao Autolab. Após efetuada a medida de impedância a amostra era polarizada.

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

4.3.1- Caracterização da Rugosidade

4.3.1.1 - Metalografia

As amostras foram submetidas a ataque ácido com a seguinte composição química: composição: (2 ml. de HF + 5 ml. de HNO₃ + 30 ml. de ácido acético glacial), por 15 segundos. Com Microscópio ótico Olympus GX 71 foram avaliadas as superfícies das amostras de NiTi com aumento de 200x, 500 x e 1000 x

4.3.1.2- Microscopia de Força Atômica -AFM

Com a técnica de Microscopia de Força Atômica, avaliou-se as três condições de acabamento com lixa da liga de NiTi, lixa 100, lixa 600 e lixa 1200. Utilizou-se o equipamento JPK instruments “ The nanowizard AFM” , acoplado a um computador com o programa “ image processing software- the nanowizard Ip”, As medidas de rugosidade média foram feitas das três amostras.

4.3.1.2- Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura equipamento utilizado, JEOL JXA 840, foram avaliadas as condições de superfície, das amostras de NiTi sob lixa 600 e tratamento a laser.

4.3.1.3- Microscópio laser.

Foi utilizado o equipamento de microscopia a laser Alicona (INFINITE FOCUS) nas amostras de polimento de lixa 600 e sob tratamento a laser, foram feitas medidas de rugosidade das superfícies da liga de NiTi.

Importante ressaltar que em todas as condições de avaliação de superfície, o Titânio, foi utilizado como controle.

4.3.2- Análise do óxido da superfície.

4.3.2.1 – EDS- Os materiais estudados foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio JEOL JXA 840 em analisador EDS Vantage/Thermo-Noram. Aumento de 200x, aceleração de voltagem 20Kv.

4.3.2.2- XPS- A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro (UNI-SPECS UHV) para analisar a estrutura química e verificar as alterações na composição química da superfície das amostras tratadas por laser. A linha Mg K α foi usada ($h\nu = 1253.6$ eV) e a energia de passo do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de caroço C 1s, O 1s, Ni 2p e Ti 2p foi subtraído utilizando o método de Shirley. As energias de ligação do espectro foram corrigidas usando um componente hidrocarbonetos do polímero fixado em 285.0 eV. A composição da camada da superfície foi determinada pelas proporções das áreas de picos relativas corrigidas pelos fatores de sensibilidade de Scofield dos elementos correspondentes. Os espectros foram deconvoluídos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas e Lorentzianas. A largura à meia altura variou entre 1.2 e 2.1 eV e o erro da posição dos picos foi de ± 0.1 eV.

4.4 - RESPOSTA DE ADESÃO CELULAR.

4.4.1-Preparo das células.

Foram feitas duas avaliações específicas de relação de biocompatibilidade, adesão avaliada com 15 minutos depois de semeadura e análise de proliferação das células com 60 minutos e 180 minutos. Diferente do estudo piloto, no qual se avaliou apenas a adesão celular. Utilizaram-se células de linhagem estabelecida de osteoblastos humanos (OHB) que se encontravam congeladas. Estas foram descongeladas, metodologia apresentada no estudo piloto. A figura 4.8, mostra a incubadora de fluxo contínuo de CO₂ utilizada.



Figura 4.8- Incubadora de fluxo contínuo de CO₂ utilizada para cultura de osteoblastos a 37°C.

Após as 72 horas, efetuou-se a chamada “passagem das células”. Que consiste na remoção das células aderidas no fundo dos frascos e novamente semeadas em outro frasco.

Na passagem destas células aproveitou-se para se fazer multiplicação da cultura, dividindo-as em mais frascos. Removeu-se o meio de cultura de dentro do frasco e colocou-se em substituição a este 2,0 ml de tripsina, enzima que solta as células do fundo da garrafa. A figura 4.9 mostra uma monocamada de osteoblastos no fundo da garrafa de cultivo.

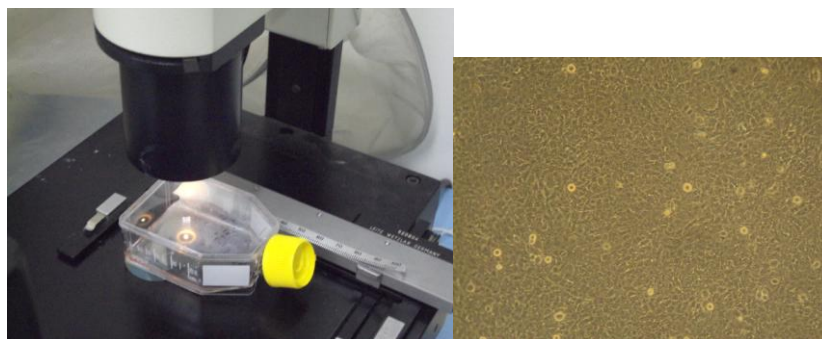


Figura 4.9 - Monocamada de osteoblastos no frasco de cultura. MO 50x

Quando se utiliza a tripsina, estas células se soltam do fundo da garrafa, como apresentado na figura 4.10. Observa-se uma formação de “grumos” que ficam flutuantes no meio de cultivo. Nestas condições é possível fazer a passagem das células.

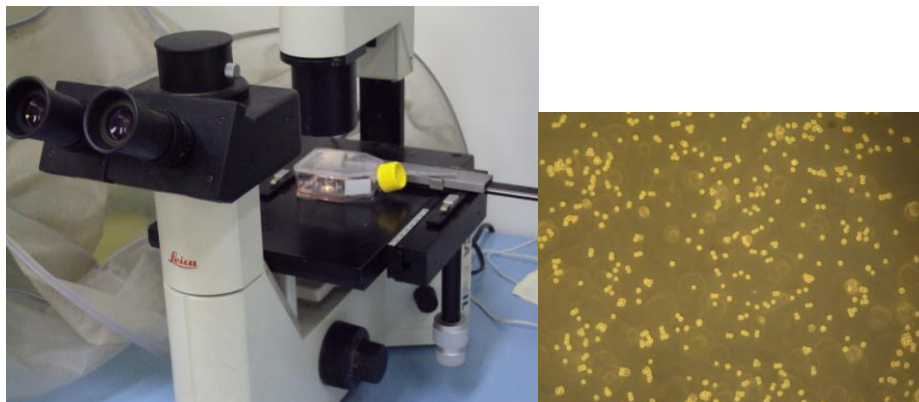


Figura 4.10- Osteoblastos em suspensão no meio de cultivo após a utilização de 2.0 ml de tripsina. MO 50x

Ao verificar que as células já se encontravam soltas no meio, colocou-se 2,5 ml de D-MEM + SFB no meio, para inativar o efeito da tripsina. O meio com as células foram colocadas posteriormente em um tubo Falcon e submetidas centrifugação. A figura 4.11 mostra a centrífuga Eppendorf – Centrifuge 5804, utilizada e os parâmetros de rotação e de temperatura. Utilizou-se 1500 rpm à 25°C com tempo de 5 minutos de centrifugação.



Figura 4.11 - painel de controle com os parâmetros da centrífuga Eppendorf – Centrifuge 5804, utilizada para centrifugar os osteoblastos.

A figura 4.12 mostra o tubo Falcon com o palet de osteoblastos, no fundo do tubo. Após a centrifugação e a sedimentação do palete, o meio contendo tripsina foi cuidadosamente removido.



Figura 4.12 – Tubo Falcon com os osteoblastos sedimentados após a centrifugação e a remoção do meio de cultura.

A figura 4.13 apresenta o momento em que os osteoblastos são resuspensos em 5 ml de meio de cultura (DMEM + SFB).



Figura 4.13 - Osteoblastos sendo resuspensos em 5 ml de DMEM.

A figura 4.14 mostra os três frascos (2,5 cm² de área) de cultivo utilizados para semeaduras das células ressuspendidas.

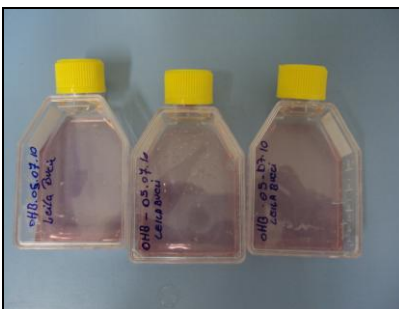


Figura 4.14 – Frascos de cultura com osteoblastos e DMEM e 10% de SFB.

4.4.2 Estudo de adesão celular.

Após 24 horas foi adicionado nas três garrafas de cultivo o marcador radioativo, solução aquosa [metil-³] HThymidine do fabricadoda em UK, 185GBg/mmol; 5.ocl/mmol. Cuja diluição correspondeu a 1 micro litro de timidina em 10 micro litros de DMEM sem soro. Desta diluição foram colocados 0,25 ml em cada uma das três garrafas de cultivo.

Após 24 horas, as células já se apresentavam confluentes, o meio da garrafa foi desprezado, as células lavadas com 5 ml de PBS duas vezes, e desprezada após a lavagem. Foi adicionada 1 ml de tripsina nas garrafas e recolocadas as garrafas na estufa a 37°C por 5 min, mas uma vez se procedeu todo o processo de descolagem das células das garrafas, agora com a finalidade de se semear as células nos corpos de prova. Após a centrifugação, o meio foi desprezado e o pellet resuspendido em 2 ml de meio de cultura marcada com Timidina. Utilizando microscópio ótico (figura 4.15) quantificou-se as células por ml.



Figura 4.15- Microscópio ótico utilizado para fazer a avaliação da densidade celular, dos osteoblastos em 1 ml de meio de cultura resuspendido..

Utilizou-se 10^5 células por poço na amostra, o que correspondeu a $\sim 76,0 \mu\text{l}$ de meio de cultura com células sobre as amostras.

Utilizaram-se os corpos de provas cilíndricos, com acabamento de lixa 600, com tratamento a laser e utilizou-se o titânio como controle. Colocadas em uma placa de 24 poços TPP- Europa/ Switzerland. Os corpos de provas foram autoclavados previamente. Na figura 4.16 verifica-se a fotografia dos pacotes pequenos feitos para autoclavar as amostras de NiTi e Ti que foram utilizadas neste ensaio.



Figura 4.16 – Corpos de prova acondicionados em pacotes e autoclavados, antes da colocação nos poços.

Para o estudo de adesão e proliferação dos osteoblastos, foram utilizadas 3 amostras de NiTi, lixa 600, 3 amostras de NiTi com tratamento a laser. Como controle, foram utilizadas 3 amostras de Ti com lixa 600 e 3 amostras de Ti com tratamento a laser. A figura 4.17 mostra os poços de cultivo com as amostras. Sobre cada uma das amostras foi colocado $76,0 \mu\text{l}$ da solução das células. Para controle negativo utilizou-se uma poço com o meio de cultura contendo células, contudo sem o corpo de prova.

Após o tempo de 15 minutos, 60 minutos e 180 minutos, as superfícies dos corpos de prova foram lavadas e as células foram solubilizadas com SDS. O solubilizado foi ressuspenso em líquido de cintilação (Liquid Scintillation Analyzer) e levado a um contador de cintilação líquida. Os experimentos foram conduzidos em triplicata.

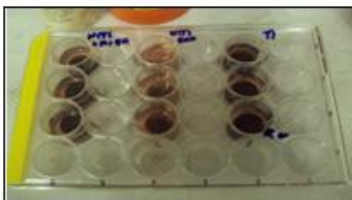


Figura 4.17– Placa de 24 poços, contendo os corpos de prova de NiTi com tratamento a laser, com polimento lixa 600 e corpos de prova de titânio submetido a laser.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1-Avaliação da superfície

5.1.1 – Metalografia.

Na figura 5.1.1 se observa grãos arredondados de contornos bem definidos no aumento de 200, perdendo a definição em aumento maiores.

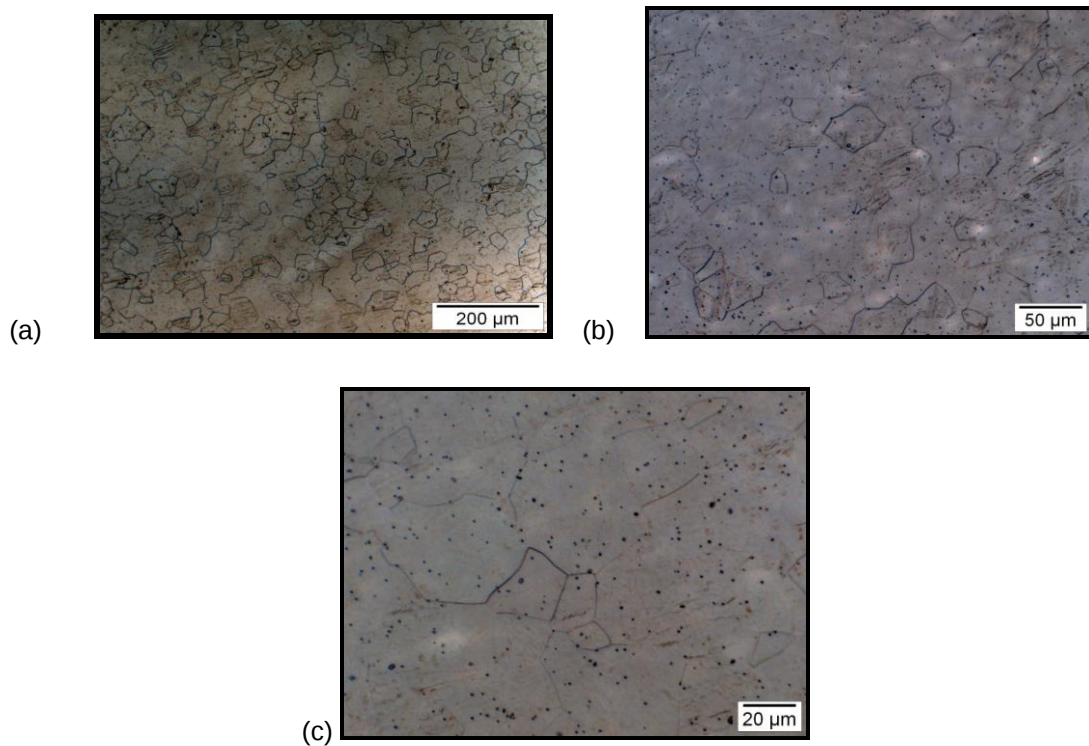


Figura 5.1.1 Metalografia- Microscópio ótico, (a) 200 x , (b) 500x e em (c) 1000 x

Observando a figura 5.1.2 verifica-se a diferença da metalografia das amostras cortadas da barra cilíndricas (5.1.2–a) e das amostras produzidas dos fios ortodônticos, apresentado no estudo piloto. Muito provavelmente o processo de trefilação do fio ortodôntico é responsável pelas estruturas de grãos aciculares multidirecionais presentes naquela imagem metalográfica.

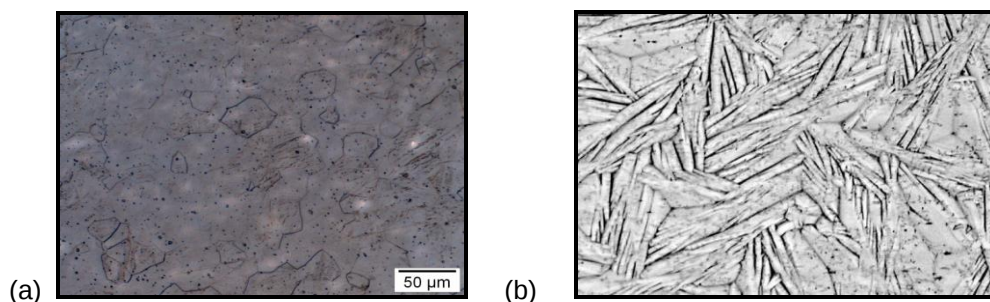


Figura 5.1.2- Metalografia da liga de NiTi (a) corpo de prova cilíndrico, cortado da barra e polido com lixa 600, (b) corpo de prova em formato de disco, embutido e lixado, ambos com 500 x.

A figura 5.1.3 (a) mostra o mapeamento da superfície da liga de NiTi , produzido pela técnica de elétrons retro espalhados (ZHANG *et al.*, 2006), e em 5.1.3 (b) verifica-se o formato e o posicionamento dos grãos revelados pela metalografia realizada nesse trabalho. As fases constituintes são similares àquelas apresentadas no trabalho de Zhang *et al.*, havendo semelhança com a estrutura de grãos revelados pela análise metalográfica realizada nesse trabalho.

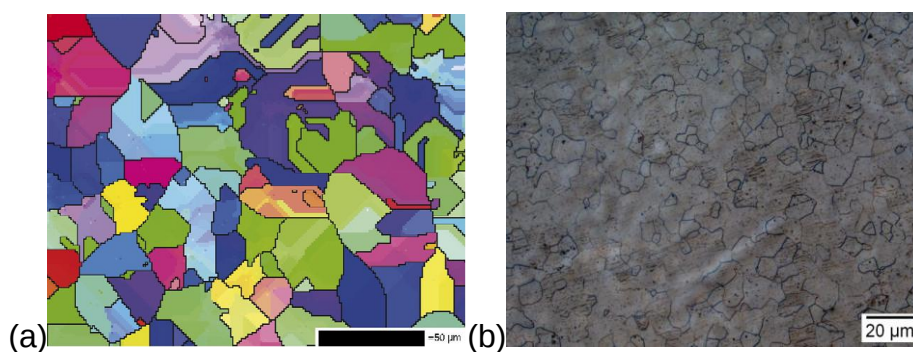


Figura 5.1.3- (a) mapeamento da superfície utilizando a técnica de difração de elétrons retro-espalhados (modificada de Zhang *et al* 2006) em (b) metalografia produzida neste trabalho, onde se observa o contorno de grãos arredondados, com características semelhantes aos da figura (b).

A figura 5.1.4 mostra as fases arredondadas, observadas com a técnica de AFM (modo não contato). Se comparada com o mapeamento feito por Zhang *et al* constata-se que as amostras apresentam também estruturas de grãos semelhantes

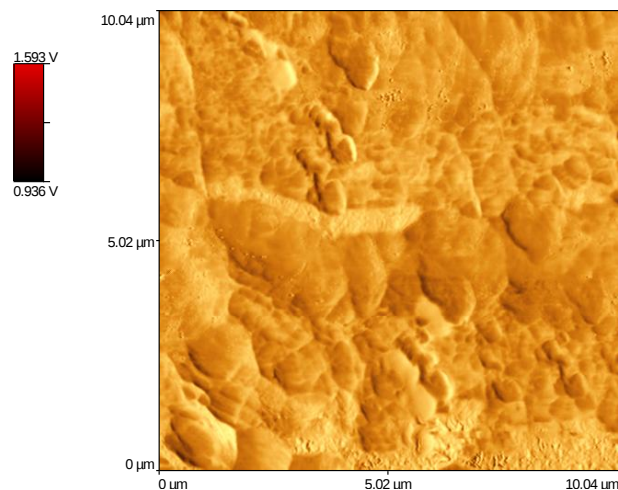


Figura 5.1.4- AFM modo não contato, contraste de fases.

5.1.2- Avaliação de Rugosidade.

Efetivamente, a rugosidade da superfície das amostras de NiTi vem sendo apontada como um dos fatores de controle de sua resistência à corrosão localizada (HUNT *et al.*, 1999, BUCCI 2003). Contudo verificou-se que o aumento de rugosidade pode favorecer a melhora da adesão celular. A possibilidade analisada nesse trabalho foi a de alteração da superfície, com incremento de rugosidade, pela técnica de incidência de raios laser (BRAGA *et al.* 2006). Nos resultados a seguir se observa, com diversas técnicas, a rugosidade da superfície da liga de NiTi, submetida a tratamento mecânico, com lixas 100, 600 e 1200, juntamente com a análise da rugosidade da amostra submetida a incidência de laser.

5.1.2.1 AFM

A figura 5.1.5 (a), obtida com AFM modo não contato mostra superfície da liga de NiTi com polimento com lixas 100, (b) 600 e (c) 1200. É evidente a maior regularidade na superfície das amostras de NiTi submetidas ao polimento mecânico com lixa 1200.

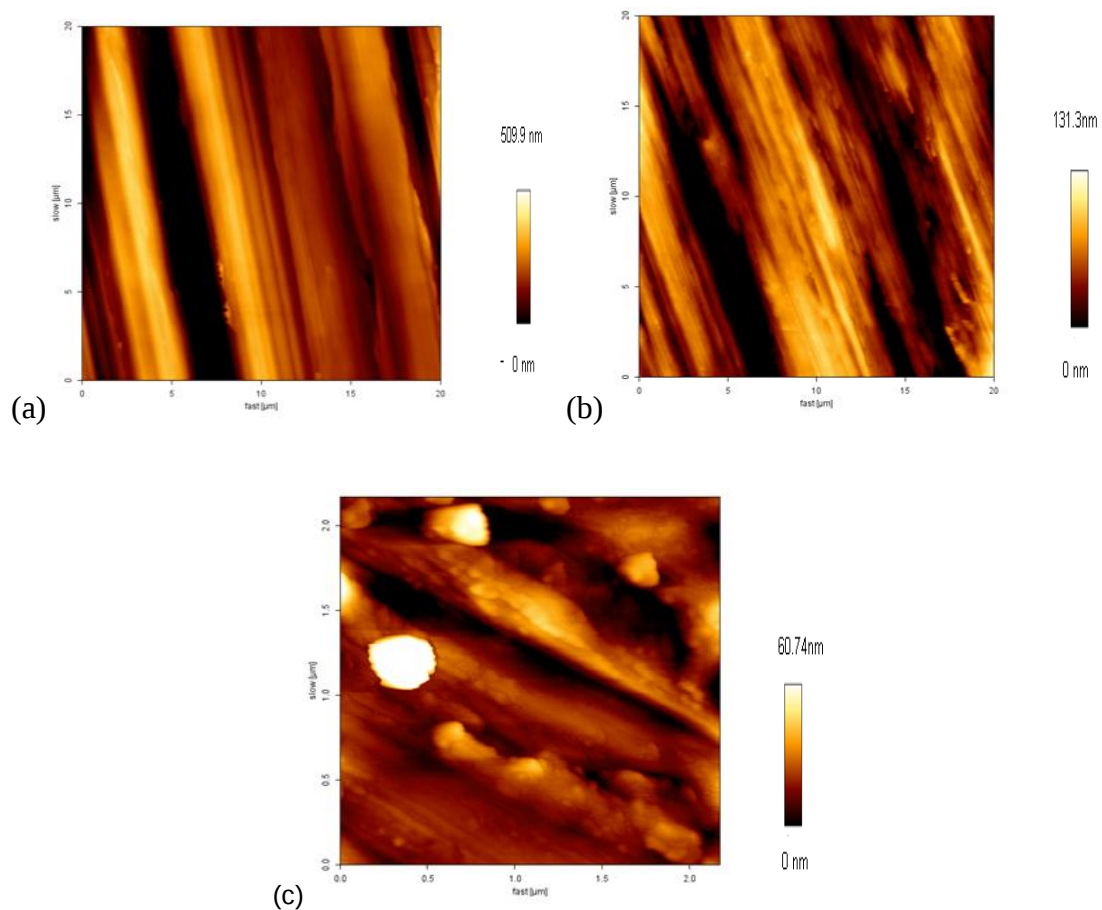


Figura 5.1.5 - Figura 2D Obtida com AFM modo não contato, da amostra de NiTi com acabamento de lixa 100 (a), lixa 600 (b) e lixa 1200 (c).

A linha traçada na imagem da figura 5.1.6 obtida AFM apresenta altura total da superfície de acordo com o tratamento dado as amostras. Em (a) polida com lixa 100, em (b) lixa 600 e em (c) lixa 1200.

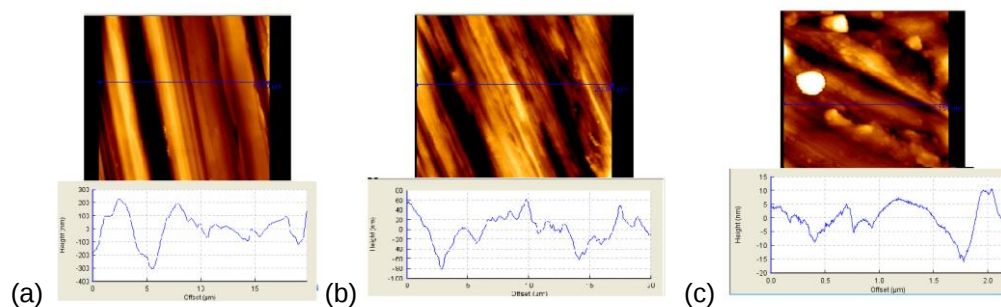


Figura 5.1.6- Perfil de rugosidade da superfície da liga de NiTi, obtida com Microscopia de Força atômica, amostra submetida a polimento mecânico de lixa 100 (a), lixa 600 (b), e com acabamento de lixa 1200

A figura 5.1.7 apresenta a conjugação dos três perfis anteriores em um único gráfico, para que se possa verificar a diferença de superfície conseguida com o polimento mecânico. Com a lixa 1200, foi possível conseguir uma superfície mais regular. Observa-se que os valores apresentados no eixo y são valores relativos e não absolutos e que o objetivo é o de comparação entre os perfis.

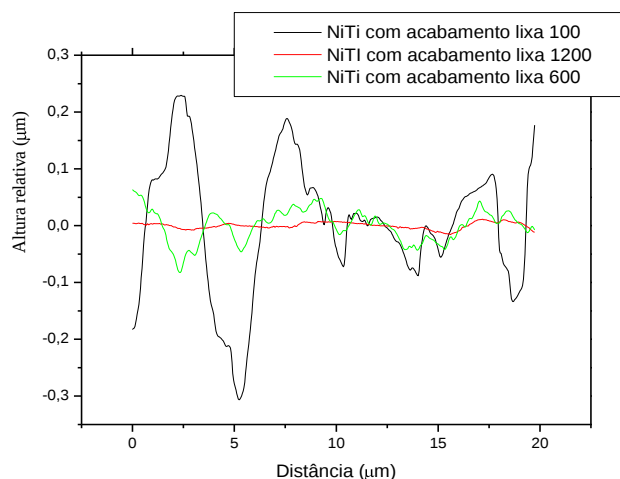


Figura 5.1.7- Gráfico associado dos perfis da amostra de NiTi, utilizando a técnica de AFM não contato, demonstrando a diferença de rugosidade das amostras submetidas a polimento mecânico com lixas, 100. 600 e 1200.

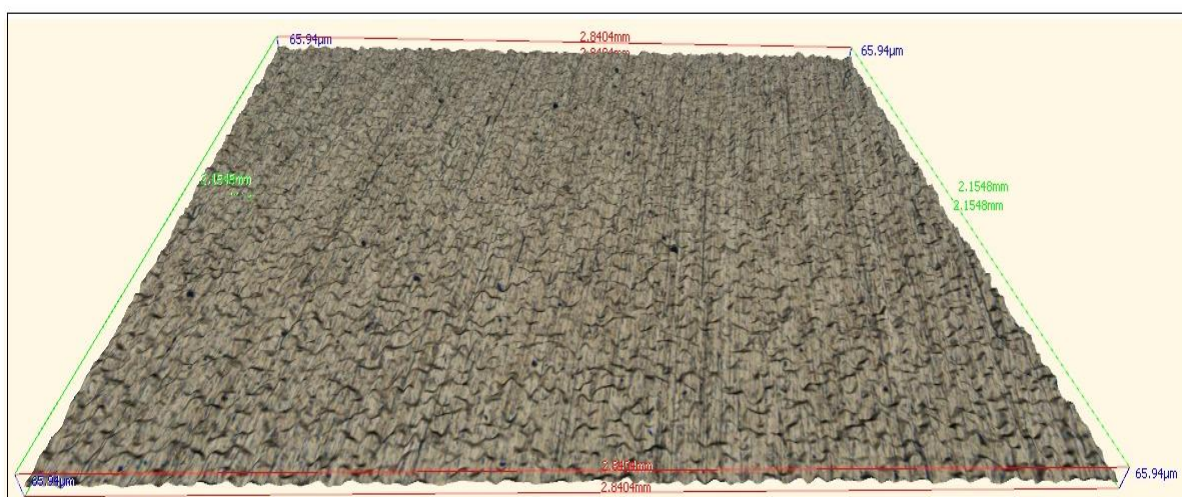
Esses valores de rugosidade poderiam ser definidos como um padrão indicativo de uma resistência a corrosão adequada, para utilização dos materiais em meios de cloreto, em valores de acidez (pH) compatíveis com os fluidos corpóreos. Os resultados aqui obtidos indicaram a correlação entre resistência a corrosão localizada e rugosidade, tanto em soro fetal bovino quanto em solução de Ringer.

Não foi possível com a técnica de AFM avaliar a rugosidade da superfície da amostra submetida a tratamento a laser. Isso em razão de limitações da técnica, como a distância do cantilever até a superfície da amostra. A ponta do cantilever deflexiona-se por ações de atração e repulsão, varrendo a superfície e gerando a imagem. Neste trabalho utilizou-se o modo não contato, e nesta condição de avaliação as forças que fazem a interação do cantilever com o material, são forças atrativas, consideradas forças fracas. Com o aumento da rugosidade obtida pelo tratamento a laser houve necessidade de maior afastamento da ponta em cantilever. Consequentemente, as forças atrativas não foram capazes de produzir uma imagem resolutiva (ARAÚJO 2005, MARCUS & MANSFELD, 2006).

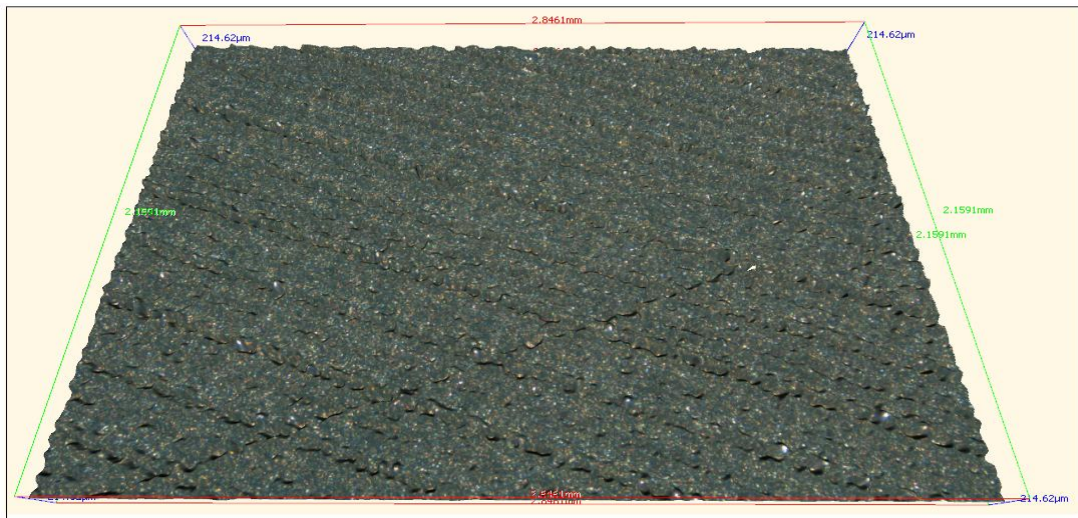
Tendo em vista esta limitação imposta a técnica do AFM, utilizou-se o microscópio a laser confocal, disponível em um microscópio Alicona equipado com programa Infinite Focus. Traçou-se imagens comparativas das superfícies dos corpos de prova com tratamento a laser e também superfícies do material submetido ao tratamento mecânico com lixa 600. Os resultados são apresentados a seguir.

5.1.2.2 Microscopia a Laser.

A figura 5.1.8 mostra a imagem em 3D obtida com microscópio Alicona, onde se verifica a superfície da liga de NiTi com acabamento de lixa 600 5.1.8(a) e submetida a modificação pela incidência do laser 5.1.8 (b). Com a finalidade de se ampliar a análise comparativa, utilizou-se também corpos de prova de Titânio, com resultados apresentados na figura 5.1.8(c). É possível verificar na superfície que a rugosidade produzida pelo laser, tanto no NiTi como no Ti é uniforme, seguindo um mesmo padrão. Essa maior rugosidade na superfície é acompanhada pela modificação da composição química, como será observado a partir dos resultados obtidos com as técnicas de análise de superfície, como a de XPS. Essas diferenças serão destacadas neste trabalho, no qual se compara a amostra submetida a polimento mecânico e amostras com tratamento para incremento de rugosidade pela incidência do laser.



(a)



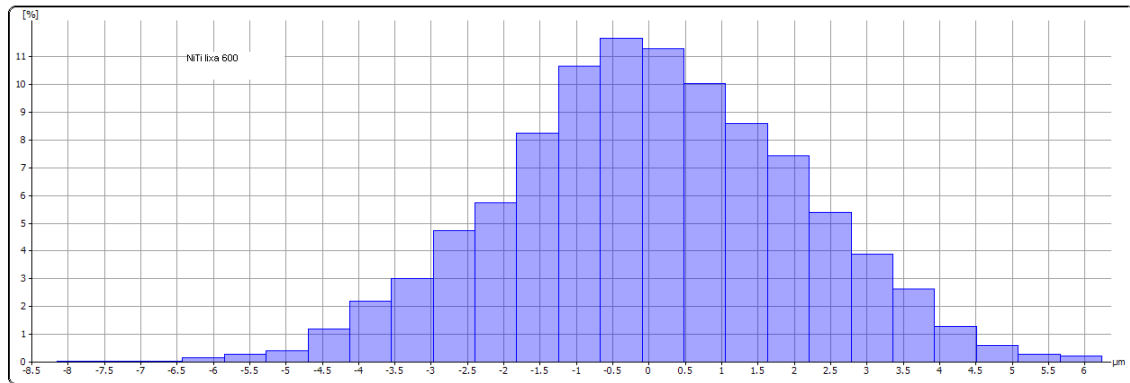
(b)



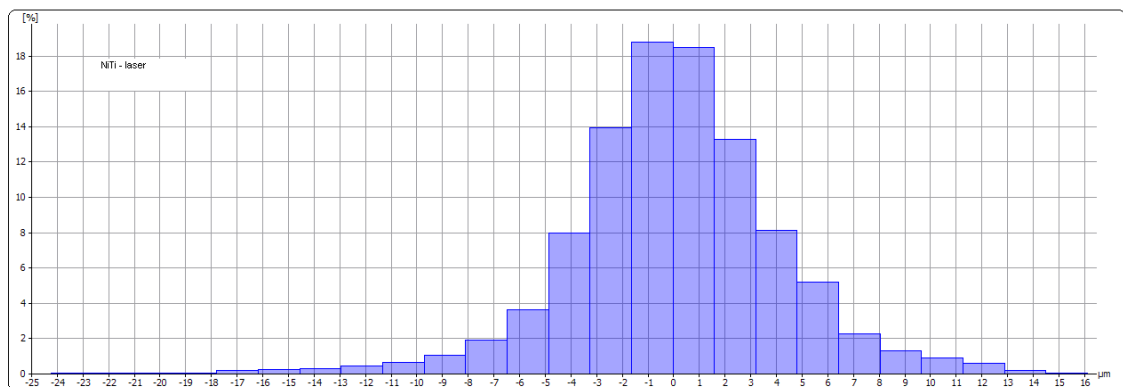
(c)

Figura 5.1.9 Fotografia obtida com Microscópio a laser com 100x de aumento. Em (a) liga de NiTi com polimento mecânico lixa 600, (b) superfície da liga de Níquel-Titânio modificada sob emissões de raio laser e em (c) liga de Titânio submetida a modificação da superfície com laser.

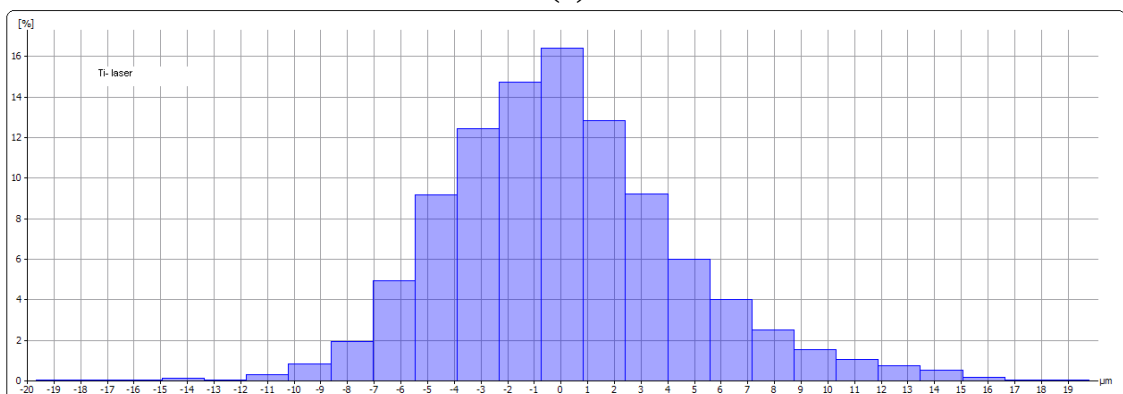
A figura 5.1.10 mostra a distribuição em histogramas da rugosidade nas amostras de NiTi preparadas ate a lixa 600 (a), NiTi com tratamento a laser (b) e do titânio com acabamento a laser. Caracterizam estes resultados o efetivo incremento na rugosidade da superfície das ligas após serem submetidas ao tratamento com laser.



(a)



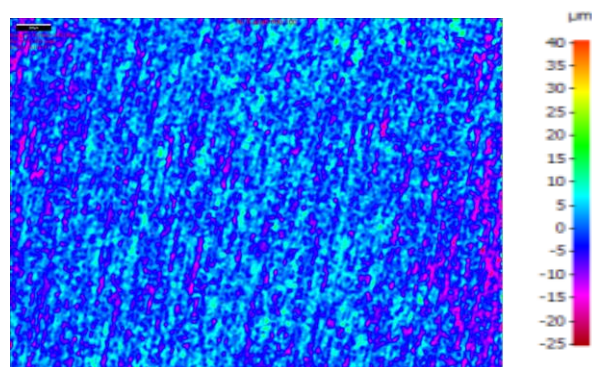
(b)



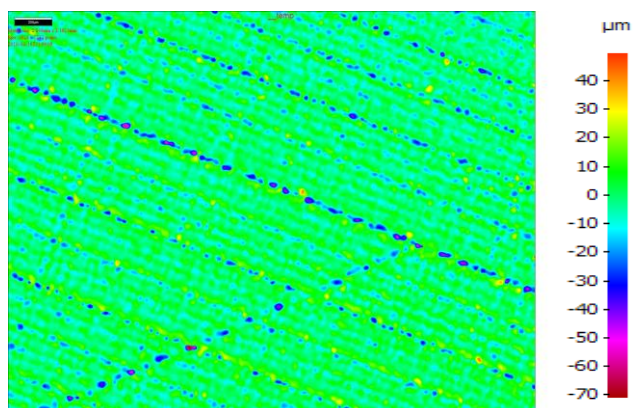
(c)

Figura 5.1.10- Gráfico de distribuição da rugosidade superficial das amostras de NiTi com polimento mecânico lixa 600 (a), NiTi com tratamento a laser (b) e Ti com tratamento a laser (c).100x

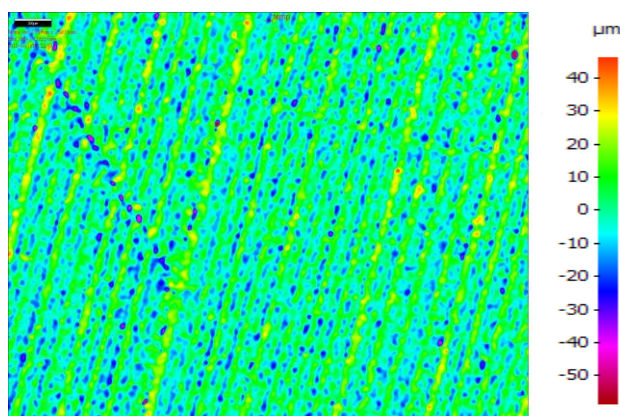
A figura 5.1.11 mostra o mapeamento da superfície, obtido com o microscópio Alicona. Na figura 5.11(a) polimento mecânico com lixa 600 da amostra de NiTi, NiTi com acabamento a laser na figura 5.11 (b) e a amostra de titânio que foi submetida a tratamento a laser é apresentado na figura 5.11(c). Os valores de rugosidade são colocados na tabela n. 5.1.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.1.11- Superfície da liga de NiTi, com polimento mecânico lixa 600 (a), em (b) superfície da liga de NiTi submetida a modificação a laser e em (c) superfície da liga de Ti submetida a modificação a laser. As imagens foram obtidas com a técnica de microscópio a laser Alicona.

Tabela 5.1- Rugosidade média da superfície da amostra de NiTi, com acabamento a lixa, e tratamento a laser e do titânio submetido a tratamento a laser, Alicona.

Amostra	Rugosidade média (Ra) μm
NiTi lixa 600	16.197
NiTi laser	30.812
Ti laser	34.346

5.1.2.3-MEV.

Confirmando os resultados obtidos por AFM e microscopia a laser, a figura 5.12 apresenta a diferença de rugosidade apresentada na superfície da liga de NiTi com os diferentes polimentos observada por microscopia eletrônica de varredura, sendo em 5.12(a) lixa 100, 5.12 (b) lixa 600 e em 5.12 (c) lixa 1200. Na lixa 100, ainda se observa marcas produzidas pelo disco utilizado para corte dos corpos de prova. À medida que o polimento vai se tornando mais efetivo, as marcas de corte desaparecem da superfície do corpo de prova, e há uma maior regularidade, confirmando os resultados obtidos com a técnica de AFM (fig.5.8)

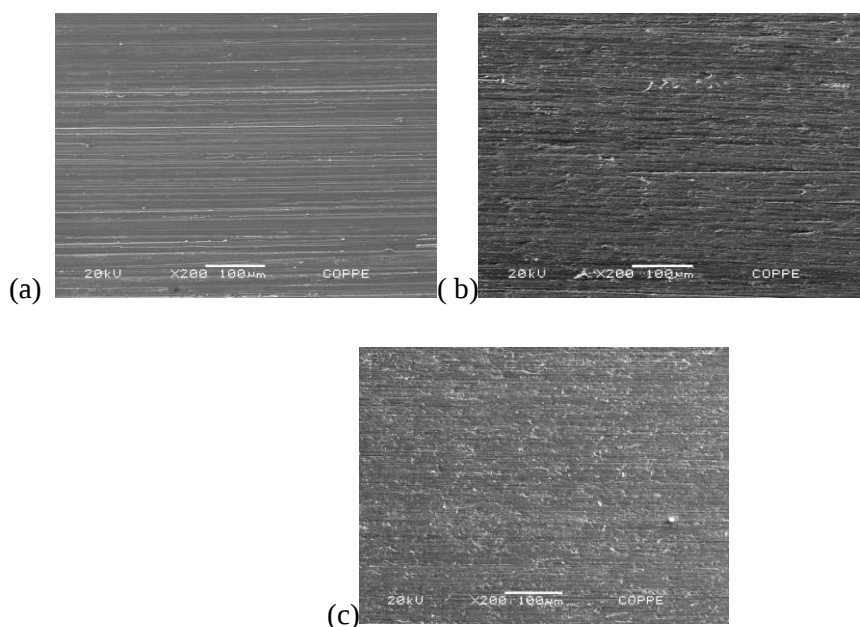


Figura 5.1.12- MEV aumento de 200x, da superfície da liga de NiTi, com acabamento mecânico de lixa 100 (a), lixa 600 (b) e lixa 1200 (c).

A figura 5.1.13 mostra as superfícies da liga de NiTi submetida a incidência de laser e com polimento mecânico de lixa 600, respectivamente. Caracteriza-se uma clara diferença, com alterações de morfologia, além do incremento substancial na rugosidade da amostra após o tratamento com laser.

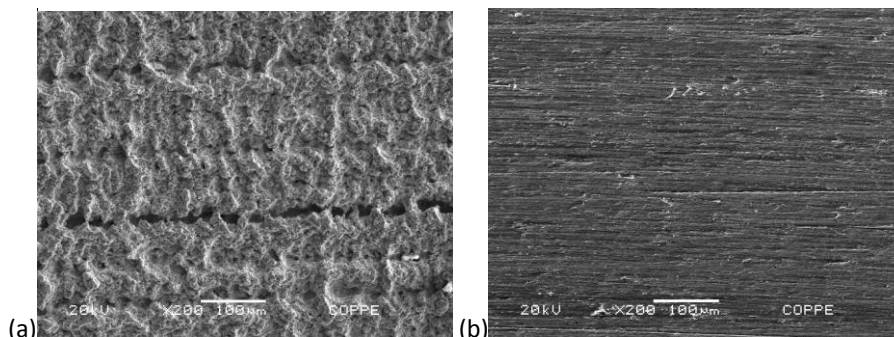


Figura 5.1.13- Fotografia obtida com o MEV, 200 x da superfície da liga de NiTi, em (a) observa-se a superfície da amostra de NiTi com tratamento a laser e em (b) observa-se a superfície da amostra de NiTi com acabamento de lixa 600.

Quando comparada a amostra de NiTi com laser e a amostra de Ti, não se verifica diferenças significativas na superfície. A incidência a laser produziu rugosidades comparáveis, o que é confirmado com os valores mostrados na tabela 5.1. A figura 5.1.14 mostra as superfícies das ligas NiTi e do Ti tratadas a laser, ambas obtidas com aumento de 200X. A figura 5.1.15 mostra o MEV da superfície do NiTi (a) 1000x , (b) 2000 x e (c) 5000 x. Cabe ressaltar ainda que os parâmetros utilizados neste trabalho são os mesmos que foram utilizados por Braga et al (2006), quando são caracterizadas a velocidade e a intensidade dos feixes de laser adequados para se produzir diferenças de rugosidade na superfície. Segundo esses autores, o aquecimento e o resfriamento rápido na superfície do metal tratado com o laser produz uma fundição da camada mais superficial. O aquecimento da liga na superfície com o laser produz uma fundição superficial, criando uma condição metálica diferente da original, o que se confirma com a análise do EDS. Incremento de O e C na superfície tratada a laser. Observando o MEV com 1000 vezes de aumento é possível verificar a modificação topográfica ocorrida com o uso do laser.

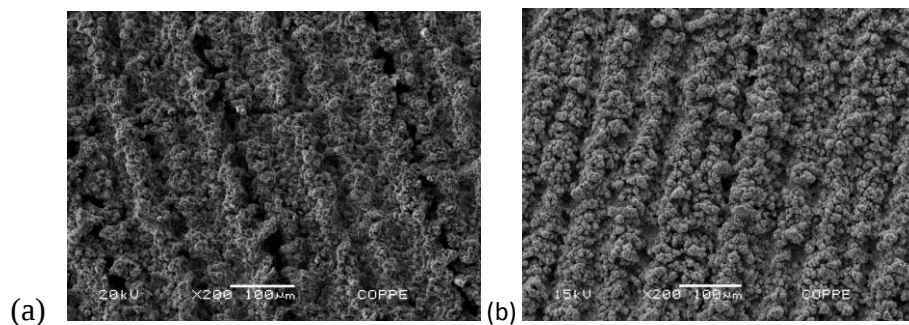


Figura 5.1.14- MEV, 200 x de aumento. Superfície da liga de NiTi, com acabamento a laser (a) e superfície da liga de titânio com acabamento a laser (b).

A figura 5.1.15 mostra o MEV da superfície do NiTi (a) 1000x , (b) 2000 x e (c) 5000 x.

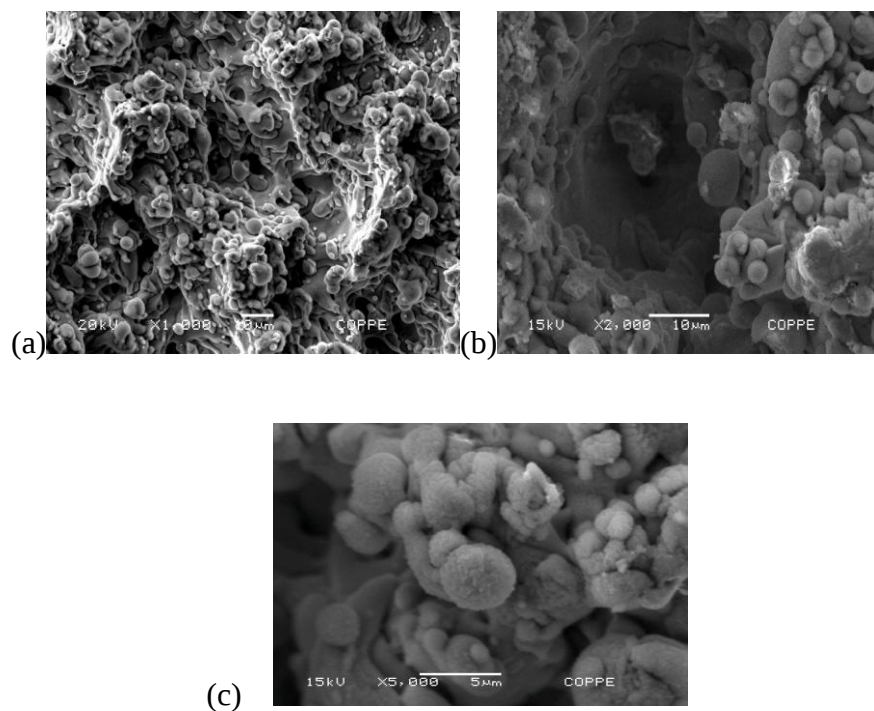


Figura 5.1.15- MEV da superfície da liga de NiTi submetida a irradiação a laser, com aumento de 1000 x (a) um aumento de 2000 (b) e aumento de 5000 x(c).

O aquecimento da liga na superfície com o laser produz uma fusão superficial, criando uma condição metálica diferente da original, o que se confirma com a análise do EDS. Incremento de O e C na superfície tratada a laser. Observando o MEV com

1000 vezes de aumento é possível verificar a modificação topográfica ocorrida com o uso do laser.

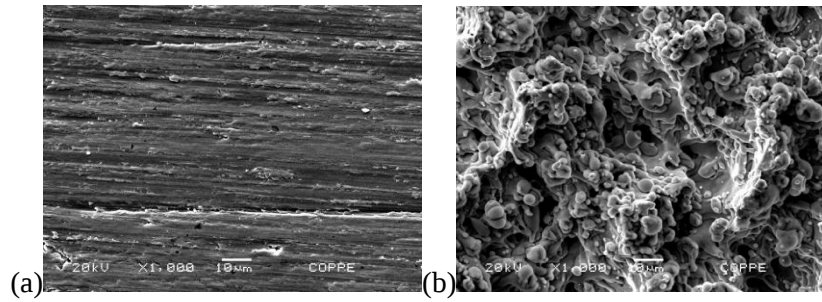


Figura 5.1.16- Fotografia obtida com MEV, com 1000 x de aumento, da superfície da liga de NiTi com acabamento de lixa 600 (a) e submetida a radiação a laser (b).

5.3 – ENSAIOS DE CORROSÃO.

5.3.1 – Curva Redox do eletrólito

A figura 5.3.1 mostra a curva Redox da solução de Ringer. Essa determinação é essencial para uma correta interpretação dos resultados obtidos com polarizações anódica e catódica do NiTi. Verifica-se correntes nulas em uma faixa de potencial até 1,2 mV no sentido anódico e também de -1,2V no sentido catódico. Essa faixa de potenciais dentro da qual se tem correntes nulas constitui o domínio de estabilidade eletroquímica da solução de Ringer. Resultado similar foi obtido com o meio DMEM, apresentado na fase inicial desse trabalho. Valores elevados de correntes anódicas, observados dentro desses limites ao se polarizar o NiTi, corresponderão a processos de oxidação envolvendo o material metálico. O pH medido da solução foi 6.0. O resultado de polarização redox demonstra, assim, que a solução de Ringer é um eletrólito estável na faixa de potencial abrangida nos ensaio de polarização.

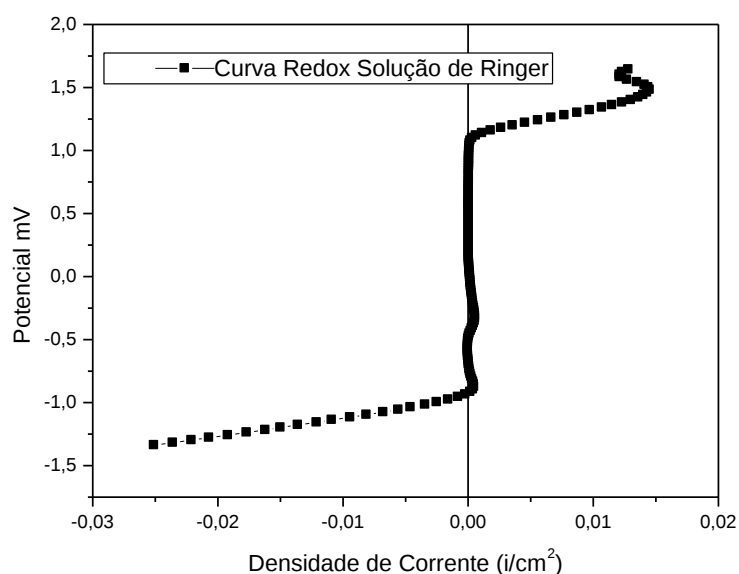


Figura 5.3.1 – Curva Redox da solução de Ringer (CaCl_2 6,0 (g/l), KCL 0,3 (g/l) e Cloreto de Cálcio 0,2 (g/l)) cujo pH medido 6.0.

5.3.2 – Impedância

Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas sempre no potencial natural da liga imersa na solução de ensaio. Essa técnica permite acompanhar a evolução com o tempo da interface metal/solução, definindo tendências com o tempo de uma maior ou menor proteção anticorrosiva do filme de passivação formado. As medidas de impedância da liga de NiTi com polimento mecânico são apresentadas na figura 5.3.3. Observa-se que com o aumento de tempo de imersão ainda se observa valores elevados de resistividade da amostra, correspondendo a uma camada de passivação protetora. Os ensaios foram efetuados com tempos de 1 hora, 24 horas e 72 horas. Observa-se valores elevados de impedância, que se mantêm com o tempo, com valores ainda elevados de resistência a polarização para tempos de imersão da ordem de 70h. Esses resultados demonstram a estabilidade da passivação.

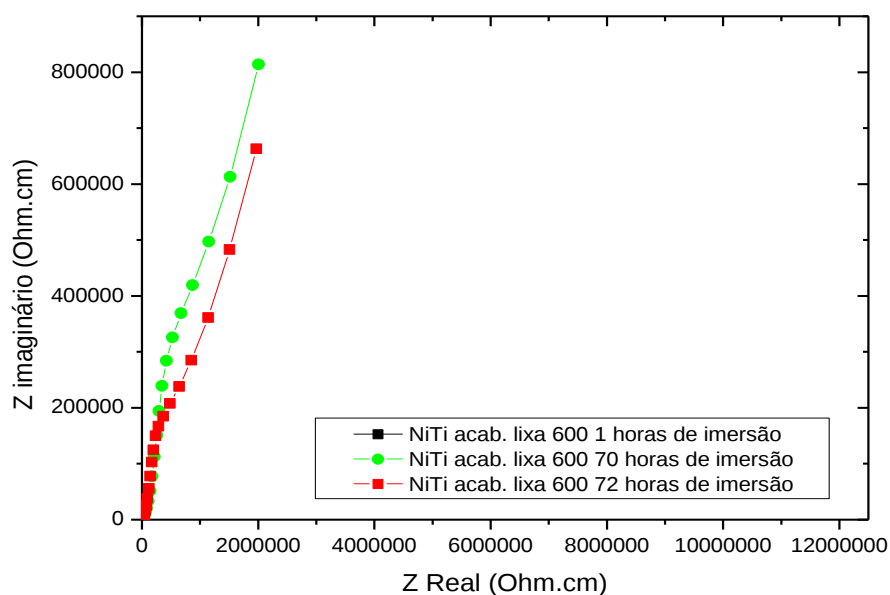


Figura 5.3.2- Medida de impedância da liga de NiTi submetida a polimento mecânico de lixa 600. As amostras foram ensaiadas com tempo de imersão 1 hora (■), 70 horas (●), 72 horas (■) pH 6.0

Da mesma forma que se observou com as amostras submetidas a polimento mecânico, as amostras de NiTi submetidas a tratamento a laser, apresentadas na figura 5.3.3, apresentaram valores de impedância elevados, aumentando a com o tempo de imersão da liga. As medidas de impedâncias foram efetuadas com 1 hora, 24 horas, 70 horas e 72 horas de imersão em solução de teste, de pH 6.0. Não foram

consideradas eventuais variações de superfície específica induzidas pelo aumento de rugosidade. Entendendo que a superfície efetiva mais rugosa e maior, os valores de impedância seriam ainda mais elevados caso fosse possível determinar com precisão a área real exposta ao eletrólito.

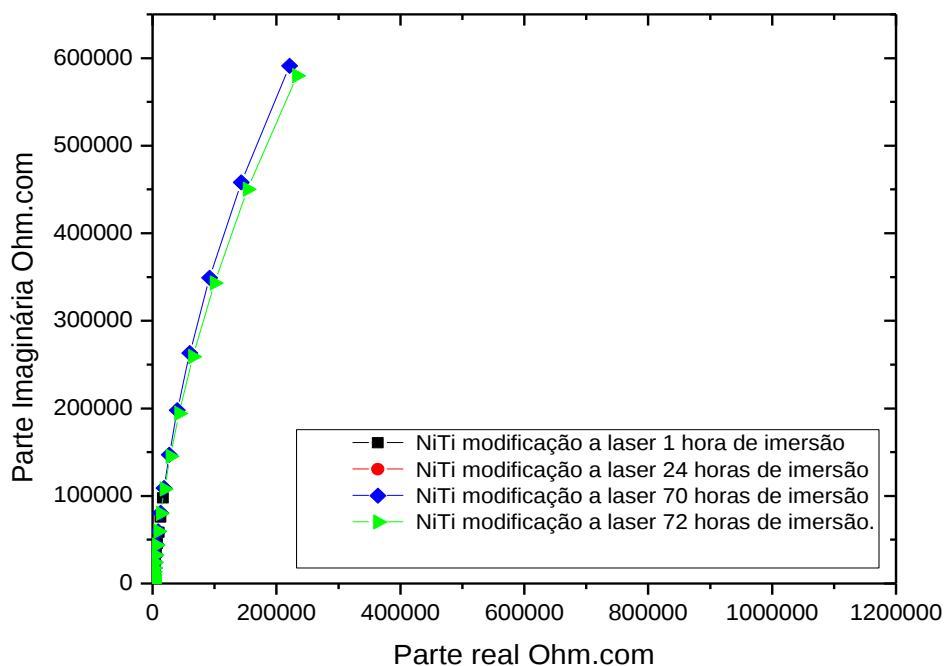


Figura 5.3.3 – Gráfico de medida de impedância Eletroquímica da amostra de NiTi com acabamento a laser, submersa em solução de Ringer, no tempo de 1 hora, 24 horas, 70 horas e 72 horas. NiTi com modificação de superfície a laser com imersão de: (■) 1 hora, (●) 24 horas, (◆) NiTi 70 horas de imersão, (▶) 72 horas de imersão. pH 6.0

A figura 5.3.4 mostra as curvas de impedância da amostra de Titânio, utilizado nestes ensaios eletroquímicos como controle. As amostras de Ti foram colocadas submersas com o tempo de 24 e 70 horas, e verifica-se uma estabilidade do óxido, tendo em vista que as medidas são crescentes.

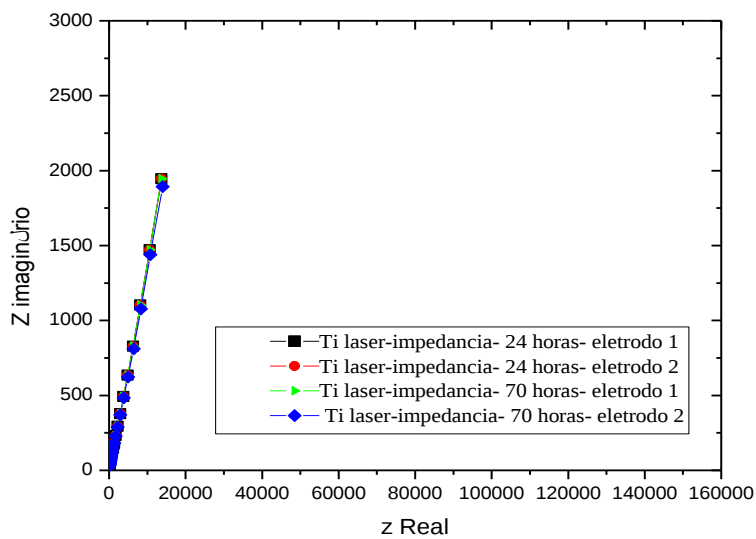


Figura 5.3.4 – Ensaio de Impedância Eletroquímica em solução de Ringer da amostra de Titânio submetido a tratamento a laser com os seguintes tempos de imersão: imersão. 24 horas (■) , 1 hora (●) , 70 horas (►) e 72 horas de imersão. (◆). pH 6.0

Resultados semelhantes foram obtidos por Spinelli (2005), utilizando o medidas similares em potencial de circuito aberto. Os autores mensuraram a corrente por uma hora de imersão e verificaram que a tendência da curva era a de estabilização do óxido, com a melhora da camada de passivação.

5.3.3 Polarização.

A figura 5.3.5 mostra o gráfico com as curvas de polarização das amostras lixa 100, lixa 600 e lixa 1200. É possível verificar que as amostras ensaiadas com polimento mecânico de lixa 600 apresentaram aumento de corrente em potencial próximo de 600 mV. A amostra ensaiada com lixa 100, também apresentou aumento de corrente, em uma faixa de potencial que observando a curva redox (figura 5.3.1), em valor que estaria já na faixa de potencial de oxidação do meio, determinada em ensaios de polarização para determinação de curvas redox.

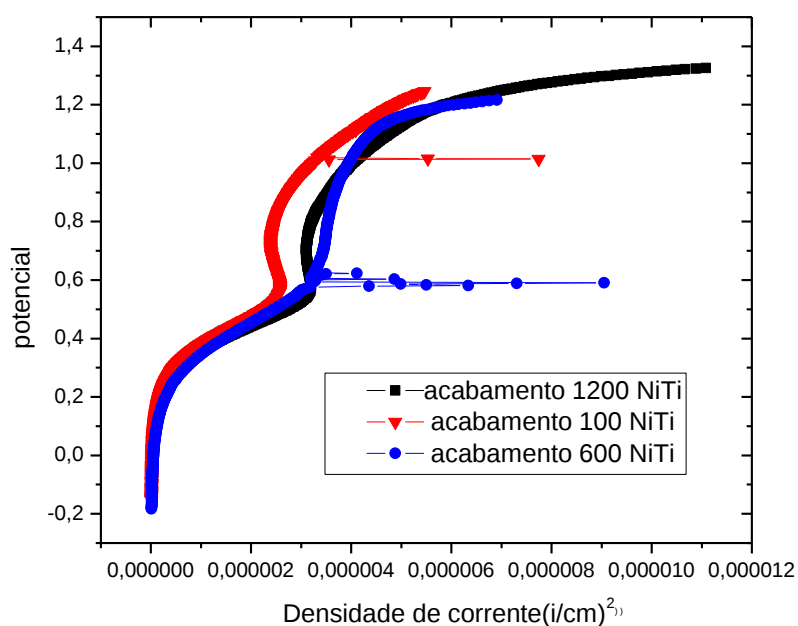


Figura 5.3.5 – curva de polarização anódica das amostras de NiTi com acabamento mecânico: lixa 100 (♦), lixa 600 (▼), lixa 1200 (■) pH 6.0

A figura 5.3.6 mostra as curvas de polarização das amostras de NiTi submetida a tratamento a laser. As amostras ensaiadas apresentaram corrosão localizada em potenciais abaixo de 0.5 mV., comparando com as curvas de polarização das amostras submetidas a polimento mecânico, verifica-se que estes resultados confirma o que o estudo piloto apresentou, o aumento de rugosidade diminui a resistência à corrosão localizada. A rugosidade média das amostras é apresentada na tabela (5.1). Autores demonstram a relação do acabamento da superfície com a resistência a corrosão localizada. Quanto mais irregular a superfície do NiTi maior possibilidade de corrosão localizada (1999, GRIMSDOTIRR & PETTERSEN,1997; HUNT *et al.*; SHABALOVISKAYA, 2007), mesmo em meios mais agressivos, observou-se também que a liga de NiTi com superfície mais regular apresentava melhor resistência a corrosão (BUCCI & PONCIANO, 2003).

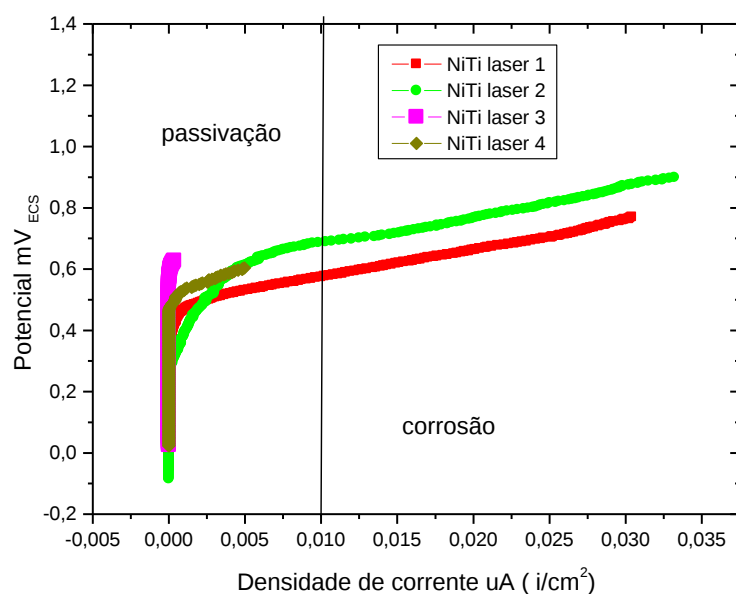


Figura 5.3.6 – Curvas de polarização anódica da liga de NiTi submetida a modificação de superfície a laser, amostra 1 (■) amostra 2 (●) , amostra 3 (▲) e amostra 4 (◆). Eletrólito, solução de Ringer. pH 6.0

A figura 5.3.7 mostra as curvas de polarização levantadas, as amostras NiTi 600, NiTi laser para incremento de rugosidade e Ti laser. Todas estas amostras foram ensaiadas com 72 horas de imersão em solução de Ringer, pH 6.0. Observa-se que as amostras polarizadas com um tempo mais longo de imersão (72 horas) não apresentaram corrosão localizada.

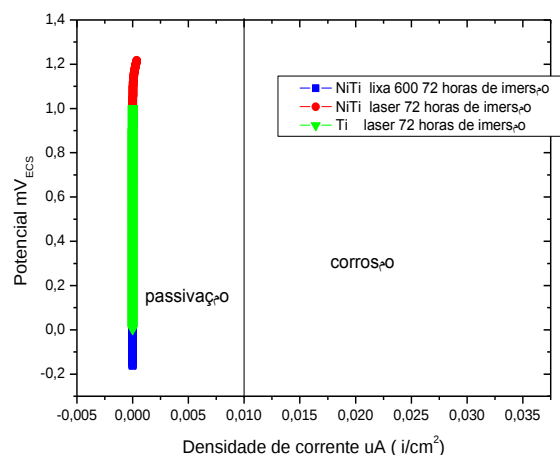


Figura 5.3.7- Curvas de polarização em solução de Ringer, pH 6.0- (■) NiTi lixa 600, (●) NiTi laser, (▼) Ti laser (▼), ensaios efetuados após 72 horas de imersão no eletrólito.

Apesar do aumento da rugosidade superficial favorecer a corrosão localizada (GRIMSDOTTIR & PETTERSON; BOUREAL, 1998; BUCCI & PONCIANO 2003), verificou-se neste estudo, que com maior tempo de imersão a liga não sofre aumento de corrente por corrosão localizada. Há uma estabilização maior na camada de passivação, como indicam as medidas de impedância.

A figura 5.3.7 mostra as curvas de polarização levantadas, as amostras NiTi 600, NiTi laser para incremento de rugosidade e Ti laser. Todas estas amostras foram ensaiadas com 72 horas de imersão em solução de Ringer, pH 6.0. Observa-se que as amostras polarizadas com um tempo mais longo de imersão (72 horas) não apresentaram corrosão localizada.

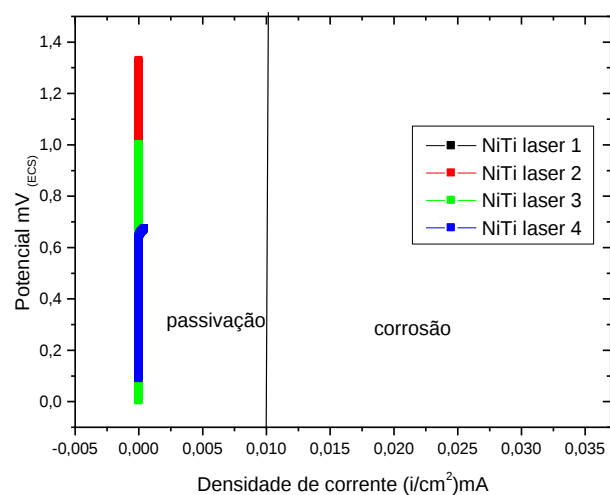


Figura 5.3.8- Curvas de polarização das amostra de NiTi a laser, polarizada após 72 horas de imersão, eletrólito solução de Ringer, pH 6.0

Com tempos de imersão maiores ainda, figura 5.3.9 é possível verificar a estabilidade da liga na solução de Ringer e que esta não sofre corrosão localizada.

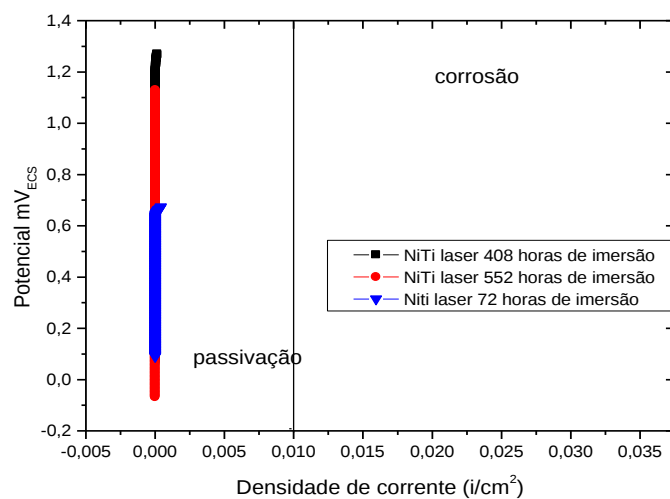


Figura 5.3.9- Curvas de polarização anódica, em solução de Ringer, pH 6,0 das ligas de NiTi com modificação superfície com irradiação a laser, tempos de imersão: 72 horas de imersão(▼), 408 horas de imersão(■) e 552 horas de imersão(●).

Segundo Pourbaix (1978) o Ti não é um metal nobre, contudo um metal que se passiva. A figura 5.3.10 mostra o diagrama de equilíbrio do Ti e verifica-se que o TiO_2 que aparece na superfície da liga de NiTi com polimento mecânico e tratamento a laser, se encontra no domínio de passivação. A passivação da liga de NiTi é constituída também de TiO_2 . Nas condições experimentais apresentadas neste trabalho, o Ni_2O_3 está no domínio de corrosão, seguindo a figura 5.3.10 (b) o pH medido do eletrólito é de 6,0. Seria uma camada muito fina nanométrica, com TiO_2 presente também.

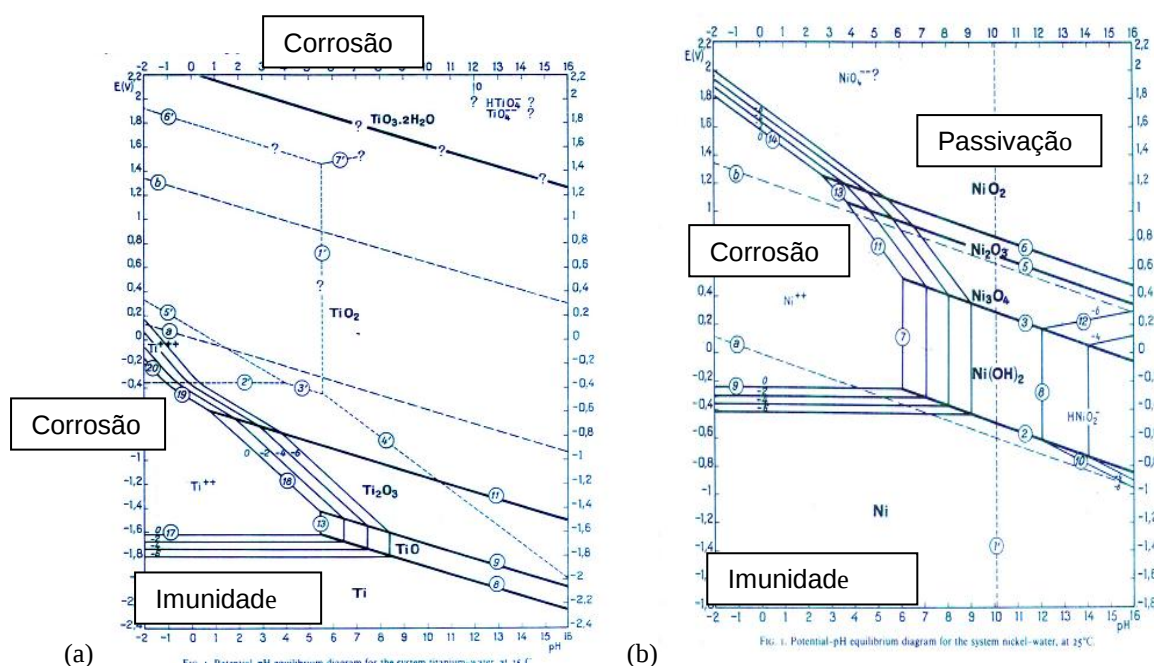


Figura: 5.3.10 – Diagrama de Equilíbrio de Pourbaix (a) Ti-água , (b) Ni-água

Apesar de a rugosidade favorecer a corrosão localizada, verificou-se que com o tempo de imersão a passivação da liga se torna mais efetiva e, portanto não apresenta aumento de corrente típica da corrosão localizada. A resistência a corrosão localizada após um período de imersão é descrita também por O'Brien (2002) que verifica que o Ni é liberado nos primeiros sete dias de imersão.

5.4 – ADESÃO CELULAR

Nos primeiros 15 minutos de interação observamos associação de células às superfícies do níquel-titânio. Isto é, células rapidamente aderiram àquelas superfícies independentemente destas terem sido “lixadas” ou tratadas com LASER (Figura 5.4.1).

AMOSTRAS	RADIOATIVIDADE	
	ASSOCIADA (em dpm*)	Δ (%)**
poço sem discos de Ti	1.522 $\pm$ 0.104	
discos de Ti sem células	Ø	
<u>discos com células:</u>		
Ti (15min)	1.083 $\pm$ 0.203	- (Ø)
NiTi-lix	1.104 $\pm$ 0.283	+ 1.9
NiTi-laser	0.894 $\pm$ 0.337	- 17.4
Ti (60min)	1.283 $\pm$ 0.188	- (+18.5)
NiTi-lix	0.979 $\pm$ 0.230	- 23.7
NiTi-laser	1.045 $\pm$ 0.170	- 18.5
Ti (180min)	1.332 $\pm$ 0.099	- (+23.0)
NiTi-lix	1.164 $\pm$ 0.102	- 12.6
NiTi-laser	1.230 $\pm$ 0.140	- 7.6

*dpm = desintegrações por minuto.

10⁵ x 10 foram levadas a aderirem às superfícies. Após 15-180min, as superfícies foram lavadas e as células foram solubilizadas com SDS. O solubilizado foi ressuspenso em líquido de cintilação e levado a um contador de cintilação líquida. experimentos foram conduzidos em triplicata.

**Diferenças = 10% são significativas (teste T, *Student*)

Figura 5.4.1- Interação de células (HOB) com a superfície de discos de NiTi submetidos ou não a polimento mecânico ou a irradiação com laser.

Superfícies de NiTi, polidas ou não, ou ainda, irradiadas ou não com laser, não se revelaram citotóxicas. As células HOB aderiram às superfícies e entraram em divisão. Além disso, superfícies mais rugosas favoreceram a adesão celular. Isto é, maiores taxas

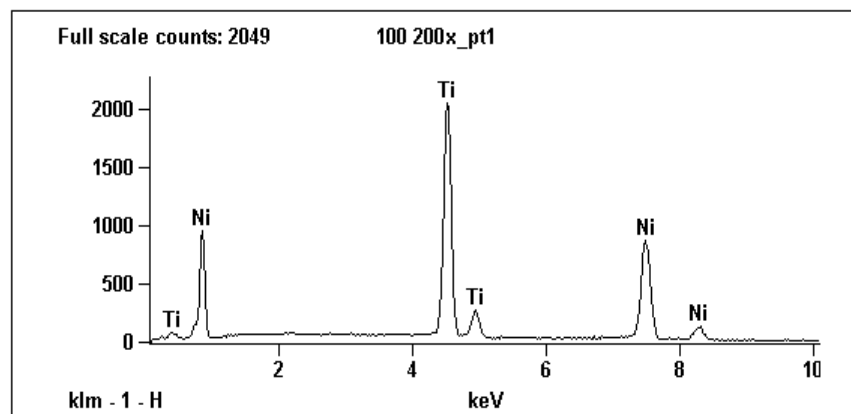
de citoadesão foram detectadas em células associadas à discos não polidos e/ou tratados ou não com laser. Resultados semelhantes foram obtidos por Kapanem (2002) e Wirth *et al.* (2005). A 180 min de interação não observamos diferenças significativas nas taxas de proliferação entre células associadas a cada uma das superfícies, antes ou após polimento ou irradiação destas. Segundo Wever *et al.* (1997), Fin *et al.* (1999) e Yang *et al.* (2004), superfícies formadas por TiO_2 são biocompatíveis as células ósseas a elas aderem e, em decorrência, ativam o programa divisão celular. É importante aqui nos referirmos à relação TiO_2 - células de mamíferos, visto que, em solução e no microambiente de implante, implantes de Ti ou NiTi tendem, com o passar do tempo, à oxidação. Com isto, TiO_2 passar a prevalecer na interface implante-células.

5.2 - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE.

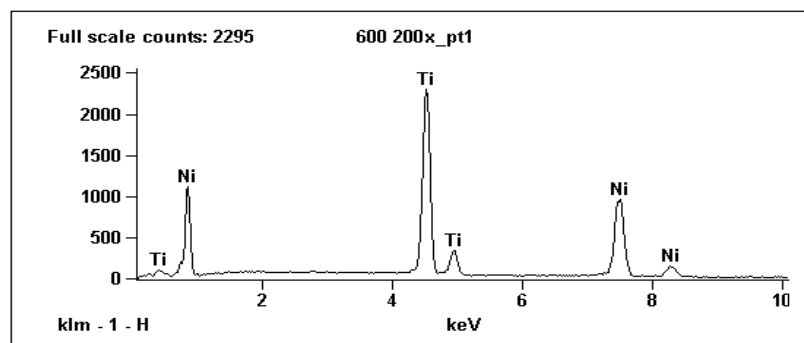
5.2.1 EDS (“Energy dispersive X-Ray detector”).

A maior estabilidade do óxido de passivação, que torna o material resistente a corrosão, bem como a eliminação ou redução do teor de Ni na superfície da liga de NiTi, vêm sendo apontados, por diversos autores, como fatores necessários para se garantir a sua biocompatibilidade (O'BRIEN *et al* 2002, ARMITAGE *et al.* (2003); MICHARDI *et al.* 2007).

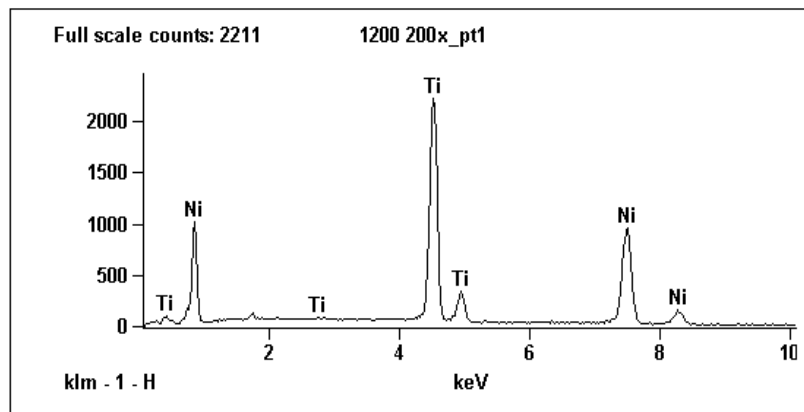
Na figura 5.2.1 se mostra o espectro do NiTi formado pelos comprimentos de ondas emitidas pelo EDS. Observa-se a presença dos elementos Ni e Ti, na superfície e volume adjacente das amostras submetidas a polimento mecânico (a) lixa 100, (b) lixa 600 e (c) lixa 1200 e superfície modificada pela incidência de raios laser (d).



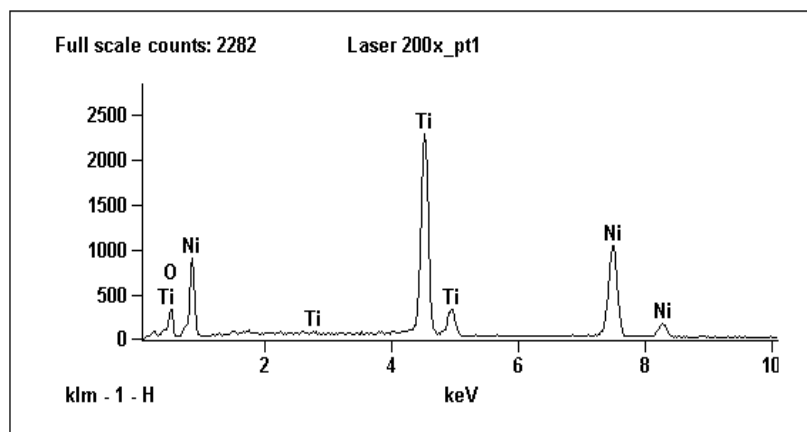
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.2.1- EDS do NiTi (a) submetidas a polimento mecânico de lixa 100, (b) polimento mecânico lixa 600, (c) polimento mecânico lixa 1200 e (d) tratamento a laser (d). Aumento de 200x, aceleração de voltagem 20Kv.

Para melhor entendimento, a tabela 5.2.1 apresenta a proporção dos elementos presentes nas amostras da liga de NiTi submetidas ao polimento mecânico com lixas 100, 600 e 1200 e o NiTi com laser. A liga de NiTi utilizada neste trabalho apresenta uma composição química em seu volume de 55,94% de Ni em balanço com o Ti, conforme certificado pela empresa Memory-Metalle GmbH. Os valores proporcionais de Ni e Ti analisados pelo EDS nas amostras submetidas a polimento mecânico indicam um aumento de Titânio na superfície da amostra em relação a encontrada no volume. O resultado da amostra submetida a laser sugere uma ainda uma quantidade maior de níquel em relação ao titânio, mas indica um incremento

considerável de Oxigênio. Esse efeito poderia ser resultante da formação de uma fase de óxido de maior espessura, em consequência do processo de fundição superficial produzido pelo laser em presença de oxigênio.

Tabela 5.2.1 - Quantificação dos elementos químicos constituintes da superfície da amostra de NiTi com acabamento diferentes tipos de acabamento mecânicos, e tratamento a laser, utilizando-se a técnica de EDS, utilizando MEV.

Amostra	Ti	Ni	O
NiTi	47.36 w%	52.64 w%	
Lixa 100	52.44 a%	47.56 a%	
NiTi	47.51 w%	52.49 w%	
Lixa 600	52.59 a%	47.41 a%	
NiTi	47.52 w%	52.48 w%	
Lixa 1200	52.60 a%	47.40 a%	
NiTi	37.65 w%	43.62 w%	8.72 w%
LASER	29.12 a%	27.53 a%	3.35 a%

Excluindo o oxigênio das ultimas duas linhas:

		Ni %at	Ti %at
NiTi		0,536729	0,463271
Laser		0,514034	0,485966

Spinelli em 2005 faz uma comparação entre a liga de NiTi conforme recebida e a liga de NiTi após polimento mecânico. Utilizando EDS e XPS ele caracteriza que a liga conforme recebido apresenta uma quantidade de oxigênio na superfície muito maior do que a amostra que foi polida, relatando que a presença do oxigênio seria o motivo para diminuição da resistência à corrosão localizada. O autor não apresenta em seus estudos a qualidade da superfície da liga antes e após o polimento. Sendo portanto este resultado questionável, pois outros autores demonstram que o acabamento de superfície é determinante na resistência a corrosão (BUCCI & PONCIANO, 2006, SHABALOVSKAYA, 2007).

5.2.2- XPS

Nas amostras submetidas a polimento mecânico de lixa 600, observou-se a formação de uma camada de óxido de passivação de aproximadamente 3 nm de espessura formada por TiO_2 , com uma margem de precisão aproximada de $\pm 10\%$, utilizou-se as proporções das áreas de picos relativas, corrigidas pelos fatores de sensibilidade dos elementos correspondente. A espessura mensurada neste trabalho se encontra em conformidade com Wong *et al.*, 2007, que verificou em seus estudos a espessura de 5 nm. O autor verificou a possibilidade de aumentar esta espessura até 56 nm, submetendo a amostra a um tratamento hidrotérmico específico (180 °C / 24 h).

A figura 5.2.3 mostra o espectro total das amostras de NiTi com polimento mecânico, com lixa 600, com 13,4% at. de Ni e 2,6% at. de Ti da camada de passivação.

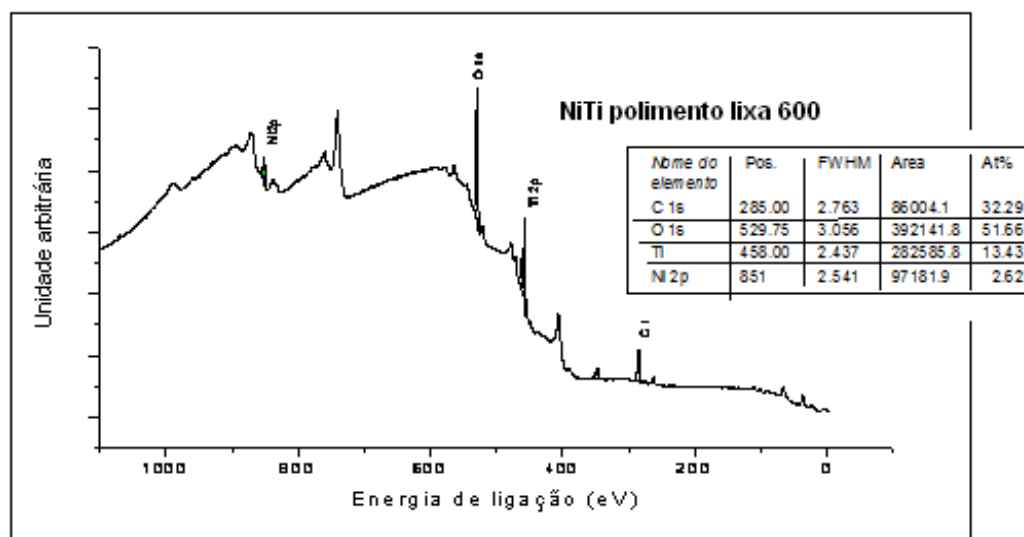
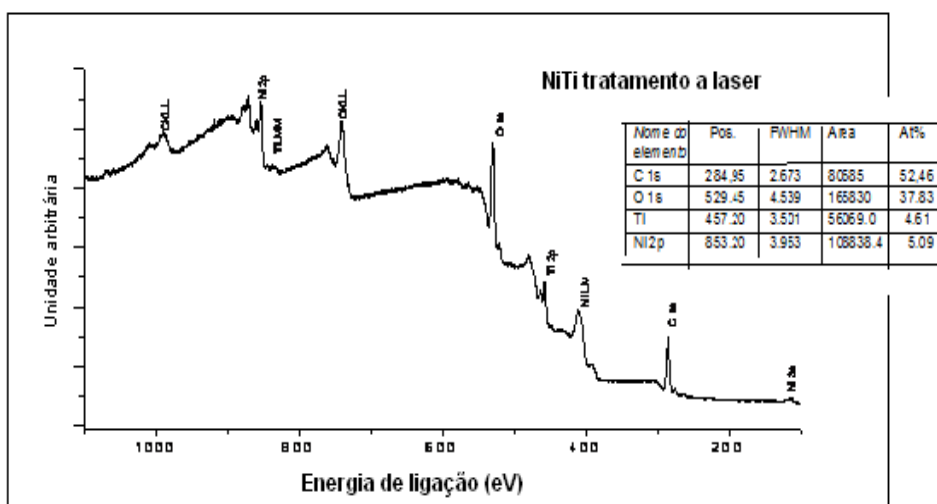


Figura 5.2.2- Espectro total da superfície da liga de NiTi submetida a polimento mecânico.

A figura 5.2.3 mostra o espectro total da amostra submetida a tratamento a laser. O tratamento a laser aumentou a porcentagem de Ni na superfície da liga, quando comparada com a amostra polida. NiTi a laser apresenta uma proporção equiatômica de Ti / Ni, um enriquecimento de carbono e oxigênio, quando comparada com a amostra polida. O incremento de oxigênio também é observado com a técnica de EDS, confirmando os resultados do XPS.



5.2.3 – Espectro total da superfície da liga de NiTi submetida a tratamento a laser.

Levando-se em consideração a informação do XPS a amostra com polimento mecânico apresenta a camada passiva em torno de 2 nm. Os resultados XPS sugerem (Fig. 5.2.6) que esta consiste de uma camada nanométrica de TiO_2 e Ni [3] (Ni_2O_3) na superfície e abaixo desta se encontra fase metálica ($\text{Ni}[0]$ e TiO_2), similar ao que foi encontrado nos estudos de O'Brien (2002). O autor também verificou uma fina camada, de NiO na superfície com uma camada mais espessa de TiO abaixo desta. Quando foi analisada a superfície submetida a incremento de rugosidade com tratamento de feixe de raios laser verifica-se na camada superficial também NiO. O Ni metálico, presente no volume da amostra foi encontrado em proporção menor, sugerindo a formação de uma camada fundida de óxidos de Ni e de Ti. Com uma espessura em torno de 3 nm (Fig. 5.2.11).

O Wong *et al.* (2007) verifica a proporção 3,5 at% de Ni e 11,8 % de Ti em amostra de NiTi submetida a polimento mecânico, valores aproximados ao encontrado neste trabalho, da mesma maneira que Chrznowski (2008), 8 at% e 18,1 at%.

A Tabela 5.2.3 apresenta % at. da superfície da liga excluindo a contribuição do carbono. Como já discutido há um empobrecimento de Ni na amostra polida quando comparada com a amostra de NiTi submetida a laser.

Tabela 5.2.3- Composição em percentual atômico, do óxido de passivação das amostras de NiTi submetidas a polimento mecânico e incremento de rugosidade com o laser. XPS, após Sputering.

Condição de superfície do NiTi	Oxigênio (%at.)	Titânio (%at.)	Níquel (%at.)
Polimento mecânico lixa 600	64.9	27.4	7.7
Tratamento a laser	73.9	12.1	14.0

A figura 5.2.4 Mostra o espectro do carbono da superfície da amostra de NiTi submetida a polimento mecânico. O carbono (C 1s) mostra estruturas (C-H, C-O, O-C=O) típicas para a contaminação da amostra por hidrocarbonetos devido a exposição ao ambiente (WONG *et al.*, 2005 E OLIVEIRA *et al.* 2005).

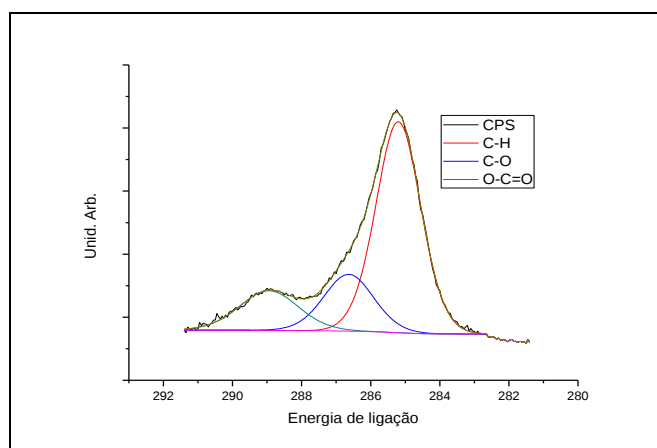


Figura 5.2.4- XPS- Espectro do C da superfície do NiTi com polimento mecânico.

A figura 5.2.5 mostra o espectro do Ni (Ni 2p) na camada da superfície da liga com polimento mecânico, predomina uma fase metálica de Ni. Uma pequena contribuição ao pico é dada pela formação de uma fase oxidada de Ni₂O₃. Na superfície da amostra observa-se também a presença de uma camada passiva de TiO₂ (Fig. 5.2.6).

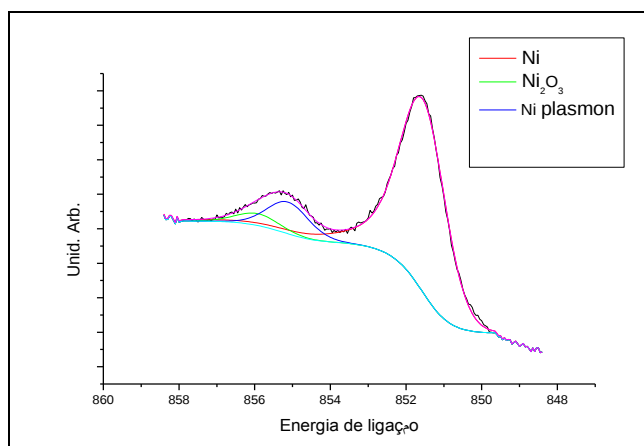


Figura 5.2.5 – XPS, Espectro Ni 2p, Amostra de NiTi polida com lixa 600.

A figura 5.2.6 mostra o espectro de titânio o qual apresenta na camada de passivação apenas TiO_2 (Ti2p) na liga de NiTi submetida a polimento de lixa 600. O espectro de oxigênio O 1s, mostrado na Figura 5.2.8, confirmou a presença de óxidos metálicos que podem ser devidos a óxidos de titânio ou níquel com a componente centrada a 329,8 eV.

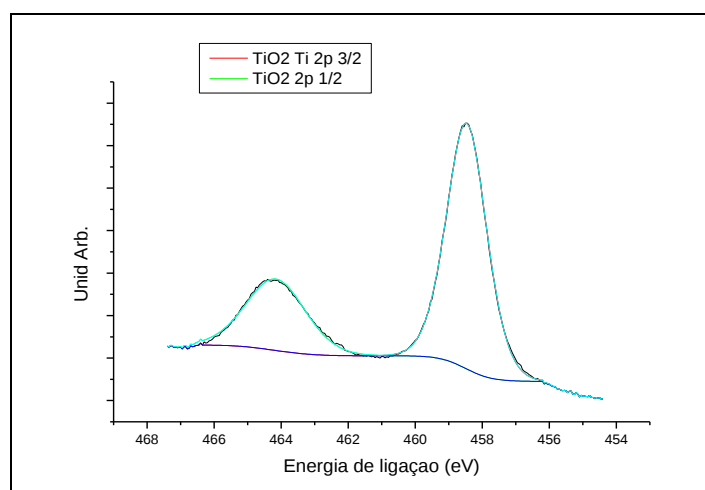


Figura 5.2.6- XPS- Espectro do Ti $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ Amostra de NiTi polida com lixa 600.

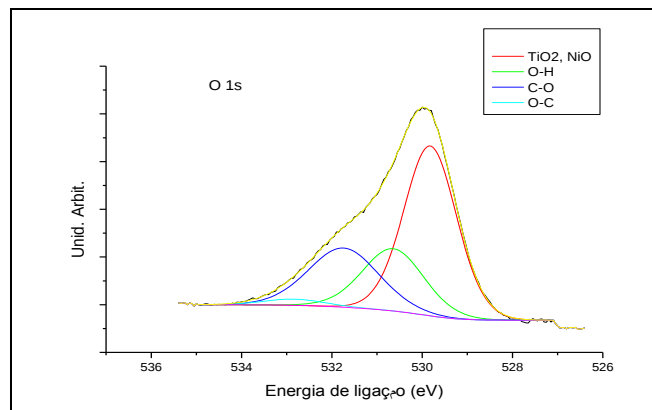


Figura 5.2.7- XPS – Espectro do O1s da amostra de NiTi polida com lixa 600.

O tratamento a laser com a finalidade de aumentar a rugosidade, trouxe características diferentes às apresentadas na superfície da amostra de NiTi submetida a polimento com lixa 600. A figura 5.2.8 mostra o espectro C 1s do carbono na superfície da amostra de NiTi submetida a incremento de rugosidade com aplicação do feixe de laser. O espectro mostra que há formação de uma fase carbeto de Ni (Ni_3C) e de Ti (TiC) na superfície devido as altas temperaturas presentes durante a irradiação.

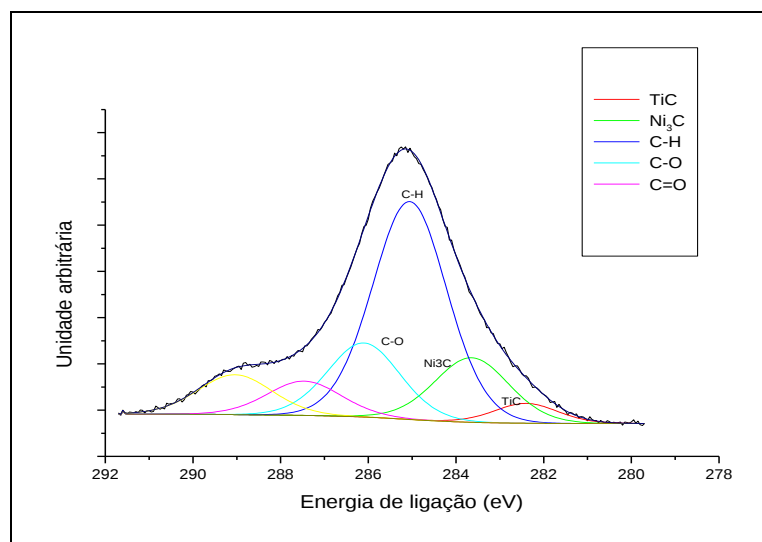


Figura 5.2.8- XPS, Espectro C1s amostra NiTi submetida a incremento de rugosidade com o laser.

A figura 5.2.10 mostra o espectro do O1s. A amostra com tratamento a laser, o oxigênio mostra uma nova banda na baixa energia provavelmente relacionada com a formação de TiO.

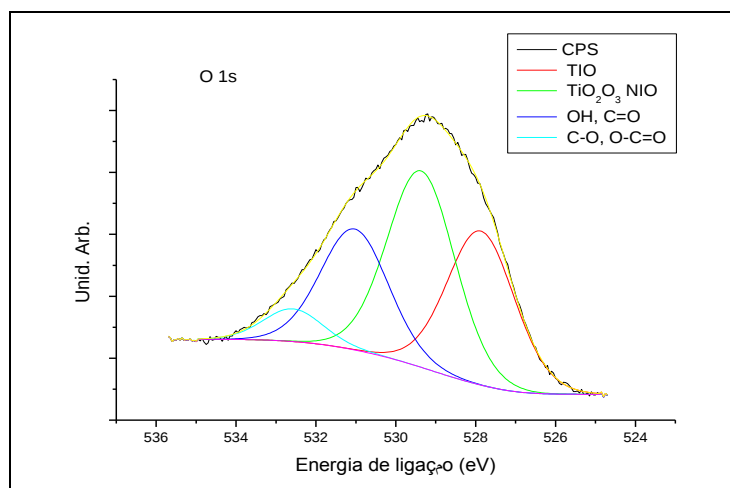


Figura – 5.2.9, XPS Espectro do O1s amostra de NiTi submetida a incremento de rugosidade com laser.

A figura 5.2.10 mostra o espectro da Ni (Ni 2p) na amostra submetida a laser, verifica-se que esta amostra tratada predominam fases de NiO e NiOx (Ni₃C).

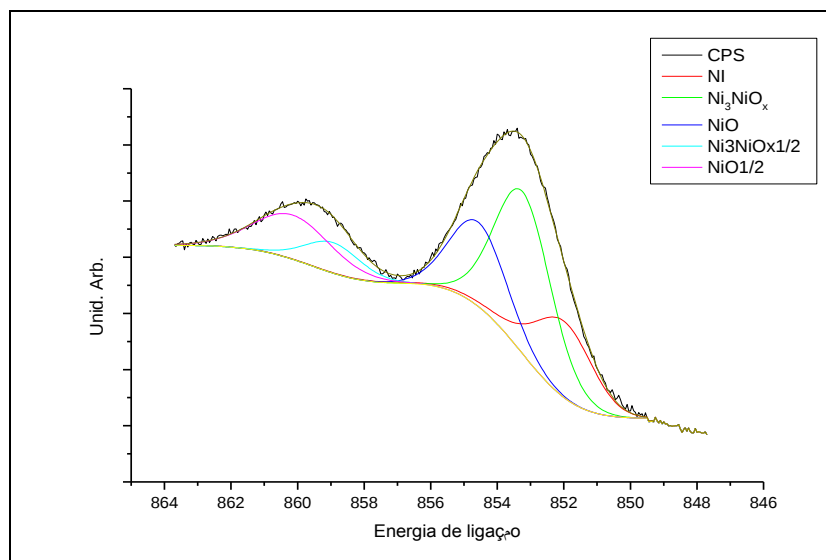


Figura 5.2. 10 – XPS Espectro Ni da amostra de NiTi submetida a tratamento a laser, para incremento de rugosidade.

Comparando o espectro Ti 2p da amostra de NiTi com polimento mecânico e submetida a tratamento a laser, verifica-se que amostra polida apresentou apenas a fase de TiO_2 e a liga com o laser (Fig. 5.2.11) apresentou fases de Ti_2O_3 , TiO , e TiC . Os resultados sugerem que o tratamento a laser removeu a camada passiva de TiO_2 formando uma nova camada superficial ($< 3 \text{ nm}$) formada por uma mistura de óxidos subestequiométrico de níquel de titânio.

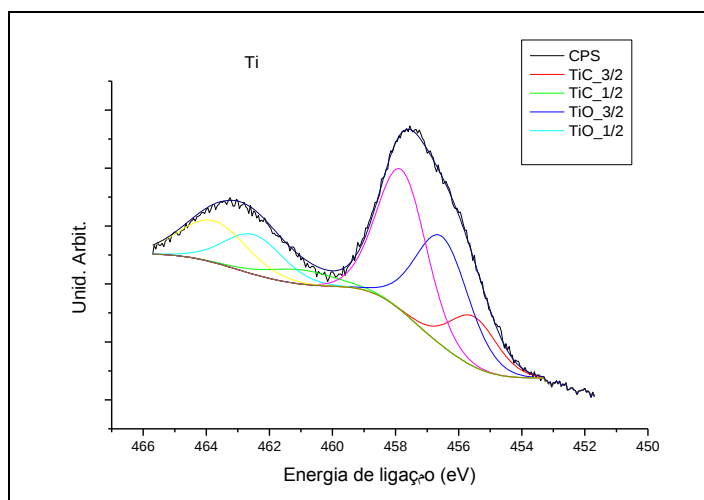


Figura 5.2.11 – XPS Espectro Ti 2s da amostra de NiTi submetida a tratamento a laser, para incremento de rugosidade.

6- CONCLUSÃO

- 1- Confirmou-se o efeito da rugosidade na resistência á corrosão localizada das ligas de NiTi. Materiais de menor rugosidade apresentam maiores faixas de passivação tanto em solução de DEMEM com SFB 10% como na solução de Ringer.
- 2- A menor resistência à corrosão localizada dos materiais mais rugosos tende a se revertida com tempos maiores de imersão. As faixas passivação aumentam com o tempo de imersão.
- 3- A recuperação da resistência à corrosão localizada permite a utilização de materiais de maiores rugosidade, como àqueles tratados a laser, com o objetivo de promover uma melhor adesão dos osteoblastos.
- 4- O processo de adesão celular na superfície do NiTi tratado a laser é comparável àquele que se observa com o titânio, tratado pelo mesmo processo.
- 5- Tendo em vista os resultados obtidos e a análise da literatura é possível concluir que os problemas iniciais de corrosão do NiTi não afetam a biocompatibilidade, uma vez que a sua resistência à corrosão localizada tende a ser recomposta com o tempo, com a melhora da camada de passivação.

7- TRABALHOS FUTUROS

1. Otimizar o processo de tratamento de superfície a laser, para aumento da rugosidade, buscando um maior enriquecimento da superfície em óxido de titânio.
2. .Avaliar o comportamento sob tensão do mesmo material nos meios corrosivos aqui utilizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLAFI-K. J.; ABIMAD, B.A.; ZARE,M.- “Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications.” *Journal of Materials Science and Engineering C* 30, 1112–1117, 2010.
- ALBERTS, B.; JOHNSON,A.; LEWIS, J.; *et al.* “ *Biologia Molecular da Célula*. Edt. Artmed”, 4^a Edição, Brasil 2004.
- ALVARADO, J.; MALDONADO, R. MARXUACH J *et al.* – “Biomechanics of Hip and Knee Prostheses.” *Review was prepared for Mechanics of material*. –I, INGE 4011–Dec 8, 2003. www.ece.uprum.edu/~m_goyal/home.htm.
- ALVES, A.P.R. ; SANTANA, F. A.; ROSA, L.*et al.*;- “A study on corrosion resistance of the Ti-10 Mo experimental alloy after different processing methods.” *Journal of Materials Science and Engineering C* 24, p 693-696, 2004.
- AMARAL, I.F. *et al.* “ Biomateriais. In: Lima, N.; Mota, M. (Org) “Biotecnologia: Fundamentos e Aplicações”. Lisboa: Lidel – Edições Técnicas; p. 377-397, 2003.
- ANDREASEN G.F; MORROW, R. E.- “Laboratory and clinical analyses of nitinol wire”. *American Journal of Orthodontics* n 2 (Feb) pp. 144-151, 1978.
- ANSELME, K.; BIGERELLE, M. –“Topography effects of titanium substrate on osteoblast long-term adhesion.” *Acta Biomaterialia* n 1 , p 211-222 , 2005.
- ARAÚJO, A. P.; ARAÚJO, S. F. ; WERNECK, J., S.; *et al.*, “ Angioplastia percutânea aorto-iliaca com stents.” *Revista da Sociedade Brasileira de Angiologia e Cirurgia Vascular.- Regional Rio de Janeiro*. [http: www.stent.com.br](http://www.stent.com.br).capturado na internet dia 11 set. 2006. 18:30:30
- ARAÚJO, A.X., “Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados CuCo”. Dissertação apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física. 2005
- ARMITAGE, D. A & GRANT, D.M. “Characterisation of surface-modified nickel titanium alloys”. *Materials Science and Engineering A* 349 p. 89- 97, 2003.

- ARNDT, W. V.- “Nickel Titanium Palatal Expander” *Journal of Clinical Orthodontics* pp. 129 - 137 Mar, 1993.
- ARNETT, T.- “Regularization of bone cell function by acid-base balance.” *Proceedings of the Nutrition society*, n 62, p 511-520, 2003.
- AZEVEDO, C. R. ; HIPPERT, JR. E – “ Failure analysis of surgical implant of Brazil”. *Engineering failure analysis*, 9 p 621-633 , 2002.
- BARRRET, R.D. ; BISHARA, S. E. QUINN, J.K. “ Biodegradation of orthodontic appliances”. Part I Biodegradations of Nickel and Chromium in vitro. *American Journal Orthod Dentofacial Orthop*. 103: p 8-14, 1993
- BASS, J.; FINE, H.; CISNEROS, G. J. “Nickel hypersensitivity in the orthodontic patient, *American Journal of Orthodontic*. Mar , p 280- 285, 1993.
- BENNETT, J. C. & MCLAUGHLIN, R. P.- “A transição do aparelho de arco de canto aos sistemas de aparelhos pré-ajustados”. Capítulo 5 Editora Arte Médicas, Brasil 1996.
- BERTHEVILLE, B.- “Porous single-phase NiTi, processed under Ca reducing vapor for use as a bone graft substitute”. *Journal of Biomaterials*, 27 p 1246-1250, 2006
- BOURAUDEL, C.; FRIES, T.; DRESCHER D.; PLIETSCH, R. – “Surface roughness of orthodontic wires via atomic force microscopy, laser specular reflectance , and profilometry”. *European journal of orthodontic*. V. 20, p 79 – 92, 1998.
- BRADLEY, T. G.; BRANTLEY, W. A; CULBERSTON, B. M.- Differential scanning calorimetry (DSC) analyses of superelastic and nonsuperelastic nickel-titanium orthodontic wire. *American Journal Orthodontic Dentofacial Orthopedics*. V. 109 n. 6 pp. 589 – 597 Jun, 1998.
- BRAGA ,F. J. C.; MARQUES, R. F. C. ; Filho, E. A.; GUASTALDI, A. C.- “Surface modification of Ti dental implants by Nd:YVO4 laser irradiation. “ *Applied Surface Science* V. 253. p. 9203–9208 , 2007.
- BRAGA, F. J. C; “Modificação de superfície empregando-se laser e recobrimento de implantes dentários de titânio com apatitas” .Tese apresentada Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, 2007.

- BRANEMARK P- I.” Introduction to Osseointegration. In: Tissue- Integrated Prostheses, Osseointegration in Clinical Dentistry”. 5a Ed. Eds.: P.I. Branemark, G.A. Zarb & T. Albrektsson. Quintessence Books, Chicago, Illinois, p. 11- 76, 1985.
- BUCCI L.; PONCIANO.J. A .C.; “Influence of surface treatment on corrosion resistance of Nickel Titanium wires” .*Anais de Congresso*, p 365-369 setembro Eurocorr NICE – França , 2004.
- BUCCI, L – “ Avaliação da Resistência a Corrosão de Fios Ni-Ti Termo-Ativado e Superelástico em presença de íons fluoreto.” Tese submetida ao Corpo Docente da Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, para obtenção o título de Mestre. Junho de 2003.
- BUCCI, L.; CÂNDIDO, L; PONCIANO, J.A.C - “ Avaliação da Resistência a corrosão de fios ortodônticos de Ni-Ti em saliva sintética contendo Flúor Gel acidulado.” *Anais de Congresso 7ª COTEQ- Conferência sobre tecnologia de Equipamentos*, Florianópolis , Brasil, 2003.
- BUCCI,L & PONCIANO, J.A.C- “ Efeitos dos Íons fluoreto sobre a resistência a Corrosão em fios ortodônticos de Niquel Titânio em Saliva artificial.” *Anais de Congresso Latincorr*, Santiago / Chile, pg. 694-699 , outubro de 2003.
- BRUCE A. *et al.* “Biologia Molecular da célula” 4ª Edição, Ed. Artmed, cap 22 Brasil ano 2004.
- CALLISTER W. D. Jr. “Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução” – 5 Edição, LCT, capítulo 18, 2002.
- CAMPISTA, C. S.; -“ Comportamento mecânico de ligas com efeito de memória de forma- Relação do processamento termomecânico com a eficiência em tratamento ortodôntico.”Tese submetida ao corpo Docente da COPPE / UFRJ. Para obtenção do título de Doutor. 2005.
- CANCEDDA, R.; DOZIN, B. ; GIANNONI, P., *et al.* “Tissue engineering and cell therapy of cartilage and bone.” *Matrix Biology* 22, p 81-91, 2003.
- CARRLSON, L. V.; MACDONALD, W.; JACOBSON, M. C. *et al.* “Biomaterials in orthopedics” , Editado por YASZEMSKI *et al*, USA p 223, 2004.

- CARREL, T.P.; ECKSTEIN, F.S.; ENGLBERGER, L.; BERDAT, P. A.; SCHIMIDLI, J. "Clinical experience with devices for facilitated anastomosis in coronary artery bypass surgery." *Ann Thorac Surg*; 77:1110-1120 2004.
- CHAMIÉ, D. COSTA JÚNIOR, J.R.; ABIZAID, A. *et al.* "Stents auto-expansíveis versus balão-expansível para tratamento de lesões em vasos de fino caliber: estudo com ultra-som intracoronário tridimensional" *Revista Brasileira cardiol. Invasiva* . 6 (3): 341-351, julho. Set. 2008
- CHEN, M. F. ; YANG, X. J.; HU, R. X. , *et al.* "Bioactive NiTi shape memory alloy used as bone bonding implants."- *Materials Science and Engineering* c 24, p 497-502 , 2004.
- CHRZANOWSKI, W.; NEEL, E.A.A.; ARMITAGE, D.A., *et al.* "Effecto of surface treatment on the bioactivity of nickel-titanium." *Acta Biomaterialia* 4, p 1969-1984, 2008.
- CICERO, S.; SOLANA, G. F.; ÁLVAREZ, J.A.; *et al.* "Failure analysis of a hip implant by using the Fitnet fitness for service procedure." *Journal of Engineering Fracture Mechanics* 74. p 688-702, 2007.
- COELHO, S. M.; CAMINHA, I.; ABUD, I. C.; Campos, M.M.; Caetano, R. O. "Análise de Falha de Haste Femoral de aço Inoxidável". 4º Congresso latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. COLAQB. Agosto de 2006.
- CONZ, M., ELIAS, C. N. CHEVITARESE O. , "Efeito da aplicação tópica do flúor gel acidulado sobre a superfície do titânio <http://www.ibi.org.br/Artigos/a33.htm>, capturado da Internet em 05 dez 2010, 15:25:18
- COSTA, T.M; RIBERIO-DIAS, F.; LENZA, A. M. " Hipersensibilidade ao níquel em paciente sob terapia ortodôntica." *Ver. Bras. Alergia e imunopatologia*. 26(1) 11 jan-fev 2003
- CUI, Z.D. ; CHEN ,M.F.; ZHANG, L. Y. *et al.* "Improving the biocompatibility of NiTi alloy by chemical treatments: an in vitro evaluation in 3T3 human fibroblast cell", *Journal of Materials Science and Engineering C* 28, pp 1117–1122, 2008.
- DECLERCQ, H. ; RIDDER, L D ; CORNELISSEN, M. –"Osteoblastic cells to study cell/biomaterial interactions: a comparative study". *European Cells and Materials*. V 3 p 54-50, 2006
- DELAY, L. -"Diffusion transformations, in *Materials Science and Technology*". *Phase transformations in Materials* vol. 5 pp. 339-404 , 1991.
- DIETER, G. E. – "METALURGIA MECÂNICA" Cap 12 *Fadiga dos Metais* Editora Brasil pg 344-371. 1981.

- DUERIG & PELTON "Materials Properties Handbook: Titanium Alloys" *ASTM International*, pg 1035 -1047, 1994.
- DUERIG, T. PELTON, A.; STOCKEL,D. "An overview of nitinol medical applications". *Materials Science and Engineering A* pp 273–275 149–160, 1999.
- DUERIG T.W.; PELTON, A. R. "Advanced Materials" cap. *Ti-Ni Shape Memory Alloys*. v 5 suppl 2,p 61-62, 2003.
- DUERIG, T. W. "Some unsolved aspects of Nitinol"- *Journal of Materials Science and Engineering. A* 438-440 – p 69-74 2006.
- DUQUEL, F.,L., V., "Arteriosclerose: Aterogênese e Fatores de Risco." *Revista de Angiologia e Cirurgia Vascular* vol 6 n 2, 1997.
- ELIAS, C. N; DUCOS, P. C.; ANDRADE, B. L. B. "Análise de fratura de implante dentário", *Revista Brasileira de Implantodontia*. 5 , Out / Dez, 2006.
- ES-SOUNI, M. ; ES SOUNI, MARTHA; BRANDIES, H. F. – "On the properties of two binary NiTi shape memory alloys. Effects of surface finish on the corrosion behavior and in vitro biocompatibility." *Journal of Biomaterials* n 23 , p 2887-2894, 2002.
- FACCIONNI, F.; FRANCESSETTI, P.; CERPELLONI, T.A.; FRACASSO, M.E. – " In vivo study on metal release from fixed orthodontic appliances and DNA damage in oral mucosa cells." *American Journal of orthodontics and Dentofacial Orthopedics*. V 124 n 6, Dec, 2003.
- FISTOV, G.,S.; VITCHEV,R.,G.; KUMAR, H.; BLANNPAIN, VAN HUMBEEK, J.- "Surface oxidation of NiTi shape memory alloy " *Biomaterial* 23, p 4863-4871, 2002.
- FLEURY, C. ; PETIT, A. ; MWALE, F. ; ANTONIOU, J. *et al.* "Effect of Cobalt and Chromium ions on human MG-63 osteoblasts in vitro: Morphology, cytotoxicity, and oxidative stress." *Biomaterials* 27, p 3351-3360, 2006.
- FOVET, Y.; GAL, J., Y.; CHEMLA, F. T.- "Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: stability of titanium dioxide." *Talanta* 53, 105-1063. 2001.
- FRAKER, A. C. - "Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering part A:" v 2 pp. 1325-1362, 1995.
- GARCIA-ALONSO, A. C.; SALDAÑA, L. ; VALLÉS, G.; *et al.* – "In vitro corrosion behavior and osteoblast response of thermally oxidized Ti6Al4V alloy." *Journal of Biomaterials* , n 24 , p 19-26, 2003.
- GIAVARESI G. ; AMBROSIO, L. ; BATTISTION G. ; GERBASI,R.; FINI, M.; RIMONDI, L. ; TPRROCELLI, P.- "In vitro biocompatibility of titanium oxide for prosthetic devices nanostructured by low pressure metal-organic chemical vapour deposition." *Journal of Artificial Organs*, n 26 , p 774-80, 2003.

- GIAVARESI, G. ; AMBROSIO, L. ; BATTISTON, G. A. ; CASELLATO, U. ; GERBASI, R. ; FINIA, M.; ALDINI, N. N. ; MARTINI, L. ; RIMONDINI, GIARDINO, R. – “Histomorphometric, ultrastructural and microhardness evaluation of the osseointegration of nanostructured titanium oxide coating by metal-organic chemical capour deposition: an vivo study.” *Journal Biomaterials* n 25 p 5583-5591, 2004.
- GIL, F.J & J. A. PLANELL, “Aspects of the clinical Aplication of Ni-ti and Ni-Ti-Cu Shape Memory Alloys” *Biomaterials in Orthopedics*. chapter 19.Ed Marcel Dekker, Inc p 438 2004
- GOODMAN S. B.; MA T.; CHIU, R.; RAMACHANDRAN, R. ; SMITH, R. L. –“Effects of orthopaedic wear particles on osteoprogenitor cells.” *Biomaterials* , 27, p 6096,6101; 2006.
- GRAIG, R. G.; WARD, M. L. “ *Materialis de odontologia restauradora*” 10ª Edicion .Edición em español, Metals Handbook. 1998.
- GRIMSDOTTIR, M. R. ; PETTERSON, H. A. –“Surface analyses of nickel-titanium archwire used in vivo.” *Journal pf Dental materials* n 13 163- 167, May , 1997.
- GRIMSDOTTIR, M.R. ; GJERDET,N. R; PETTERSEN.- “Composition and in vitro corrosion of orthodontic appliances” - *American Journal of Orthodontic-Dentofacial Orthopedic* vol pg.525-532 Jun 1992.
- GU,Y.W.; TAY,B.Y.; LIM, C.S.; YOUN, M.S.; “Ccaracterization of bioactive surface oxidation layer on NiTi alloy.”*Appl Surf-SCI* 252(5) p 2038-49, 2005.
- GYOBU, A.; KAWAMURA Y. ; HORIKAWAS, H.; SABURI, T. – “Martensitic transformation and two-way shape memory effect of sputter-deposited Ni-rich Ti-Ni alloy films”. *Materials Scciene and Engineering A* 273- 275 (1999) p 749 to 753, 1999.
- GYOBU, A.; KAWAMURA., Y.; SABURI, T.; MAKOTO, A. –“Two-way shape memory effect of sputter-deposited Ti-rich, Ti-Ni alloy films.”*Materials Science and Engineering A* 312 , 227-2331, 2001.
- HARLE, J.; KIM, H.W.; MORDAN, N.; KNOWLES, C. ;SAIHH, V. –“Initial responses of human osteoblasts to sol-gel modified titanium with hidroxyapatite and tatania composition.”. *acta Biomaterialia* 2 p 547-556, 2006.
- HOROWITZ, E.; PARR, J. E. (Ed.). “Characterization and performance of calcium phosphate coatings for implants.” Philadelphia: ASTM STP 1196, *American Society for Testing and Materials*, 1994. File 12681/7491
- <http://www.bostonscientific.com/templatedata/imports/HTML/DES/Patient/INT/stents.html> capturado na internet em 02 de dezembro de 2010.

- HUANG. H.H.; "Effects of fluoride concentration and elastic tensile strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium. *Journal of biomaterial* 23, 59-63, 2002.
- HUMBEECK, J. V.; STALMANS, R. & BESSELINK, P.- "A. Metals as Biomaterials", chapter 3, *Shape Memory Alloys*, E.U.A. New York, Johan Wiley & Sons, Ltda. pp.73-100, 1998.
- HUNT, N.P.; CUNNINGHAM, S. J.; GOLDES, C. G.; SHEREF, M.- "An investigation into the effects of polishing on surface hardness and corrosion orthodontics archwires." *The Angles Orthodontist* , v. 69 , n.5, p. 433, 1999.
- IAVICOLI, I. ; FALCONE, G. ; ALESSANDRELLI, M. ; CRESTI, R.; SANTIS, ; Salvatori, S. Alimonti, A.; Carelli, G. – "The release of metals from metal-on-metal surface of the hip." *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* n 20, p 25-31 , 2006.
- IITONAGA, I.; SABOKABAR A ; SUN, G. S.; KUDO, O. ;DANKS, L. ; FERGUSON, D. ;FUJIKAWA, Y. ;ATAHANASOU, N. A. – "transforming growth factor-induces osteoclast formation in the absence of RANKL. " *Journal of Bone*, n34 p 57-64, 2004.
- JAYARAMAN, M. ; MEYER, U. ; BÜHNER, M. ; JOOS, U. ; Wllesman, H.P. – "Influence of titanium surfaces on attachment of osteoblast-like cells in vitro. " *Journal of Biomaterials*, n 25 p 625-631, 2004.
- KANDZERI, D. E. ; GOLDBERG S.;SCHWARTZ R, S. ; CHAZIN C, M. & Sketch Jr, H. M.- "Clinical and Angiographic efficacy of a self-expanding nitinol stent in saphenous vein graft atherosclerotic disease: The Stent Comparative Restenosis (SCORE) Saphenous Vein Graft Registry." *American Heart Journal* vol 145 N.5- 2003.
- KAPANEN, A.; KINNUNEN, A.; RYHÄNEN, J.; TUUKKANEN, J. – "TGF- β 1 secretion of ROS-17/2.8 cultures on NiTi implant material." *Journal of Biomaterial* n 23, p 3341-3346 , 2002.
- KARJALAINEN, T. HE, M, CHONG, A. K. S; LIM A. Y. T., RYHANEN, J. , "Nickel-Titanium Wire in Circumferential Suture of a Flexor Tendon Repair: A Comparison to Polypropylene". . *Journal of Hand Surg*, 35A:1160–1164 ,2010.
- KAUFFMAN, G.; MAYO, I.; "Memory Metal". *Chem Matters*, p. 4-7, Oct. 1993
- KEROSUO, H. ; KULLAS, KEROSUO, E. KANEVA, L. ; PETTERSEN, H. A.- "A Nickel allergy in adolescents in relation to orthodontic treatment and piercing ears. *American Journal Orthodontics Dentofacial Orthopedic*, n 109, p 148-54 , 1996.
- KHIER, S. E.; BRANTLEY W. A.; FOURNELLE R. A. – "Bending properties of superelastic nickel-titanium Orthodontic wire." *American Journal of Orthodontic - Dentofacial Orthopedic*, pp. 310 – 318. April ,1991.
- KORKUSUS, P.; KORKUSUZ F. Chapter 1 "Hard Tissue–Biomaterial Interactions" *Biomaterials in orthopedics*. Copy write by Marcel Dekker, Inc. All Rights Reserved., USA New York 2004

- KUJALA, S. ; PAJALA, A. ; KALLIOINEN, M. ; PRAMILA, A. ; TUUKKANEN, J. ; RYHÄNEN, J.- “Biocompatibility and strength of nitinol shape memory alloy suture in rabbit tendon.” Journal of Biomaterials n 25 p 353-358, 2004.
- L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle *, Y. Amouriq “Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. dental materials 23, pg 844–854, 2007.
- LEKSTON, Z.; DRUJACZ, J.; MORAWIEC, H.- “Application of Superelastic NiTi wires for mandibular distraction”. Materials Science and Engineering, part A –378, p 537-541, 2004.
- LI, G. DICKSON, G. R. ; MARSH, D. R. ;SIMPSON, H. – “Rapid new bone tissue remodeling during distraction osteogenesis is associated with apoptosis.”Journal of Orthopaedic research. N 21, p 28-35, 2003.
- LI, X.; WANG, J.; HAN, E.H; KE, W.- “Influence of fluoride and chloride on Corrosion behavior of NiTi orthodontic wires”. Acta Biomaterialia 3 807–815, 2007.
- LIN Y. H.; BUMGARDNER, J. D. ; “Changes in the surface oxide composition of Co-Cr-Mo implant alloy by macrophage cells and their released reactive chemical species.” Biomaterials 25, p 1233-1238, 2004.
- LIN, P.H. ;BUSH, R. L. ;NELSON, J. C. ;LAM R. ;PALDUGU, R.; CHEN, C. ; QUINN, G. LUMSDEN, A. B. – A prospective evaluation of interrupted nitinol surgical clips in arteriovenous fistula for hemodialysis.” American Journal of surgery n 186, p 625-630 , 2003.
- LIN, Y. H. ;RAO, G. B. ;RONG, L.J.; Li,H.H. –“the influence of porosity on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid.”Materials Letters n 57 , p 448-451, Dec. 2002.
- LIU, X.; CHUB, P.; DINGA, C; “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”. Journal of Materials Science and Engineering R 4 p 49–121, 2004.
- MAN, H.C. ; ZHANG S.; CHEN; F. T.; GUO, X. – “Laser fabrication of porous surface layer on NiTi shape memory alloy “ Materials Science and Engineering A 404, p 173-178, 2005.
- MANWARING, M. E. ; WALSH, J. F. ; TRESCO, P. A. _ “Contact guidance induced organization of extracellular matrix.” Journal of biomaterials n 25, p 3631-3638, 2004).
- MARCUS, P; MANSFELD, F.- “ Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering” pg 42-43- Ed. Taylor & Francis, 2006.

- MEWISSEN, M. W. -“Self-Expanding Nitinol Stents in the Femoropopliteal segment: Technique and Mid-Term Results.” *Techniques in Vascular and Interventional Radiology*, vol 7 no 1 (march) p 2-5 , 2004.
- MEYER, U, BUCHTE.R, A.; WIESMANN, H. P. ; JOOS, U.; JONES D. B.- “Basic Reactions of osteoblasts on structured Material Surfaces. *European Cells and Materials*, vol. 9, pages 39-49 , 2005.
- MICHARDI, A.; APARICIO, C.; PLANEL, J.A.; GIL, F.J.-“Electrochemical behavior of oxidized NiTi shape memory alloys for biomedical applications.” *Surface & Coatings Technology* 201 p 6484-6488, 2007.
- MOFFA, J.P.; BECK, W.D. ; HOKE, A.W.- “Allergic response do nickel containing dental alloys”. *Journal Dental Research* v.56 abstract 107, 1997
- MORANT, C.; LÓPEZ, M.F.; GUTIÉRREZ, A. ; JIMÉNES, J. A.- “AFM and SEM characterization of non-toxic vanadium-free Ti alloys used as biomaterials.”-*Applied surface Science* v 220, p 79-87 , 2003.
- MOYERS, ROBERT. E. - *Ortodontia 4ª Edição* – Editora Guanabara Koogan. Capítulo 4 “Crescimento Crânio Facial”. 1998.
- MURABAYASHI, S.; KAMBIC, H.; NOSE, Y. –“ Contemporary Biomaterial – Material and Host Response Clinical Applications, New Technology and Legal Aspects. Chapter 16. Section 4 / 16. Edited by John Boretos and Murray Eden. National institute of Health Bethesda Maryland , 1984.
- MYGIND, N. “Alergia, um Texto Ilustrado” capítulo 4, Brasil. Editora Revinter, 1993.
- NIKI, Y.; MATSUMOTO, H. ; SUDA, Y.; OTANI, T.; FUJIKAWA, K.; TOYAMA, Y.; HISAMORI, N.; NOZUE, A.- “Metal ions induce bone-reabsorbing cytokine production through the redox pathway in synoviocytes and bone marrow macrophages.”*Journal of Biomaterials* n 2 , p. 1447-1457, 2003.
- NOBLE, B. “Bone microdamage and cellapoptosis.”*European Cells and Materials* Vol. 6 p 46-56, 2003
-
- O`BRIEN, B.; CARROLL, W. N. ; KELLY, M. J. – “Passivation on nitinol wire for vascular implants- a demonstration of the benefits.”*Journal of Biomaterials* n 23 p 1739-1748, 2002.
- OKASAKI, Y. ; RAO Y. ITO; TATEISHI, T. – “Corrosion resistance mechanical properties, corrosion fatigue strength and biocompatibility of new Ti alloys without Al and V. “- *Journal of Biomaterials* n 19 , pg 1197-1215 , 1998.
- OLIVEIRA, G. A.; GIACOMELLI, F. C.; GIACOMELLI, C.; SPINELLI, A. “Microstructure and Surface Composition Effects on the Transpassivation of NiTi Wires for Implants Purpose.”*J. Braz Chem. Soc.* Vol16, n 2, 131-138, 2005.
- ORSELLO, C.E., LAUFFENGURGUES, D.A.; HAMMER, “ Molecular properties

in cell adhesion: a physical and engineering perspective.” Trends Biotechnol. 19(8):310-6 , 2001.

- PALMA, F. D; CHAMSON, A. ; LAFAGE-POUST, M. L.; JOUFFRAY, P.; SABIDO, O. ; PEYROCHE, S. ; VICO, L. ; RATTNER, A. – “ Physiological strains remodel extracellular matrix and cell-cell adhesion in osteoblastic cell cultured on alumina-coated titanium alloy.” Journal of biomaterials, n 25 p 2565-2575, 2004.
- PHILLIP; SKINNER. *Estrutura da matéria. In: Materiais dentários*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 10ª edição, cap. 2, p. 9-11. 2004.
- POON, R.W.Y; HO, J.P.Y; LIU, X.Y.; CHUNG; C.Y.; CHU, P.K. YEUNG, K.W.K.; LU,W.W; CHEUNG, K.A.- “Formation of titanium nitride barrier layer in nickel–titanium shape memory alloys by nitrogen plasma immersion ion implantation for better corrosion resistance” 488, p 20-25 , 2005
- POPA, M. V.; DEMETRESCU, I.; VASILESCU, E. ; DROB, P.; LOPEZ, A.S.; ROSCA, J. M. ; VASILESCU, C. ; IONITA, D. – “Corrosion susceptibility of implant material Ti-%Al-%V and Ti-6Al-4F in artificial extra-cellular fluids.” Electrochimica Acta 49, p 2113-2121, 2004.
- POURBAIX, M- “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, 1ª Edição, Printed USA by National Association of Corrosion and Engineers, Houston, Texas. 1974.
- POURBAIX, M. - *Lecciones de Corrosion Electroquímica*. Una publicación del Celbecor, Bruselas, traduzido pelo Instituto Espanhol de corrosion y proteccion,1987.
- QUEIROZ, T.P.; SOUZA, F.A.; GUASTALDI, A.C.; MARGONAR, R.; SISTI, K.E.; OKAMOTO,R.; GARCIA-JUNIOR, R.; VIEIRA,E.H.-“ Commercially pure titanium implants with surfaces modified by laser beam with and without chemical deposition of apatite. Biomechanical and topographical analysis in rabbits” : Elsevier Editorial System(tm) for Acta Biomaterialia Manuscript , accepted in 2010.
- QUINTÃO,C.C.A. “ Propriedades mecânicas de fios de ortodontia avaliadas em ensaio de tração.” Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Odontologia(Ortodontia). Rio de Janeiro 1987.
- RATNER, D.,;HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. (Ed.). Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine. San Diego: Academic Press, 1996.
- RECLARU, L.; MEYER, J.M. “Effects on titanium and other alloys in dentistry” Biomaterials 19, p 85-92, 1998.
- REIS JUNIOR, <http://fisiologia-patologia.blogspot.com/2011/06/o-que-sao-estas-moleculas-as-citocinas.html> Capturado em 18 de Julho de 2011.

- RIGO, E; OLVEIRA, L.,C.; SANTOS, L., A; BOSCH, A., O. & CARRPDEGUAS, R., G. – “Implantes Metálicos recobertos com hidróxido apatita”. Revista Brasileira de Engenharia Biomédica, V 15, n 1-2 , p. 21-29, 1999.
- RONDELLI, G. & VINCENTINI, B.- “Evaluation by electrochemical tests of passive film stability of equiatomic Ni-Ti alloy also in presence of stress-induced martensita.” *Journal of Biomaterials* . pg 20001 –2005, 1986
- RONDELLI, G. “Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy.” *Journal of Biomaterials* v 17 pp. 2003-2008 ,1996.
- RONDELLI, G.& VINCENTINI, B. “Localized corrosion behavior in simulated human body fluids of commercial Ni-Ti Orthodontic wires ”*Journal of Biomaterials*. 20 pp. 785 –792,1999.
- RUFF, C. A; & BELSITO, D. V.- “The impacto of various patient factors on contact allergy to nickel, cobalt, and chromate” *Journal of American Academy of Dermatology*. Volume 55. Number 1 p 32-39 -2006.
- RYHÄNEN J. “Biocompatibility Evaluation of Nickel-titanium Shape Memory Metal Alloy”- Oulu University Library, 2000.
- SAVINGY, P. e & GIROUD E. “*Corrosion – Titanium, Stainless steels, Chromium Cobalt alloys, Amalgam – Orthopaedic & Dental Applications*” *Journal of Metallic Biomaterial*. December, 2002.
- SCHELL,H.; LINEAU, J.; EPARI, D., R.; SEEBECK, P. ; Exner, C.; Muchow, S.; BRAGULLA, H.; HASS, N. P. ; DUDA, G. N. –“Osteoclastic activity begins early and increases over the course of bone healing”. *Jurnal of bone* n 38, p 547-554, 2006.
- SCHMALZ, G.; GARHAMMER, P.- “Biological interactions of dental alloys with oral tissues. *Journal of Dental Materials*, n 18 , p 396-406, 2002.
- SHABALOVSKAYA, S. “surface, corrosion and biocompatibility aspects of nitinol as na implant material.”- *Bio-Medical Materials and engineering*, n 12 , p 69-109, 2002.
- SHABALOVSKAYA, S.; ANDEREGG, J.; VAN HUMBEECK, J. – “Recent Observation of Particulates in Nitinol” *Materials science and engineering a-structural materials properties microstructure and processing*. vol:481-482 pages:431-436.
- SILVA, A. L. C. ; MEI , P.R. – **AÇOS E LIGAS ESPECIAIS**. Eletrometal Metais Especiais. Ed. 2ª ed. – 1988.
- SILVA-FILHO, F. C. & MENEZES, G. C.- “Osteoblast attachment and adhesions: how bone cells fit fibronectin-coated surfaces”. *Materials Science & Engineering* (2004).
- SMITH, F. W.; - *Princípios de Ciências e Engenharia de Materiais* – 3ª Edição, Editora McGRAW- HILL, 1998.

- STAROSVETSKY, D.; GOTMAN. "Corrosion behavior of titanium nitride coated Ni-Ti shape memory surgical alloy." *Journal of Biomaterials* 22, p 1853-1859, 2001.
- STECOS, J.C.; MATHANI, B.A.; SILVIO, L.D.; MJÖR, I.A.; "The safety of Nickel containing dental alloy." *Journal of Dental Materials*, 2006 (ARTICLE IN PRESS).
- SUBRAMANIAN, A.V.; FONJER, J. D.; CANNOLLY, M. K. "Facilitate Vascular Anastomosis in Coronary Bypass Surgery." - *Seminars in thoracic and Cardiovascular surgery*, vol 14 n 1 January, 2002 p 89-100.
- SUI J.H., GAO, Z.Y; CAI, W.; ZHANG Z.G. - "DLC films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition on the NiTi alloys for improving their corrosion resistance and biocompatibility." *Materials Science and Engineering A* 454-455 P 472-476. 2007.
- TAN L.; CRONE, W.C. "Surface characterization of NiTi modified by plasma source ion implantation" - *Acta Materialia* n.50, p 4449 -4460, 2002.
- THAYER, T. A.; BAGBY M. D., MOORE R. N. DEANGELIS, R. J. - "X-Ray diffraction of Nitinol orthodontic arch wires." *American Journal of Orthodontics-Dentofacial Orthopedic*. v. 107 , n 6 pp. 406- 612, Jun, 1995.
- THEIL E. L. ; BOYLE J.; PENNINGER J.M. - "RANK-I AND Rank: T Cell, bone Loss and Mammalian Evolution- *Annu.Rev. Immunol.* V 20, p 795-823 ; 2002.
- THOMAS, P.; BARNSTORF, S. ; SUMMER, B. ; WILLIMANN, Przybilla, B. "Immunological properties of aluminium oxide (Al_2O_3) ceramics and nickel sulfate in humans" *Journal of biomaterials* 24, p 959-966, 2003.
- TINOCO, E. , C. ; ARAÚJO, J., O., Q., F.; BOTELHO, A . C.- "Implante de Stent de palmaz em Carótida: Relato." *Revista de Angiologia e Cirurgia Vascular. SBACV.* Vol 6 n 2 ,1997.
- TURNER C. H. ; RHO, J.; TAKANO, Y.; TSUI, T. Y. ; PHARR, G. M. - "The elastic properties of trabecular and cortical bone tissues are similar: results from two microscopic measurement techniques" *Journal of Biomechanics* , v. 32 p 437-441- 1999.
- UTER W.; LUDWIG, A. ; BALDA, B.R.; SCHUNNUCH, A.; PFAHLBERG, A.; SCHÄFER, T. ; WICHTMANN, H.E.; RING, J. - "The prevalence of contact allergy differed between population-based and clinic- based data. *Journal of Clinical Epidemiology*" v 57 p 627-632, 2004.
- VALLET-REGI, M. Biomateriales para sustición y reparación de tejidos. www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/Biomateriales.pdf>. Capturado em : 13/062006.
-

- VEZERIDIS, P. S.; SEMEINS, C. M.; CHEN, Q. ; NULEND, J. K.- Osteocytes subjected to pulsating fluid flow regulate osteoblast proliferation and differentiation". Biochemical and Biophysical research Communications, 348, p 1082-1088, 2006.
- VIAZIS, A. – "Clinical Applications of superelastic Nickel Titanium Wires." . Jun p 370 – 374 Jun , 1991.
- VILLARINHO, D. J.; SCHAEFFER, L.; SAUERESSIG, M. G.; MAC EDO, B. R.; BALDISSERA, D.; MACEDO NETO, A. V. " Liga com Memória de forma: Estudo preliminar do Grampo de Judet de Nitinol e sua possível aplicação em tórax ainstável. ' . Revista HCPA. Porto Alegre. Vol. 30, n. 1, p. 43-48, 2010
- WAGNER, C.D.; RIGGS WM; DAVIS,L.E; MOULDEN, J. F. " *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.*" Pg 22. e 28. 1979.
- WALKER, M. P.; WHITE, R.J. KULAC, K. " Effect of fluoride prophylactic agents on the mechanical properties of nickel-titanium-based orthodontic wires." Am J Orthod Dentofacial Orthop, 127:662-9, 2005.
- WEST, J. M. – "Basic Corrosion and Oxidation". Ellis Horwood Publishers /Hohn Willey & Sons. New York, USA. Pg 39, 40 , 1980.
- WEVER, D.J.; VELDHUIZEN, A.G.; SANDERSs, M.M.; SCHAKENRAAD, J.M.; VAN HORN, J. R. "Citotoxic, allergic and genotoxic activity of Nickel-Titanium alloy. Journal of Biomaterial, 16, p 115-1120 , 1997.
- WIDU, F.; DRESCHER, D.; JUNKER, R.; BOURAUUEL. – "Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires." v 10 Issue 5 pp. 275-281, May, 1999.
- WILLIAM, D.- **Bio-implant interface.** "The inert-bioactivity conundrum." Chapter 23. P 421Edit. Ellingsen & Lyngstadaas. CRC press. , New York, USA 2003.
- WIRTH , COMTE V. LAGNEAU, EXBRAYAT P., LISSACV M., JAFFREZIC-RENAUT, N.; PONSONNET, L.- " Nitinol Surface roughness modulus in vitro cell response: a comparison between fibroblasts and osteoblasts. Materials Science and Engineering C, 25 p 51-60 , 2005.
- WISE, D. L.; TRANTOLO, D. ; ALTABELLI, D. E. ; YASZEMSKI, M. J. ; GRESSES, J. D. ; SCHWART- "Materials" *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering* Part A : v. 2, 1995.
- WONG, M. H.; CHENGA, F. T.; MAN, H.C.. " In situ hydrothermal synthesis of oxide film on NiTi for improving corrosion resistance in Hanks' solution." Scripta Materialia v 56 205–208, 2007.
- WONG, M.H.; CHENG, F. T.; PANG, G. K. H.; MAN, H. C. – "Characterization of oxide film formed on NiTi by laser oxidation". Materials Science and Engineering A 448 , p 97-103,2007.

- YASZEMSKI, M. J.; TRNTOLO, D. J.; LEWANDROSKI, K. U. ; HASIRCI, V. ; ALTOBELLI, D. E. ; WISE, D. L. ; **Biomaterials in Orthopedics**. Editora Marcel Dekker, New York. EUA , 2004.
- YEUNG, K.W.K.; POON, R. W. Y. ; LIU, X. M. ; CHU, P. K. ; CHUNG, C. Y. ; LIU,X.Y.; CHAN, S. ; Uu, W. W.; CHAN, D.; LUK, K.D.K; CHEUNG, K.M.C. – “Nitrogen plasma-implanted nickel titanium alloys for orthopedic use.” Journal of Surface & coatings Techonology, 2006. www. science direct.com, capturado em setembro de 2006, Article in press.
- ZHANG; K. M., YANG, D.Z., ZOU, J.X., GROSDIDIER T.; DONG, C. “Improved in vitro corrosion resistance of a NiTi alloy by high current pulsed electron beam treatment.” Surface & Coatings Technology V. 201 3096–3102 (2006).
- ZINELIS, S.; ELIADES, T.; PANDIS, N.; ELIADES, G.; BOURAUELD, C. . “Why do nickel-titanium archwires fracture intraoral? Fractographic analysis and failure mechanism of in-vivo fractured wires”. Am Journal of Ortodontia and Orthop Facial, 132 p 84-93 , 2007.
- ZHU, Z.; LIANG, N.; HUANG, W.; LIEW,K.M.; LIU, Z. – “ A thermodynamic constitutive model for stress induced phase transformation in shape memory alloys.” International Journal of solids and structures-,p 741- 763 , 2002.
- ZORKO, L; RUDOLF, R.- “ Metallographic sample preparation of orthodontic Ni-Ti wire.” Journal of Association of Metallurgical vol 15 (4) p 267-274 ,2009.