

AVALIAÇÃO DE CORROSÃO SOB TENSÃO EM LIGAS DE NITI MODIFICADAS

Camila Dias dos Reis Barros

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

Orientador: José Antonio da Cunha Ponciano
Gomes

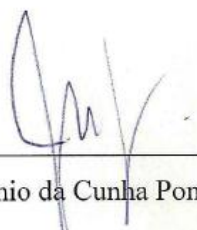
Rio de Janeiro
Março de 2014

AVALIAÇÃO DE CORROSÃO SOB TENSÃO EM LIGAS DE NITI
MODIFICADAS

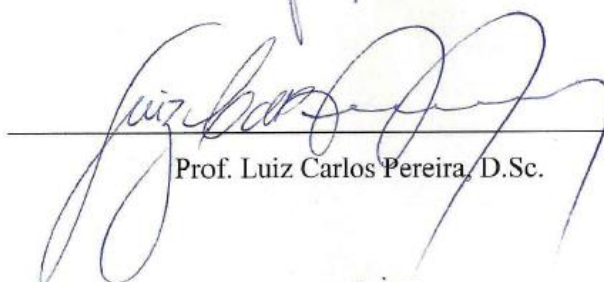
Camila Dias dos Reis Barros

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



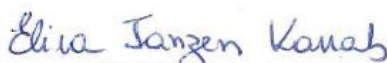
Prof. José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.



Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.



Prof. José Mauro Granjeiro, D.Sc.



Dr.^a. Elisa Janzen Kassab, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO DE 2014

Barros, Camila Dias dos Reis

Avaliação de Corrosão sob Tensão em Ligas de NiTi Modificadas/ Camila Dias dos Reis Barros. – Rio de Janeiro:UFRJ/ COPPE, 2014.

XVII, 182p.:il.;29,7 cm.

Orientador : José Antonio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referencias Bibliográficas: p.160-168.

1.Corrosão sob tensão. 2. Ligas à base de níquel titânio.
3. Biomateriais. I. Gomes, Jose Antonio da Cunha Ponciano.
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III.
Título.

“Sozinhos podemos tão pouco. Juntos podemos fazer muito.”

Helen Keller

Agradecimentos

Aos meus pais José e Lerida, pelo apoio, suporte, carinho, amor e dedicação, sendo meu alicerce e sempre me incentivando, sendo peças fundamentais na minha vida.

Ao meu orientador Ponciano, pelos ensinamentos, estímulos, apoio, paciência, amizade e dedicação, tornando este trabalho possível.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos Professores Gloria Soares, Luiz Henrique de Almeida, Fernando Costa e Silva, Renata Antoun, Rossana Thiré e Luis Marcelo Tavares pelos conhecimentos transmitidos.

Ao técnico Alecir, que além de auxiliar na realização dos ensaios, se tornou grande amigo.

Aos colegas de Laboratório, Adriana Forero, Anderson, Erica, Janaina, Laisa, Lyzia, Luis Alexandre, Mariana, Samara, Otavio, Roane e Vanessa, pelos momentos alegres e por nossos eventos e confraternizações. Em especial, ao Eduardo e a Adriana Barbosa por serem tão prestativos dividindo seus conhecimentos e tempo, por auxiliarem com os equipamentos.

As amigas Aline, Bruna e Camila, amigas que fiz durante o período das disciplinas, por nossos momentos alegres, em aulas, em estudos e pelo carinho.

A amiga e parceira de todas as horas Caroline Chavadian, por estar sempre presente no meu dia a dia e em todas as etapas deste trabalho, desde as disciplinas aos ensaios, sempre me incentivando, seu apoio e parceria foram fundamentais.

Aos Doutores da Banca, por disporem seu tempo e por contribuírem com o trabalho.

A amiga, quase irmã, Roberta Batitucci, pelo apoio e estímulo para meu ingresso no mestrado, por estar sempre presente em todos os momentos da minha vida, desde nossa república na faculdade, por ser essa amiga que admiro muito. Agradeço também aos seus pais Gilda Grasselli e Eduardo Batitucci pelo incentivo.

Ao amigo e Doutor Carlos Eduardo Gomes do Couto Filho, por acreditar em mim muitas vezes mais do que eu mesma, por me estimular a realizar mais esta etapa.

Aos meus afilhados Laura, Mariah e Gustavo, as minhas queridas comadres Bruna e Daniela, e minha amiga Fabiane Lopes pelo amor, carinho e por compreenderem não estar tão presente.

Aos Doutores Granjeiro e Carlos, do INMETRO, pela colaboração com os ensaios de biocompatibilidade, sendo sempre atenciosos.

Ao Miguel, pelo carinho, apoio, amor e compreensão, principalmente nesta etapa final.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DE CORROSÃO SOB TENSÃO EM LIGAS DE NITI MODIFICADAS

Camila Dias dos Reis Barros

Março/2014

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As ligas de NiTi são usadas como biomateriais devido as propriedades de memória de forma, pseudoelasticidade e boa biocompatibilidade. A literatura cita que elementos ternários vêm sendo adicionados alterando suas propriedades, como temperatura de transformação, histerese e radiopacidade. Essas alterações de composição da liga podem afetar a resistência à corrosão e biocompatibilidade. O objetivo deste estudo foi avaliar a resistência à corrosão das ligas binária e ternárias NiTi, NiTiCo e NiTiCr em solução de NaCl 0,9% em condição sob tensão, que é a condição comumente encontrada por estas ligas quando em serviço. Os resultados mostram que a aplicação de deformação e a presença da martensita parecem não alterar a resistência à corrosão das ligas. A alteração de composição química e a condição de superfície promovem alterações importantes na resistência à corrosão das ligas à base de NiTi. A liga binária mostrou-se mais resistente à corrosão localizada que as ligas ternárias nas diferentes condições de deformação. As ligas foram também avaliadas quanto à citotoxicidade utilizando o teste do vermelho neutro em células L929 em diferentes concentrações de extrato. As ligas não apresentaram efeito citotóxico nas diferentes concentrações de extrato, quando comparadas ao grupo controle.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STRESS CORROSION EVALUATE IN MODIFIED NITI ALLOYS

Camila Dias dos Reis Barros

March/2014

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

NiTi shape memory alloys are usually used as biomaterials because of the properties such as shape memory effect, pseudoelasticity and good biocompatibility. The literature mentions that ternary elements have been added in order to adjust mechanical and physical properties, such as hysteresis, transformation temperatures and radiopacity for different reasons. However, these chemical composition changes can affect these materials's corrosion resistance. This study aims to evaluate the corrosion resistance of binary and ternary alloys NiTi, NiTiCo, NiTiCr in NaCl 0,9 % solution in strained condition, wich is the condition commonly found by these alloys when in service. The obtained results show that strain condition and martensite presence do not appear to change the corrosion resistance of NiTi alloys. The binary alloy was more resistant to localized corrosion than ternary alloys under different strain conditions. The alloys were also evaluated for cytotoxicity using the neutral red test in cells L929 on different extract concentrations. The NiTi alloys showed no cytotoxicity effect at the various extract concentrations when compared to the control group.

INDICE

1-INTRODUÇÃO.....	01
2-REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	03
2.1- PROPRIEDAS DAS LIGAS DE NITL.....	03
2.1.1-LIGA BINÁRIA DE NITL.....	14
2.1.2-LIGAS TERNÁRIAS DE NITL.....	16
2.2- CORROSÃO.....	22
2.2.1-CORROSÃO EM LIGA BINARIA DE NITL.....	22
2.2.2-CORROSÃO EM LIGAS TERNÁRIAS DE NITL.....	33
2.2.3-CORROSÃO SOB TENSÃO.....	37
2.2.4-CORROSÃO IN VIVO.....	43
2.3-BIOCOMPATIBILIDADE.....	45
2.4-APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.....	52
2.4.1-ORTODONTIA.....	53
2.4.2-STENTS.....	56
3-METODOLOGIA.....	60
3.1-MATERIAIS.....	60
3.2-MÉTODOS.....	62
3.2.1-ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO AO AR.....	64
3.2.2-ENSAIOS ELETROQUIMICOS.....	66
3.2.2 a-Ensaio Potenciostaticos -Monitoração de Potencial de Circuito Aberto.....	71
3.2.2 b-Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	71
3.2.2 c-Ensaio Potenciostaticos - Polarização Anódica.....	71
3.2.2 d-Ensaio Potenciostaticos (Amperometria).....	71
3.2.3- CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POR EDS e MEV.....	74
4-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1- CARACTERIZAÇÃO POR EDS E MEV.....	75
4.2- ENSAIOS MECANICOS DE TRAÇÃO AO AR.....	78
4.3 - ENSAIOS ELETROQUIMICOS.....	83
4.3.1 - ENSAIOS ELETROQUIMICOS SEM APLICAÇÃO DE TENSÃO.....	83
4.3.1.1- MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELETROQUIMICA (EIS) SEM APLICAÇÃO DE TENSÃO	85
4.3.1.2- ESTUDOS POTENCIODINAMICOS – POLARIZAÇÃO ANÓDICA SEM APLICAÇÃO DE TENSÃO.....	89

4.3.2-ENSAIOS ELETROQUIMICOS SOB TENSÃO.....	99
4.3.2.1- MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELETROQUIMICA (EIS) SOB TENSÃO.....	99
4.3.2.1- ESTUDOS POTENCIODINAMICOS – POLARIZAÇÃO ANÓDICA SOB TENSÃO.....	103
4.3.2.2- ESTUDOS POTENCIOSTATICOS – AMPEROMETRIA.....	112
4.4.-ANALISE COMPARATIVA ENTRE AS CONDIÇÕES DE ENSAIO.....	147
4.5- AVALIAÇÃO DE BIOCOMPATIBILIDADE.....	154
5-CONCLUSÃO.....	157
6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	159
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	160
ANEXO I.....	167
ANEXO II.....	169
ANEXO III.....	173

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Modelo de estrutura cristalográfica: (1) Austenita e (2) Martensita. Figura adaptada de http://pt.wikipedia.org/wiki/Nitinol acessado em 28 de janeiro de 2013.....	04
Figura 2 - Histerese de transformação em função da temperatura com tensão constante, onde : Mf –martensita final, Ms-martensita inicial , As –austenita inicial , Af- austenita final. Figura adaptada de VAN HUMBEECK <i>et al.</i> (1991).....	07
Figura 3 - Ilustração da transformação de fase e deformação em função da temperatura. Figura adaptada da internet http://www.artigopt.com/view/printview-3693.html , acessado em 16 de janeiro de 2013.....	08
Figura 4 - Representação de um ciclo de carregamento-descarregamento da curva tensão–deformação: 1) platô de carregamento; 2) tensão de histerese do ciclo; 3) platô de descarregamento. Figura adaptada de SEGAL <i>et al</i> (2009).....	09
Figura 5 - Curva tensão-deformação de uma liga SMA. Figura adaptada de HOSODA <i>et al.</i> (1998).....	10
Figura 6- Curva esquemática de temperatura de transformação de fase que pode ser obtida com DSC onde as temperaturas são representadas por : 1) As (Austenita inicial) , 2) Af (Austenita final) , 3) Mf (Martensita final) , 4) Ms (Martensita inicial) , 5) Rf (fase R final) , 6) Rs (fase R inicial). As setas indicam o sentido em que a temperatura varia. Figura adaptada de SEGAL <i>et al.</i> (2009).....	11
Figura 7- Análise térmica de fios ortodônticos comerciais de NiTi. Fio A- Ni _{57,6} Ti _{42,4} , Fio B- Ni _{57,8} Ti _{42,2} . Figura adaptada de ES-SOUNI <i>et al.</i> (2002).....	12
Figura 8- Mudança dos valores de tensão, deformação e histerese com aumento da temperatura de uma liga binária de NiTi. Figura adaptada de HENDERSON <i>et al.</i> (2011).....	13
Figura 9- Ciclos de histerese para material em sucessivos ciclos de serviço. Figura adaptada de HENDERSON <i>et al.</i> (2011).....	15
Figura 10- Curvas de ciclo de tensão-deformação de ligas de NiTi e NiTiCu , em temperatura de 40°C. Figura adaptada de RONDELLI & VICENTINI (2002).....	18
Figura 11- Representação das curvas tensão-deformação das ligas de NiTi (A) e NiTiCo (B). Figura adaptada de FASCHING <i>et al.</i> (2011).....	19
Figura 12- Representação das curvas de 10 ciclos de carregamento/descarregamento das ligas de NiTi (A) e NiTiCo (B). Figura adaptada de FASCHING <i>et al.</i> (2011).....	20
Figura 13- Comparação de curvas tensão-deformação de fios de NiTiCr como recebidos (a) , com tratamento térmico a 300°C/60min (b) , e com tratamento térmico a 850°C/60min. Em (1) foram realizados testes uniaxiais de tensão. Em (2) foram realizados testes cíclicos de tensão. Figura adaptada de FROTSCHER <i>et al.</i> (2009).....	21
Figura 14- Comparação de resistência à corrosão das curvas ST- sem tratamento, EV- envelhecimento ao ar, TT- tratamento térmico com calor, EPo- eletropolimento, EPa – eletropassivação. Figura adaptada de TRÉPANIER <i>et al.</i> (1998).....	27
Figura 15- Curvas de polarização em meio com cloreto (1), e em com fluoreto (2). Figura adaptada de LI <i>et al.</i> (2007).....	29
Figura 16- Efeito do período de imersão do material na resistência à corrosão. Figura adaptada de CLARKE <i>et al.</i> (2006).....	31
Figura 17- Curvas de Polarização de NiTi em saliva sintética a 25°C (1) e 37° C (2) em diferentes valores de pH e concentrações de íons Cl ⁻ . Figura adaptada de WANG <i>et al.</i> (2006).....	32

Figura 18- Potenciais de pite obtidos de fios ortodonticos de mesma composição em situações sem aplicação de tensão e sob tensão. As letras a,b,c,d,e representam os diferentes fabricantes. Figura adaptada de RONDELLI & VICENTINI (2000).....	39
Figura 19 – Curvas de polarização de fio de NiTi nas condições : (1) sem aplicação de tensão,(2) com tensão da região de superelasticidade,(3) com tensão da região de deformação plástica. Figura adaptada de KASSAB (2009).....	40
Figura 20 – Aplicações biomédicas das ligas de NiTi: 1) stent; 2) implantes usados em septos; 3) fios usados em ortodontia; 4) clips usados em ortopedia para fixação de coluna. Figura adaptada da internet http://www.artigopt.com/view/printview-3693.html , acessado em 16 de janeiro de 2013.....	52
Figura 21- Ensaio mecânico de tração ao ar. Em A) Sensor de carga e B) Sensor de deslocamento.....	65
Figura 22- Ensaio mecânico de tração ao ar. Fio em tracionamento com comprimento padronizado de 130 mm entre garras.....	65
Figura 23- Potenciostato μ Autolab utilizado para os ensaios eletroquímicos.....	67
Figura 24- Ensaio eletroquímico sem aplicação de tensão. Em (A) Eletrodo de trabalho posicionado na célula eletroquímica onde (1) região sem isolamento a ser polarizada. Em (B) montagem da célula eletroquímica onde (2) eletrodo de trabalho com região a ser polarizada totalmente imersa, (3) eletrodo de referência de calomelano saturado (4) contra-eletrodo de platina e (5) solução sintética de NaCl 0,9%.....	67
Figura 25- Autoclave utilizada para esterilização dos fios. (A) Autoclave, (B) fios embalados individualmente para esterilização.....	68
Figura 26 – Desenho ilustrativo do preparo dos fios a serem ensaiados. Em A região de contato do fio (eletrodo de trabalho), B e C região isolada do fio.....	68
Figura 27- Célula eletroquímica de três eletrodos associada ao ensaio de tração, visão superior do ensaio montado. A) eletrodo de referencia, B) contra-eletrodo e C) eletrodo de trabalho. Figura adaptada de KASSAB (2009).	69
Figura 28- Célula eletroquímica de três eletrodos associada a maquina de tração, visão frontal do ensaio montado. A) eletrodo de referencia, B) contra-eletrodo e C) eletrodo de trabalho.....	69
Figura 29- Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos com aplicação de tensão, visão superior aproximada do ensaio montado. Em A) eletrodo de referencia, B) contra-eletrodo e C) eletrodo de trabalho.....	70
Figura 30-Análise de EDS do fio de liga de NiTi.....	75
Figura 31- Análise de EDS do fio de liga de NiTiCo.....	75
Figura 32- Análise de EDS do fio de liga de NiTiCr.....	76
Figura 33 – MEV de fio de NiTi antes do ensaio. Em A, aumento de 100x e em B, aumento de 500x.....	76
Figura 34 – MEV de fio de NiTiCo antes do ensaio. Em A, aumento de 100x e em B, aumento de 500x.....	77
Figura 35 – MEV de fio de NiTiCr antes do ensaio. Em A, aumento de 100x e em B, aumento de 500x.....	77
Figura 36- Curva Tensão x Deformação da liga NiTi.....	78
Figura 37- Curva Tensão x Deformação da liga NiTiCo.....	79
Figura 38- Curva Tensão x Deformação da liga NiTiCr.....	79
Figura 39- Diagrama de Nyquist. Curvas de impedância eletroquímica sem tensão dos fios de NiTi em condições com autoclave e sem autoclave em solução de NaCl 0,9%.....	86

Figura 40- Diagrama de Nyquist. Curvas de impedância eletroquímica sem tensão dos fios de NiTiCo em condições com autoclave e sem autoclave em solução de NaCl 0,9%.....	86
Figura 41- Diagrama de Nyquist. Curvas de impedância eletroquímica sem tensão dos fios de NiTiCr em condições com autoclave e sem autoclave em solução de NaCl 0,9%.....	87
Figura 42- Diagrama de Nyquist. Curvas de impedância eletroquímica sem aplicação de tensão dos fios a base de liga de NiTi em condições com autoclave e sem autoclave.	
Figura 43- Curvas de Polarização anódica sem tensão da liga de NiTi.....	90
Figura 44- Curvas de Polarização anódica sem tensão da liga de NiTiCo.....	92
Figura 45- Curvas de Polarização anódica sem tensão da liga de NiTiCr.....	94
Figura 46- Curvas de Polarização anódica sem tensão das ligas a base de NiTi.....	96
Figura 47 – Superfície da amostra da liga de NiTi após ensaio eletroquímico sem aplicação de tensão Em A e B regiões distintas do mesmo fio.....	98
Figura 48 - Superfície da amostra da liga de NiTiCo após ensaio eletroquímico sem aplicação de tensão. Em A e B regiões distintas do mesmo fio.....	98
Figura 49 - Superfície da amostra da liga de NiTiCr após ensaio eletroquímico sem aplicação de tensão. Em A e B regiões distintas do mesmo fio.....	98
Figura 50- Diagrama de Nyquist. Curvas de Impedancia eletroquímica sob tensão dos fios de NiTi em solução de NaCl 0,9%.....	100
Figura 51- Diagrama de Nyquist. Curvas de Impedancia eletroquímica sob tensão dos fios de NiTiCo em solução de NaCl 0,9%.....	100
Figura 52- Diagrama de Nyquist. Curvas de Impedancia eletroquímica sob tensão dos fios de NiTiCr em solução de NaCl 0,9%.....	101
Figura 53- Diagrama de Nyquist. Curvas de Impedancia eletroquímica sob tensão comparativos das diferentes ligas ensaiadas em solução de NaCl 0,9%.....	101
Figura 54- Curvas de Polarização anódica sob tensão dos fios de NiTi em solução de NaCl 0,9%.....	104
Figura 55- Curvas de Polarização anódica sob tensão dos fios de NiTiCo em solução de NaCl 0,9%.....	105
Figura 56- Curvas de Polarização anódica sob tensão dos fios de NiTiCr em solução de NaCl 0,9%.....	105
Figura 57- Curvas de Polarização anódica sob tensão comparativa dos fios das diferentes ligas ensaiadas em solução de NaCl 0,9%.....	107
Figura 58- Grafico de Relaxação da Carga. Variação da Tensão ao longo do tempo de ensaios eletroquímicos sob tensão das ligas à base de NiTi.....	108
Figura 59 - MEV de fios de liga de NiTi após ensaio de polarização anódica sob tensão constante .Em A, aumento de 100x e em B de 500x, sem presença de pite.....	110
Figura 60 - MEV de fios de liga de NiTiCo após ensaio de polarização anódica sob tensão constante .Em A, aumento de 100x, apresentando a superfície de fratura do material com grande presença de pites em sua superfície, que levaram o material à fratura por corrosão localizada. E em B de 500x, uma visão mais aproximada de uma das regiões com pite.....	110
Figura 61 - MEV de fios de liga de NiTiCr após ensaio de polarização anódica sob tensão constante .Em A, aumento de 100x, apresentando pites em sua superfície correspondente a região de pite e em B de 500x, uma visão mais aproximada de uma das regiões com pite.....	111

Figura 62- Etapa 1 da amperometria da liga de NiTi em solução de NaCl 0,9%.....	113
Figura 63- Etapa 1 da amperometria da liga de NiTiCo em solução de NaCl 0,9%....	114
Figura 64- Etapa 1 da amperometria da liga de NiTiCr em solução de NaCl 0,9%.....	115
Figura 65 – Etapa 2 da amperometria da liga de NiTi em solução de NaCl 0,9 %.....	118
Figura 66 – Etapa 2 da amperometria da liga de NiTiCo em solução de NaCl 0,9%..	119
Figura 67- Etapa 2 da amperometria com todas as repetições da liga de NiTiCr em solução de NaCl 0,9%.....	121
Figura 68 – Etapa 2 da amperometria da liga de NiTiCr. Destaque para os corpos de prova 1 e 2 onde houve aumento da corrente.....	122
Figura 69- Gráfico de deformação patamar da liga de NiTi na etapa 2.....	125
Figura 70- Gráfico de deformação patamar da liga de NiTiCo na etapa 2.....	125
Figura 71- Gráfico de deformação patamar da liga de NiTiCr na etapa 2.....	126
Figura 72– Etapa 3 dos ensaios de amperometria da liga de NiTi em solução de NaCl 0,9%.....	127
Figura 73– Corpo de prova 2, em detalhe, da etapa 3 dos ensaios de amperometria da liga de NiTi.....	128
Figura 74– Etapa 3 dos ensaios de amperometria da liga de NiTiCo em solução de NaCl 0,9%.....	129
Figura 75- Etapa 3 da amperometria da liga NiTiCr em solução de NaCl 0,9%.....	130
Figura 76- Corpo de prova 2, em detalhe, da etapa 3 da amperometria da liga de NiTiCr.....	130
Figura 77-MEV dos corpos de prova 1 e 3 da liga de NiTi após etapa 3 do ensaio de amperometria. Em A, aumento de 100x e em B aumento de 500x para o corpo de prova 1 sem presença de pites. Em C e em D, aumentos de 100x para corpo de prova 3 sem presença de pites , apenas com defeito no fio na região representada por D.....	131
Figura 78 - MEV do corpo de prova 2 da liga de NiTi após etapa 3 do ensaio de amperometria. Em A, aumento de 100x e em B aumento de 100x, em regiões distintas.....	132
Figura 79 - MEV dos corpos de prova 1 e 4 da liga de NiTiCr após etapa 3 do ensaio de amperometria .Em A, aumento de 100x e em B aumento de 500x do corpo de prova 1 apresentando regiões com incrustações em sua superfície. Em C, aumento de 100x e em D, aumento de 500x do corpo de prova 4 apresentando pites em sua superfície.....	133
Figura 80- MEV do corpo de prova 2 de NiTiCr. Em A, aumento de 100x, de região com incrustações e em B, aumento de 500x da mesma região. Em C, aumento de 100x, de região adjacente a anterior, com presença de pites, e em D, aumento de 500x da região com pites.....	134
Figura 81– MEV corpos de prova 1 e 2 da liga de NiTiCo após etapa 3 de amperometria. Em A, aumento de 100x, e em B aumento de 500x, do corpo de prova 1. Em C, aumento de 100x, e em D, aumento de 500x do corpo de prova 2 . Há presença de pites associados as etapas 2 e 3 de amperometria.....	135
Figura 82– MEV corpo de prova 4 da liga de NiTiCo após etapa 3 de amperometria. Em A e B, aumento de 100x, das regiões da fratura do fio. Em C e D, aumento de 500x da região da fratura. Há presença de pites na região da fratura associados a etapa 2.....	136
Figura 83 - MEV do corpo de prova 3 da de liga de NiTiCr após etapa 1 do ensaio de amperometria .Em A, aumento de 100x, apresentando poucos regiões em sua superfície com pite, e em B aumento de 500x, com uma visão mais aproximada de uma das regiões com pite. Em C e D regiões da fratura do ensaio em aumento de 100x.	

Em E e F aumento de 500x das regiões da fratura, sendo possível visualizar o pite que levou a fratura do material.....	137
Figura 84 - MEV do corpo de prova 3 da liga de NiTiCo após etapa 1 do ensaio de amperometria .Em A, aumento de 100x, apresentando poucas regiões em sua superfície com pite, e em B aumento de 500x, com uma visão mais aproximada de uma das regiões com pite.....	138
Figura 85- MEV de liga de NiTi após ensaio eletroquímico. Em A, após ensaio de polarização anódica, e em B após ensaio de amperometria.....	141
Figura 86- MEV de liga de NiTiCo após ensaio eletroquímico. Em A, após ensaio de polarização anódica, e em B após ensaio de amperometria.....	141
Figura 87- MEV de liga de NiTiCr após ensaio eletroquímico. Em A, após ensaio de polarização anódica, e em B após ensaio de amperometria.....	141
Figura 88 – Imagem da fratura do corpo de prova 3 da liga de NiTiCo durante ensaio de amperometria sob tensão, dentro da célula eletroquímica. Em A, visão horizontal da célula, e em B visão aproximada da região de fratura.....	145
Figura 89– Imagem da fratura do corpo de prova 3 da liga de NiTiCr durante ensaio de polarização sob tensão, dentro da célula eletroquímica. Em A, visão aproximada, em B, visão geral do ensaio montado, em C visão superior da fratura do corpo de prova dentro da célula eletroquímica.....	146
Figura 90- Curvas de Impedancia Eletroquímica das ligas a base de NiTi comparativas das condições com e sem autoclave.....	148
Figura 91- Curvas de polarização anódica das ligas a base de NiTi nas condições com e sem aplicação de tensão.....	149
Figura 92- Curva SDS de células L929.....	155
Figura 93- Curva comparativa de células viáveis coradas com vermelho neutro.....	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela com valores de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{bd}), delta de potencial (ΔE) e densidade de corrente (i_{pass}). Figura adaptada de KASSAB <i>et al.</i> (2014).....	36
Tabela 2 – Diâmetro dos fios de cada liga utilizada nos ensaios.....	60
Tabela 3- Informações fornecidas pelos fabricantes.....	61
Tabela 4 – Análise química fornecida pelos fabricantes.....	61
Tabela 5 – Valores médios de tensão correspondente à região do patamar de transformação.....	80
Tabela 6 – Percentual médio de deformação correspondente à diferentes regiões do patamar de transformação.....	80
Tabela 7 – Valores médios de potencial de corrosão (E_{corr}) obtidos para os dois grupos testados.....	84
Tabela 8 – Valores médios de R_p das curvas de impedância eletroquímica das ligas a base de NiTi sem aplicação de tensão em solução de NaCl 0,9%.....	88
Tabela 9 – Parâmetros de resistência à corrosão de ensaios sem tensão da liga de NiTi.....	90
Tabela 10 - Parâmetros de resistência à corrosão de ensaios sem tensão da liga de NiTiCo.....	92
Tabela 11 - Parâmetros de resistência à corrosão de ensaios sem tensão da liga de NiTiCr.....	94
Tabela 12 - Parâmetros de resistência à corrosão de ensaios sem tensão das ligas a base de NiTi.....	96
Tabela 13 – Valores médios de R_p dos ensaios de impedância eletroquímica sob tensão das ligas à base de NiTi.....	102
Tabela 14– Valores dos parâmetros de corrosão sob tensão das ligas à base de NiTi.....	107
Tabela 15- Taxa de relação de carga das ligas à base de NiTi durante ensaios eletroquímicos sob tensão.....	109
Tabela 16- Parâmetros obtidos na etapa 2 da amperometria da liga de NiTi.....	112
Tabela 17 – Parâmetros obtidos na etapa 2 da amperometria da liga de NiTiCo.....	118
Tabela 18- Parâmetros obtidos na etapa 2 da amperometria da liga de NiTiCr.....	120
Tabela 19 – Deformação inicial e final de cada corpo de prova para os ensaios da Etapa 2	121
Tabela 20 – Relação de corpos de prova fraturados durante ensaios sob tensão.....	124
Tabela 21 – Relação de corpos de prova fraturados durante ensaios de amperometria sob tensão.....	143
Tabela 22 – Relação de corpos de prova fraturados durante ensaios sob tensão.....	144
Tabela 23- Valores médios de R_p das curvas de impedância eletroquímica das ligas a base de NiTi nas condições com e sem aplicação de tensão.....	148
Tabela 24- Valores médios dos parâmetros de corrosão das ligas a base de NiTi nas condições com e sem aplicação de tensão.....	152

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Ampere
A/cm ²	Ampere/centímetro quadrado
A _f	Temperatura de transformação Austenita Final
Ag	Prata
A _s	Temperatura de transformação Austenita Inicial
B ₂	Estrutura Austenitica estável
B ₁₉	Estrutura Martensitica autoacomodada
B ₁₉ '	Estrutura Martensitica estável
°C	Graus Celsius
C	Carbono
CCC	Cubico de corpo centrado
Cl	Cloro
Cl ⁻	Íons Cloro
CN	Controle Negativo
Co	Cobalto
CoCr	Cobalto-Cromo
CP	Controle Positivo
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DIPRO	Diretoria de Programa (INMETRO)
DMEM	Meio essencial mínimo de Eagle
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E _{corr}	Potencial de Corrosão
ECS	Eletrodo Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDTA	Ácido etileno diamino tetracético
EIS	Espectroscopia de Impedancia eletroquímica
E _{pite}	Potencial de pites
F ⁻	Íons Fluor
Fe	Ferro
g/L	grama/ Litro
Hf	Hafnio
Hz	Hertz
IC50	Índice de Citotoxicidade
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade Tecnológica
ISO 10993	Organização Internacional de Standardização
j _p	Densidade de corrente da região passiva
KgF	Kilograma Força
L132	Células da linhagem L132
L929	Células de conjuntivo da linhagem L929
M	Mol
Md	Maior Temperatura de Transformação Martensitica onde a Martensita pode ser induzida por tensão
MEV	Microscopio Eletronico de Varredura

Mf	Temperatura de Transformação Martensítica Final
MIT	Martensita Induzida por Tensão
MPa	MegaPascal
MPa/s	MegaPascal/segundo
Ms	Temperatura de Transformação Martensítica Inicial
MTT	teste de viabilidade celular com corante Brometo de difeniltetrazolio
mV	milivolts
mV _{ECS}	milivolts em relação ao eletrodo de calomelano saturado
NaCl	Cloreto de sódio
NaF	Fluoreto de sódio
Nb	Nióbio
Ni	Niquel
NR	Vermelho neutro
NiTi	Niquel- Titânio
NiTiCo	Niquel- Titânio-Cobalto
NiTiCr	Niquel-Titânio- Cromo
NiTiCu	Niquel-Titânio-Cobre
NiTiPd	Niquel-Titânio-Paládio
O	Oxigênio
OCP	Potencial de circuito aberto
Ohm.cm ²	Unidade de medida de resistência elétrica
Pd	Paládio
pH	Potencial Hidrogeniônico
R	Fase R
R _p	Resistência à polarização
SBF	Soro Bovino Fetal
SDS	Sodiododecilsulfato
SMA	Ligas com memória de forma
Ta	Taládio
Ti	Titânio
TiAlV	Titânio Alumínio Vanádio
TiO ₂	Dióxido de titânio
V	Vanádio
XTT	teste de viabilidade celular com corante formazan
ΔE	diferença entre potencial de pite e potencial de corrosão
z	Módulo de impedância
316 L SS	Aço inoxidável 316 com molibdenio
3T3	células da linhagem 3T3

1 - INTRODUÇÃO

As ligas de NiTi são ligas amplamente usadas em aplicações biomédicas devido as suas propriedades de efeito de memória de forma e superelasticidade. As duas propriedades citadas diferem entre si apenas pelo fato de a última apresentar variação de temperatura. Essas propriedades conferem à liga grande capacidade de deformação, através de transformações cristalográficas reversíveis, tornando-as uma excelente opção frente às demais ligas metálicas utilizadas na área biomédica.

A literatura sobre as ligas de NiTi diverge quanto a biocompatibilidade da mesma, assim como a resistência à corrosão. A maioria dos autores relata boa biocompatibilidade e boa resistência à corrosão, mas alguns afirmam que estas podem estar comprometida dependendo do meio em que o material será usado, e do filme óxido formado em sua superfície. Alterações de superfície promovidas por tratamentos térmicos são capazes de melhorar essas propriedades.

Com o intuito de aprimorar as propriedades mecânicas, têm sido realizadas adições de elementos ternários e quaternários na liga, que podem influenciar ainda as propriedades de corrosão. Entretanto, em condições fisiológicas, as mudanças de pH, temperatura e tensão, além da presença de fluidos corporais, podem afetar diretamente as propriedades mecânicas, de corrosão e a biocompatibilidade tanto das ligas binárias de NiTi, como das ligas ternárias e quaternárias.

A associação de processos de corrosão e liberação de íons pode levar ao comprometimento da biocompatibilidade da liga. A literatura não estabelece bem o comportamento de corrosão das ligas de NiTi, binárias e com adição de elementos, frente a ambientes fisiológicos, havendo resultados controversos.

Poucos são os estudos encontrados na literatura a respeito da aplicabilidade dessas ligas em condição sob tensão que avaliem as propriedades de corrosão e de biocompatibilidade, principalmente no caso do uso das ligas ternárias e quaternárias.

O objetivo desse estudo proposto é avaliar, sob condições de tensão, as propriedades de corrosão de ligas ternárias de NiTi comparando-as com as ligas binárias de NiTi em solução sintética simuladora de fluido corporal.

2- REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 – PROPRIEDADES DAS LIGAS DE NITI

As ligas de NiTi fazem parte de um pequeno grupo de materiais metálicos com propriedades de deformação elástica superior aos metais comuns, chamado de ligas de memória de forma (shape memory alloys - SMA). As propriedades de memória de forma e superelasticidade se devem a transformações de fase sofridas por estas ligas quando sob ação de tensão, de temperatura ou de ambos (VAN HUMBEECK *et al.*, 1991, HOSODA *et al.*, 1998, CHASTAING *et al.*, 2006, SEGAL *et al.*, 2009, SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009a, SEYYED AGHAMIRI *et al.*, 2013).

As ligas de NiTi vêm sendo aplicadas como biomateriais principalmente na composição equiatômica, ou próxima a esta, devido a características como: superelasticidade, boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, memória de forma e facilidade de manuseio (RONDELLI & VICENTINI, 1999, RONDELLI & VICENTINI, 2000, CHASTAING *et al.*, 2006, WANG *et al.*, 2006, CHAN *et al.*, 2012a).

As ligas de NiTi possuem duas fases cristalográficas distintas: austenita e martensita. A alternância dessas fases confere à liga as propriedades de superelasticidade e memória de forma, sendo seus modelos de estrutura cristalográfica representados na Figura 1. Mudanças na temperatura ou na aplicação de carga favorecerão a estabilidade de uma das fases, conferindo diferentes características a cada uma (ZARINEJAD *et al.*, 2008, SEGAL *et al.*, 2009).

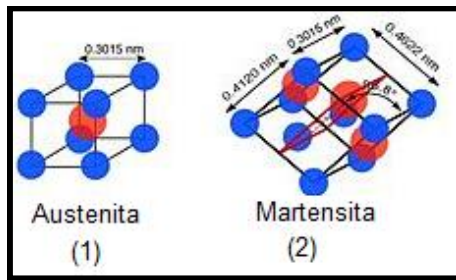


Figura 1- Modelo de estrutura cristalográfica: (1) Austenita e (2) Martensita. Figura adaptada de <http://pt.wikipedia.org/wiki/Nitinol>, acessado em 28 de janeiro de 2013.

Martensita foi o nome dado, em 1895, aos microconstituintes rígidos de aços temperados em homenagem ao metalúrgico Adolph Martens, sendo usado para o produto da transformação de fase em sólidos. A fase mãe, assim como na literatura do aço, é chamada de austenita em homenagem a Robert Austen. A transformação de fase é acompanhada por uma mudança de forma além da alteração de volume. (VAN HUMBEECK *et al.*, 1991). Pode ocorrer de forma heterogênea, de modo que em diferentes porções haja austenita transformada em martensita em diferentes tempos e temperatura.

O efeito de memória de forma surge a partir da transformação de fase da liga por resfriamento. Na verdade, este efeito se dá quando a deformação é aplicada abaixo da temperatura final de transformação martensítica (M_f). Os valores de deformação elástica obtidos nessas ligas são superiores aos valores encontrados nas ligas metálicas em geral, assemelhando-se a uma deformação plástica. O fenômeno de memória de forma além de depender da tensão, depende também da temperatura. Quando a liga deformada é aquecida, a deformação é revertida com a transformação da estrutura martensítica para uma estrutura austenítica (VAN HUMBEECK *et al.*, 1991).

Outra propriedade importante das ligas de NiTi é a superelasticidade. A superelasticidade é uma característica resultante da transformação de fase da liga a uma temperatura constante onde, quando aplicada uma tensão, a fase a austenita que se

apresenta estável, se deforma se transformando em uma estrutura martensítica induzida por tensão (MIT). Quando a aplicação de tensão é removida, ocorre a transformação reversa retornando à estrutura austenítica. O fenômeno da superelasticidade também permite que a liga apresente uma deformação maior que a esperada para ligas metálicas no regime elástico. O efeito superelástico máximo é conseguido quando a liga encontra-se a uma temperatura limite denominada M_d (maior temperatura onde a transformação martensítica pode ser induzida por tensão), que é abaixo da temperatura austenita final (A_f), e acima da temperatura martensita inicial (M_s), pois em temperaturas maiores poderá haver movimentação de discordâncias, levando à deformação plástica (HOSODA *et al.*, 1998, VAN HUMBEECK *et al.*, 1991, SEGAL *et al.*, 2009, HENDERSON *et al.*, 2011).

Durante a transformação de fase, a estrutura austenítica é alongada até que se torne instável e comece a se transformar em martensita induzida por tensão (MIT), também conhecida como martensita autoacomodada, coexistindo as duas fases de maneira instável. Com a permanência da aplicação de tensão, a liga continua a se deformar tornando a forma martensítica estável. Ao cessar a aplicação de tensão, a liga retorna à fase austenítica estável (HOSODA *et al.*, 1998, VAN HUMBEECK *et al.*, 1991).

Na condição martensítica, a liga NiTi pode ser deformada até aproximadamente 8% (MONTERO-OCAMPO *et al.*, 1996, GORYCZKA & MORAWIEC, 2004, PLANT *et al.*, 2005).

As propriedades de memória de forma e superelasticidade tornaram interessante a aplicação da liga de NiTi na fabricação de stents vasculares e fios utilizados em ortodontia, uma vez que permite a preservação do diâmetro dos vasos em stents e permite aplicação de forças suaves e constantes em movimentações ortodônticas, induzidas pela transformação martensítica por tensão (IJIMA *et al.*, 1998, CISSÉ *et*

al., 2002, ES-SOUNI *et al.*, 2002, ROCHER *et al.*, 2004, WANG *et al.*, 2007, CHEN *et al.*, 2009, PERTILE *et al.*, 2009, PERSUAD *et al.*, 2012, GIL *et al.*, 2013, SEYYED AGHAMIRI *et al.*, 2013).

A transformação de fase da liga da forma austenita para martensita se dá quando o material encontra-se inicialmente na forma de uma estrutura de austenita estável chamada de B2, cuja estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (CCC), passando para uma estrutura martensítica de forma monoclinica chamada de B19' a partir de uma temperatura chamada Ms (Martensita Inicial). Com o aquecimento, ocorre a transformação reversa sendo a liga revertida da estrutura martensítica B19' para estrutura austenítica B2, de maneira a recuperar a forma (MONTERO- OCAMPO *et al.*, 1996, HOSODA *et al.*, 1998, GORYCZA & MORAWIEC, 2004, CHASTAING *et al.*, 2006, SEGAL *et al.*, 2009, CALLISTER, 2011, SEYYED AGHAMIRI *et al.*, 2013).

A sequência de transformação de fase $B2 \leftrightarrow B19'$ pode ter mais uma etapa de transformação, denominada fase R podendo apresentar-se na forma $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, devido a tratamentos térmicos, ou por adição de terceiros elementos na liga (ES-SOUNI *et al.*, 2001, KISHI *et al.*, 2002, GORYCZA & MORAWIEC, 2004, CHASTAING *et al.*, 2006, FROTSCHER *et al.*, 2009, SEYYED AGHAMIRI *et al.*, 2013). A fase R é um tipo de transformação martensítica cuja estrutura é ortorrômbica, sendo também conhecida como B19, e sua distorção geralmente causada pelo terceiro elemento de liga, ou presença de precipitados formados por tratamentos térmicos (GORYCZA & MORAWIEC, 2004, CHASTAING *et al.*, 2006).

A transformação de estrutura austenítica para martensítica para ligas com memória de forma se inicia na região de resfriamento, na temperatura chamada Martensita Inicial (Ms), e sendo completa na temperatura de Martensita Final (Mf). A transformação reversa de martensita para austenita, começa no aquecimento na temperatura chamada

Austenita Inicial (A_s), sendo completada na temperatura chamada Austenita Final (A_f). A histerese de transformação é demonstrada graficamente na Figura 2, e as mudanças cristalográficas e de deformação em função da temperatura são ilustradas na Figura 3 (VAN HUMBEECK *et al.*, 1991, HOSODA *et al.*, 1998, SEGAL *et al.*, 2009, CALLISTER, 2011).

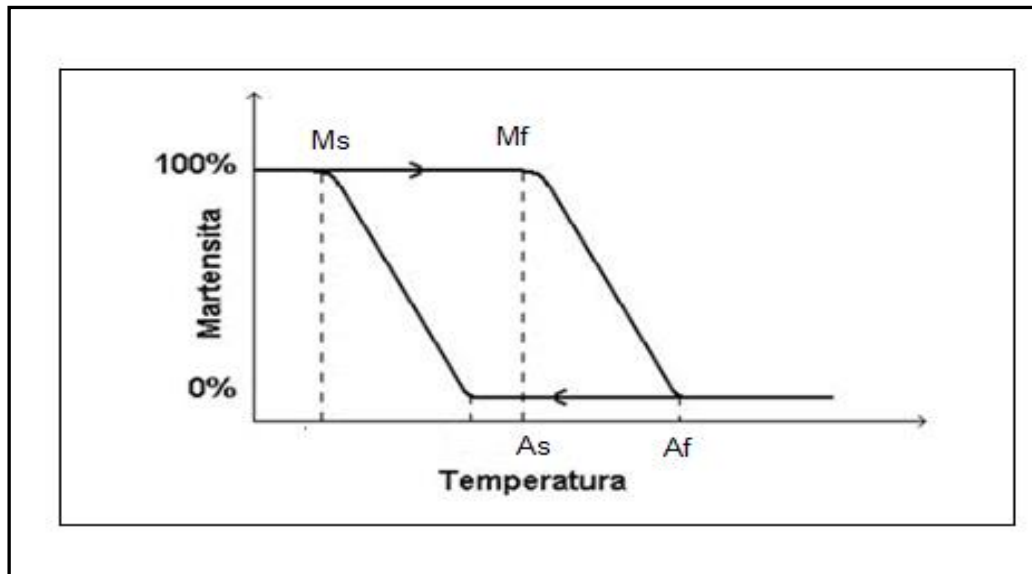


Figura 2 - Histerese de transformação em função da temperatura com tensão constante, onde : M_f –martensita final, M_s -martensita inicial, A_s –austenita inicial, A_f - austenita final. Figura adaptada de VAN HUMBEECK *et al.* (1991).

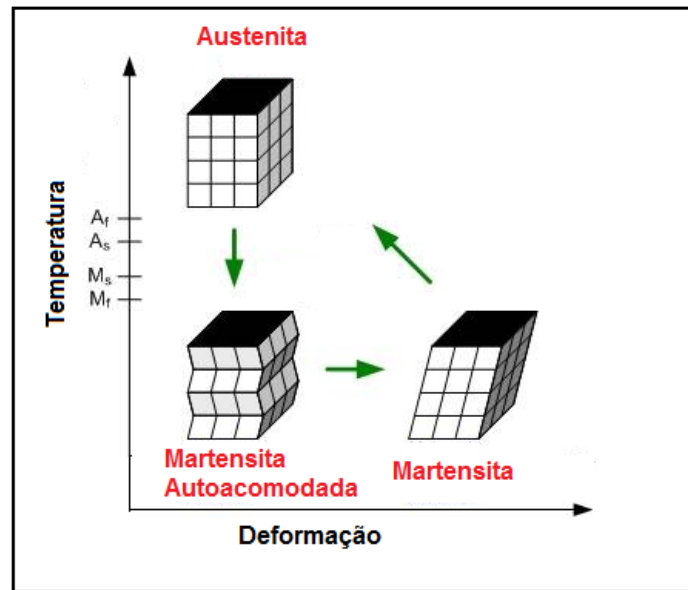


Figura 3- Ilustração da transformação de fase e deformação em função da temperatura. Figura adaptada da internet <http://www.artigopt.com/view/printview-3693.html>, acessado em 16 de janeiro de 2013.

Quando são aplicadas tensões crescentes, como pode ser visto no gráfico de tensão versus deformação apresentado na Figura 4, o material sofre deformação crescente gerando uma curva ascendente na representação gráfica. Até que em um determinado valor, ou em uma determinada faixa de tensão, o material continua se deformando dentro de uma faixa constante de tensão formando o que chamamos de platô de carregamento. O platô de carregamento corresponde à transformação de fase do material, de austenita para martensita. Quando a tensão aplicada é removida, o material retornará em uma curva descendente, abaixo da curva ascendente, e a faixa de tensão constante onde a transformação de fase é revertida é chamada de platô de descarregamento. A transformação de fase não é revertida completamente havendo acúmulo de deformação entre os ciclos de carregamento e descarregamento pela permanência de pequenas quantidades de martensita presentes na austenita revertida. A cada novo ciclo há acúmulo dessa deformação residual, e os valores de tensão necessários para o carregamento do ciclo são menores. Este efeito é conhecido como

histerese. Quanto maior for a diferença entre o carregamento e o descarregamento, maior será a tensão de histerese. Quanto maior for a histerese, maior será a deformação residual acumulada, sendo os valores de tensão necessários para o carregamento menores a cada ciclo. Com isso, quanto maior for a histerese menor será a resistência à fadiga do material. Uma ilustração de um ciclo de histerese é apresentada na Figura 4 (HOSODA *et al.*, 1998, SEGAL *et al.*, 2009, CALLISTER, 2011, PERES, 2012).

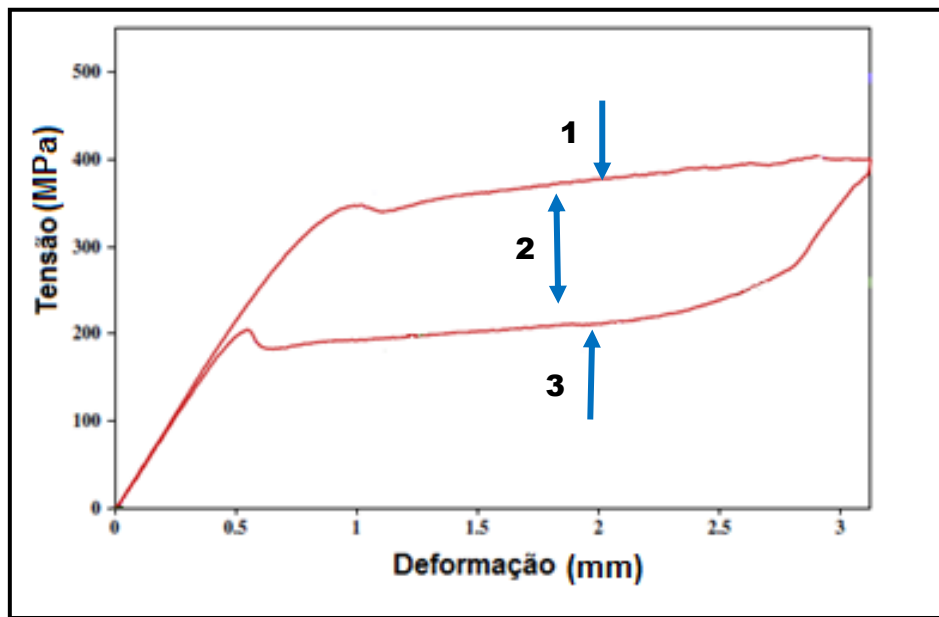


Figura 4– Representação de um ciclo de carregamento-descarregamento da curva tensão–deformação: 1) platô de carregamento; 2) tensão de histerese do ciclo; 3) platô de descarregamento. Figura adaptada de SEGAL *et al.* (2009).

As diferentes etapas da curva uniaxial de tensão-deformação de uma liga SMA, onde a temperatura de transformação encontrava-se entre M_s e M_d , característica de efeito de memória de forma, podem ser observadas na Figura 5. A curva inicia com a deformação elástica da austenita, passando pela deformação elástica conseguida através da transformação de fase, e prosseguindo na deformação plástica da martensita até a ruptura do material (HOSODA *et al.*, 1998).

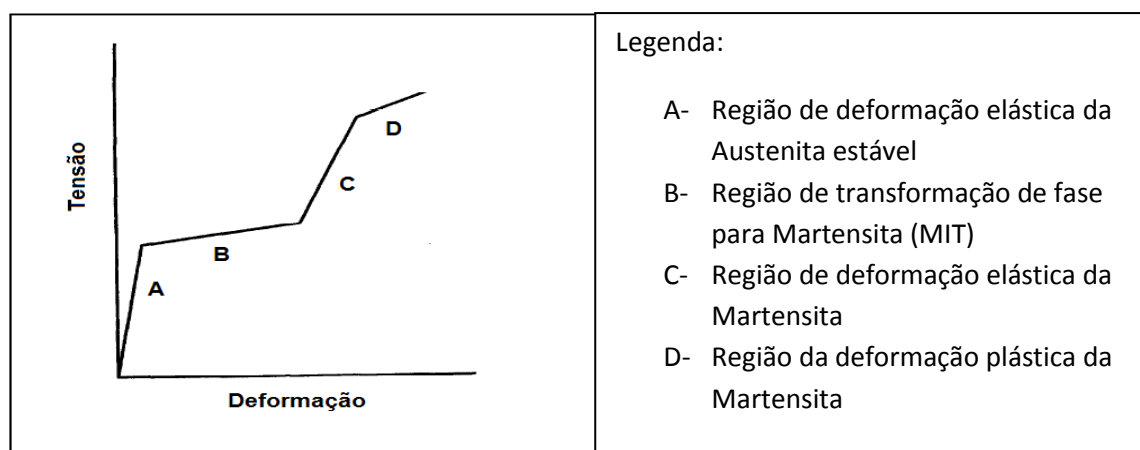


Figura 5 - Curva tensão-deformação de uma liga SMA. Figura adaptada de HOSODA *et al.* (1998).

As transformações de fases podem ser caracterizadas através das mudanças de temperatura com auxílio de um aparelho denominado DSC (Varredura Diferencial de Calorimetria). (ES-SOUNI *et al.*, 2001, ES-SOUNI *et al.*, 2002, GORYCZKA & MORAWIEC, 2004, WANG *et al.*, 2006, WANG *et al.*, 2007, SEGAL *et al.*, 2009, SEYYED AGHAMARINI *et al.*, 2013).

O DSC auxilia a determinar as temperaturas de transformação. Nesta técnica é possível medir a quantidade de calor absorvida ou emitida durante a mudança de fase da liga. A técnica consiste em medir a temperatura e o fluxo de calor associado a transformação de estrutura no material em função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada (GORYCZA & MORAWIEC, 2004). O teste é realizado gerando curvas de fluxo de calor a partir do resfriamento e do aquecimento do material, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A literatura cita para as temperaturas mais baixas uma faixa entre -140°C e -20°C , e para temperaturas mais altas uma faixa de 80°C a 200°C (ES-SOUNI *et al.*, 2001, GORYCZKA & MORAWIEC, 2004, WANG *et al.*, 2006, WANG *et al.*, 2007, SEGAL *et al.*, 2009, SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009a, KHALIL-ALAFI *et al.*, 2010, SEYYED AGHAMARINI *et al.*, 2013). Um exemplo de curva gerada pelo DSC de uma liga de NiTi é apresentado na Figura 6.

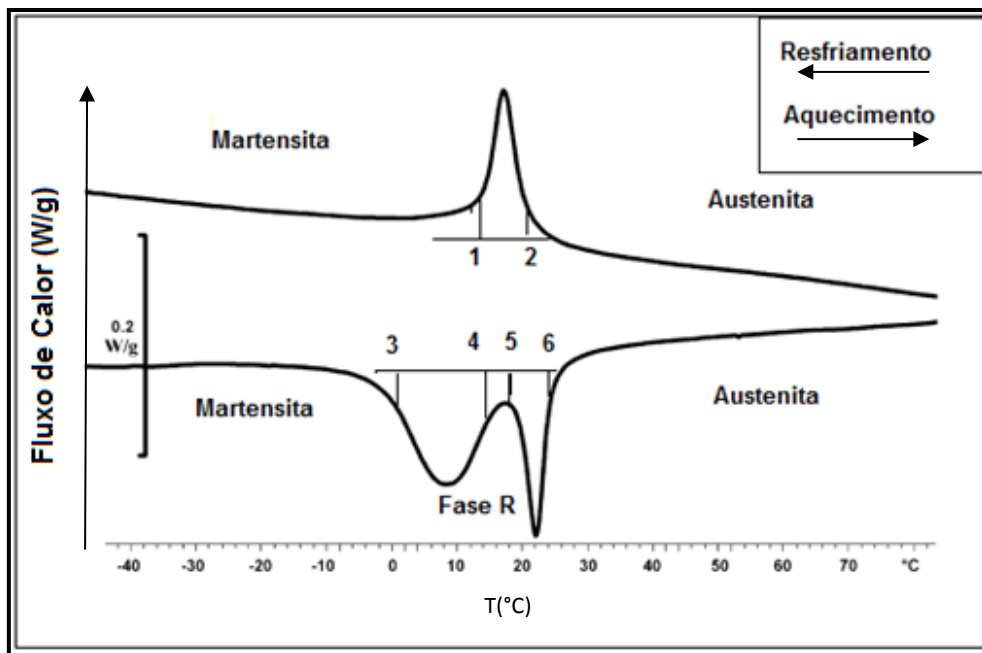


Figura 6- Curva esquemática de temperatura de transformação de fase que pode ser obtida com DSC onde as temperaturas são representadas por: 1) As (Austenita inicial), 2) Af (Austenita final), 3) Mf (Martensita final), 4) Ms (Martensita inicial), 5) Rf (fase R final), 6) Rs (fase R inicial). As setas indicam o sentido em que a temperatura varia. Figura adaptada de SEGAL *et al.* (2009).

Na Figura 7, podem ser observadas análises de DSC de fios de NiTi obtidas por ES-SOUNI *et al.*(2002). Os fios eram de fabricantes diferentes e composições de liga semelhantes, porém com tratamentos térmicos diferentes. As diferenças de temperatura de transformação encontradas podem estar associadas às diferenças promovidas na microestrutura do material devido aos diferentes tratamentos térmicos. A presença da fase R também está associada à realização do tratamento térmico.

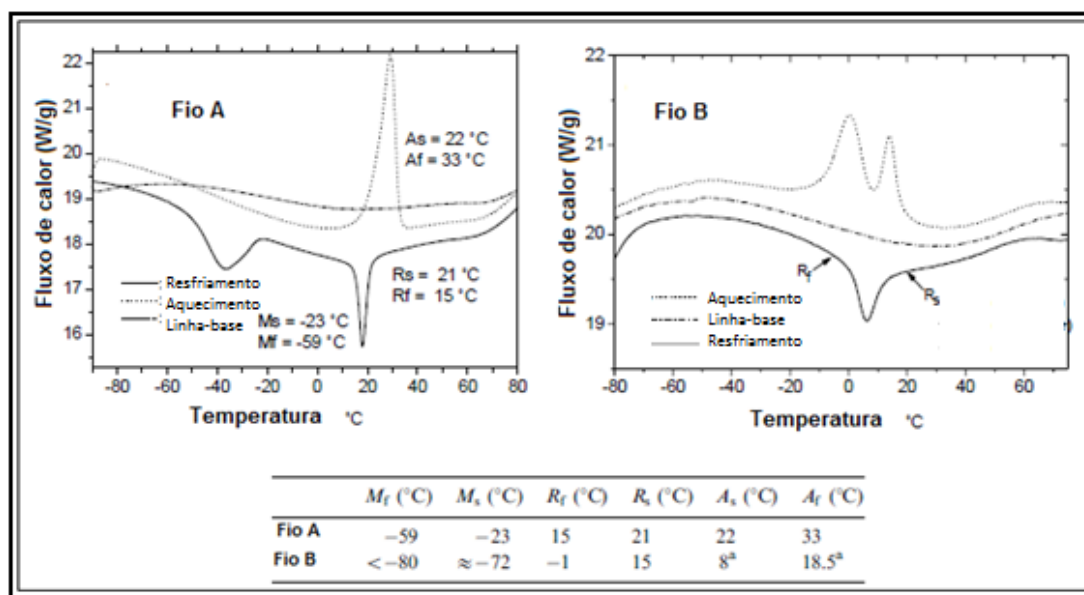


Figura 7- Análise térmica de fios ortodônticos comerciais de NiTi. Fio A- $\text{Ni}_{57,6}\text{Ti}_{42,4}$, Fio B- $\text{Ni}_{57,8}\text{Ti}_{42,2}$. Figura adaptada de ES-SOUNI *et al.* (2002).

Quando a partir de determinados valores de tensão a austenita deixa de ser estável e passa a mudar sua estrutura cristalográfica para uma estrutura martensítica, há formação de um platô de transformação, com a completa transformação de fase ao final deste. O maior esforço do platô de carregamento se dá quando há a transformação completa para estrutura martensítica no final do platô. Quando há aumento de temperatura para temperaturas acima de A_f , o platô diminui sua extensão, apresentando menor deformação final. A janela considerada pela literatura para que haja superelasticidade é de até 50°C acima da temperatura A_f , e esta janela é dependente da composição e microestrutura da liga, que pode ser também modificada quando são aplicados tratamentos térmicos (HENDERSON *et al.*, 2011). Um exemplo de variação da histerese e do platô de transformação em função da temperatura pode ser visto na Figura 8.

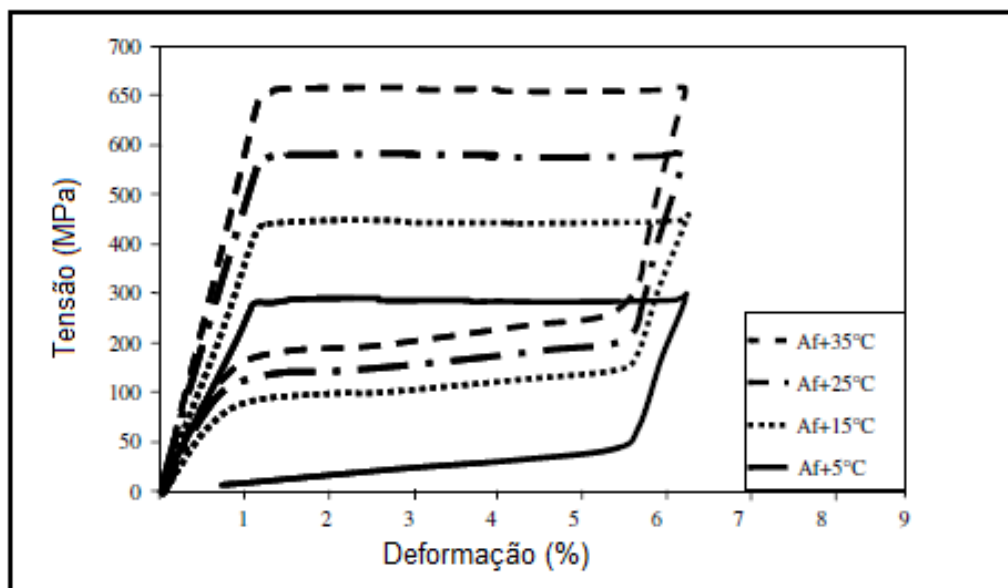


Figura 8- Mudança dos valores de tensão, deformação e histerese com aumento da temperatura de uma liga binária de NiTi. Figura adaptada de HENDERSON *et al.* (2011).

Assim, a transição entre as fases confere superelasticidade e memória de forma a liga. Conforme ocorrerem mudanças na temperatura e na tensão aplicada, haverá favorecimento de uma das fases e estas mudanças podem ser escolhidas de acordo com a aplicabilidade selecionada para a liga.

2.1.1 - LIGA BINÁRIA DE NITI

As ligas de NiTi são amplamente usadas desde aplicações biomédicas a aplicações em tubulações, flaps de aviões, equipamentos aeroespaciais, robótica e válvulas térmicas. Dentre as propriedades da liga além das já citadas podem ser destacadas sua ductilidade elevada, boa biocompatibilidade e boa resistência à corrosão (CALLISTER, 2011, CASTILHO & SILVA, 2011).

Há relatos na literatura sobre a variação da resposta cíclica da superelasticidade, que pode ocasionar fadiga. Quando sob condições de ciclos mecânicos, as ligas de NiTi tendem a reduzir suas propriedades, havendo alteração das temperaturas de transformação de fase, da quantidade de energia dissipada entre os ciclos e alteração da resistência da liga. Essas alterações podem levar a danos microestruturais que se acumulem entre os ciclos e levem o material à fadiga (FASCHING *et al.*, 2011, HENDERSON, *et al.*, 2011).

O aumento da temperatura em serviço na aplicação escolhida para valores acima de A_f , ou carregamentos acima da deformação elástica, podem iniciar uma deformação plástica do material gerando modificação do platô tanto em relação à tensão, quanto ao seu início e duração, de forma que resíduos da martensita permaneçam na estrutura austenítica ao fim do ciclo. Esses resíduos de martensita influenciam cada ciclo de maneira a diminuir o valor de tensão necessário para formação do platô correspondente a transformação do que sobrou de austenita para martensita. Sendo assim, a energia necessária para que haja esta transformação diminui a cada ciclo, reduzindo a largura do platô de transformação da estrutura e o valor de tensão necessário para esta, de forma progressiva a cada ciclo do material em serviço. Portanto, há diminuição do percentual de deformação elástica em que a liga permanece na propriedade de superelasticidade. (HENDERSON *et al.*, 2011). Este processo pode ser observado na Figura 9.

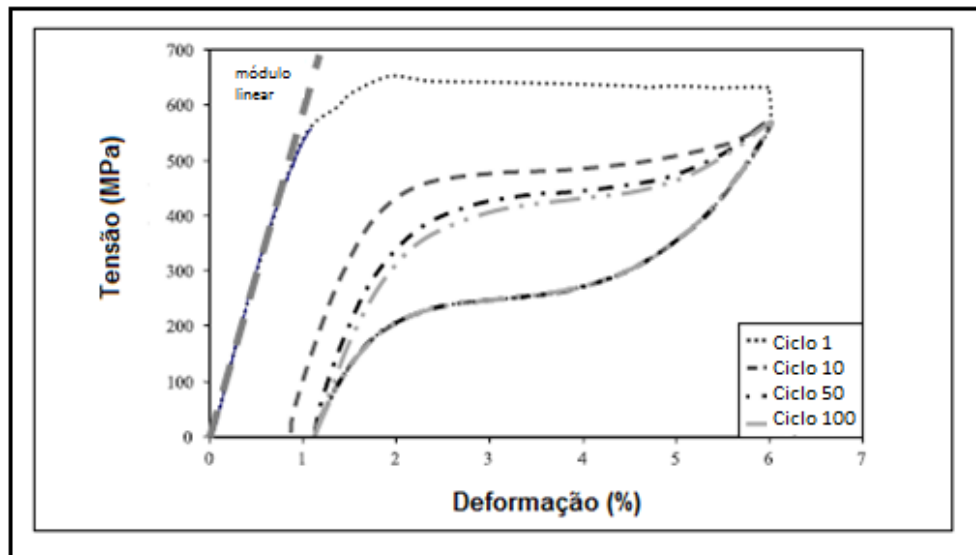


Figura 9- Ciclos de histerese para material em sucessivos ciclos de serviço. Figura adaptada de HENDERSON *et al.* (2011).

O emprego de tratamentos térmicos e de envelhecimento podem alterar a histerese e o platô de transformação. SEYYED AGHAMIRI *et al.* (2013) demonstraram que com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento levaram a uma diminuição mecânica da histerese e diminuição do platô de transformação. Sendo assim, a transformação induzida por tensão pode ser afetada pela redução da densidade de discordâncias e formação de precipitados que ocorrem simultaneamente durante o tratamento térmico.

O conhecimento da vida em fadiga das ligas de NiTi é de extrema importância para seu uso como biomateriais, devido as consequências que podem gerar caso falhem em serviço. Mudanças na composição da liga, tratamentos térmicos e adições de terceiros elementos podem influenciar na resistência à fadiga da liga.

2.1.2- LIGAS TERNÁRIAS DE NITI

As propriedades das ligas de NiTi podem ser modificadas a partir de adição de terceiros elementos na liga, uma vez que estas adições podem alterar a histerese, as propriedades mecânicas, temperaturas de transformação de fases e radiopacidade do material. A escolha do terceiro elemento está diretamente relacionada com a propriedade que se quer ressaltar. O terceiro elemento entra na composição substituindo átomos de Ti ou Ni.

Para a escolha do terceiro elemento são levadas em consideração desde o custo final da liga, como também, as propriedades mecânicas. O háfnio (Hf), por exemplo, apresenta baixa ductilidade, apesar de ter custo razoável, quando usado em substituição a átomos de Ti. Quando da adição de Cu à liga NiTiHf₁₀, esta adição permitiu que a combinação desses elementos promovesse um decréscimo da temperatura de transformação juntamente com uma redução da histerese (CHASTAING *et al.*, 2006).

Para ZARINEJAD & LIU (2008), as mudanças que a adição de terceiro ou quarto elementos promovem são em relação ao aumento ou diminuição da temperatura de transformação, estando associadas ao tamanho atômico do elemento adicionado e a variação da configuração dos elétrons de valência. Em sua revisão de literatura, os autores apresentaram uma lista de elementos ternários como ferro (Fe), vanádio (V), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), háfnio (Hf), prata (Ag), taládio (Ta) e paládio (Pd), e as alterações de temperaturas de transformação promovidas por essas adições em diferentes composições. O ferro (Fe) e cromo (Cr) são frequentemente usados em ligas ternárias de NiTi com a finalidade de diminuir as temperaturas de transformação de fase. O paládio (Pd) aumenta a radiopacidade da liga sem promover alterações nas propriedades superelásticas da liga de NiTi.

Outro material capaz de alterar a radiopacidade da liga quando adicionado é o taládio (Ta), podendo também melhorar a estabilidade térmica controlando as temperaturas de transformação da liga (HAIDER *et al.*, 2009b).

Segundo PERSUAD *et al.*(2012) a adição de elementos ternários além das propriedades mecânicas pode influenciar na rugosidade da superfície, alterando a adsorção de proteínas, adesão celular e o comportamento de corrosão.

Segundo ES-SOUNI *et al.*(2001), a presença de Cu em ligas ternárias melhora as propriedades mecânicas, diminuindo a histerese de transformação e a tensão de orientação da martensita, permitindo platôs mais altos de descarregamento, o que é importante no caso de aplicações biomédicas. Para os autores, que compararam uma liga binária NiTi₄₂ com uma liga ternária NiTi₄₂Cu₇, a liga ternária diminui a histerese, apresentando comportamento superior nos ciclos de carregamento-descarregamento, com platô mais alto de descarregamento e, melhor resistência à fadiga, enquanto as ligas binárias apresentaram-se mais susceptíveis a fadiga. Os precipitados de Ni₄Ti₃ formados nas ligas de NiTiCu auxiliam a estabilização das propriedades de superelasticidade. (PERSUAD *et al.*, 2012).

Quando o Cu é usado como elemento ternário há estreitamento da histerese com um platô de superelasticidade mais constante, como mencionado. Quando a adição é realizada em valores superiores a 5%, a substituição de Ni por Cu gera menor resistência ao escoamento martensítico prevenindo a formação de precipitados de Ni₄Ti₃. Para valores abaixo de 5% a adição parece não gerar grandes alterações nas propriedades mecânicas da liga de forma à transformação ser similar a equiatômica (RONDELLI & VICENTINI, 2002, HAIDER *et al.*, 2009a, HAIDER *et al.*, 2009b, SEYED AGHAMIRI *et al.*, 2013). Em valores superiores a 10% há diminuição da formabilidade, sendo, portanto a faixa de adição mais utilizada de 5 a 10 % para

obtenção dos efeitos desejáveis sobre as propriedades mecânicas da liga (ES-SOUNI *et al.*, 2001). Na Figura 10 são representadas curvas de tensão-deformação das ligas NiTi e NiTiCu estudadas por RONDELLI & VICENTINI (2002), onde é possível observar a redução da histerese para a liga de NiTiCu.

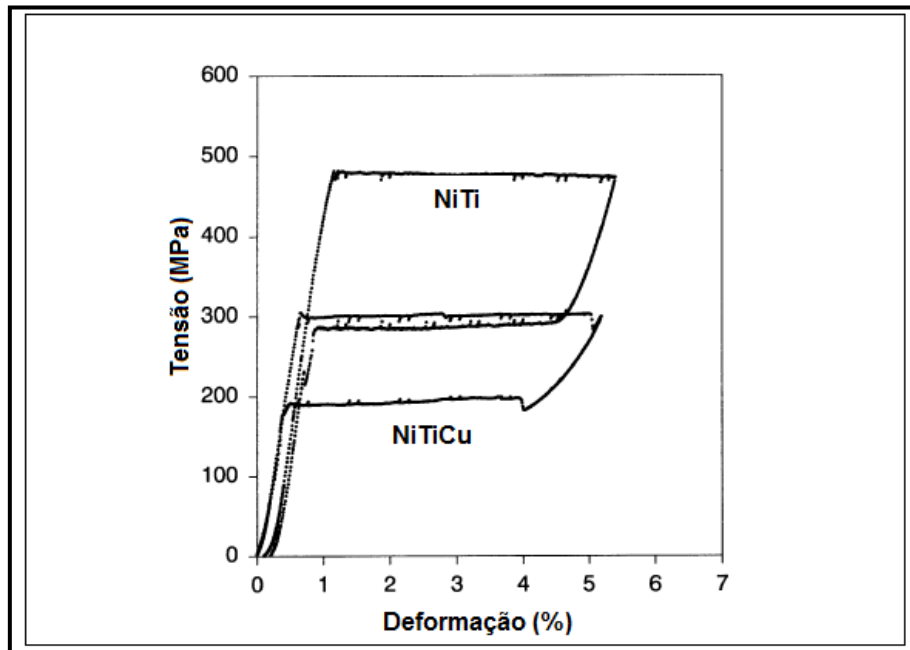


Figura 10- Curvas de ciclo de tensão-deformação de ligas de NiTi e NiTiCu, em temperatura de 40°C. Figura adaptada de RONDELLI & VICENTINI (2002).

Outro elemento capaz de diminuir a histerese na composição ternária da liga é o Fe, quando adicionado em valores de 1 a 2% (ES-SOUNI *et al.*, 2002).

A adição de Co como elemento ternário da liga de NiTi aumenta a resistência ao escoamento da liga, ou seja, aumenta o limite de elasticidade, além de diminuir a temperatura de transformação M_s . Pequenas quantidades, em torno de 1 a 2 % são suficientes para alterar as propriedades mecânicas da liga binária. As ligas de NiTiCo, são mais aceitáveis para trabalhar em temperaturas próximas a temperatura ambiente, por diminuírem a temperatura de transição de fases (FASCHING *et al.*, 2011; KISHI *et al.*, 2002).

FASCHING *et al.* (2011) compararam as curvas de tensão-deformação de uma liga binária e uma liga de NiTiCo, como mostrado na Figura 11. É possível observar que há diferenças significativas entre os valores de tensão das ligas, tanto para os platôs superiores quanto inferiores, com pouca diferença para os valores de histerese. Os valores de tensão dos platôs de NiTiCo foram de 710 MPa e 439 MPa, enquanto os valores para NiTi foram 492 MPa e 226 MPa, sendo portanto de grande importância a adição de Co no aumento da resistência do material. Quando compararam as curvas de ciclos de carregamento, como na Figura 12, num total de 10 ciclos, observaram que a liga de NiTiCo apresentou maior tensão residual inicial. Porém, ambas as ligas apresentaram seus valores iniciais e finais similares ao fim dos 10 ciclos, mostrando que a adição de Co à liga não afetou a resistência à fadiga encontrada na liga NiTi.

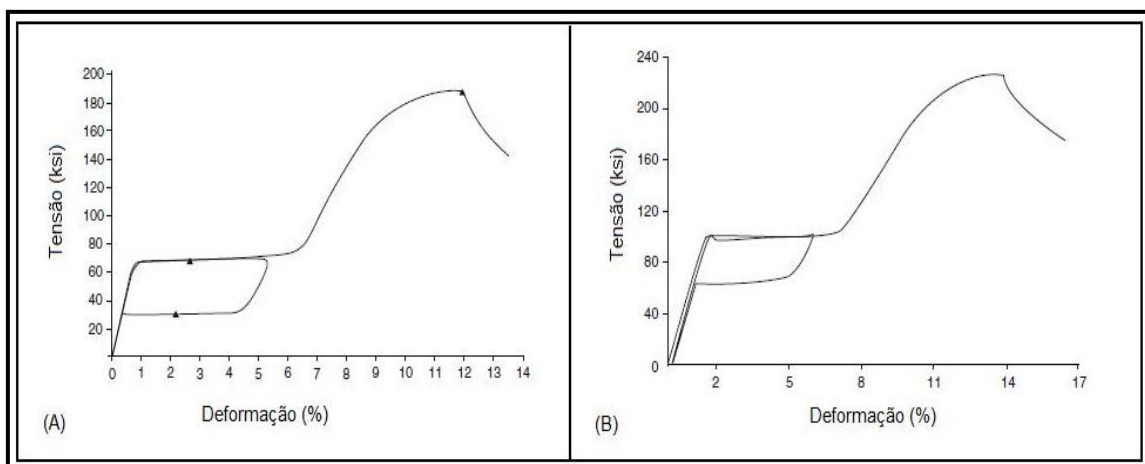


Figura 11- Representação das curvas tensão-deformação das ligas de NiTi (A) e NiTiCo (B). Figura adaptada de FASCHING *et al.* (2011).

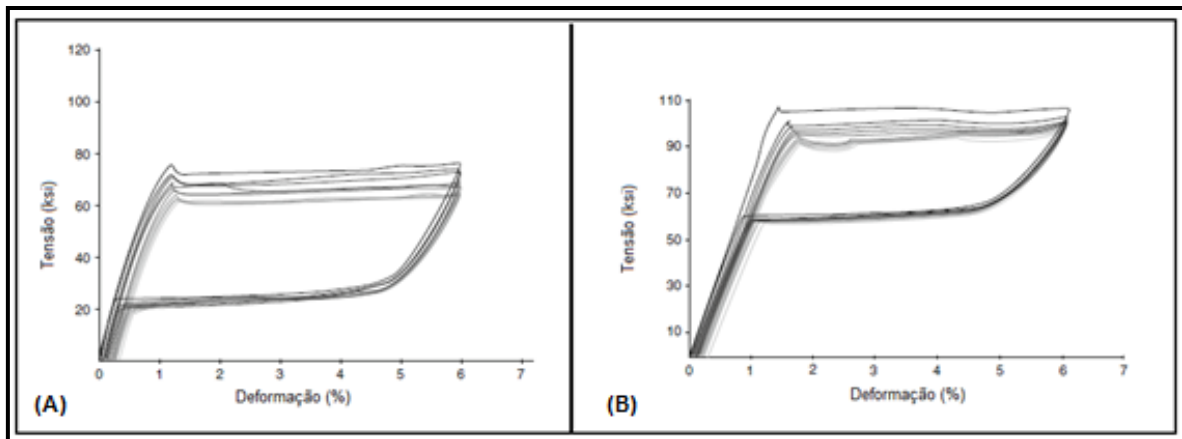


Figura 12- Representação das curvas de 10 ciclos de carregamento/descarregamento das ligas de NiTi (A) e NiTiCo (B). Figura adaptada de FASCHING *et al.* (2011).

Em ligas envelhecidas de NiTiCo, o aumento do tempo de envelhecimento influencia as temperaturas de transformação de fase, aumento M_s e A_f . Este aumento pode ser decorrente de uma maior formação de precipitados, alterando a composição matriz da liga. Com o envelhecimento as curvas de tensão-deformação das ligas de NiTiCo, em função do aumento desses precipitados, tendem a ser mais próximas das curvas das ligas de NiTi (KISHI *et al.*, 2002).

A adição de Cr em pequenas quantidades, valores menores que 1%, é capaz de diminuir a temperatura de transformação martensítica (M_s), além de conferir maior rigidez à liga e resistência à fadiga, por aumentar a tensão de escoamento da liga. Estas mudanças podem estar ligadas as diferentes configurações eletrônicas da liga, como também à formação de precipitados de Ni_3Ti e $NiTi_2$, que criam tensões internas na matriz promovendo mudanças na densidade de discordâncias, o que também pode gerar modificações das propriedades mecânicas (HOSODA *et al.*, 1998, IJIMA *et al.*, 1998, FROSTCHER *et al.*, 2009).

Estudo realizado com fios de NiTiCr, avaliou os fios como recebidos e após certas condições de tratamento térmico, como pode ser visto na Figura 13. Foi observada uma leve redução dos valores de tensão do platô de transformação, em torno de 35 MPa, que

pode estar associada à diminuição de densidade de discordância após o tratamento térmico. A temperatura de transformação também teve redução de valores após tratamentos térmicos, devido ao processo de recuperação gerado nessas ligas durante o tratamento. Quando submetido à cargas cíclicas, o material tem seus valores de tensão de transformação reduzida, assim como, ocorre redução do tamanho do platô devido a presença de tensões residuais, tanto para o material como recebido, como para o material com tratamento térmico empregado, mas esse processo de fadiga do material pode ser melhorado quando são empregados tratamentos de superfície como o eletropolimento, que aumentam o número de ciclos em serviço, mesmo em fios mais finos onde a tensão é menor. (FROTSCHER *et al.*,2009).

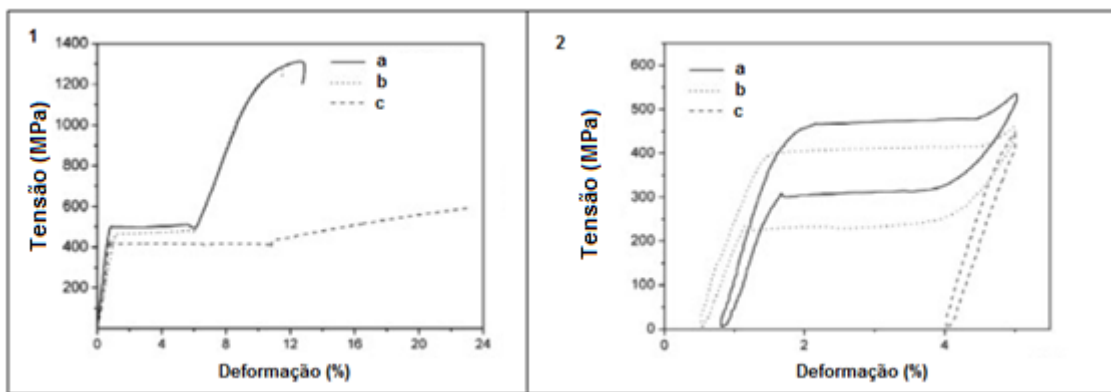


Figura 13- Comparação de curvas tensão-deformação de fios de NiTiCr como recebidos (a), com tratamento térmico a 300°C/60min (b), e com tratamento térmico a 850°C/60min. Em (1) foram realizados testes uniaxiais de tensão. Em (2) foram realizados testes cíclicos de tensão. Figura adaptada de FROTSCHER *et al.* (2009).

2.2 – CORROSÃO

2.2.1. – CORROSÃO EM LIGA BINÁRIA DE NITI

A biocompatibilidade das ligas de NiTi está diretamente associada à resistência à corrosão das mesmas, uma vez que os meios e fluidos corporais que ficam em contato com essas ligas no organismo podem ter ação corrosiva.

Para caracterização da resistência à corrosão, podem ser realizados testes eletroquímicos, capazes de medir a resistência do filme passivo antes e depois da exposição a um meio agressivo (GENTIL,2011).

As propriedades de melhor resistência à corrosão são observadas em ligas equiatômicas de NiTi cujo filme é formado quase totalmente por TiO_2 , sendo este o responsável por atuar como uma barreira física e química para oxidação e liberação de Ni. A associação de corrosão e liberação de íons compromete a biocompatibilidade da liga (TREPANIER *et al.*, 1998; O'BRIEN *et al.*, 2002; CARROL & KELLY, 2003; CLARKE *et al.*, 2006; SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009b).

As ligas equiatômicas de NiTi apresentam tendência a ter sua superfície coberta por um filme passivo de TiO_2 em determinados meios, podendo apresentar traços de Ni ou de NiO_2 no filme oxidado, e na superfície do material. A presença do níquel no filme ainda que em pequena quantidade, pode tornar este filme mais susceptível a ruptura, expondo ao meio agressivo. A composição do óxido está diretamente ligada a sua capacidade de resistir à corrosão, sendo relatado que a boa resistência à corrosão e biocompatibilidade estão atribuídas principalmente ao TiO_2 presente no filme, apresentando-se protetor em alguns meios. A estabilidade termodinâmica deste filme auxilia na proteção do material frente a meios corrosivos, auxiliando na resistência à corrosão, e depende da composição química que este filme apresenta sua homogeneidade e sua espessura. Tratamentos de superfície alteram a dinâmica deste

filme, alterando, portanto, a resistência à corrosão, por diminuir a liberação de níquel ao favorecer a formação de TiO_2 e estabilizar portanto este filme (RONDELLI & VICENTINI, 2000, CARROL & KELLY, 2003, O'BRIEN *et al.*, 2003, CLARKE *et al.*, 2006, WANG *et al.*, 2006, LI *et al.*, 2007, SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009a, SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009b, KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2010, KASSAB & PONCIANO, 2013).

WANG & ZHENG (2008) citam que a taxa de liberação de íons, em geral, está associada à taxa de crescimento do filme de óxido, mas que a ocorrência de corrosão localizada e por pite pode estar também associada a falta de homogeneidade do filme. Para os autores, em filmes com espessura fina, há uma maior propensão de liberação de íons, devido a maior possibilidade de ruptura do filme, expondo a superfície onde se encontra o Ni, e liberando seus íons como produtos de um processo corrosivo local. Filmes mais espessos apresentam maior estabilidade protegendo o material de processos corrosivos, sendo, portanto, menos susceptíveis a liberação de íons. Filmes com pouca homogeneidade, independentemente de sua espessura, geram diferentes comportamentos de proteção, podendo haver regiões mais susceptíveis a rompimento do filme. Fios de NiTi com camadas finas de óxido, formado naturalmente, contem altos níveis de Ni na camada de óxido, podendo apresentar menores valores de potencial de pite e grande liberação de íons Ni.

Com o tempo, a tendência ideal seria de que liberação de níquel da liga diminuísse, sendo o aumento da resistência à corrosão proporcional a essa redução. Os estudos na literatura são controversos nesse aspecto, alguns citam que a liberação de níquel diminui com o tempo associados a uma melhoria da passivação com o tempo de imersão (CLARKE *et al.*, 2006; BUCCI & PONCIANO, 2011). Outros relatam que superfícies que possuam subcamadas ricas em Ni podem ter um aumento da liberação de Ni, que

em longo prazo, podem apresentar potenciais tóxicos, causando efeitos adversos (SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009b). Essas controvérsias indicam a necessidade de se obter um maior conhecimento do que ocorre na interface material e organismo, compreendendo melhor a sua integração.

KHALIL-ALLAFI *et al.* (2010) encontraram em avaliações de resistência à corrosão para ligas com 50,7% de Ni, em soluções de NaCl 0,9 % e Ringer, que as quantidades de íons Ni liberadas como produtos de corrosão são desprezíveis quando comparados aos íons liberados pelo organismo.

Outro fator que está diretamente associado a resistência à corrosão da liga são os defeitos apresentados em sua superfície como consequência de seu manufaturamento e regiões com grandes rugosidades, que podem se tornar áreas ativas à corrosão quando da ocorrência da quebra do filme óxido e exposição da superfície do material ao meio corrosivo, sendo regiões preferenciais à ocorrência da mesma. Além da presença de defeitos, a geometria do material parece também alterar a sua resistência à corrosão (TREPANIER *et al.*, 1998; RONDELLI & VICENTINI, 1999, O'BRIEN *et al.*, 2002; RONDELLI & VICENTINI, 2002; SEGAL *et al.*, 2009, SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009b, BUCCI & PONCIANO, 2011).

Ligas com composições muito próximas de diferentes fabricantes podem apresentar comportamentos diferentes de corrosão por apresentarem processos distintos de manufaturamento. Um bom exemplo é encontrado nos estudos de ES-SOUNI *et al.* (2002) que avaliaram fios ortodônticos comerciais de composições próximas, $\text{Ni}_{57,6}\text{Ti}_{42,4}$ e $\text{Ni}_{57,8}\text{Ti}_{42,2}$, mas com diferentes características de transformação de fase, microestrutura, e diferentes acabamentos de superfície. Os materiais foram submetidos às mesmas condições de ensaios com duas temperaturas distintas, e em ambas, o material com melhor qualidade de acabamento de superfície apresentou melhor

resistência à corrosão, com maiores valores de potencial de pite. As impurezas e imperfeições do fio ortodôntico com acabamento deficitário comprometeram não somente a resistência à corrosão, mas afetaram negativamente também a biocompatibilidade. Os resultados apresentados salientam a necessidade de um maior controle de qualidade dos produtos comercializados de forma a garantir a biocompatibilidade dos mesmos.

PERSUAD *et al.* (2012) ainda citam que o ajuste da rugosidade com acabamento suave em superfícies de stents, além de melhorarem a resistência à corrosão, diminuem a adesão plaquetária e a formação de trombos, reduzindo o maior risco pós-tratamento com este dispositivo, que é a reestenose.

A aplicação de tratamentos que melhorem a superfície removendo possíveis defeitos e reduzindo rugosidade, vem sendo aplicados e citados na literatura com o intuito principal de aprimorar a resistência à corrosão da liga para seu uso em aplicações biomédicas, assim como o emprego de tratamentos térmicos e químicos que modificam a camada de filme óxido sobre a superfície da liga.

Tratamentos térmicos alteram a superfície do material e promovem altos níveis de oxidação do titânio de forma a minimizar as quantidades de Ni na camada de óxido, situando este elemento nas camadas mais internas. Estes processos melhoram a espessura e a qualidade do óxido, produzindo um aumento da resistividade desse filme protetor, o que é de extrema importância para aplicações médicas, principalmente, quando estes dispositivos estão expostos à meios com cloretos e sobre influência de alterações de pH (O'BRIEN *et al.*, 2002, CLARKE *et al.* 2005). SHABALOVSKAYA *et al.* (2008) citam também o uso de recobrimentos em superfícies de materiais constituídos de liga equiatômica de NiTi que podem contribuir na melhoria da resistência à corrosão, assim como na biocompatibilidade desses materiais.

Exemplos de alguns tratamentos utilizados e citados na literatura são: passivação com ácido nítrico, polimento eletroquímico, magneto-eletropolimento, polimento químico, técnica de aquecimento da superfície a laser e tratamentos térmicos com calor. Todos esses tratamentos citados são capazes de promover a oxidação do NiTi, assim como modificar essa oxidação. O polimento eletrolítico, por exemplo, pode remover o óxido formado nativamente permitindo a formação de óxido novo, mais homogêneo. Os tratamentos de superfície sejam mecânicos, químicos ou térmicos são capazes de diminuir defeitos na superfície do material inseridos durante seu processamento, diminuindo sua rugosidade e, portanto aumentando sua resistência à corrosão. Fios da liga de NiTi com superfícies nativas, sem qualquer tratamento apresentam baixa resistência à corrosão e liberação de grandes quantidades de íons Ni. Os fios submetidos a tratamento podem sofrer diminuição da quantidade de níquel em sua superfície e aumentar o valor do potencial para ocorrência de ruptura do filme, potencial de pite (TREPANIER *et al.*, 1998; O'BIEN *et al.*, 2002; CAROL & KELLY, 2002; CISSÉ *et al.*, 2002, CLARKE *et al.*, 2006; SHABALOVSKAYA *et al.*, 2008; SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009a, SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009b, SANTOS, 2011; BUCCI & PONCIANO, 2011, PERSUAD *et al.*, 2012).

Segundo CHEN & WU (2009), maiores tempos de oxidação da liga podem aumentar o filme óxido formado, diminuindo a concentração de íons Ni e regiões do filme ricas em Ni. Os autores demonstraram em seus estudos melhores respostas do comportamento do filme óxido para oxidações a 500°C por 60 minutos para a liga binária.

TRÉPANIER *et al.* (1998) avaliaram stents de NiTi de um mesmo fabricante submetidos a diferentes tratamentos: polimento eletroquímico; envelhecimento ao ar; tratamento térmico com calor; eletropassivação. Todos os tratamentos foram capazes de melhorar a resistência à corrosão quando comparados com os stents sem tratamento,

cuja superfície de óxido era mais irregular e porosa. Os stents com tratamentos apresentaram valores mais elevados de potencial de pite, diminuição da densidade de corrente e, portanto, maior resistência à corrosão localizada. Esses resultados estariam associados a mudanças na camada de óxido como topografia, espessura e morfologia promovidas pelos tratamentos, tornando-as mais resistentes à ruptura ou dissolução. Os com espessura fina e mais uniforme apresentaram melhor resistência à corrosão. Dentre os tratamentos empregados os de melhor escolha foram a eletropassivação e o eletropolimento, uma vez que os demais podem encarecer a produção dos stents. Os resultados encontrados pelos autores são representados na Figura 14.

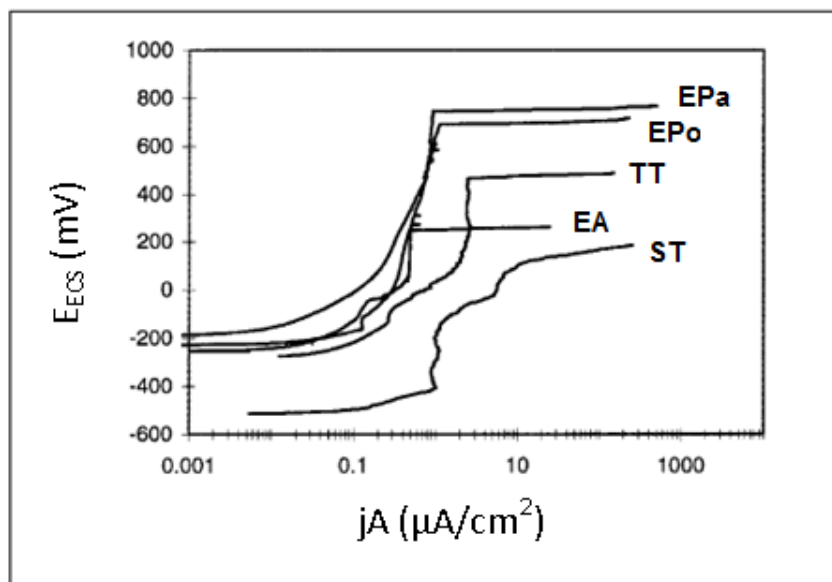


Figura 14- Comparação de resistência à corrosão das curvas ST- sem tratamento, EV- envelhecimento ao ar, TT- tratamento térmico com calor, EPo- eletropolimento, EPa – eletropassivação. Figura adaptada de TRÉPANIER *et al.*(1998).

CISSÉ *et al.* (2002) avaliou os parâmetros de corrosão de uma liga de NiTi submetida a diferentes tratamentos: polimento mecânico, eletropolimento, eletropolimento seguido de passivação química, oxidação com óxido de cor azul e oxidação com óxido de cor palha. O eletropolimento seguido de passivação promoveu a menor taxa de corrosão no material, assim como a superfície menos rugosa, a menor densidade de corrente, maior

potencial de pite e menor perda de material, tendo, portanto o melhor comportamento de resistência à corrosão. A ordem de crescente de resistência à corrosão encontrada pelos autores foi: eletropolimento seguido de passivação química > eletropolimento > oxidação com óxido de cor palha > oxidação com óxido de cor azul > polimento mecânico.

HALWANI *et al.* (2010) citam a importância de aplicar eletropolimento em stents cortados à laser com a finalidade de remover rebarbas, áreas afetadas pelo calor do tratamento e microfendas, principalmente em áreas da região de corte. Essas regiões de defeitos e microfendas são regiões propícias à ocorrência de corrosão que associadas ao carregamento cíclico do material podem levar ao crescimento e propagação das mesmas levando o material à falha ou fratura por corrosão por fadiga. Outro processo empregado nestes stents é a passivação com ácido nítrico com a finalidade de reduzir a rugosidade da superfície.

THIERRY *et al.* (2000) avaliaram o efeito da aplicação de diferentes métodos de esterilização em stents de liga de NiTi. Os métodos utilizados foram por óxido de etileno, autoclave a vapor, ácido acético e plasma de peróxido de hidrogênio, todos após eletropolimento da superfície. O eletropolimento melhorou o filme óxido protetor da superfície dos materiais, e de uma maneira geral nenhum dos processos de esterilização utilizados afetaram de maneira significativa a resistência à corrosão da liga de NiTi eletropolida. Assim como citado por CISSÉ *et al.* (2002) de que a aplicação de métodos de esterilização não modificam a resistência à corrosão.

A literatura de uma maneira geral indica que íons Cl podem afetar a resistência à corrosão da liga, causando corrosão por pite ao proporcionar a ruptura do filme óxido. Quanto maior for a concentração de íons Cl, maiores serão as taxas de corrosão do

material, sendo ainda agravado com a acidificação do meio (MONTERO-OCAMPO *et al.*, 1996, WANG *et al.*, 2006).

Em condições agressivas como em meios de soluções com íons Cl^- e /ou F^- e em meios acidificados, o filme óxido da liga pode ser facilmente rompido, comprometendo a resistência à corrosão. Em meios fluoretados e cloretados, a liga de NiTi tem sua resistência à corrosão diminuída, sendo o meio fluoretado mais agressivo a liga que o meio cloretado, uma vez que o filme óxido original é dissolvido mais rapidamente no meio com flúor do que no meio com cloro. Os valores de potencial de corrosão são mais baixos para materiais testados em solução fluoretada com valor de densidade de corrente mais elevado indicando dissolução ativa dos materiais quando comparados aos mesmos materiais testados em solução cloretada que apresentaram passivação em valores baixos de densidade de corrente antes de apresentar pite, como pode ser visto na Figura 15 (LI *et al.*, 2007). A combinação desses elementos em solução age de forma sinérgica afetando a resistência a corrosão, sendo ainda mais agravada pelo aumento da concentração de flúor. Para concentrações acima de 0,05M de NaF, quando a concentração de NaCl era de 0,15M, pode não haver a formação de um filme passivo, levando a liga à dissolução ativa (KASSAB, 2009, KASSAB & PONCIANO, 2013).

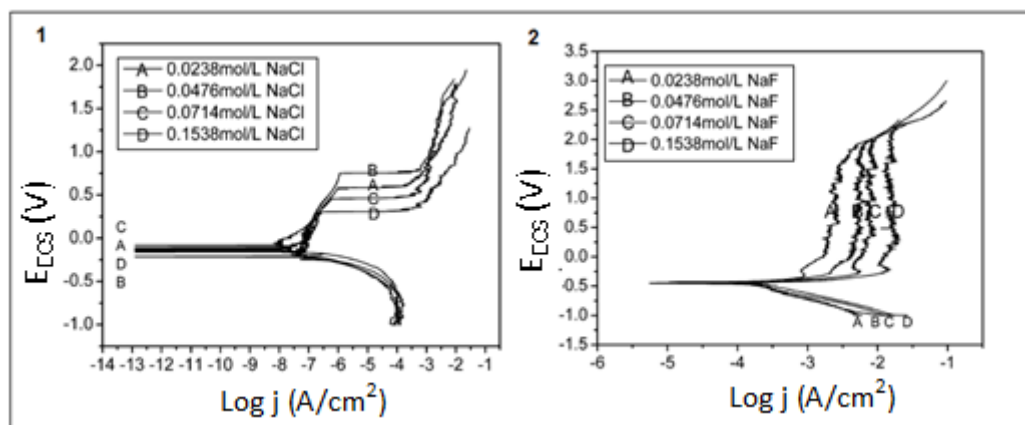


Figura 15- Curvas de polarização em meio com cloreto (1), e em com fluoreto (2).

Figura adaptada de LI *et al.*(2007).

Dentre as soluções simuladoras de fluidos corpóreos, as mais citadas e utilizadas na literatura para avaliar a resistência à corrosão são: saliva artificial, solução de NaCl 0,9% e solução de Ringer.

RONDELLI & VICENTINI (1999) avaliaram fios ortodônticos comerciais em saliva artificial e em solução de NaCl 0,9%, e concluíram que os valores de potencial de pite encontrados mais baixos para os fios em NaCl 0,9%, se deve ao fato de esta solução conter cinco vezes mais íons Cl que a saliva artificial testada.

Com o intuito de avaliar se os resultados dos testes in vitro subestimam a resistência de corrosão in vivo, CARROL&KELLY (2003) e CLARKE *et al.* (2006) compararam testes com as soluções simuladoras de fluido corpóreo NaCl 0,9 % e Ringer, com sangue humano obtido através de bolsas de sangue para transfusão. Em ambos os estudos, os autores, encontraram que as soluções sintéticas testadas foram mais corrosivas que o sangue que apresentou os maiores valores de potencial de pite, assegurando os resultados in vitro. Dentre as soluções sintéticas testadas, Ringer teve o menor comportamento corrosivo.

CLARKE *et al.* (2006) também observaram que o tempo de imersão da liga NiTi no eletrólito influencia o filme óxido formado que apresenta melhor qualidade para maiores tempos de imersão aumentando a resistência à corrosão da liga com o tempo, como pode ser visto na Figura 16. Os autores avaliaram a liga NiTi para este aspecto na solução que dentre as testadas se apresentou como o meio mais corrosivo, NaCl 0,9 %.

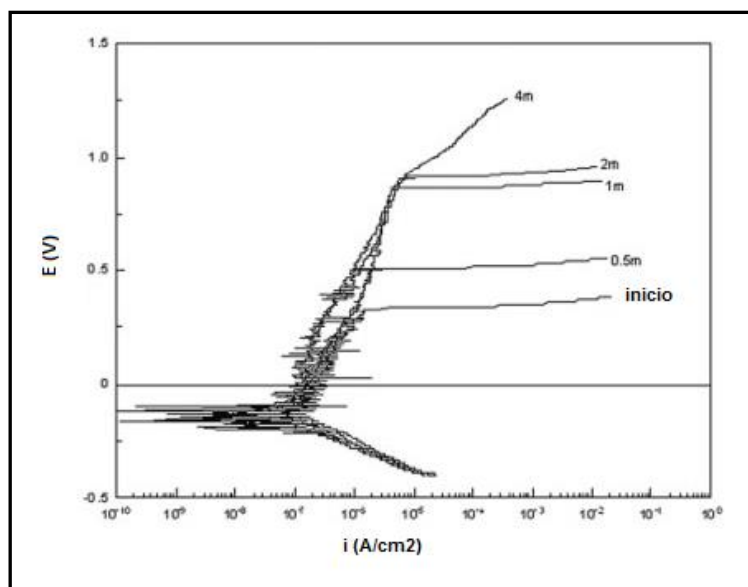


Figura 16- Efeito do período de imersão do material na resistência à corrosão. Figura adaptada de CLARKE *et al.* (2006).

Alterações do pH do meio influenciam a resposta de corrosão do material, como mostrado por WANG & ZHENG (2008) onde o aumento de pH do meio, no caso saliva artificial, levou a um aumento de potencial de corrosão e do potencial de pite na ligas testadas.

WANG *et al.* (2006) avaliaram o comportamento de fios ortodônticos de NiTi em saliva artificial sintética, observando o efeito que mudanças no pH, temperatura e quantidade de íons Cl^- podem ter em relação à corrosão. Essas alterações podem estar presentes na saliva humana dependendo do tipo de alimentação e hábitos individuais, podendo influenciar o tratamento com fios ortodônticos de ligas a base de NiTi. A combinação dessas mudanças permitiu observar através de ensaios de polarização que o potencial de pite é alterado em todas as situações predominantemente devido às mudanças de temperatura, seguidas pela quantidade de íons Cl^- e variações de pH. Os autores observaram que a fase austenítica é mais eletroquimicamente estável quando comparada a uma coexistência de fases austenita e martensita. Sendo assim, quando a temperatura da cavidade oral está entre a temperatura de As e Af, o filme óxido da liga de NiTi

torna-se mais susceptível à ruptura, levando o material a se tornar propenso a corrosão por pite, e à falha ou fratura. Na Figura 17, é possível observar os resultados obtidos pelos autores nas curvas de polarização em temperatura entre A_s e A_f e em temperatura próxima a corporal com mudanças de pH e de dosagem de íons Cl^- .

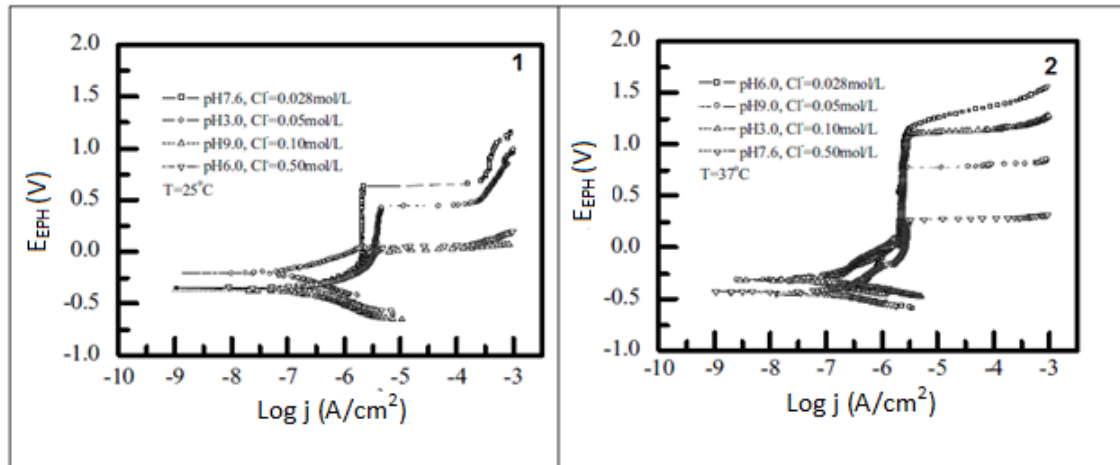


Figura 17- Curvas de Polarização de NiTi em saliva sintética a $25^\circ C$ (1) e $37^\circ C$ (2) em diferentes valores de pH e concentrações de íons Cl^- . Figura adaptada de WANG *et al.* (2006).

ROCHER *et al.* (2004) avaliaram a resistência à corrosão de liga $Ni_{49}Ti_{51}$, comparando meio de saliva artificial com um meio de cultura com e sem presença de células, com a finalidade de simular o meio in vivo. No eletrólito orgânico com a presença de células foi onde a liga apresentou menor valor de potencial de pite, mas se manteve passiva mesmo para valores de $500 mV_{ECS}$.

2.2.2. CORROSÃO EM LIGAS TERNÁRIAS DE NITI

A adição de terceiro elemento na liga altera não somente as propriedades mecânicas, mas também a resistência à corrosão e biocompatibilidade. A avaliação de comportamento de corrosão não é suficiente para avaliar se um material pode ter aplicação biomédica, mas é um fator importante de avaliação uma vez que o meio em que o material estará em serviço, como já relatado, pode ser corrosivo.

A adição do elemento ternário pode influenciar este comportamento de corrosão uma vez que este participa do processo de crescimento do filme passivo (WANG & ZENG, 2008).

Assim como mencionado para a liga binária, a aplicação de tratamentos térmicos nas ligas ternárias também influencia seu comportamento de corrosão, uma vez que, os mesmos promovem uma oxidação do elemento ternário que juntamente com os ions Ni passam a integrar a interface do filme óxido, e o filme após o tratamento passa a ser constituído na sua maior totalidade por TiO_2 , agindo como barreira física e química de proteção do material, além de sua superfície não apresentar defeitos do manufaturamento (ES-SOUNI *et al.*, 2002, CHEN & WU, 2009, HAIDER *et al.*, 2009a, HAIDER *et al.*, 2009b, PERSUAD *et al.*, 2012, KASSAB *et al.*, 2014).

Dentre os estudos com ligas ternárias na literatura, na sua grande maioria, os materiais testados são inicialmente submetidos à tratamentos, o que acaba por alterar o filme óxido destes materiais, gerando respostas de comportamento de corrosão similares as respostas encontradas pela liga binária, submetida aos mesmos tipos de tratamento, uma vez que seus filmes óxidos após estes tratamentos se tornam similares. Um exemplo deste fato são os estudos de CHEN & WU (2009) que compararam ligas de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ e $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{10}$ quanto à resistência à corrosão, sob oxidação a 500°C . A oxidação melhorou a resistência à corrosão de ambas as ligas, e os autores concluíram que o

emprego de processo de oxidação permitiu a formação de uma camada de óxido uniforme, capaz de atuar como proteção, garantindo a biocompatibilidade da liga. A adição de cobre à liga, associado ao processo de oxidação, aumentou a resistência à corrosão da liga juntamente com as propriedades proporcionadas pela adição do elemento ternário, e portanto, esses processos associados podem tornar essas ligas mais propensas ao uso em aplicações biomédicas.

WANG & ZHENG (2008) relatam os resultados encontrados na literatura quando da adição de Co como terceiro elemento de ligas de NiTi sendo bastante aplicada para fins ortodônticos. Os autores avaliaram a resistência à corrosão de ligas de $\text{Ni}_{47,2} \text{Ti}_{50} \text{Co}_{2,8}$ e $\text{Ni}_{49,7} \text{Ti}_{51,3}$, cujas amostras foram tratadas termicamente a 850 °C por 30 minutos. Os autores encontraram comportamentos semelhantes para as ligas, com altos potenciais de pite, e sem diferenças significativas na liberação de íons, tendo encontrado apenas ions Ni. Pelos resultados encontrados, os elevados valores de potenciais de pite encontrados podem ser relacionados à oxidação da superfície promovida pelo tratamento térmico que melhorou as propriedades de corrosão das ligas. FASCHING *et al* (2011) também utilizaram tratamento sobre as amostras, sendo empregado eletropolimento e passivação sobre estas, e assim como o autores anteriores, encontraram comportamentos de corrosão similares entre a liga ternária com adição de Co e a liga binária testadas.

IJIMA *et al.* (1998), avaliaram fios ortodônticos comerciais com pequena quantidade de adição de Cr, comparando à fios de liga binária, sendo polidos mecanicamente antes dos testes, e não encontraram diferenças significativas nos potenciais de pite dos materiais testados em NaCl 0,9%. Os fios como são adquiridos comercialmente podem ter sido submetidos a tratamentos que melhorem a superfície, removendo possíveis defeitos de fabricação, além de melhorar a formação de seus filmes óxidos.

HAIDER *et al.* (2009a) observaram que o emprego da técnica de eletropolimento pode melhorar o comportamento de corrosão das ligas ternárias. Os autores testaram ligas de $\text{Ni}_{44,1}\text{Ti}_{35,9}\text{Cu}_{10}$ e $\text{Ni}_{44,1}\text{Ti}_{35,9}\text{Cr}_{10}$ com e sem aplicação de tratamento de eletropolimento. Nos resultados observaram que no caso da liga com adição de Cu houve uma redução pequena da diferença entre potencial de pite e potencial de corrosão, mas para a liga com adição de Cr ocorreu aumento desta diferença e portanto uma melhora no comportamento de corrosão quando a liga foi submetida ao eletropolimento. Esta melhora pode estar associado ao fato de que durante o eletropolimento as regiões do filme com presença de Ni no filme óxido foram reduzidas havendo um enriquecimento de átomos de Ti e Cr, que segundo os autores, são elementos altamente passivos, promovendo um filme com melhores propriedades de corrosão.

Um exemplo de estudo do comportamento de corrosão das ligas ternárias que não utilizou aplicação de tratamentos antes destes testes foram os estudos de KASSAB *et al.* (2014), que avaliaram a resistência à corrosão de ligas $\text{Ni}_{50,7}\text{Ti}_{49,3}$, $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$, $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_3$ e $\text{Ni}_{39}\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{11}$. Segundo os autores, a maior suscetibilidade à corrosão localizada ocorre para a liga NiTiCu sendo seu filme de óxido o menos protetor, uma vez que apresentou baixos valores de potencial de pite durante a realização dos ensaios de polarização anódica, associado a um comportamento instável da densidade de corrente ao longo do tempo nos ensaios de amperometria, tendendo a apresentar pites. As ligas que obtiveram melhor resistência à corrosão foram a NiTi e NiTiPd, apresentando maior estabilidade de seus filmes óxidos. KASSAB *et al.* (2014) avaliaram a resistência à corrosão através da diferença entre o potencial de pite e o potencial de corrosão, e quanto mais alto for o valor dessa diferença maior a resistência à corrosão, em soluções de NaCl 0,9%. Quanto menor for essa diferença, maior a

susceptibilidade à corrosão localizada. A Tabela 1 apresenta os valores encontrados no trabalho.

Liga	E_{corr} (mV)	E_{bd} (mV)	ΔE (mV)	i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
NiTi	32	696	664	0.5
NiTiCu	12	292	280	0.6
NiTiFe	14	482	468	0.6
NiTiPd	-76	461	537	1

Tabela 1 - Tabela com valores de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{bd}), delta de potencial (ΔE) e densidade de corrente (i_{pass}). Figura adaptada de KASSAB *et al.* (2014).

2.2.3. CORROSÃO SOB TENSÃO

A avaliação de corrosão sob tensão também se faz importante pois o material será exposto ao meio ao mesmo tempo em que encontra-se sob esforços mecânicos, como no caso de fios usados para movimentações ortodônticas e até mesmo no uso em stents vasculares (CHASTAING *et al.*, 2006, CHEN & WU, 2009, ES-SOUNI *et al.*, 2001, FASCHING *et al.*, 2011, HOSODA *et al.*, 1997, IJIMA *et al.*, 1998, KASSAB *et al.*, 2014, RONDELLI & VICENTINI, 2002, WANG & ZHENG, 2008)

O estado de transformação em que a liga se encontra também pode influenciar as propriedades de corrosão. A combinação de tensão aplicada e meios corrosivos pode alterar a resistência à corrosão de materiais que são considerados biocompatíveis sem ação de tensão, e sem ação de eletrólitos, podendo ocasionar falha ou até fratura do material em tempo mais curto do que quando essas solicitações são avaliadas de modo separado. O estado de estrutura cristalina em que se encontra o material quando este está sob tensão, e a composição da liga, podem influenciar a resposta do material à corrosão (CHAN *et al.*, 2012, RONDELLI & VICENTINI, 2000, SEGAL *et al.*, 2009, WANG *et al.*, 2007). Poucos são os estudos eletroquímicos realizados sob tensão, sendo o efeito da tensão no comportamento de corrosão não bem estabelecido, principalmente em relação às ligas ternárias.

Para melhor compreensão da resposta de uma liga sob tensão, testes eletroquímicos foram realizados em fios ortodônticos de liga de NiTi comparando-os com fios de liga de titânio beta por SEGAL *et al.* (2009). Os fios de NiTi foram avaliados em condições com e sem tensão. Em geral, a tensão aumentou a taxa de corrosão em ambos os fios, podendo essa taxa ser influenciada pela estrutura cristalina em que o material se encontra. Durante a tração, o filme passivo pode ser rompido mecanicamente podendo

não se recompor de forma adequada, sendo assim, para os autores, a transformação de austenita para martensita pode ter agravado a resistência à corrosão.

WANG *et al.*(2007) avaliaram fios ortodônticos de $\text{Ni}_{50,9}\text{Ti}_{49,1}$ em carregamento constante, imersos em saliva artificial, até a fratura durante 30 dias. Os autores perceberam que a deformação elástica gerada por tensão localizada, pode ter rompido o filme passivo, ocorrendo dissolução desse filme. A repassivação pode ocorrer se a tensão se mantiver constante. Caso o processo de ruptura-dissolução-repassivação se torne cíclico, a trinca poderá se propagar levando a fratura do material em serviço. Os autores concluíram que quando em altas tensões, e entre as temperaturas de A_s e A_f , o material pode se apresentar mais susceptível a fratura por corrosão sob tensão. Esta pode ser a explicação para relatos clínicos de fraturas de fios ortodônticos em serviço.

Para RONDELLI & VICENTINI (2000), as diferenças encontradas entre fios de NiTi de mesma composição, quando testados sob tensão, não mostraram modificações razoáveis na resistência à corrosão localizada. Os fios utilizados nos testes eram, comerciais de liga NiTi, de diferentes fabricantes, submetidos à deformação de 4%. Para os autores a influência da resistência à corrosão pode não estar ligada à alteração de estrutura cristalina, com a presença da martensita induzida por tensão, uma vez que não houve diferença de comportamento entre situações de tensão e sem aplicação de tensão, sendo mais dependente da composição química. Os resultados de potenciais de pite encontrados pelos autores nos testes quando sob tensão e quando sem tensão estão resumidos na Figura 18.

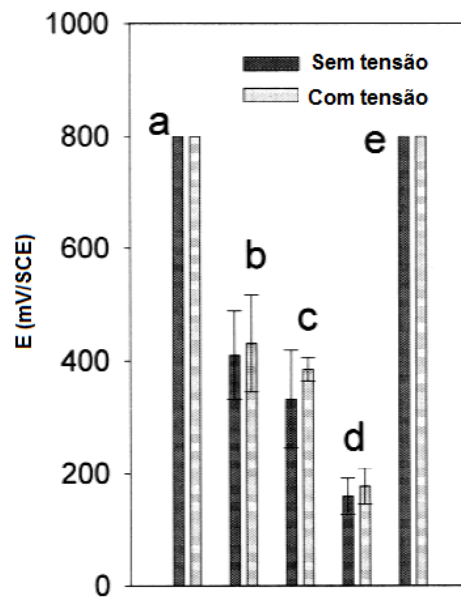


Figura 18- Potenciais de pite obtidos de fios ortodônticos de mesma composição em situações sem aplicação de tensão e sob tensão. As letras a, b, c, d, e representam os diferentes fabricantes. Figura adaptada de RONDELLI & VICENTINI (2000).

KASSAB (2009) avaliou fios de NiTi quanto a resistência à corrosão em solução de NaCl, em três condições de deformação: sem aplicação de tensão, com tensão correspondente ao patamar de superelasticidade e com tensão correspondente a região de deformação plástica. Os resultados mostraram que a deformação pode alterar a condição de superfície do material, o que foi verificado pela queda do potencial de corrosão quando em região de deformação plástica, mas não apresentaram diferenças significativas de resistência à corrosão entre as condições, como pode ser visto na Figura 19. A aplicação de tensão não alterou significativamente os valores de potencial de pite e a faixa de passivação, sendo assim, as diferentes condições não alteraram a resistência à corrosão da liga.

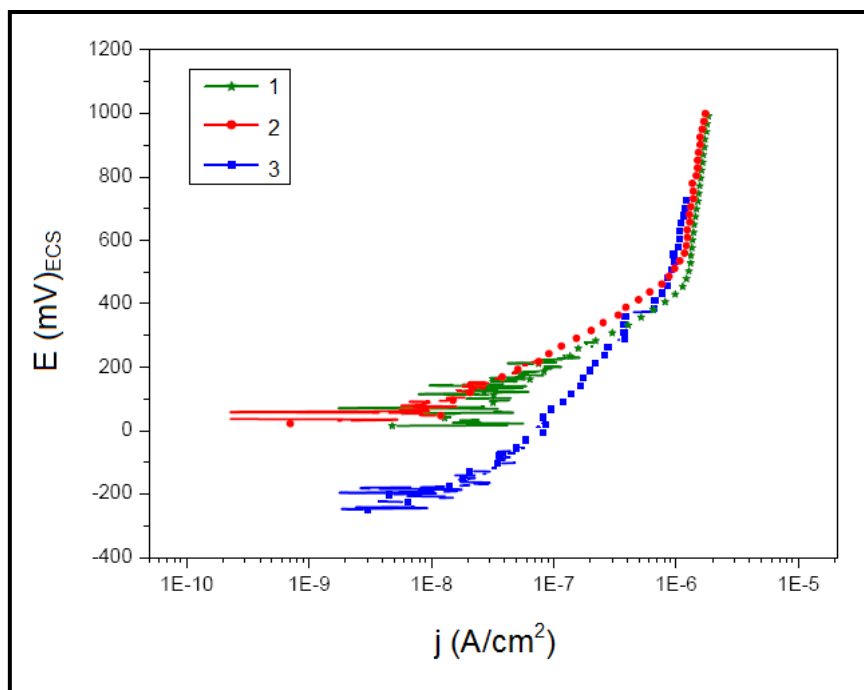


Figura 19 – Curvas de polarização de fio de NiTi nas condições: (1) sem aplicação de tensão, (2) com tensão da região de superelasticidade, (3) com tensão da região de deformação plástica. Figura adaptada de KASSAB (2009).

SHABALOVSKAYA *et al.* (2009a) avaliaram o comportamento de corrosão de fios de NiTi comerciais, no estado como recebidos e no estado sob tensão após receberem tratamento superficial. Os valores de tensão encontrados na região do platô de carregamento nos fios tratados eram em torno de 629 MPa, com uma deformação superior a 5,5%. Nos testes de polarização os autores puderam observar que os fios testados sem tratamento e não submetidos à tensão, apresentaram potenciais de pite mais baixos, e quando testados com tratamento e sem tensão apresentaram potenciais de pite mais elevados, sem alterações significativas do potencial de corrosão. O aumento de resistência à corrosão conseguido com o tratamento não foi afetado quando o fio foi submetido a tração, apresentando valores de potencial de pite semelhantes ao fio tratado e sem estar tracionado. O tratamento térmico melhorou a condição do filme óxido tornando-o mais homogêneo, além de diminuir a liberação de níquel. Os autores citam

que todos os fios apresentaram liberação contínua de níquel, e esta aumentou com o tempo de exposição do material, não tendo parado por até 5 meses.

Em outro estudo realizado pelos mesmos autores, diferentes tipos de tratamento foram aplicados em superfícies de NiTi, com a finalidade de avaliar de que forma esses tratamentos podem afetar o comportamento de corrosão da liga, em condições com aplicação de tensão e sem aplicação de tensão. Os tratamentos escolhidos por SHABALOVSKAYA *et al.* (2009b) foram: polimento mecânico, ataque químico, polimento eletrolítico e tratamentos térmicos. As superfícies tratadas apresentaram melhor resistência à corrosão tanto em condições sem tensão como sob tensão. O potencial de pite não foi afetado pelo carregamento quando comparada com a condição de antes do carregamento, sendo a principal diferença a faixa de passivação com valores de densidade de corrente mais baixos para a liga tratada e sob tensão, que poderia indicar uma melhor resistência à corrosão para o material deformado.

LIU *et al.* (2011) avaliaram fios ortodônticos comerciais de NiTi sob carregamento contínuo em saliva artificial simulando as condições pelo arco ortodôntico em meio oral, em imersão por 14 dias. Os autores citam a hipótese do carregamento durante a movimentação ortodôntica, possa produzir rompimento do filme óxido da superfície dos arcos, liberando íons Ni para o meio. O mecanismo de liberação parece ter sido acentuado pela presença de deformação.

Para MONTERO-OCAMPO *et al.* (1996) as propriedades da liga binária na condição recozida a 900°C para ser melhor que a condição da liga como recebida. Para ambas condições avaliadas sobre diversos estágios de deformação da liga, os autores citam que o potencial de pite exibe tendência de aumentar ligeiramente com o aumento da deformação enquanto a densidade de corrente tende a diminuir, podendo esta diminuição ser associada a um maior tempo de imersão.

RONDELLI & VICENTINI (2002), conduziram testes eletroquímicos a fim de avaliar a resistência à corrosão quando da adição de Cu em liga de NiTi. A solução usada nestes testes foi NaCl 0,9%. As ligas utilizadas pelos autores foram NiTi e NiTiCu, na forma de fios ortodônticos de um mesmo fabricante, sendo as amostras deformadas a 5%, região correspondente ao final do patamar de transformação pela curva apresentada pelos autores. Como resultado em condição sem tensão, os autores observaram uma boa resistência à corrosão da liga binária que apresentou elevado potencial de pite, por volta de 800 mV, enquanto o potencial de pite da liga ternária foi mais baixo, indicando que a adição de cobre influenciou a resistência à corrosão da liga tornando-a mais susceptível a corrosão localizada, neste caso com potencial de pite em torno de 200 a 400 mV. Quando sob tensão, as ligas ternárias apresentaram melhor comportamento de resistência à corrosão do que anteriormente, com aumento de cerca de 100 a 200 mV no potencial de pite, enquanto as binárias não tiveram alteração da resistência.

2.2.4-CORROSÃO IN VIVO

O meio fisiológico normalmente é considerado quimicamente agressivo e capaz de influenciar o comportamento de corrosão das ligas, selecionadas previamente como passivas, utilizadas nas diversas aplicações biomédicas, nos diferentes meios em que se encontram em serviço (HALWANI *et al.*, 2010).

A fim de comparar as medidas encontradas *in vitro* com as possíveis medidas eletroquímicas *in vivo*, PERTILE *et al.* (2009) determinaram o potencial de circuito aberto (OCP) de stents de NiTi em humanos. As medidas *in vivo* foram realizadas em 6 pacientes e os eletrodos foram implantados através de uma cirurgia vascular, onde eram utilizados esterilizados. A variação de OCP foi medida encontrando valores *in vivo* entre $-0,334 \pm 0,030$ V/ECS, após a correção dos valores com base na mudança de referência. Esses valores validam os testes realizados *in vitro* com soluções simuladoras de fluidos corpóreos onde foram encontrados valores de OCP entre $-0,313 \pm 0,003$ V/ECS e $-0,239 \pm 0,007$ V/ECS para solução de Ringer. Essa proximidade de valores leva a crer que a complexidade da corrente sanguínea e demais variedades do organismo afetam muito pouco as propriedades eletroquímicas do NiTi, mostrando que o material não é suscetível à corrosão ativa quando em repouso, mas os vários ciclos de carregamento que este material implantado pode sofrer podem levá-lo a corrosão por fadiga quando sob tensão, e mais estudos devem ser realizados para este fim.

Segundo RONDELLI & VICENTINI (2000), os valores de potencial que um implante é capaz de atingir *in vivo* estariam numa faixa de 100 a 500 mV_{ECS}.

HALWANI *et al.* (2010) avaliaram a corrosão natural encontrada ao longo do tempo em stents explantados de materiais distintos, levando em consideração as mudanças de superfície encontradas, fatores mecânicos e tecido periférico vascular, contendo produtos de corrosão dos stents com altos índices de metais neles contidos. Foi

observado que o alta taxa de liberação de íons metálicos contribui para a presença de reestenose, que é um estreitamento da artéria, vaso sanguíneo operado, causado normalmente por um crescimento anormal de sua parede, sendo esse processo iniciado por agregação plaquetária. Os diferentes materiais apresentaram diferentes comportamentos de corrosão. Os stents de NiTi apresentaram maior incidência de corrosão por pite e menor resistência à iniciação e propagação da corrosão por fadiga sob tensão, em relação aos stents de aço 316 L SS e de ligas de CoCr, além de apresentarem maior liberação de íons metálicos como produtos de corrosão nos tecidos periféricos à área onde o stent encontrava-se implantado.

A corrosão in vivo em stents tem poucos estudos, quando comparados a estudos de implantes ortopédicos e dentários, mas possuem importância clínica pela capacidade de avaliação real do material em serviço, o que permite chegar a possíveis mudanças que possam ser empregadas para melhorar a interação do material com o organismo, e evitar a falha aqui citada de corrosão sob tensão que leva o material à falha e fratura por fadiga.

2.3 BIOCOMPATIBILIDADE

Para que um material tenha aplicação clínica e seja chamado de biomaterial, são necessárias avaliações prévias destes para que atendam a requisitos mínimos de segurança para sua utilização, dentre elas avaliações de biocompatibilidade. A biocompatibilidade permite que haja interação na interface material e o organismo de forma a benéfica ao organismo hospedeiro, sem gerar injúria (GRANJEIRO & SOARES, 2011).

Quando um biomaterial entra em contato com o hospedeiro inicia uma cascata de eventos celulares, ou seja, eventos celulares em sequência e dependentes entre si, de reconhecimento e de adsorção de proteínas na superfície desses biomateriais interagindo com o organismo hospedeiro, e a ocorrência desta interação está diretamente relacionada à biocompatibilidade. O reconhecimento e a adsorção de proteínas vão depender da topografia, energia e composição química da superfície do material (GRANJEIRO & SOARES, 2011).

A biocompatibilidade pode ser relacionada com a resistência à corrosão, uma vez que, a liberação de íons metálicos é geralmente prejudicial ao organismo. A liberação de íons está ligada a taxa de corrosão. Caso o material seja resistente à corrosão e não haja liberação de íons, o mesmo se torna mais biocompatível, mas não é uma regra. Um material biocompatível deve ser resistente à corrosão, mas nem todo material resistente à corrosão será biocompatível. Podem ser realizados testes *in vitro* com intuito de continuar a avaliação de biocompatibilidade deste material.

A literatura relata que ligas de NiTi com filme natural de óxido tem demonstrado ser biocompatível tanto *in vitro* quanto *in vivo* mas, há relatos de liberação de íons que podem apresentar potencial tóxico. Mudanças na liga como alterações na composição, adição de elementos, alterações na superfície e aplicação tratamentos mecânicos,

químicos e térmicos podem alterar essa biocompatibilidade (ES-SOUNI *et al.*, 2001, ES-SOUNI *et al.*, 2002, ROCHER *et al.*, 2004, PLANT *et al.*, 2005, CLARKE *et al.*, 2006, WANG & ZHENG, 2008, CHEN *et al.*, 2009, KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2010, HAIDER *et al.*, 2011, PERSUAD *et al.*, 2012).

Para a avaliação de um material e determinação de citotoxicidade, hemocompatibilidade, genotoxicidade, sensibilização, reatividade e tolerância biológica, e corrosão, são realizadas caracterizações físico-química e avaliação pré-clínica com testes *in vitro*. Caso esse material atenda aos requisitos necessários e seja considerado biocompatível, passa-se à realização de estudos pré-clínicos com testes *in vivo* (GRANJEIRO & SOARES, 2011).

Os testes *in vitro* são modelos que envolvem culturas de células e permitem avaliar desde citotoxicidade até biomineralização, bioatividade, proliferação e diferenciação celular, e degradação. Ou seja, são importantes para avaliar o comportamento e desempenho de grupos isolados de células frente ao material escolhido. O uso dos métodos *in vitro* para testar biomateriais tem ganhado importância devido a grande preocupação ética com o uso de animais para testar biomateriais. Os modelos que usam animais podem ter sua validade questionada por apresentar diferenças entre tecidos animais e humanos, mas ainda são utilizados. Os testes *in vitro*, minimizam o uso de animais, garantindo máximo de benefícios e mínimo de risco (PIZZOFERRATO *et al.*, 1994, GRANJEIRO & SOARES, 2011).

Para avaliação de biocompatibilidade é necessário compreender os testes que podem ser executados, e seu conjunto de resultados que permitem definir a tolerância biológica frente a esses materiais.

Para que estes testes *in vitro* sejam válidos e possam ser replicáveis, é necessário que os métodos utilizados sigam normas e regulamentações. Foi criado para tal a norma ISO

10993, que regulamenta as normas dos testes de forma universal, além de regulamentarem métodos de esterilização e como o produto final deve se apresentar. A norma 10993-1 apresenta os princípios gerais e divide os materiais implantáveis por grupos de acordo com o tempo de contato e interação com o organismo, podendo ser: exposição limitada (< 24 horas), exposição prolongada (> 24 horas e < 30 dias) e contato permanente (> 30 dias). A ISO 10993 indica como as amostras a serem submetidas aos testes devem ser preparadas, esterilizadas, como devem ser testadas e os materiais de referência que devem ser usados nos testes das diferentes amostras. A ISO 10993-5 discursa sobre os testes in vitro de citotoxicidade para aplicações biomédicas, onde divide os testes em três categorias: contato direto, contato indireto e testes em extratos. A escolha do teste a ser aplicado dependerá da amostra a ser examinada. É importante citar que não somente a composição química, mas também a forma física do material a ser testado, altera o resultado da interação tanto para testes in vitro quanto para testes in vivo.

No teste de contato indireto o material é previamente incubado em meio de extração, em geral meio aquoso. Este procedimento tem por objetivo simular a liberação de substâncias que possam gerar toxicidade quando o material é exposto aos fluidos biológicos. O meio mais comum usado para fazer esse extrato é o meio utilizado no meio de cultura. A monocamada celular de cultura é exposta ao meio extraído em diluições diferentes e tempos de exposição diferentes. Ao fim da exposição são realizados testes de viabilidade celular obtendo a proporção de células vivas após a exposição (GRANJEIRO & SOARES, 2011).

ROCHER *et al.* (2004) utilizaram testes de proliferação celular e de viabilidade celular com cultura de células da linhagem L132 (células embrionárias de epitélio humano) para avaliar a biocompatibilidade de ligas de NiTi, TiAlV e aço 316 L. A melhor

resposta de viabilidade e de citocompatibilidade foi da liga TiAlV, seguida do NiTi e do aço 316L. Foi encontrado pequeno efeito tóxico da liga NiTi nos testes de viabilidade, associado à liberação de íons Ni.

Para o cálculo de viabilidade celular, utiliza-se o percentual de células viáveis, obtido através da relação células viáveis / células totais X 100. A partir dessa relação é possível calcular o índice de citotoxicidade do material (IC50) que considera a concentração da amostra na qual 50 % da população de células está viva (CHIBA *et al.*, 1998). Devido ao grande risco de obtenção de falso-negativo é necessária a utilização de mais de um teste de viabilidade celular para avaliar a citotoxicidade.

Vários são os testes para verificação de viabilidade celular, dentre eles podem ser citados os mais comumente usados: MTT/XTT; Vermelho Neutro (NR); Trypan Blue. A viabilidade celular tem parâmetros celulares bem estabelecidos como atividade metabólica, capacidade de resposta, integridade celular e mensageiros específicos do ácido nucleico (PIZZOFERRATO *et al.*, 1994).

No teste do vermelho neutro (NR) é utilizado um corante vermelho, que fica acumulado nos lisossomos das células viáveis e integras. Ele absorve luz quando dissolvido em etanol atuando como fotossensibilizador. Para determinar a viabilidade celular é quantificada a absorção do vermelho neutro através de espectrofotometro no comprimento de onda de 540 nm. Quando há mudança na superfície celular ou na integridade da membrana há menor absorção do corante, sendo assim, as células íntegras estão mais coradas que as danificadas (CHIBA *et al.*, 1998). Vermelho neutro é um teste de sobrevivência/viabilidade baseado na habilidade de células viáveis incorporarem o corante vermelho neutro pelos lisossomos, que se acumula na sua membrana íntegra; a quantidade de corante incorporado pode ser mensurada a 540 nm.

O ensaio de MTT, por exemplo, quantifica a atividade mitocondrial através da redução e metabolização do reagente solúvel em água amarelo MTT (brometo de difeniltetrazolio), em cristais de formazan pelas mitocôndrias das células vivas. Os cristais de formazan são de cor azul-violeta e são insolúveis em água, mas solúveis em álcool. O cálculo da viabilidade celular é obtido através da correlação entre células viáveis e intensidade de cor, ou seja, a quantidade de formazan é diretamente proporcional ao número de células viáveis, esta viabilidade pode ser determinada com auxílio de um espectrofotometro no comprimento de luz de 540nm (CHIBA *et al.*, 1998).

A proliferação celular é um processo que tem várias etapas que incluem a ancoragem celular, a formação de filopódios, o alongamento e a adesão. A taxa de crescimento celular decresce, em geral, em torno de 9 dias, a partir de onde pode haver destruição celular na cultura.

O acabamento de superfície também pode afetar a biocompatibilidade de um material, mesmo quando é esperada elevada biocompatibilidade. O acabamento deficiente da superfície pode gerar taxas de corrosão localizada, esta influencia a atividade mitocondrial, levando a uma diminuição da biocompatibilidade, provavelmente pela liberação de íons promovida pelo processo corrosivo, o que pode ser atestado através de testes *in vitro*, como exemplo o teste de MTT e o de proliferação celular (ES-SOUNI *et al.*, 2002, KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2010).

PLANT *et al.* (2005) observaram através de testes de estresse oxidativo das células, que a liberação de íons de Ni é capaz de gerar lesões patológicas, rompendo a barreira funcional do endotélio, ao realizarem testes de permeabilidade celular e de estresse oxidativo em células humanas endoteliais, em superfície modificada por tratamento térmico de liga de NiTi. O teste de estresse oxidativo mede a quantidade de radicais

livres a partir da qual pode gerar danos celulares. Os radicais livres são normalmente encontrados no organismo, possuindo funções de regulação da produção de energia, fagocitose, crescimento celular e sinalização intercelular. Quando em excesso, estes radicais tornam-se prejudiciais podendo danificar lipídios da membrana celular e proteínas das membranas e tecidos, ou até mesmo promover lesões no DNA. Os íons de Ni em excesso no meio são capazes de atravessar a membrana celular, competindo com íons cálcio e magnésio sendo assim considerado citotóxico. Quando a superfície do material é modificada por tratamentos térmicos, há menor liberação desses íons de Ni e, portanto, um aumento da biocompatibilidade desse material, para ser usado, por exemplo, como stent intravascular.

KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2010 avaliaram células de linhagem L929 (células fibroblásticas) quanto a proliferação celular em ligas de NiTi, desde a adsorção até a adesão e proliferação das mesmas em um tempo de 9 dias. Quando comparadas ao grupo controle, as células em contato com a liga, não apresentaram diferenças significativas, mostrando que a superfície da liga é favorável e viável à proliferação celular.

As ligas de NiTiCo, que são mencionadas na literatura com boa resistência à corrosão, apresentam bons resultados em testes de citotoxicidade e hemocompatibilidade. Essas ligas ternárias podem ser consideradas com biocompatibilidade superior às ligas binárias (FASCHING *et al.*, 2011).

ES-SOUNI *et al.* (2001) investigaram a biocompatibilidade das ligas NiTi₄₂ e NiTi₄₂Cu₇ através de testes de citotoxicidade em culturas de células epiteliais originárias de gengiva humana. Os testes utilizados pelos autores foram o teste MTT e de observação morfológica. Como resultado, os autores observaram que a liga ternária apresentou menor viabilidade, uma vez que sua morfologia celular apresentou células esféricas com

membranas citoplasmáticas deficitárias com baixa adesão e baixo crescimento celular. No teste MTT, obtiveram uma perda maior, com baixa formação de formazan. A perda de viabilidade foi atribuída ao efeito tóxico dos íons de Cu liberados no meio, que foi maior que a concentração de íons de Ni e Ti liberados. A partir dos resultados obtidos, concluíram que a adição de Cu pode alterar a biocompatibilidade da liga.

CHEN *et al.* (2009) realizaram avaliações de biocompatibilidade em liga ternária com adição de Cu em comparação com a liga binária, em células de linhagem 3T3 (células fibroblásticas) com avaliação de proliferação celular em extrato. As ligas foram avaliadas como recebidas e com tratamento térmico de oxidação da superfície que melhoraram a resistência à corrosão das mesmas. Os autores encontraram que as ligas sem tratamento apresentaram biocompatibilidade comprometida pela liberação de íons Cu e Ni, sendo a liga ternária mais precária. Quando oxidadas as superfícies, além da melhor resistência à corrosão as ligas apresentaram melhores respostas nas avaliações de biocompatibilidade.

HAIDER *et al.* (2011) avaliaram a citotoxicidade e liberação de íons em extratos de ligas binária e ternárias com adição de Cu, Cr e Ta, em condições de cultura celular estática e dinâmica. Em ambas as condições de cultura houve uma grande liberação de íons Ni, para as ligas ternárias a maior liberação de íons Cu e Cr ocorreram para a cultura estática, enquanto em ambas as condições não houve liberação de Ta. Os autores citam que para ambas as condições de cultura, a liberação de Ni da liga binária apresentou efeitos tóxicos, sendo maiores que da liga com adição de Cu. As ligas com adição de Ta e Cr foram as que apresentaram menor efeito tóxico para as células.

2.4 – APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

As ligas de NiTi são amplamente utilizadas na área biomédica. Alguns exemplos de biomateriais constituídos dessas ligas são: filtros inseridos na veia cava inferior com a finalidade de impedir que trombos cheguem aos pulmões, implantes de poliéster com estrutura de fios de NiTi usados em defeitos de septo, fios guias para colocação de cateteres em cardiologia, implantes de clips usados para fixação de fraturas ósseas, placas implantadas para fixação de fraturas ósseas, o uso em ortodontia e uso como stents vasculares, como indicado na Figura 20.

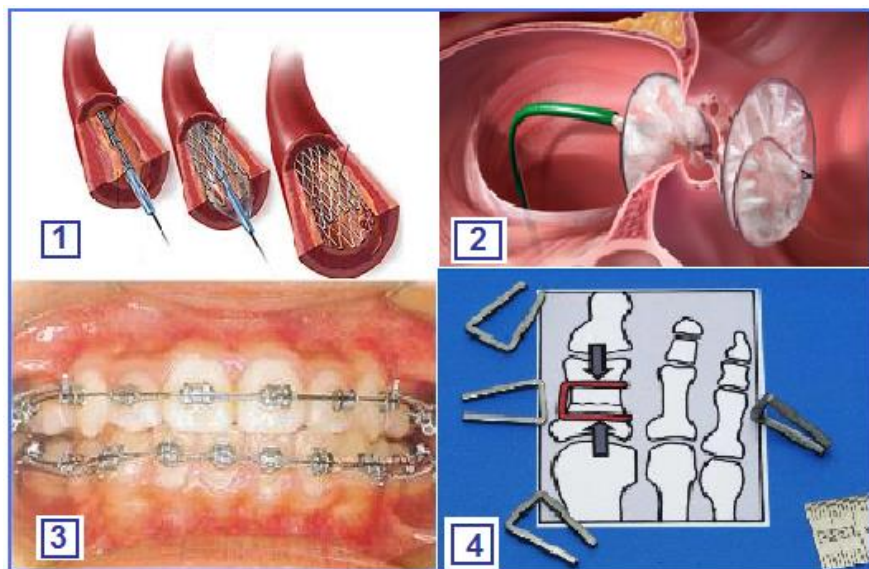


Figura 20 – Aplicações biomédicas das ligas de NiTi: 1) stent; 2) implantes usados em septos; 3) fios usados em ortodontia; 4) clips usados em ortopedia para fixação de coluna. Figura adaptada da internet <http://www.artigopt.com/view/printview-3693.html>, acessado em 16 de janeiro de 2013.

O emprego da liga de NiTi está associada, além da biocompatibilidade, ao fato de que este material apresenta módulo de elasticidade comparável ao módulo de elasticidade de ossos e tecidos do corpo (KHALIL- ALLAFI *et al.*, 2010).

2.4.1-ORTODONTIA

Devido às propriedades mencionadas anteriormente as ligas de NiTi são utilizadas em tratamento ortodônticos, principalmente nas fases iniciais e de alinhamento. Essa aplicação se deve à possibilidade do uso de forças leves e contínuas de forma eficiente por vários meses, além de reduzir significativamente o tempo total de tratamento e obter uma resposta biológica desejável. Essas forças são geradas pela deformação pseudoelástica do fio durante um período de tempo. A perda da elasticidade do fio poderia ocasionar grandes mudanças na força aplicada, mas a propriedade de superelasticidade da liga NiTi apresenta-se favorável à aplicação ortodôntica (PROFFIT *et al.*, 2000, WANG *et al.*, 2007, SEGAL *et al.*, 2009, GIL *et al.*, 2013, SEYYED AGHAMIRI *et al.*, 2013).

Segundo PROFFIT (2000), as propriedades exigidas para um fio ideal a ser utilizado em movimentações dentárias em ortodontia, deve possuir alta resistência para suportar tensões elevadas antes que se inicie a deformação plástica, possuir baixa rigidez, ser resiliente para armazenar energia no fio, possuir formabilidade (quantidade de deformação plástica que o fio suporta antes de fraturar), e ser capaz de receber solda a ponto ou maçarico.

As ligas utilizadas com finalidade ortodôntica inicialmente eram a base de ouro. Com o aumento do custo da liga, iniciou a utilização de fios de aço inox e de Cr-Co, devido às propriedades de resistência e elasticidade, superiores as das ligas de ouro, além de possuírem boa resistência à corrosão. As ligas de Cr-Co apresentam maior formabilidade que as de aço. As propriedades citadas podem apresentar variações de acordo com o tratamento de superfície que recebem (PROFFIT, 2000).

A escolha do tipo de tratamento está diretamente relacionada ao tipo de movimentação que se quer realizar, sendo as propriedades da liga controladas por esses tratamentos.

Tratamentos térmicos a quente são capazes de aumentar a maleabilidade e a resiliência dos fios, enquanto os tratamentos a frio são capazes de produzir um aumento da rigidez dos fios (PROFFIT,2000).

Mais recentemente, as ligas de NiTi foram empregadas na ortodontia apresentando a característica de superelasticidade, baixa rigidez e boa ductilidade em temperatura ambiente, sendo portanto fáceis de trabalhar. A principal desvantagem dessa liga em finalidades ortodônticas, é o fato de não aceitar soldas (PROFFIT, 2000). Os fios ortodônticos à base de NiTi são capazes de produzir forças leves e continuas com um longo tempo de ativação, o que permite gerar respostas biológicas mais desejáveis, durante a movimentação dentária (WANG *et al.*, 2007, SEGAL, 2009, GIL *et al.*, 2013, SEYYED AGHAMIRI, 2013). O emprego de forças de alta magnitude durante o tratamento ortodôntico pode promover danos ao ligamento periodontal de forma irreversível e ter como consequência a reabsorção radicular (GIL *et al.*, 201).

Os fios ortodônticos em serviço permanecem em contato com a saliva que possui concentração de Cl^- , que apresenta potencial corrosivo já conhecido. Quando associados a tratamentos de prevenção de cárie que empregam grandes concentrações de flúor, esta associação de íons cloro e flúor passam atuar de forma sinérgica tornando o material mais susceptível a corrosão (KASSAB, 2009, KASSAB & GOMES, 2013).

WANG *et al.* (2007) e WANG *et al.* (2006) relatam que fios ortodônticos de NiTi podem sofrer diferentes mudanças ao longo do tempo geradas pela movimentação, mastigação e alimentação. As mudanças as quais os fios ficam mais comumente expostos são pH, temperatura e concentração Cl^- . Essas possíveis alterações vão depender, sobretudo, do hábito alimentar de cada um. Algumas vezes, esses carregamentos podem gerar maior tensão localizada favorecendo a deformação plástica. A repetição desse ciclo pode levar a fadiga do fio. A temperatura da saliva quando se

encontra entre as temperaturas de A_s e A_f , de transformação de fase, aumenta a instabilidade do filme óxido tornando esses fios mais susceptíveis à corrosão localizada. O pH quanto mais próximo ao considerado neutro, aumenta a estabilidade do filme óxido. E, quanto mais alta for a concentração de íons Cl^- na saliva, maior será a susceptibilidade desses fios a corrosão. E associados aos carregamentos durante a mastigação podem promover corrosão por fadiga do material sob tensão, sendo essa explicação para os casos clínicos relatados na literatura de fratura de fios ortodônticos em serviço.

Outro fator importante, assim como em outras aplicações biomédicas, é avaliar o material como encontrado em serviço, levando em consideração os ciclos de carregamento e descarregamento associados à corrosão e a biocompatibilidade (RONDELLI & VICENTINI, 2000, SEGAL *et al.*, 2009).

2.4.2-STENTS

Os stents vasculares são próteses inseridas, através de cirurgia de angioplastia, no lúmen arterial de forma a mantê-lo aberto através de pressão mecânica, e com finalidade de evitar entupimento e obstrução total desses vasos, sendo utilizados no tratamento de arterioesclerose (TREPANIER *et al.*, 1998, PLANT *et al.*, 2005, PÉRTILE *et al.*, 2009, PERSUAD *et al.*, 2012). O termo “stent” teve origem no nome de seu criador o dentista Charles Thomas Stent que produziu o mesmo com o intuito de manter em posição enxertos na cavidade oral (FRANÇA & PEREIRA, 2008).

Os principais modelos de stents usados são em forma de anéis, espirais e malha trançada. Podem ser confeccionados em diversos materiais como aço 304 SS, 316 L SS, tântalo, platina, ligas de cobalto e Nitinol (NiTi). Os stents metálicos são mais efetivos que os balões de angioplastia previamente usados (TREPANIER *et al.*, 1998, FRANÇA & PEREIRA, 2008, HALWANI *et al.*, 2010).

Os stents são confeccionados em materiais que tem capacidade de ser passivos, ou seja, capacidade de formar um filme óxido protetor sobre sua superfície e resistente à corrosão. A estabilidade do filme passivo, sua capacidade de repassivação e sua resistência à corrosão localizada são fundamentais características para escolha do material, uma vez que o meio fisiológico onde será empregado é considerado um meio quimicamente agressivo, capaz de interferir nessas características e levando a efeitos de corrosão (TREPANIER *et al.*, 1998), HALWANI *et al.*, 2010).

A liga de Nitinol é usada para a fabricação de stents, uma vez que possui propriedades de memória de forma e superelasticidade, facilitando a inserção do material nos vasos, além de suportar as compressões dos vasos mantendo o diâmetro dos mesmos. O uso da liga permitiu eliminar a necessidade de aquecer o biomaterial pós-implantação para posicioná-lo, assim como reduzir a formação de trombos gerados por falta de expansão

de dispositivos previamente utilizados como balões (PLANT *et al.*, 2005, PERSUAD *et al.*, 2012). Os stents utilizam as propriedades superelásticas do material, permitindo que este seja deformado para ser implantado (TREPANIER *et al.*, 1998). A fabricação de alguns desses stents é feita a partir de fios retos, enrolados em anéis e posteriormente submetidos a tratamento térmico. Este tratamento térmico pode alterar a microestrutura do material podendo alterar a resistência à corrosão (HENDERSON *et al.*, 2011).

Uma das preocupações frente aos stents coronarianos, em geral, é a diminuição da reestenose, formação de trombos dentro desses vasos, muitas vezes associada ao cisalhamento promovido pelo contato do metal com a parede do vaso. O uso de stents com balões expansíveis, inseridos de forma a promover uma alta pressão na parede dos vasos, aumentava severamente as lesões dos vasos assim como promoviam durante a inserção uma agressão endotelial, que desencadeava a formação de trombos no interior dos stents. Os stents autoexpansíveis foram criados com o intuito de diminuir essas lesões por não precisarem de uso de balão, diminuindo assim a formação de trombos (THIERRY *et al.*, 2002, FRANÇA & PEREIRA, 2008).

Os stents de NiTi devido a propriedade superelasticidade conseguem expandir quando inserido e se manter na posição de forma firme contra o lumen vascular (PLANT *et al.*, 2005).

Os stents são expostos a carregamentos cíclicos em função da pressão promovida pelas diástoles e sístoles durante a contração do músculo cardíaco, e sua vida útil depende da taxa de corrosão e do limite de fadiga que os materiais usados apresentam em serviço. É necessário, portanto, o conhecimento do comportamento de corrosão associados a estes fatores mecânicos, ou seja, a avaliação de corrosão sob tensão do material (THIERRY *et al.*, 2002, HALWANI *et al.*, 2010).

A corrosão pode promover o crescimento de trincas iniciadas pelo processo de carregamento cíclico, podendo a iniciação dessas trincas estar associada a alterações na superfície como defeitos ou até mesmo corrosão por pite, levando à falha ou fratura do material por corrosão sob fadiga sob tensão (PERTILE *et al.*, 2009, HALWANI *et al.*, 2010).

Um dos principais problemas atribuídos aos stents de NiTi é a liberação de grandes quantidades de íons de Ni quando em contato com fluidos corporais, podendo gerar citotoxicidade e efeitos carcinogênicos. O níquel quando liberado na forma de íons pode gerar reações alérgicas diversas, sendo, portanto importante avaliar a superfície desses stents de forma a melhorar e propiciar as interações com o tecido hospedeiro (PLANT *et al.*, 2005, CLARKE *et al.*, 2006, PERTILE *et al.*, 2009).

O endotélio tem se mostrado um tecido bastante sensível a processos oxidativos que podem levar a alterações da permeabilidade vascular e gerar lesões como a arteriosclerose, lesões de isquemia e reestenose. O conhecimento da interação do stent com a artéria é importante para avaliar a possibilidade de reestenose (THIERRY *et al.*, 2002, PLANT *et al.*, 2005).

Estudos tem sido realizados com stents de ligas de NiTi a fim de avaliar a sua hemocompatibilidade e agregação plaquetária comparados aos stents de aço inoxidável, uma vez que ambos possuem resistência à corrosão e biocompatibilidade. No estudo conduzido por THIERRY *et al.* (2002) mostrou-se, através de marcadores de fibrina, que os stents de NiTi apresentaram baixa adsorção de fibrina e baixa adesão plaquetária, tendo portanto baixa trombogenicidade frente aos stents de aço inoxidável, além da morfologia do trombo ser diferente. As propriedades de auto-expansão, associada à boa flexibilidade que permite acompanhar as forças do lúmen do vaso, e a baixa trombogenicidade, justificam a escolha de stents de NiTi para reduzir o índice de

reestenose e necessidade de novas intervenções cirúrgicas. Os diferentes tratamentos de superfície podem afetar a adsorção, adesão e proliferação celular, além de afetar a resistência à corrosão e a biocompatibilidade, uma vez que os tratamentos diminuem a liberação de Ni. As superfícies com acabamento superior com menor rugosidade favorecem a endotelização, diminuem a possibilidade de adesão plaquetária e formação de trombos, reduzindo assim a reestenose, que é uma das maiores preocupações pós-tratamento. (PERSUAD *et al.*, 2012)

Os stents de NiTi apresentam a vantagem da superelasticidade do material, com uma histerese de curva de tensão-deformação ideal para essa utilização, por ser capaz de suportar a força exercida pela parede do vaso, utilizando para isso uma força com valores de tensão próximos aos valores encontrados no platô de descarregamento do material (MORGAN, 2004). Apesar dessa vantagem, os stents de NiTi necessitam melhorias para sua maior aplicabilidade podendo ser destacadas a pouca radiopacidade do material, e a liberação de íons de Ni, como já citado, que podem aumentar as chances de reestenose.

3 – METODOLOGIA

3.1- MATERIAIS

A solução utilizada para todos os testes eletroquímicos foi a solução de NaCl 0,9% preparada em laboratório, utilizando água destilada e o reagente NaCl P.A. ACS da Vetel Química, na concentração de 9g/L.

Para os ensaios mecânicos, ensaios eletroquímicos e de biocompatibilidade foram utilizados fios de ligas a base de NiTi nos diâmetros apresentados na Tabela 2. A liga de NiTi superelástico foi adquirida da Memory-Metalle Gmbh, Vale do Ruhr, Alemanha. As ligas superelásticas de NiTiCo e NiTiCr foram adquiridas da Memry Corp, Bethel, Connecticut, Estados Unidos. As informações fornecidas pelos fabricantes encontram-se dispostas na Tabela 3. A análise química fornecida pelo fabricante encontra-se na Tabela 4.

Tabela 2 – Diâmetro dos fios de cada liga utilizada nos ensaios.

Liga	Diâmetro (polegadas)
NiTi	0,024"
NiTiCo	0,018"
NiTiCr	0,019"

Tabela 3- Informações fornecidas pelos fabricantes.

Liga	Fabricante	Condição fornecida	Temperatura de Transformação de Fase
NiTi	Memory Metalle	Recozida após conformação a frio	As: -10,5°C Af: 14°C
NiTiCo	Memry Corp.	Óxido preto superelastico	As: -81/-81 °C
NiTiCr	Memry Corp.	Óxido preto superelastico	As: -16/ -18 °C

Tabela 4 – Análise química fornecida pelos fabricantes.

Liga	Composição Química da Liga
NiTi	Ni 55,94 (wt%) / Ti (balanço) / C 227(ppm) / O 280(ppm)
NiTiCo	Ni 54,82 (wt%)/ Ti (balanço)/ C 0,0292(wt%)/ Co 1,14(wt%)/ Cr 0,00025(wt%)/ Cu 0,00056(wt%)/ Fe 0,0075(wt%)/ Nb<0,00002(wt%)/ O 0,0305(wt%)/ outros 0,0206 (wt%)
NiTiCr	Ni 55,62 (wt%)/ Ti 44,1 (wt%)/ C 0,0320(wt%)/ Cr 0,25(wt%) O 0,0341(wt%)

3.2– MÉTODOS

Quando as ligas à base de NiTi são utilizadas em aplicações biomédicas encontram-se sujeitas a carregamento, levando à transformação de fase, o que pode alterar o comportamento de corrosão do material quando comparada à condição de repouso.

Com a finalidade de simular a condição de aplicação citada, foram utilizados ensaios eletroquímicos sob tensão. Previamente à realização destes ensaios realizaram-se ensaios mecânicos de tração ao ar, com a finalidade de determinar o platô de carregamento onde ocorre a transformação de fase de cada liga. Com os valores de tensão e deformação correspondentes ao platô de carregamento do material determinados, realizou-se ensaios eletroquímicos em associação a ensaios mecânicos, onde o material testado era mantido na região correspondente ao seu platô de carregamento.

Os ensaios de polarização anódica sob tensão foram realizados após a estabilização do potencial de corrosão e ensaios de impedância eletroquímica. O objetivo foi acompanhar a variação da densidade de corrente durante a polarização, enquanto o material se encontra em tensão correspondente ao patamar de transformação da liga. Os aumentos de potencial numa mesma faixa de densidade de corrente baixa (10^{-8} a 10^{-6} A/cm²) caracterizam a presença de um filme passivo no material. Os aumentos abruptos de densidade de corrente numa mesma faixa de pouca variação de potencial caracterizam a quebra do filme passivo, previamente formado, iniciando um processo de corrosão que pode ser localizada.

Também foram realizados avaliações de corrente em relação ao tempo através de ensaios de amperometria, assim como os de polarização anódica sob tensão, foram realizados em associação aos ensaios mecânicos, estando o material no patamar de transformação de fase. Nestes ensaios foi observado o comportamento que a corrente

pode apresentar quando a liga é submetida a um valor constante de potencial por um determinado tempo. O potencial a ser aplicado foi determinado como o correspondente à mediana da faixa de passivação, obtida nos ensaios de polarização anódica com tensão, de cada liga testada. Durante os ensaios de amperometria as possíveis alterações de corrente com aumento brusco da mesma indicaria o rompimento do filme inicialmente passivo sugerindo corrosão localizada.

Para a realização dos ensaios in vitro de biocompatibilidade há a necessidade de esterilizar o material a ser testado, sendo utilizada a esterilização por autoclave a vapor. Com o intuito de avaliar se a aplicação deste método poderia interferir nos resultados eletroquímicos, foram empregados ensaios de polarização anódica comparando as condições sem esterilização e com aplicação do método de esterilização.

A realização destes ensaios eletroquímicos sem aplicação de tensão também foram importantes para comparação com os resultados obtidos quando realizados com tensão, pois permitem avaliar se o carregamento e a transformação de fase do material podem influenciar no comportamento de corrosão do mesmo.

Cada uma das etapas citadas será descrita de forma detalhada nas próximas seções.

3.2.1 – ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO AO AR

Os ensaios mecânicos de tração ao ar foram realizados com a finalidade de obter as curvas de tensão versus deformação das ligas estudadas. Os fios eram tracionados até a região de deformação plástica, sendo o ensaio finalizado antes da fratura do material. A partir das curvas obtidas puderam ser definidos os platôs de carregamento onde ocorrem as transformações de fase de austenita para martensita.

Estes testes foram realizados em uma máquina de tração horizontal (Hounsfield Tensometer - serie nº 8749) acoplada a um computador, a um sensor de carga (Alfa Instruments modelo 3102, calibrado por Peso Exato) e a um medidor de deslocamento (Digital Mitutoyo) (softwares Peso exato Leitura e Relógio Mitutoyo). A montagem do ensaio pode ser vista na Figura 21.

Os fios eram acopladas as garras do equipamento com comprimento padronizado de 130 mm, entre garras (Figura 22), com uma pré-carga de 3,0 kgf. A partir desta pré-carga, a máquina de tração horizontal era acionada, assim como o sensor de carga e o sensor de deslocamento, e então, o fio passava a ser tracionado pela mesma em velocidade baixa e constante de deformação de $1,5 \times 10^{-3}$ mm/s, até a região de deformação plástica, sem ruptura do mesmo.

Os valores obtidos de deslocamento do fio e a variação da carga gerada eram registrados em intervalos de 1 minuto pelos equipamentos, que estavam conectados a um computador. Posteriormente, as informações obtidas foram tratadas e representadas graficamente para que se pudesse definir o platô de carregamento, e assim, obter os valores de tensão necessária para que cada liga apresentasse estrutura martensítica, ou seja, estivesse em transformação de fase.

Durante os ensaios mecânicos de tração ao ar não houve variação da temperatura, sendo a característica do material avaliada, a superelasticidade.



Figura 21- Ensaio mecânico de tração ao ar. Em A) Sensor de carga e B) Sensor de deslocamento.



Figura 22- Ensaio mecânico de tração ao ar. Fio em tracionamento com comprimento padronizado de 130 mm entre garras.

3.2.2- ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Foram realizados ensaios eletroquímicos em duas condições. Em uma primeira etapa foram realizados ensaios com aplicação de tensão no material, e numa segunda etapa foram realizados ensaios sem aplicação de tensão no material. Para os dois sistemas de ensaios a solução foi a solução de NaCl 0,9%.

Os ensaios eletroquímicos realizados foram: monitoração do potencial de circuito aberto (OCP), medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e ensaios potenciodinâmicos (polarização anódica). Ensaios potenciostaticos (amperometria) foram também realizados, porém, somente para a condição com aplicação de tensão.

Os ensaios eletroquímicos utilizaram uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde o fio de cada liga era o eletrodo de trabalho, o eletrodo de platina espiral era o contra-eletrodo e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) era o eletrodo de referência. A célula eletroquímica era conectada ao potenciostato (μ Autolab Type III) para a realização dos testes eletroquímicos (Figura 23).

Para os ensaios sem aplicação de tensão o modelo de célula eletroquímica utilizada é apresentado na Figura 24, assim como a montagem da mesma. Estes ensaios foram divididos em dois grupos, em um grupo o material foi utilizado como adquirido do fabricante, e no segundo grupo foi aplicado método de esterilização por autoclave (Cristofili Vitale 21L) (Figura 25). Para cada um dos dois grupos, os fios de cada liga a ser testada foram ensaiados em triplicata, no comprimento total de 50 mm, e comprimento útil de 20 mm, como pode ser vista na ilustração da Figura 26.



Figura 23- Potenciostato μ Autolab utilizado para os ensaios eletroquímicos.

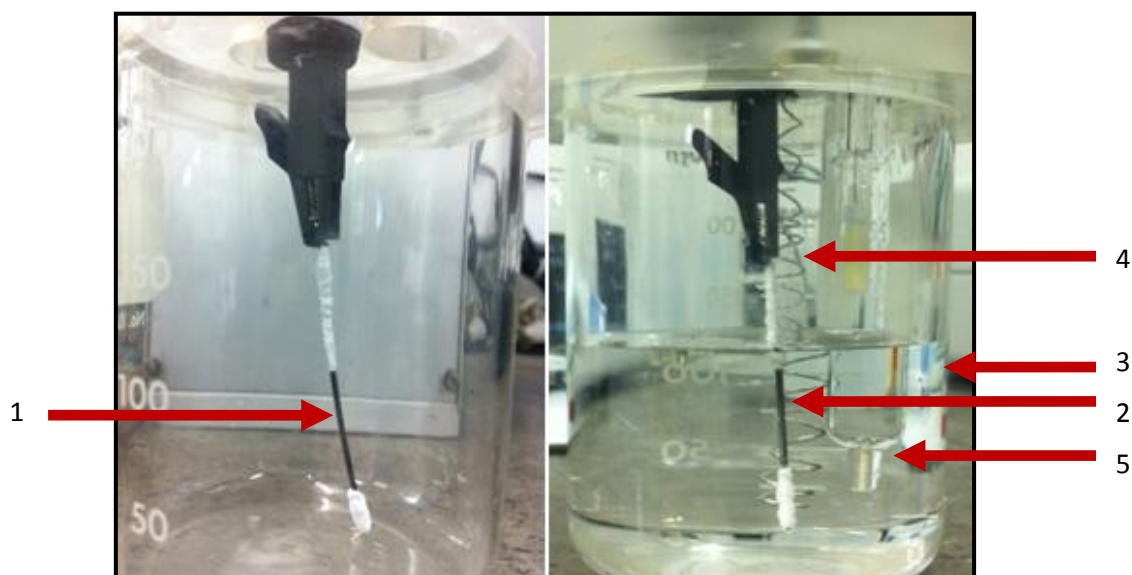


Figura 24- Ensaio eletroquímico sem aplicação de tensão. Em (A) Eletrodo de trabalho posicionado na célula eletroquímica onde (1) região sem isolamento a ser polarizada. Em (B) montagem da célula eletroquímica onde (2) eletrodo de trabalho com região a ser polarizada totalmente imersa, (3) eletrodo de referência de calomelano saturado (4) contra-eletrodo de platina e (5) solução sintética de NaCl 0,9%.

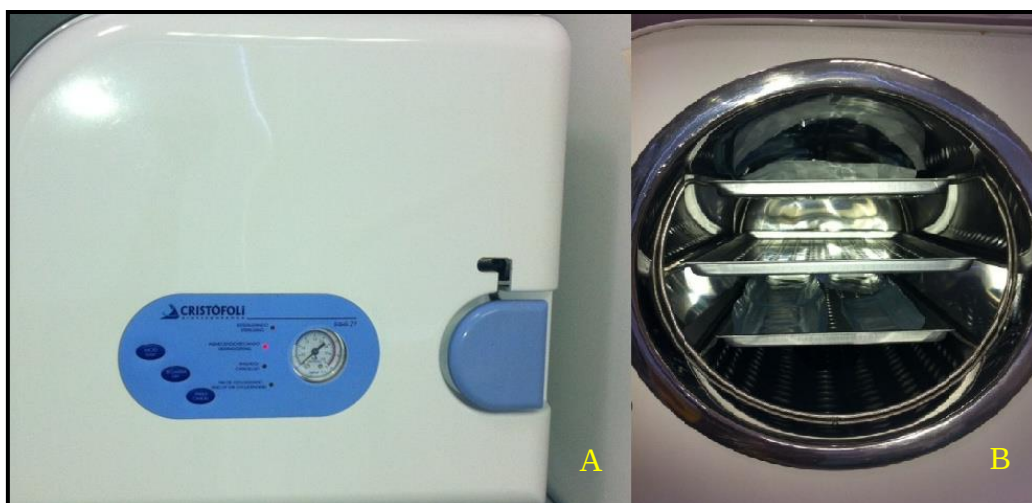


Figura 25- Autoclave utilizada para esterilização dos fios. (A) Autoclave, (B) fios embalados individualmente para esterilização.

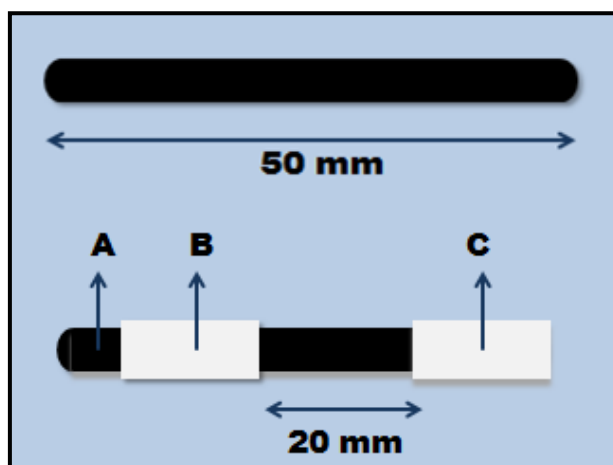


Figura 26 – Desenho ilustrativo do preparo dos fios a serem ensaiados. Em A região de contato do fio (eletrodo de trabalho), B e C região isolada do fio.

No caso dos ensaios com aplicação de tensão, utilizou-se um modelo de célula eletroquímica de três eletrodos que pudesse ser utilizada acoplada à máquina de tração horizontal, associada ao sensor e ao medidor de deslocamento, juntamente com os softwares mencionados na seção anterior (Figuras 27, 28 e 29). O software utilizado para todos os ensaios eletroquímicos foi o Nova 1.9.

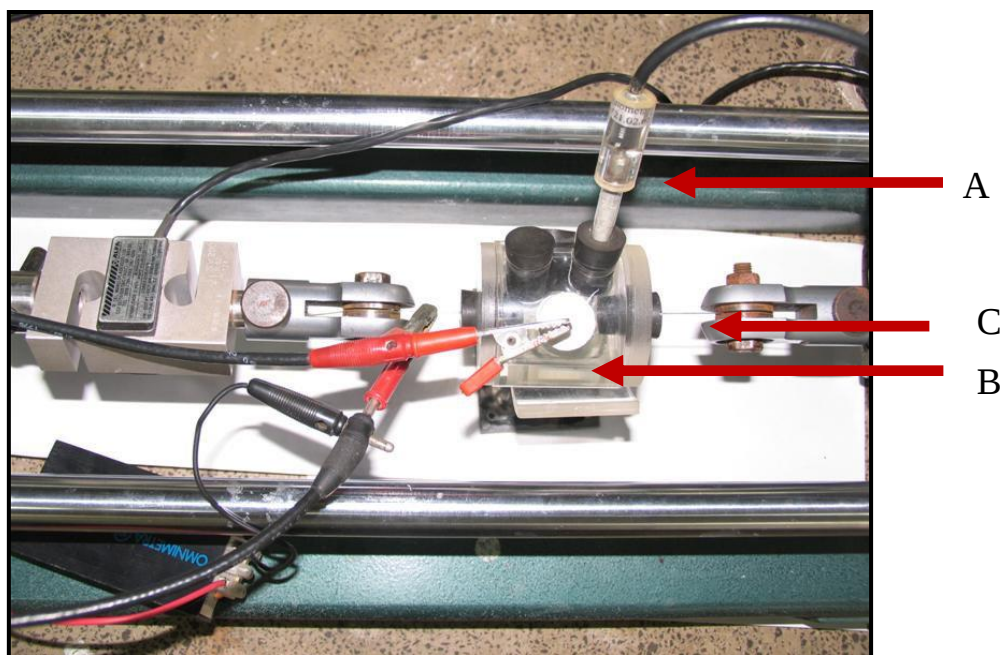


Figura 27- Célula eletroquímica de três eletrodos associada ao ensaio de tração, visão superior do ensaio montado. A) eletrodo de referencia, B) contra-eletrodo e C) eletrodo de trabalho. Figura adaptada de KASSAB (2009).

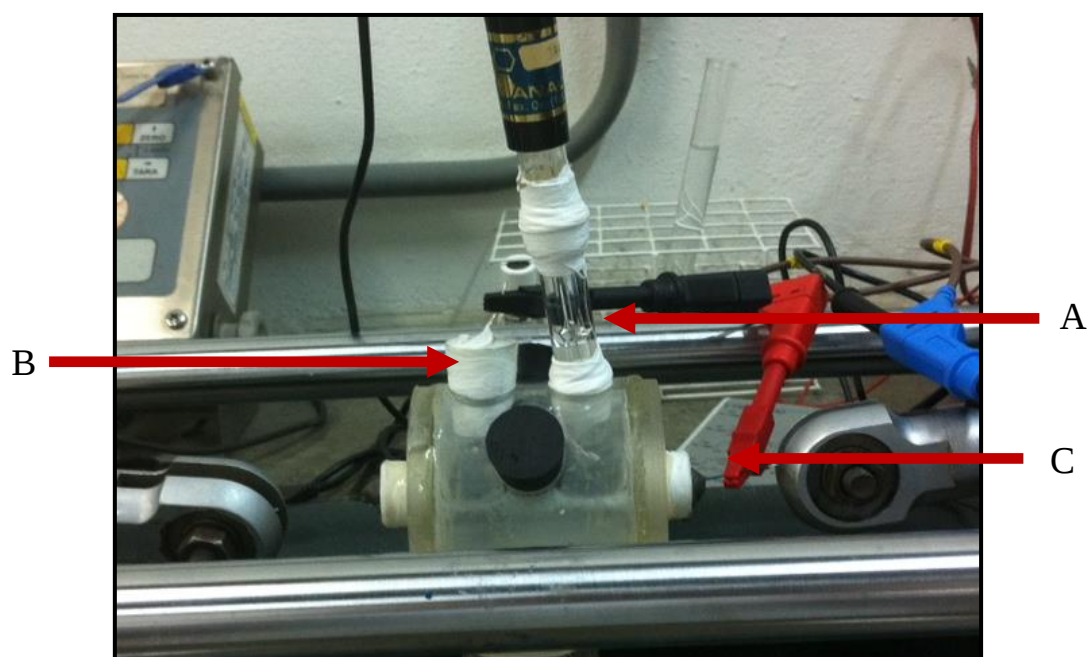


Figura 28- Célula eletroquímica de três eletrodos associada a máquina de tração, visão frontal do ensaio montado. A) eletrodo de referencia, B) contra-eletrodo e C) eletrodo de trabalho.

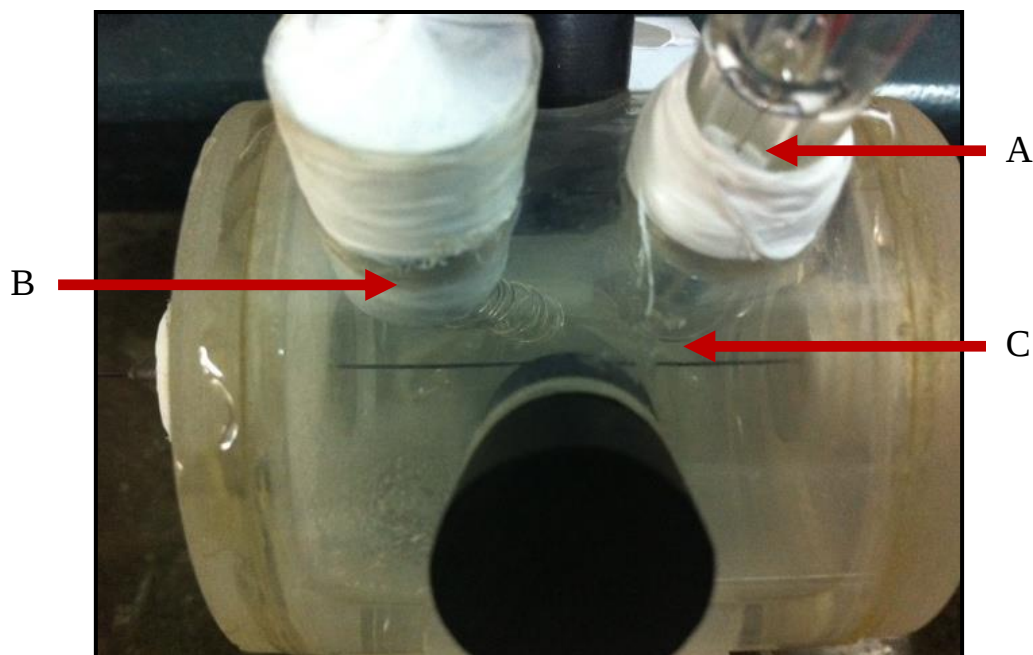


Figura 29- Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos com aplicação de tensão, visão superior aproximada do ensaio montado. Em A) eletrodo de referencia, B) contra-eletrodo e C) eletrodo de trabalho.

Para a montagem dos ensaios eletroquímicos com aplicação de tensão, o fio de cada liga era adaptado à máquina de tração, juntamente com a célula eletroquímica, como pode ser visto na montagem da Figura 31, com uma pré-carga de 3,0 kgf, sendo tracionado até os valores de tensão e deformação pré-definidos pelos resultados dos ensaios mecânicos de tração ao ar.

Após o tracionamento atingir os valores pré-definidos para cada liga, a máquina era desligada, sendo mantida assim durante todo o ensaio, exceto nos ensaios de amperometria que serão descritos adiante. O comprimento útil padronizado do material dentro da célula eletroquímica era de 90 mm, e entre garras comprimento inicial de 130 mm. As variações de carga e deslocamento que pudessem ocorrer durante o ensaio eram mensuradas pelos sensores de carga e de deslocamento, cujas informações eram registradas no computador.

3.2.2 a- Ensaios Potenciodinamicos -Monitoração de Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Com o ensaio montado foi realizada a monitoração de OCP após 1hora de imersão, para estabilização do potencial de corrosão (E_{corr}).

3.2.2 b- Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A medida de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada após a monitoração de OCP, antes da medida de polarização anódica, com frequência na faixa de 10 kHz a 10 mHz e amplitude de 10mV aplicado no potencial de circuito aberto.

3.2.2 c- Ensaios Potenciodinamicos - Polarização Anódica

A medida de polarização anódica foi realizada numa amplitude de 800 mV a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), utilizando uma velocidade de varredura de 20 mV/min.

3.2.2 d- Ensaios Potenciostaticos (Amperometria)

A partir das curvas de polarização anódica obtidas através dos ensaios de polarização sob tensão constante, foram determinados potenciais médios correspondentes a mediana da faixa de passivação, de cada liga testada. O objetivo destas medidas foi obter um valor de potencial em que o material apresentasse filme de passivação estável. A partir da aplicação deste potencial, determinado para cada liga, eram registrados os valores de corrente ao longo do tempo.

Os ensaios de amperometria foram realizados para avaliar o comportamento que o fio e o filme podem apresentar quando sob as condições de carregamento (tensão e deformação).

Os ensaios foram realizados em 3 etapas. Na primeira etapa foi aplicado ao material o potencial determinado da mediana da faixa de passivação de cada liga, mantendo o material em tensão constante em deformação correspondente a 50% da deformação total do patamar pseudoelástico do material. O material era avaliado por um período de 120

minutos ou interrompido quando a densidade de corrente fosse da ordem de $100\mu\text{A}$. Nesta etapa era avaliado o comportamento que o filme passivo apresenta quando o material é submetido a potencial anódico de passivação quando mantido nas condições correspondentes à região pseudoelástica na curva tensão - deformação. O parâmetro de avaliação utilizado foi a variação de corrente com o tempo.

Na segunda etapa era aplicado o mesmo valor de potencial, porém, a máquina de tração era acionada com velocidade baixa de deformação de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$. O material tracionado era submetido a uma deformação dinâmica, onde era também avaliado o comportamento do material ao longo de um período de 120 minutos ou interrompido quando a densidade de corrente fosse da ordem de $100\mu\text{A}$. O objetivo desta etapa foi avaliar se o filme passivo era capaz de acompanhar a deformação imposta ao fio, e no caso de ruptura do filme, se as novas áreas expostas ao eletrólito eram submetidas a corrosão induzida por deformação.

Na terceira e última etapa, novamente era aplicado o mesmo valor de potencial, porém, com o desligamento da máquina acionada. Novamente era avaliado o comportamento do material ao longo de um período de 120 minutos ou interrompido quando a densidade de corrente fosse da ordem de $100\mu\text{A}$. Esta etapa foi importante para avaliar se após removida a deformação dinâmica e sendo interrompida a formação de novas áreas da superfície expostas ao eletrólito, o filme rompido na etapa 2 seria capaz de se formar novamente. Nesse caso, caracterizando uma possível repassivação do material. Caso contrário, o processo de corrosão iniciado na etapa anterior era continuado.

A terceira etapa só era alcançada quando os materiais não sofriam fratura nas etapas anteriores.

Por hipótese, caso o filme mantenha-se estável dentro de cada etapa do ensaio, a corrente será estável até o final do ensaio, que para este caso seria o tempo pré-

determinado. Aumentos abruptos da corrente caracterizaram o rompimento do filme estável, expondo o material ao meio, podendo ocorrer corrosão localizada. Nos casos de aumento elevado de corrente atingindo valores de 100 μA , o ensaio será interrompido e passará à próxima etapa.

3.2.3- CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POR EDS e MEV

Os fios foram analisados por EDS (espectroscopia de energia dispersiva), Thermo Electron modelo System Six e MEV (microscopia eletrônica de varredura), Jeol modelo JSM-6460LV antes dos ensaios propostos, para caracterizar sua composição química, comparando os resultados com os dados fornecidos pelo fabricante.

Após os ensaios os fios tiveram sua superfície caracterizada apenas por MEV, com a finalidade de avaliar a superfície do fio e observar possíveis regiões com a presença de pites.

Os fios utilizados para estas análises foram limpos com auxílio de ultrassom e acetona.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- CARACTERIZAÇÃO POR EDS E MEV.

Os fios antes de serem ensaiados foram analisados por EDS e MEV para caracterizar sua superfície e sua composição.

A composição observada pela análise de EDS foi utilizada para comparação aproximada com os dados de composição fornecidos pelo fabricante, apresentados na Tabela 5 do item 3.2.1. Os resultados das amostras levadas para análise, antes dos ensaios, podem ser vistos nas Figuras 30, 31 e 32.

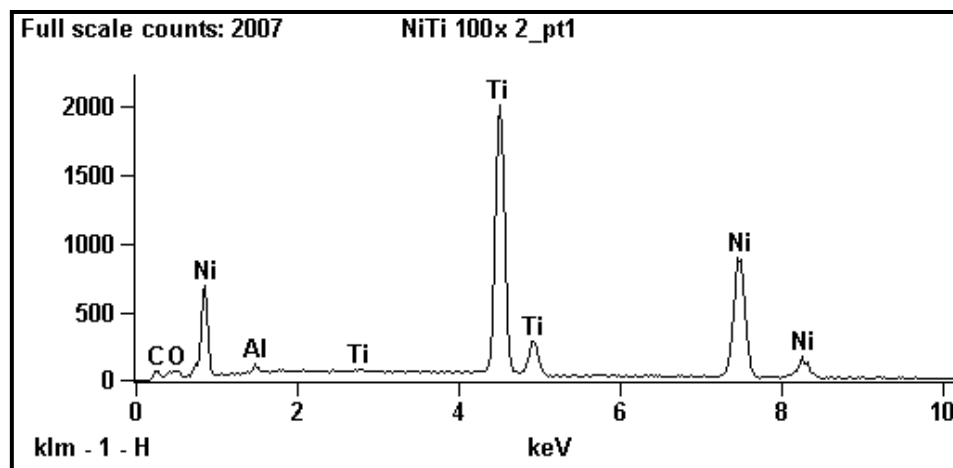


Figura 30-Análise de EDS do fio de liga de NiTi.

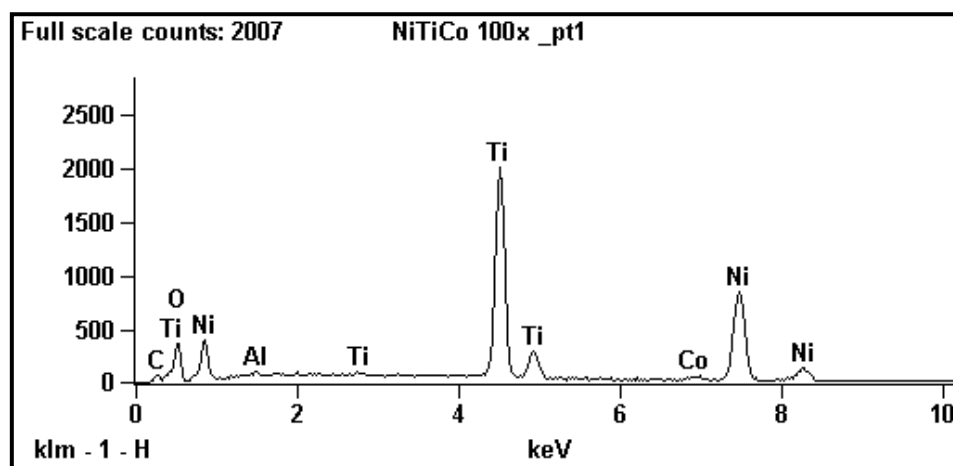


Figura 31- Análise de EDS do fio de liga de NiTiCo

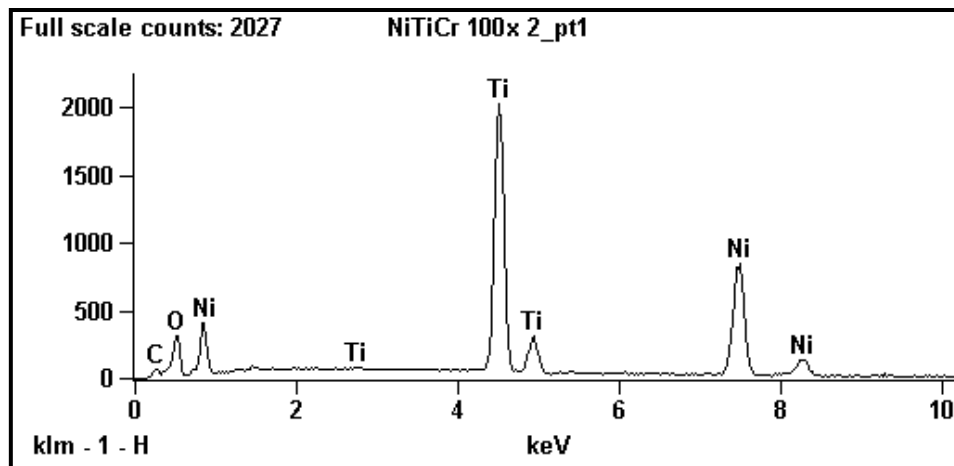


Figura 32- Análise de EDS do fio de liga de NiTiCr.

Os resultados obtidos no EDS permitiram confirmar a presença dos elementos ternário na liga de NiTiCo, e presença de Ni e Ti em todos os fios analisados. No caso do fio da liga NiTiCr, devido ao seu pequeno percentual presente na liga e não estar distribuído de forma uniforme na superfície, quando analisada áreas com o auxílio do EDS, não foi possível observar a presença de Cr no espectro resultante do ensaio.

As imagens das Figuras 33, 34 e 35, caracterizam a superfície de cada liga antes dos ensaios, como fornecidos pelo fabricante.

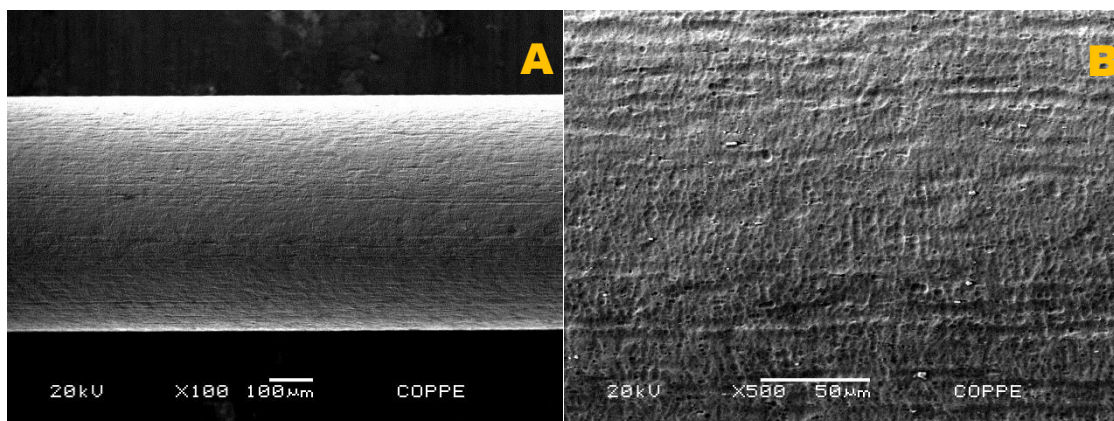


Figura 33 – MEV de fio de NiTi antes do ensaio. Em A, aumento de 100x e em B, aumento de 500x.

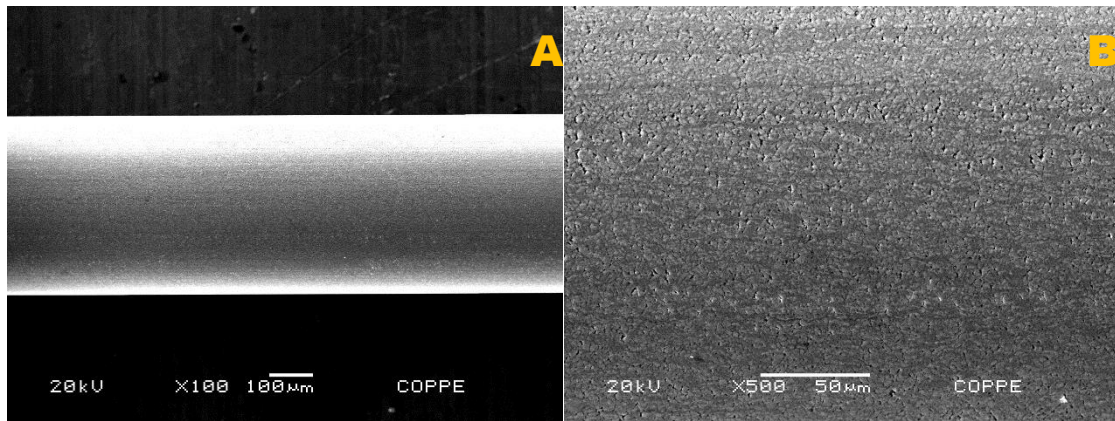


Figura 34 – MEV de fio de NiTiCo antes do ensaio. Em A, aumento de 100x e em B, aumento de 500x.

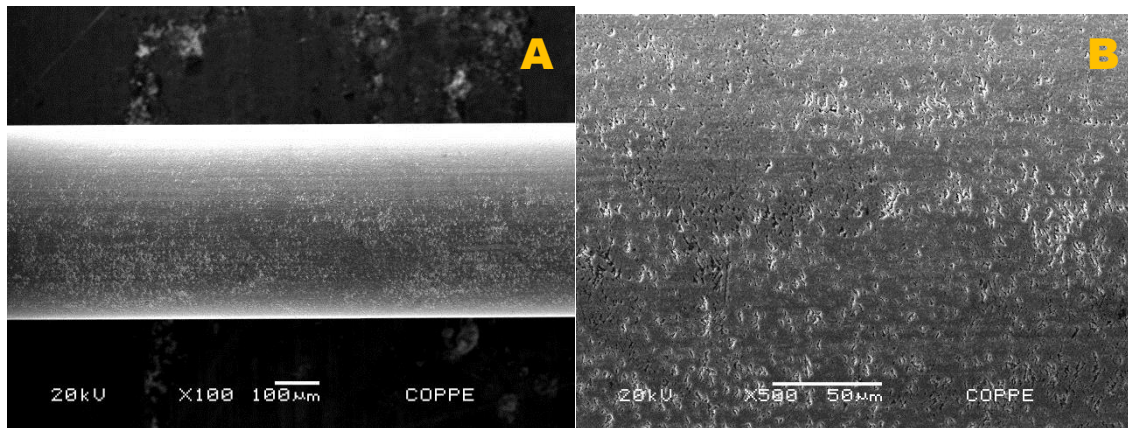


Figura 35 – MEV de fio de NiTiCr antes do ensaio. Em A, aumento de 100x e em B, aumento de 500x.

As imagens e avaliações das superfícies de cada liga, obtidas com o MEV, após os ensaios, serão apresentadas nas seções seguintes, em conjunto com os resultados de cada seção.

4.2- ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO AO AR

Os ensaios foram realizados em uma máquina de tração horizontal, como mencionado em seção anterior.

Os dados obtidos foram tratados e utilizados para a construção de gráficos de tensão e deformação. Os testes foram realizados em triplicata para cada material, e a representação das curvas uniaxiais de tensão versus deformação, obtidas dos ensaios, estão apresentados nas Figuras 36, 37 e 38.

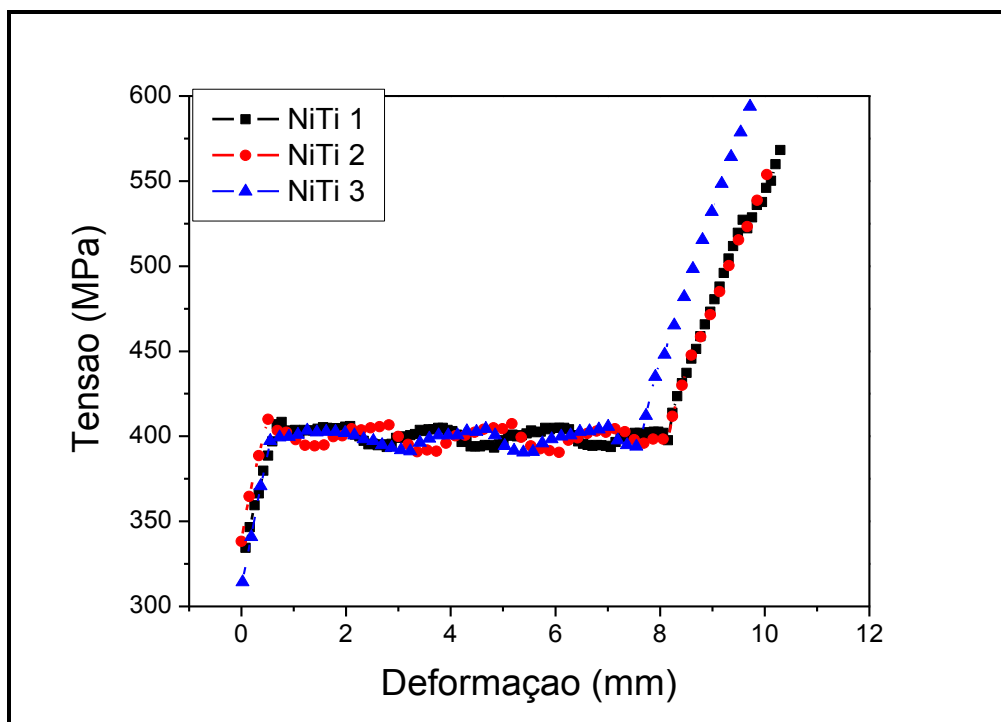


Figura 36- Curva Tensão x Deformação da liga NiTi

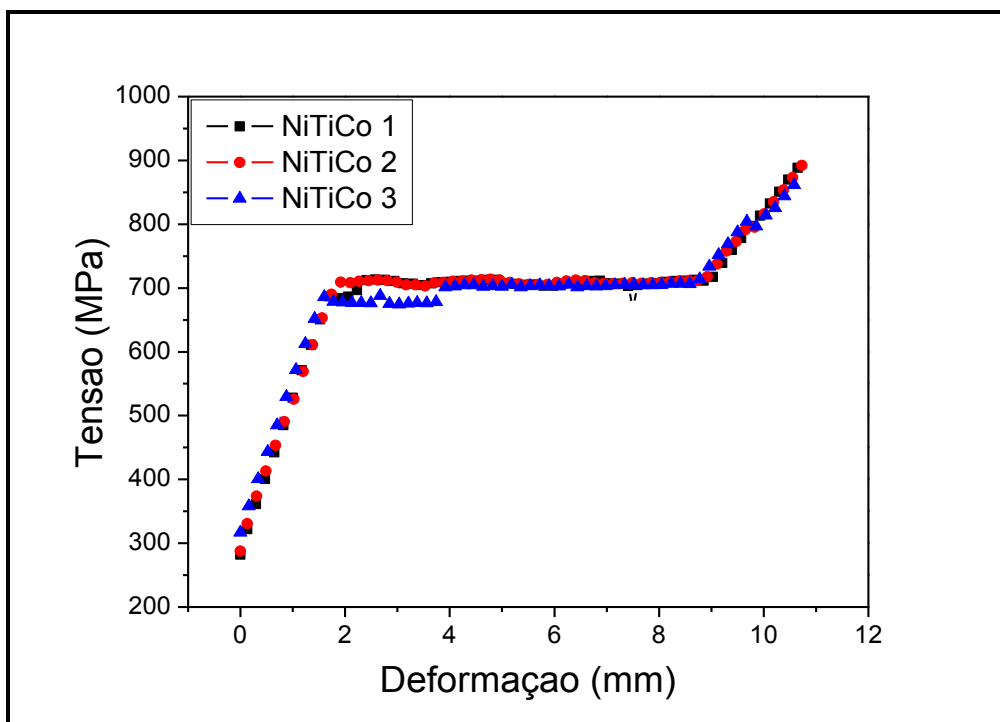


Figura 37- Curva Tensão x Deformação da liga NiTiCo

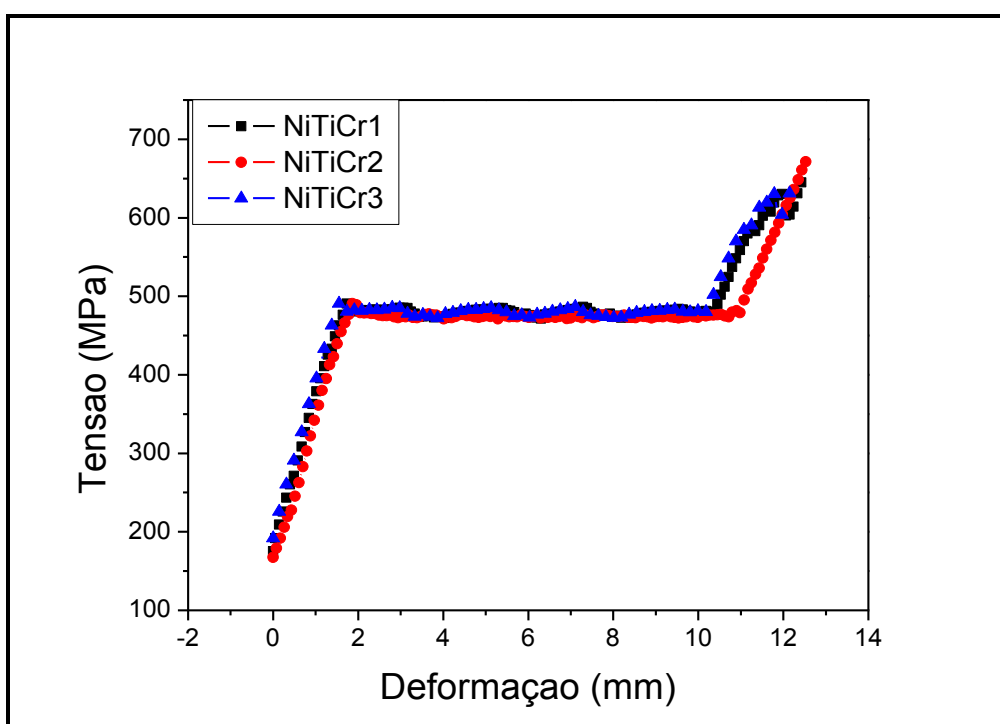


Figura 38- Curva Tensão x Deformação da liga NiTiCr.

A Tabela 5 e 6 apresentam os valores médios encontrados de tensão e deformação, correspondentes à 50 % da deformação sofrida no patamar de transformação de fase de cada liga, sendo apresentados os percentuais de deformação correspondentes ao início, fim e a mediana do patamar pseudoelástico. O sensor de deslocamento foi zerado no início de cada ensaio, ou seja, ao acionamento da máquina o valor atribuído de deformação era zero.

Os valores correspondentes ao percentual de deformação encontrado nas regiões, inicial, mediana e final do platô de carregamento de cada liga estão mostrados na Tabela 6.

Os resultados obtidos nesta etapa serão utilizados para a realização dos ensaios eletroquímicos sob tensão.

Tabela 5- Valores médios de tensão correspondente à região do patamar de transformação.

Liga	Tensão média no patamar
NiTi	400 MPa
NiTiCo	703,8 MPa
NiTiCr	467,8 MPa

Tabela 6 – Percentual médio de deformação correspondente à diferentes regiões do patamar de transformação.

Liga	Inicial	Final	Mediana
NiTi	0,58%	5,80%	3%
NiTiCo	1,40%	6,80%	4,10%
NiTiCr	0,60%	7,96%	4,35%

Verifica-se que a adição de elementos ternários altera as propriedades mecânicas do material. Pelos resultados da Tabela 5, a adição de Co alterou os valores de tensão do platô de carregamento para o valor médio de 703,8 MPa, estando de acordo com os resultados encontrados no trabalho de FASCHING *et al.* (2011) que obteve 710 MPa como valor de tensão para o platô de carregamento. A adição de Co, como mostrado também nos resultados do presente trabalho, aumenta a resistência do material, conferindo maiores valores de tensão do platô de carregamento quando comparado à liga binária.

A adição de Cr não alterou significativamente os valores de tensão média do platô de carregamento do material quando comparada à liga binária, assim como citado por ZARINEJAD & LIU (2008), que afirmaram que a principal finalidade da adição de Cr à liga seria a diminuição das temperaturas de transformação de fase, tornando-as mais próximas da temperatura ambiente. FROSTCHER *et al.* (2009) obtiveram a formação do platô de carregamento a 500 MPa para fios de NiTiCr com adição de 0,25% de Cr, a mesma utilizada neste trabalho, estando próximo ao valor de 467,8 MPa encontrado neste trabalho, assim como encontraram 0,85 a 6% de deformação elástica na região mediana do platô de carregamento pseudoelástico, enquanto os obtidos neste trabalho foram de 0,6 a 7,9 %. Após um tratamento térmico esses valores podem sofrer alterações.

A liga de NiTi apresentou 0,6% de deformação no início e 5,8% no final do platô pseudoelástico, confirmando o dado citado por HENDERSON *et al.* (2011) de que com 1 % de deformação a liga já apresenta mudança para fase martensítica, podendo atingir 6% quando há mudança quase total de fase, e também os valores citados por SHABALOVSKAYA *et al.* (2009) que encontrou valores próximos a 5,5% no final do platô pseudoelástico. Nas curvas de tensão versus deformação apresentadas por

RONDELLI *et al.* (2002) é possível observar que a deformação inicial do platô de carregamento pseudoelástico ocorre em valores próximos a 1% e a região final em valores quase próximos a 6%. Os valores de tensão média do patamar pseudoelástico da liga NiTi de 400 MPa, encontram-se dentro da faixa média de 392,65 a 402,30 MPa, encontrada por KASSAB (2009).

4.3 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Assim como nos ensaios mecânicos, durante a realização dos ensaios eletroquímicos, os ensaios foram realizados na temperatura na faixa de 22 a 25 °C.

4.3.1 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS SEM APLICAÇÃO DE TENSÃO

Os ensaios de polarização anódica foram realizados nos fios das ligas selecionadas em dois grupos. Em um dos grupos os fios foram submetidos ao processo de esterilização pelo método de autoclave a vapor, e no outro grupo, os fios avaliados não eram submetidos a este processo, sendo ensaiados na forma como vieram do fabricante.

O objetivo desta análise comparativa foi observar se o emprego de métodos de esterilização são capazes de alterar o filme óxido natural formado. O método escolhido foi o de esterilização por autoclave, o qual utiliza calor úmido, e que poderia alterar a resistência à corrosão. Na literatura é possível observar que tratamentos térmicos podem alterar o filme óxido formado, levando a uma alteração da resistência à corrosão do material (O'BRIEN *et al.*, 2002, CLARKE *et al.*, 2006, SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009a, SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009b). A temperatura para este método de esterilização é de 127 °C.

A justificativa para a utilização desta esterilização se deve ao fato de que para a realização dos ensaios de biocompatibilidade, há necessidade de esterilização do material para evitar interferência nos resultados. Pelo fato do calor alterar a superfície do óxido, pretende-se que além de avaliar a resistência à corrosão sem aplicação de tensão, também fosse avaliado se o efeito da temperatura, associada à esterilização poderia alterar o filme de óxido e, portanto, a resistência à corrosão.

Os fios do grupo submetido à esterilização foram empacotados individualmente, em embalagem própria para esterilização, e foram submetidos à esterilização por autoclave a 127° C por 20 minutos, como recomendado pelo fabricante.

Para os ensaios eletroquímicos, a solução sintética de NaCl 0,9%, foi utilizada em quantidade suficiente para que a região do fio que não estava isolada, ou seja, seu comprimento útil, se apresentasse totalmente imerso, e mantivesse a região de contato com o aparelho fora da solução e sem estar isolada (Figuras 27 e 29).

O eletrodo de trabalho era mantido em 1 hora de imersão para estabilização das medidas de potencial, e após esse tempo eram realizadas as medidas de potencial de circuito aberto (OCP), espectroscopia de impedância eletroquímica e a polarização anódica. Os valores de potencial de corrosão obtidos na monitoração do potencial de circuito aberto (OCP) para os dois grupos testados, de cada liga, podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores médios de potencial de corrosão (E_{corr}) obtidos para os dois grupos testados.

Liga	Condição	E_{corr} médio
NiTi	c/ autoclave	0,096 V_{ECS}
	s/ autoclave	0,053 V_{ECS}
NiTiCo	c/ autoclave	0,185 V_{ECS}
	s/ autoclave	0,140 V_{ECS}
NiTiCr	c/ autoclave	0,123 V_{ECS}
	s/ autoclave	0,125 V_{ECS}

Os resultados da Tabela 7 permitem observar que não há diferenças significativas para os valores de potencial de corrosão, para as diferentes condições as quais as ligas foram impostas a cada liga.

4.3.1.1- MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELETROQUIMICA (EIS) SEM APLICAÇÃO DE TENSÃO

As medidas de impedância eletroquímica nesta seção serão apresentadas pelo diagrama de Nyquist. Os valores de R_p (resistência à polarização) foram obtidos por simulação através do programa Nova 1.9.

As curvas de impedância eletroquímica (Figuras 39, 40 e 41), apresentam o comportamento de resistência à polarização que o filme óxido de cada liga testada nas condições de esterilização por autoclave e sem esterilização. Quando observado individualmente cada liga, é possível observar o início de um arco capacitivo que quase se sobrepõe entre as condições dispostas para cada liga. No caso das ligas ternárias, estas apresentaram um pouco dispersão de pontos, além do início de seus arcos apresentarem-se com menores valores de $|z|$ quando comparada à liga binária. Por não apresentar um arco capacitivo completo, os valores de R_p foram obtidos por simulação. Os valores médios para cada liga são apresentados na Tabela 8.

Associando o diagrama de Nyquist (Figura 42) e os valores da Tabela 8, nota-se uma maior resistência à polarização para a liga NiTi para ambas as condições, frente às ligas ternárias. No diagrama de Nyquist o início de arco capacitivo, seja para as condições sem esterilização e com esterilização por autoclave, quase se sobrepõe, mas apresentam diferenças para seus valores de R_p . As ligas de NiTiCo e NiTiCr, apresentaram comportamentos semelhantes de seus inícios de arcos capacitivos, porém localizados em valores inferiores de R_p quando comparados a liga binária independente da condição, sendo portanto mais susceptíveis ao rompimento de seu filme em comparação à liga binária.

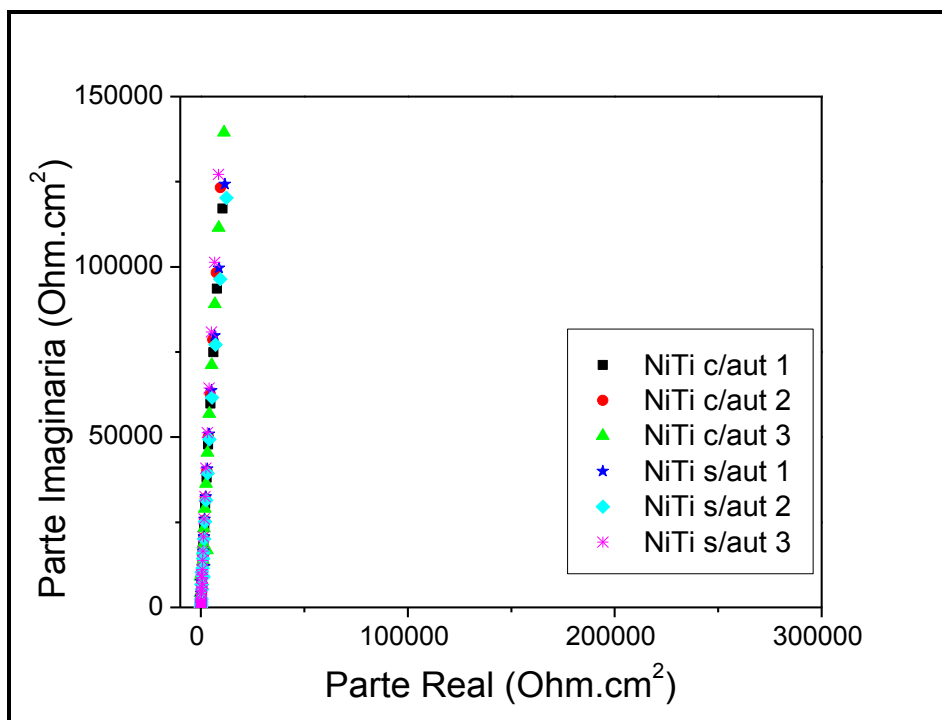


Figura 39- Diagrama de Nyquist. Curvas de impedância eletroquímica sem tensão dos fios de NiTi em condições com autoclave e sem autoclave em solução de NaCl 0,9%.

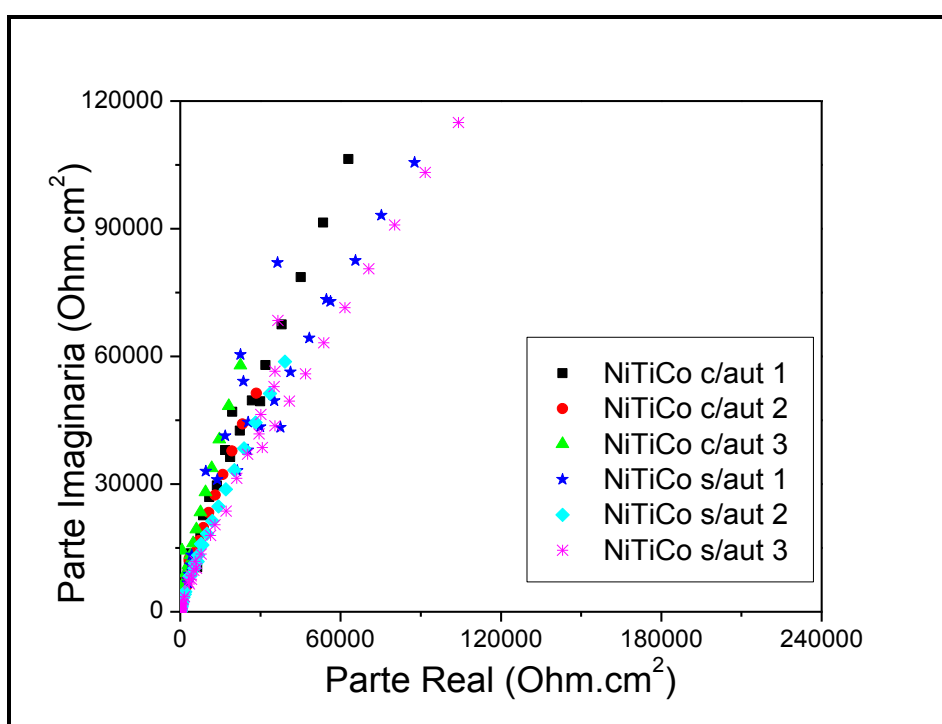


Figura 40- Diagrama de Nyquist. Curvas de impedância eletroquímica sem tensão dos fios de NiTiCo em condições com autoclave e sem autoclave em solução de NaCl 0,9%.

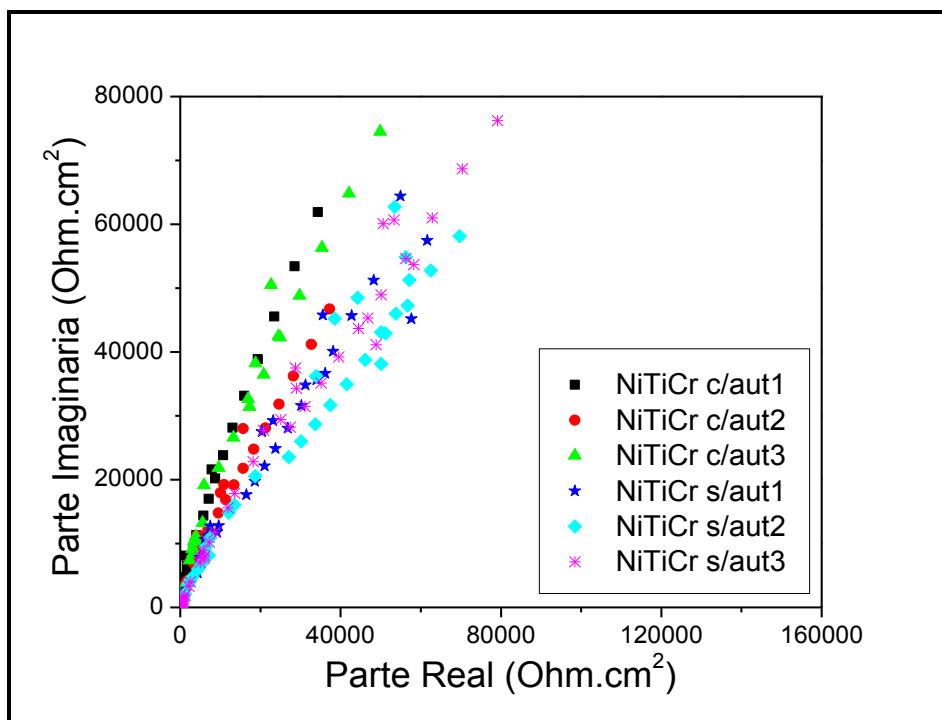


Figura 41- Diagrama de Nyquist. Curvas de impedância eletroquímica sem tensão dos fios de NiTiCr em condições com autoclave e sem autoclave em solução de NaCl 0,9%.

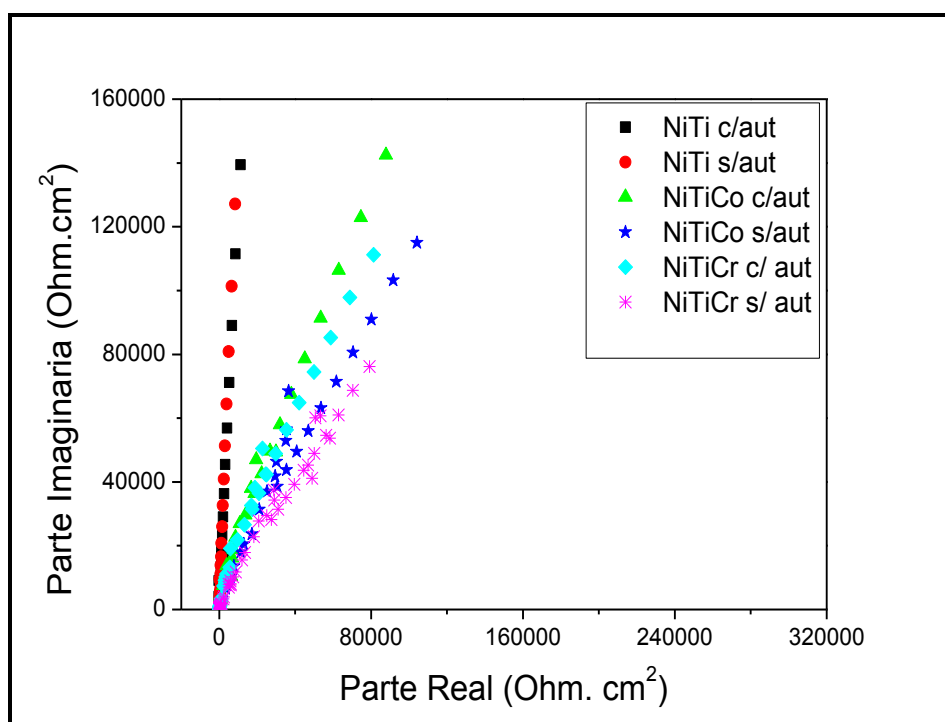


Figura 42- Diagrama de Nyquist. Curvas de impedância eletroquímica sem aplicação de tensão dos fios a base de liga de NiTi em condições com autoclave e sem autoclave.

Tabela 8 – Valores médios de R_p das curvas de impedância eletroquímica das ligas a base de NiTi sem aplicação de tensão em solução de NaCl 0,9%.

Liga	Condição	$R_{p_{\text{medio}}} \text{ (Ohm} \cdot \text{cm}^2)$
NiTi	c/ autoclave	31,958 M
	s/ autoclave	23,982 M
NiTiCo	c/ autoclave	4,154 M
	s/ autoclave	5,009 M
NiTiCr	c/ autoclave	2,227 M
	s/ autoclave	3,447 M

É possível observar pelos valores de R_p médios obtidos para cada liga, quando comparamos as condições de autoclave e sem autoclave, individualmente, que apresentaram pequenas diferenças, mas mantendo-se numa mesma escala.

Ao comparar os valores de R_p para as diferentes ligas, os maiores valores de R_p são atribuídos as ligas de NiTi e os menores para as ligas de NiTiCo e NiTiCr, assim como nos estudos de KASSAB *et al.*(2014) que encontraram uma maior resistência à polarização para a liga binária quando comparada as ligas ternárias com adição de Pd, Fe e Cu.

4.3.1.2- ESTUDOS POTENCIODINAMICOS – POLARIZAÇÃO ANÓDICA SEM APLICAÇÃO DE TENSÃO

Foram realizadas polarizações anódicas a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) já definidos para cada liga, sendo os resultados apresentados nas Figuras 43, 44, 45 e 46.

A partir das curvas de polarização anódica é possível obter os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), densidade média de corrente correspondente a faixa de passivação (j_p) e a diferença entre o potencial de pite e o potencial de corrosão do material (ΔE). Nas curvas de polarização o trecho correspondente ao ΔE é representado pela faixa de passivação do material. O trecho da curva de polarização em que o material se mantém dentro de uma mesma faixa de densidade de corrente entre 10^{-8} e 10^{-6} A/ cm², com aumento do potencial aplicado ao material, é a faixa de passivação deste material.

Assim como nos trabalhos realizados por KASSAB *et al.* (2014), foram utilizados os valores de ΔE como critério de avaliação de susceptibilidade à corrosão localizada. Quanto menor for o valor obtido de ΔE , maior a susceptibilidade do material à corrosão localizada. Logo, quanto maior o valor de ΔE , menos susceptível será o material à corrosão localizada. Os valores médios dos parâmetros de corrosão obtidos, aqui citados, são apresentados nas Tabelas 9, 10, 11 e 12.

Pelas curvas apresentadas na Figura 43 e com os parâmetros médios obtidos apresentados na Tabela 9, a liga de NiTi apresentou resistência à corrosão sem tensão, tanto para condição com autoclave quanto para condição sem autoclave. Os valores de potencial de pite apresentados foram altos, gerando valores de ΔE altos. Alguns corpos de prova, tanto da condição “com autoclave” como da “sem autoclave”, sequer apresentaram potencial de pite, mantendo-se dentro da faixa de passivação do material até o final do ensaio.

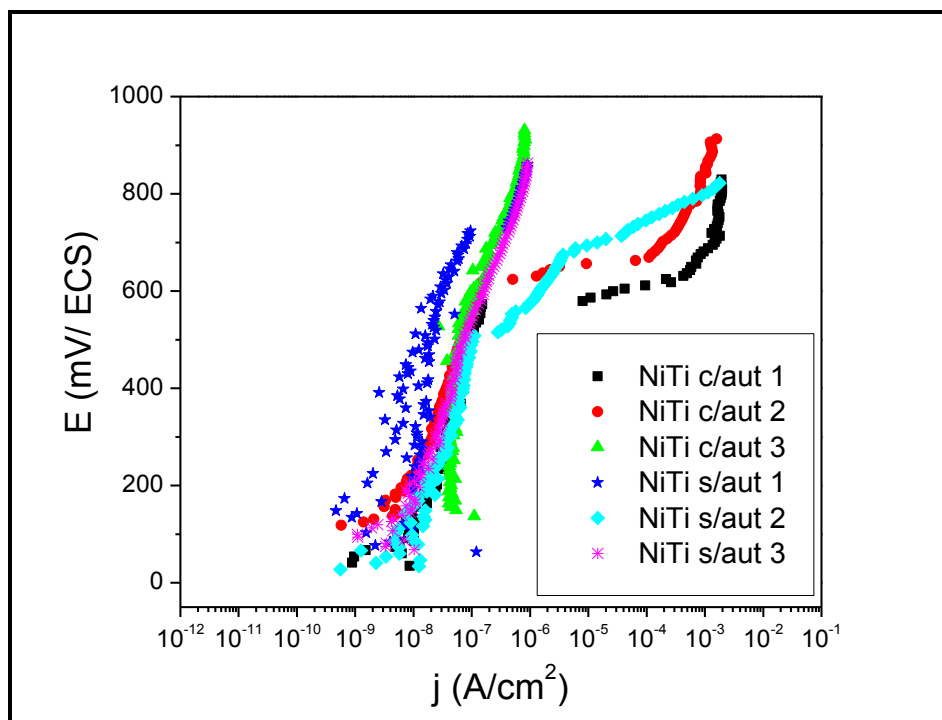


Figura 43- Curvas de Polarização anódica sem tensão da liga de NiTi.

Tabela 9 – Parâmetros de resistência à corrosão de ensaios sem tensão da liga de NiTi.

NiTi	$E_{corr}(mV_{ECS})$	$E_{pite} (mV_{ECS})$	$j_p (A/cm^2)$	$\Delta E (mV_{ECS})$
c/aut 1	35	572	$5,58 \times 10^{-8}$	537
c/aut 2	116	621	$4,38 \times 10^{-8}$	505
c/aut 3	137	—	$1,68 \times 10^{-7}$	—
s/aut 1	64	—	2×10^{-8}	—
s/aut 2	27	682	$1,08 \times 10^{-7}$	655
s/aut 3	68	—	$2,01 \times 10^{-7}$	—

Na literatura são encontrados diferentes resultados para o comportamento de corrosão da liga binária. Este fato pode estar relacionado com o processo de fabricação do material que podem apresentar defeitos em sua superfície gerando sítios propícios a corrosão localizada. Diferentes acabamentos de superfície que reduzam as irregularidades, e portanto, a ação oxidativa sobre as superfícies, assim como aplicação de tratamentos térmicos e oxidação, modificando a superfície e as propriedades do

filme. Inúmeros estudos mostram que superfícies com menor rugosidade apresentam maior resistência à corrosão. Superfícies com tratamentos térmicos e oxidação agem diretamente sobre o filme óxido alterando o mesmo de forma a conter menores teores de Ni, tornando seu filme mais rico em TiO_2 que atua mais efetivamente como uma barreira física e química sobre a superfície, e com menor possibilidade de oxidação e liberação de íons Ni (RONDELLI & VICENTINI, 1999, ES-SOUNI *et al.*, 2002, O'BRIEN *et al.*, 2002, CARROL & KELLY, 2003, CHEN & WU, 2009, CLARKE *et al.*, 2005, SHABALOVSKAYA *et al.*, 2008, SHABALOVSKAYA *et al.*, 2009 b).

Sendo assim, a resposta encontrada neste trabalho para a liga binária condiz com a literatura de boa resistência à corrosão da liga associada a um bom acabamento de superfície. No caso deste estudo, o material, segundo o fabricante, passou por processo de recozimento seguido de conformação a frio.

O uso de autoclave a vapor segundo SHABALOVSKAYA *et al.* (2008), pode gerar modificações no filme da liga a base de NiTi. Mas, pelo fato de a temperatura atingida por este método ser abaixo de 300°C , as modificações geradas não são capazes de reduzir a quantidade de Ni na superfície e melhorar substancialmente o filme óxido. Alterações importantes no filme óxido podem ser melhor observadas quando aplicadas temperaturas de 300 a 500°C , faixa em que há diminuição do teor de Ni da superfície. Para a completa oxidação do Ni da superfície e diminuição considerável de sua concentração localmente, segundo os autores são necessários tratamentos térmicos acima de 600°C . Segundo CISSÉ *et al.* (2002) o emprego de autoclave a vapor pode produzir valores dispersos de potencial de pite em, assim como os aqui encontrados.

A liga ternária com adição de Co, como pode ser visto na Figura 44 e nos valores médios da Tabela 10, apresentou potencial de pite em todos os corpos de prova, em

ambas as condições, quando comparados aos valores de potencial de corrosão, com uma faixa de passivação curta, como pode ser visto pelos baixos valores de ΔE .

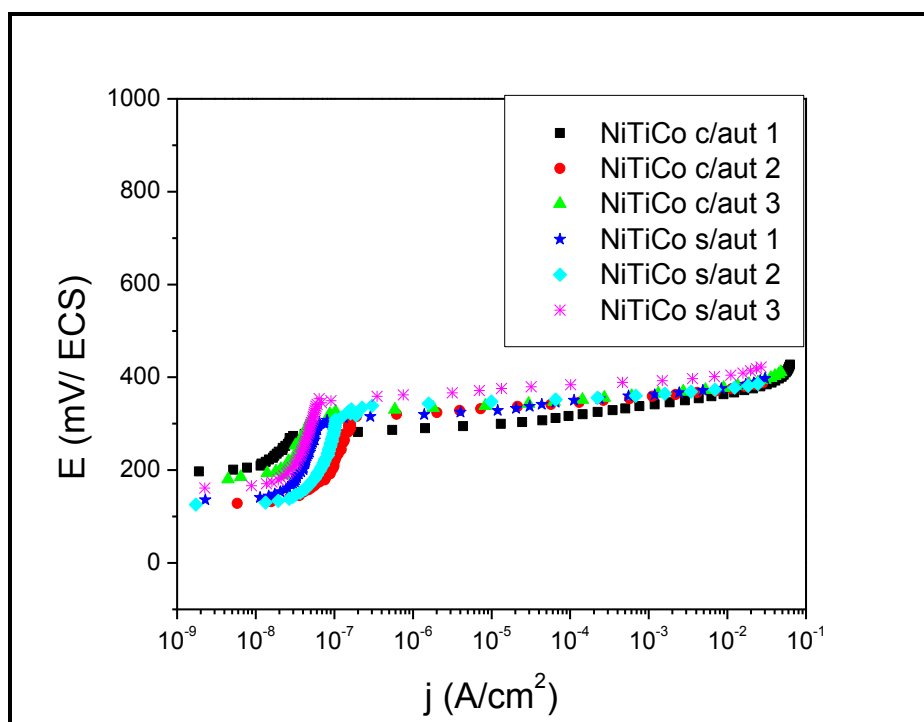


Figura 44 - Curvas de Polarização anódica sem tensão da liga de NiTiCo.

Tabela 10 - Parâmetros de resistência à corrosão de ensaios sem tensão da liga de NiTiCo.

NiTiCo	$E_{\text{corr}}(\text{mV}_{\text{ECS}})$	$E_{\text{pite}}(\text{mV}_{\text{ECS}})$	$j_p(\text{A}/\text{cm}^2)$	$\Delta E(\text{mV}_{\text{ECS}})$
c/aut 1	195	276	$2,1 \times 10^{-8}$	81
c/aut 2	128	317	$1,2 \times 10^{-7}$	189
c/aut 3	178	309	$4,9 \times 10^{-8}$	131
s/aut 1	134	302	$4,7 \times 10^{-8}$	168
s/aut 2	125	320	$8,8 \times 10^{-8}$	195
s/aut 3	161	354	$4,6 \times 10^{-8}$	229

Os resultados aqui encontrados diferem dos resultados encontrados por WANG *et al.* (2008) e FASCHING *et al.* (2011). WANG & ZHENG (2008) que utilizaram liga com maior teor de Co comparativamente ao presente trabalho, 2,8%, e tendo como meio a

saliva artificial que é menos corrosiva que a solução de NaCl 0,9%. As amostras foram tratadas com recozimento a 850°C por 30 min, tendo os autores encontrados potenciais de pite relativamente altos, similares a liga binária por eles testadas, nas mesmas condições de tratamento. Assim como WANG & ZHENG (2008), FASCHING *et al.* (2011) utilizaram amostras tratadas para a realização dos testes potenciodinâmicos, no caso, foram realizados tratamentos de eletropolimento e passivação das amostras a serem testadas. O teor de Co utilizado pelos autores eram em quantidades mais próximas da utilizada neste estudo. Os resultados encontrados, em solução de PBS, foram de alta resistência à corrosão sem presença de potencial de pite. A solução utilizada por apresentar menor teor de íons Cl, é um meio menos agressivo e corrosivo que a solução aqui utilizada de NaCl 0,9%.

O fato de as amostras de ambos os grupos de autores, terem passado por tratamento térmico pode ter alterado o filme óxido inicial, alterando as propriedades do mesmo, sendo mais protetor que o filme do material aqui testado como adquirido do fabricante, justificando as diferenças aqui encontradas de resistência à corrosão.

A liga ternária com adição de Cr apresentou potencial de pite para todos corpos de prova, e baixos valores de ΔE , indicando susceptibilidade a corrosão localizada como pode ser visto pela Figura 45 e Tabela 11.

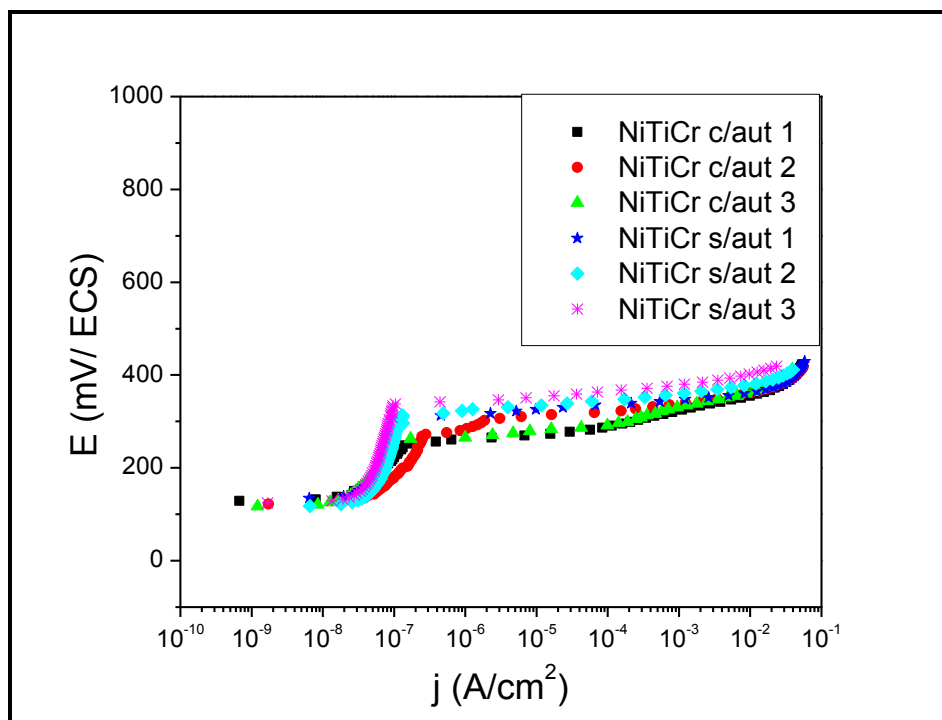


Figura 45- Curvas de Polarização anódica sem tensão da liga de NiTiCr.

Tabela 11 - Parâmetros de resistência à corrosão de ensaios sem tensão da liga de NiTiCr.

NiTiCr	$E_{\text{corr}}(\text{mV}_{\text{ECS}})$	$E_{\text{pite}}(\text{mV}_{\text{ECS}})$	$j_p(\text{A}/\text{cm}^2)$	$\Delta E(\text{mV}_{\text{ECS}})$
c/aut 1	128	247	$1,3 \times 10^{-6}$	119
c/aut 2	122	271	$1,8 \times 10^{-7}$	149
c/aut 3	115	261	$5,4 \times 10^{-8}$	146
s/aut 1	134	308	$9,5 \times 10^{-7}$	174
s/aut 2	117	308	$8,56 \times 10^{-8}$	191
s/aut 3	123	335	$6,83 \times 10^{-8}$	212

Segundo IJIMA *et al.* (1998), a adição de Cr em pequenas quantidades já é capaz de alterar as propriedades mecânicas do material. A adição de 0,19 % de Cr, segundo os autores não alterou as propriedades do filme óxido, não alterando portanto as propriedades de corrosão da liga quando comparada a liga binária por eles testada, apresentando altos valores de pite, em torno de 1200mV na mesma solução de NaCl

0,9%. As amostras utilizadas pelos autores eram fios ortodônticos comerciais que foram mecanicamente polidos. O processo de manufaturamento e possíveis tratamentos a que esses fios possam ter submetidos podem justificar os resultados quando comparados a menor resistência à corrosão encontrada nos trabalhos de IJIMA *et al.*, 1998.

Segundo WANG & ZHENG (2008) a adição de terceiros elemento influencia no comportamento e crescimento do filme passivo, sendo encontrado no filme óxido, além de alterar a espessura do filme, como encontrado por KASSAB *et al.* (2014). A realização de tratamentos de superfície podem alterar este filme tornando-o mais rico em TiO_2 , o que pode ter ocorrido com fios ortodônticos comerciais testados por IJIMA *et al.* (1998) onde as análises de XPS do filme da liga com adição de Cr, não apresentou alterações quando comparada à liga binária.

De uma maneira geral, a presença do elemento ternário altera a composição e espessura do filme óxido o que pode levar a maior susceptibilidade de ruptura do filme por conter menores quantidades de TiO_2 e apresentar elementos ternários que juntamente com os íons Ni podem ser liberados ao meio. (KASSAB *et al.*, 2014).

Para uma melhor avaliação seria necessária a análise do filme óxido encontrado na superfície das ligas aqui testadas, utilizados na condição de como recebidos, ou seja sem aplicação de tratamentos em sua superfície.

A partir dos resultados obtidos pelas curvas de polarização anódica de todas as ligas testadas representadas na Figura 46, é possível obter valores médios para cada condição, com esterilização por autoclave e sem esterilização, como apresentado na Tabela 12.

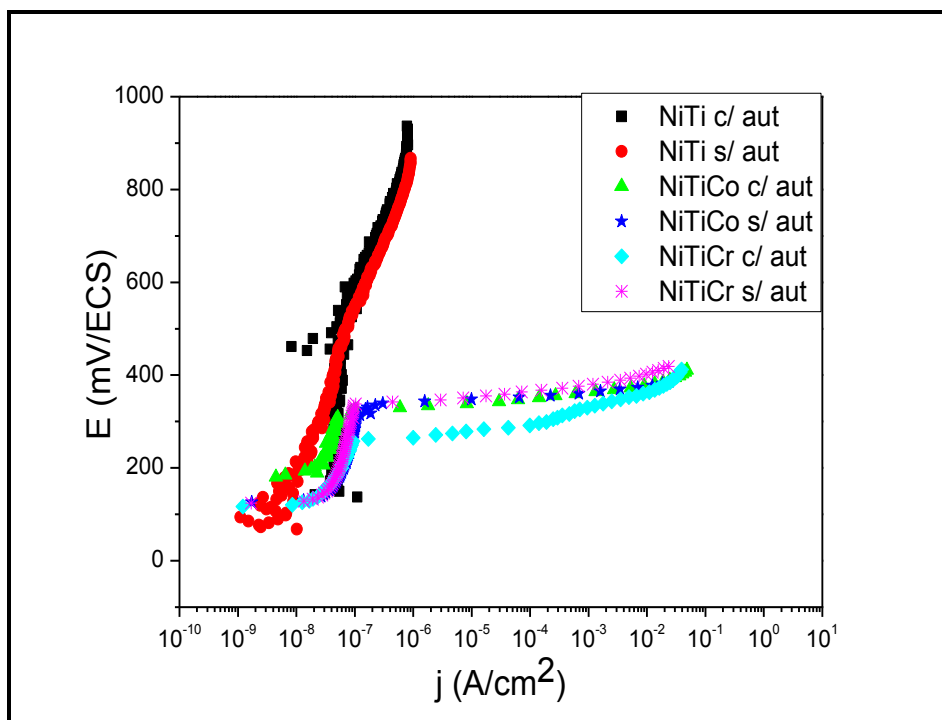


Figura 46- Curvas de Polarização anódica sem tensão das ligas a base de NiTi.

Tabela 12 - Parâmetros de resistência à corrosão de ensaios sem tensão das ligas a base de NiTi.

Liga	Condição	$E_{corr}(mV_{ECS})$	$E_{pite} (mV_{ECS})$	$j_p (A/cm^2)$	$\Delta E (mV_{ECS})$
NiTi	c/autoclave	96	596	$3,37 \times 10^{-8}$	521
	s/autoclave	53	682	$7,69 \times 10^{-7}$	655
NiTiCo	c/autoclave	167	301	$1,74 \times 10^{-8}$	134
	s/autoclave	140	325	$6,03 \times 10^{-8}$	197
NiTiCr	c/autoclave	122	260	$1,86 \times 10^{-8}$	138
	s/autoclave	125	317	$5,44 \times 10^{-8}$	192

Quando utiliza-se, como critério de avaliação, o valor de ΔE para comparação de comportamento entre as ligas, é possível observar que o maiores valores de ΔE são para as ligas de NiTi, seguido da liga de NiTiCr e NiTiCo, cujos valores são próximos.

Assim, as ligas com adição de elementos ternários apresentaram um comportamento inferior quanto a resistência à corrosão, sendo mais susceptíveis a corrosão localizada que a liga binária de NiTi.

Esses resultados obtidos das curvas de polarização anódica vem ratificar aqueles dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica onde os valores apresentados de R_p (Tabela 8) indicaram uma maior resistência à polarização da liga de NiTi frente às ligas ternárias, e durante os ensaios de polarização a liga binária apresentou maior resistência à corrosão sem aplicação de tensão.

A esterilização aplicada às ligas levou à diminuição do potencial de pite dos materiais e aumentou o potencial de corrosão das ligas NiTi e NiTiCo. Mas, essas mudanças foram pequenas, assim como os resultados obtidos de impedância eletroquímica.

Os estudos de THIERRY *et al.* (2000) também utilizaram o método de esterilização por autoclave a vapor após eletropolimento em ligas de NiTi e compararam com o material tratado por eletropolimento sem sofrer processo de esterilização. Foram observados valores próximos dos potenciais de corrosão e diminuição dos potenciais de pite quando do uso do método de esterilização. Os autores citam que a redução de potenciais de pite pode estar associada ao fato de que aplicação de métodos de esterilização poderia criar defeitos na superfície que podem levar à corrosão localizada. Assim como neste trabalho, Cissé *et al.* (2002), e THIERRY *et al.* (2000) citam que as diferenças encontradas não foram significativas.

Os baixos valores de ΔE encontrados para as ligas ternárias podem ser melhorados com o uso de técnicas que modifiquem a superfície do material, alterando seu filme óxido de forma a torna-lo mais resistente, como já observado por HAIDER *et al.* (2009) que observou que o emprego de eletropolimento em liga de NiTi com adição de Cr melhorou significativamente as propriedades de corrosão da mesma.

As Figuras 47, 48 e 49 apresentam as superfícies das ligas após os ensaios eletroquímicos sem aplicação de tensão.

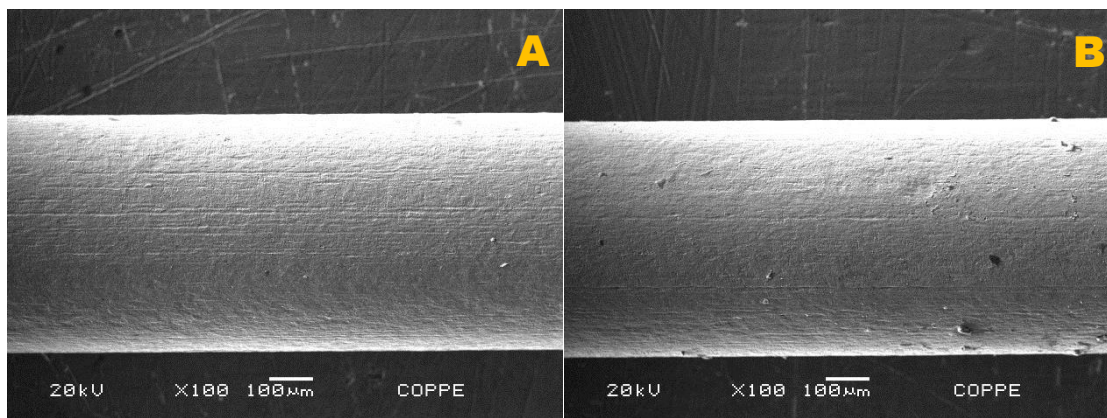


Figura 47 – Superfície da amostra da liga de NiTi após ensaio eletroquímico sem aplicação de tensão. Em A e B regiões distintas do mesmo fio.

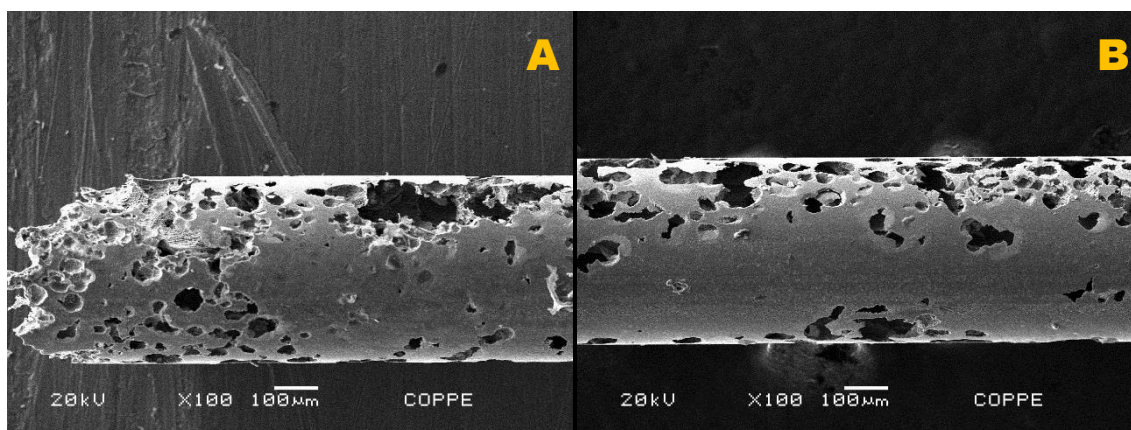


Figura 48 - Superfície da amostra da liga de NiTiCo após ensaio eletroquímico sem aplicação de tensão. Em A e B regiões distintas do mesmo fio.

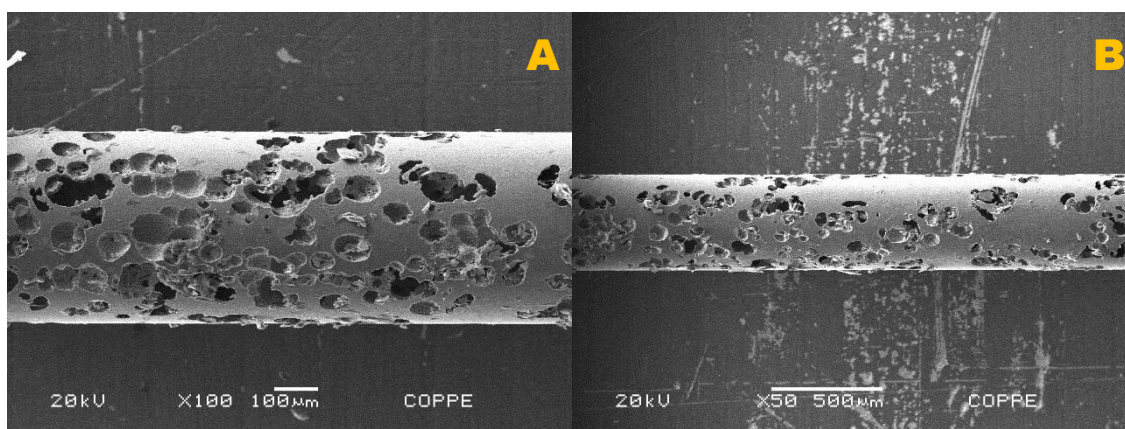


Figura 49 - Superfície da amostra da liga de NiTiCr após ensaio eletroquímico sem aplicação de tensão. Em A e B regiões distintas do mesmo fio.

4.3.2-ENSAIOS ELETROQUIMICOS SOB TENSÃO

Para os ensaios eletroquímicos sob tensão, os fios foram mantidos em valores de tensão constante correspondente ao valor de tensão médio do patamar pseudoelástico para cada liga, assim como mantido em deformação correspondente a 50% da deformação do patamar pseudoelástico de cada liga, cujos valores estão dispostos na Tabela 5 e 6.

Os valores de potencial de corrosão obtidos nos ensaios eletroquímicos sob tensão serão apresentados em conjunto com demais resultados nos estudos potenciodinâmicos no item 4.3.2.2.

4.3.2.1- MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUIMICA (EIS) SOB TENSÃO.

Os ensaios de impedância eletroquímica são importantes para avaliar o filme óxido formado sobre o material, avaliando a sua capacidade de proteger o material, frente ao meio em que se encontra, que pode ser agressivo (GENTIL,2011).

Os gráficos obtidos através desses ensaios permitem, de forma comparativa, avaliar esses materiais através de seu arco, no caso início de um arco capacitivo, e dos valores de R_p (resistência à polarização) obtidos a partir desses gráficos. Os gráficos de espectroscopia de impedância são representados pelos diagramas de Nyquist.

O gráfico da Figura 50 apresenta o diagrama de Nyquist das curvas de impedância da liga de NiTi, onde é possível observar o início de um arco capacitivo, que não fecha, e apresenta valores altos de impedância $|z|$. Os gráficos das Figuras 51 e 52 apresentam os diagramas de Nyquist das curvas de impedância das ligas ternárias testadas. A Figura 53 apresenta um gráfico comparativo do diagrama de Nyquist entre as ligas testadas.

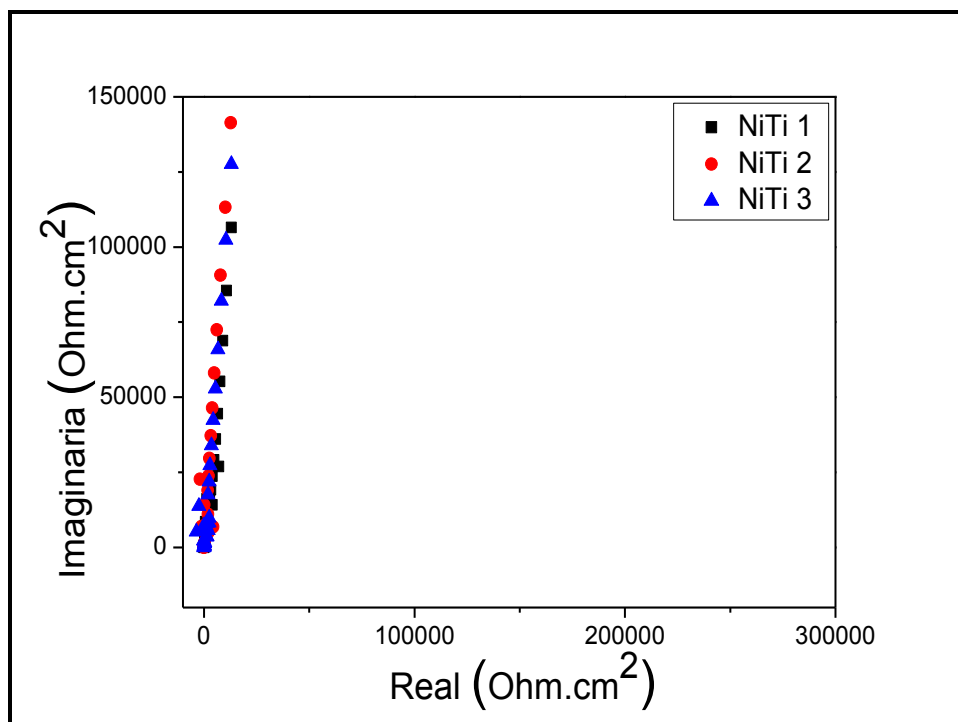


Figura 50- Diagrama de Nyquist. Curvas de Impedancia eletroquímica sob tensão dos fios de NiTi em solução de NaCl 0,9%.

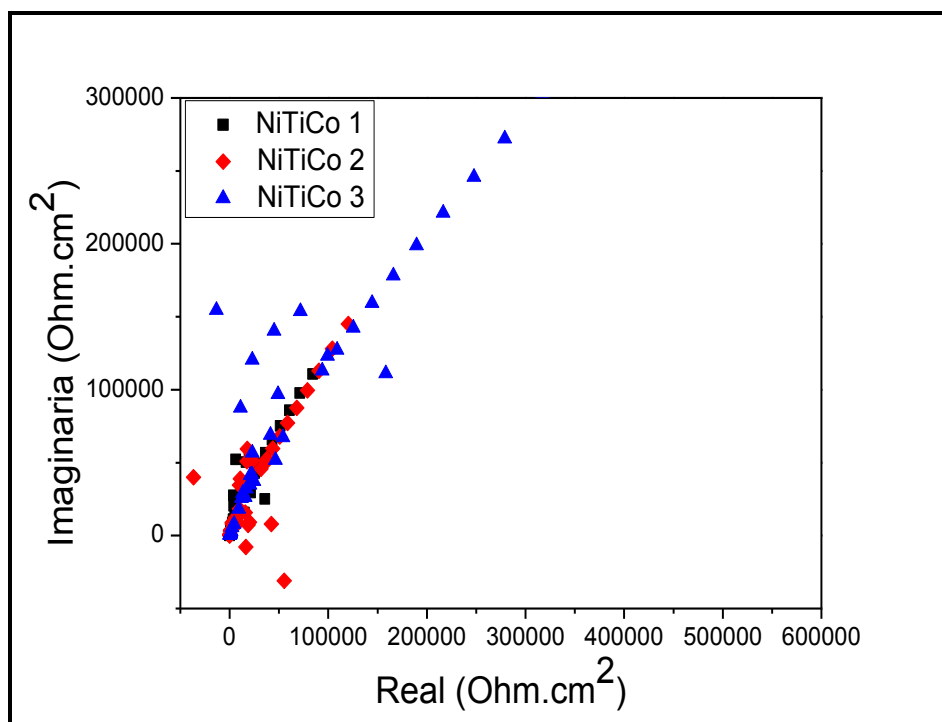


Figura 51- Diagrama de Nyquist. Curvas de Impedancia eletroquímica sob tensão dos fios de NiTiCo em solução de NaCl 0,9%.

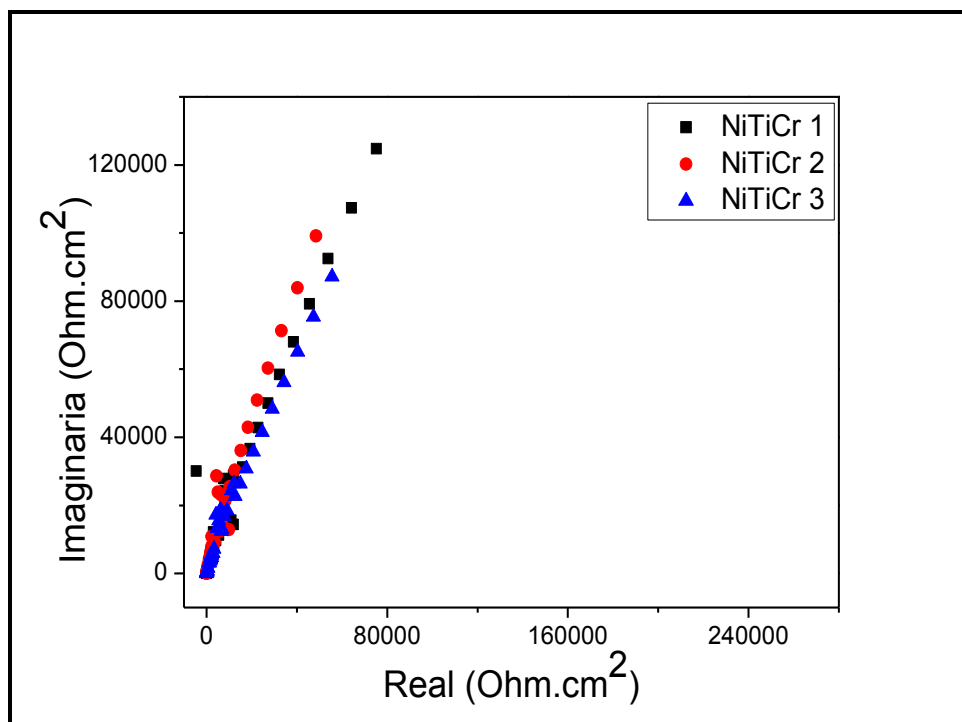


Figura 52- Diagrama de Nyquist. Curvas de Impedancia eletroquimica sob tensão dos fios de NiTiCr em solução de NaCl 0,9%.

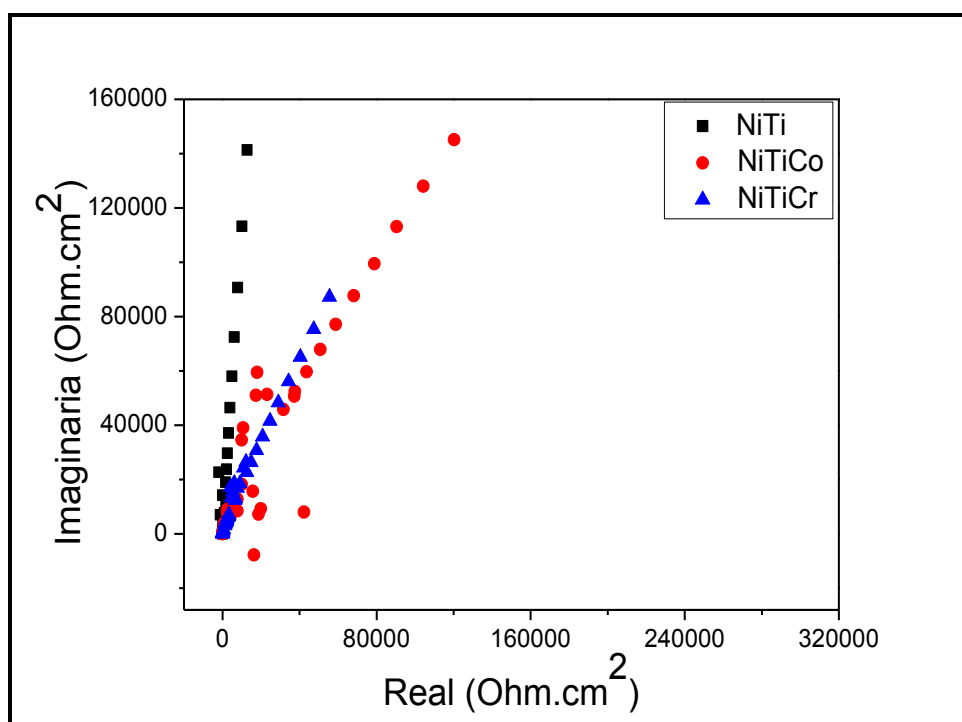


Figura 53- Diagrama de Nyquist. Curvas de Impedancia eletroquimica sob tensão comparativos das diferentes ligas ensaiadas em solução de NaCl 0,9%.

Pelo diagrama de Nyquist a curva de impedância da liga de NiTi quando comparado aos das ligas de NiTiCr e NiTiCo, na Figura 53, mostra o início de um arco capacitivo com um maior valor de $|z|$ para a liga binária. Como não há formação total do arco capacitivo, foram obtidos valores de R_p através de simulação no programa Nova 1.9, os valores obtidos foram ajustados com área dos materiais e estão apresentados na Tabela 13.

Analisando em conjunto os valores da Tabela 13 com o diagrama de Nyquist apresentado na Figura 53 nota-se uma maior resistência à polarização para a liga binária comparada as ligas ternárias, as quais apresentaram valores próximos de R_p e início de arcos capacitivos quase coincidentes. Os resultados da avaliação de espectroscopia de impedância eletroquímica indicam que o filme de óxido formado sobre a liga binária possui maior capacidade de proteger o material frente ao meio, sendo mais resistente quando comparado com os das ligas ternárias.

Tabela 13 – Valores médios de R_p dos ensaios de impedância eletroquímica sob tensão das ligas à base de NiTi.

Liga	R_p (Ohm . cm ²)
NiTi	3.9775 M
NiTiCo	1.5490 M
NiTiCr	1.5737 M

4.3.2.2- ESTUDOS POTENCIODINAMICOS – POLARIZAÇÃO ANÓDICA SOB TENSÃO

Após os ensaios potenciostáticos passou-se a etapa de ensaios potenciodinâmicos, sendo realizadas polarizações anódicas associadas à tensão. Assim como já mencionado anteriormente, o fio foi tracionado até a deformação correspondente a 50 % do patamar pseudoelástico, sendo mantido nesta deformação e em tensão correspondente ao valor de tensão média do patamar, onde eram realizadas as polarizações.

Os parâmetros aqui utilizados para avaliação eletroquímica foram também utilizados nos ensaios sem aplicação de tensão.

As curvas de polarização da liga de NiTi estão representadas na Figura 54. As curvas apresentaram aumento do potencial, a partir dos valores obtidos de potencial de corrosão, com pouca variação dos valores de densidade de corrente que apresenta uma região passiva na faixa de 10^{-8} - 10^{-7} A/ cm², mantendo-se constante, até o final do ensaio, sem apresentar potencial de pite, para todos corpos de prova desta liga.

Os valores médios obtidos de potencial de corrosão sob tensão para a liga binária foram de -141 mV_{ECS} estando dentro da faixa de -334 mV_{ECS} ± 30 mV_{ECS} encontrada in vivo nos estudos de PÉRTILE *et al.* (2008), mostrando que os ensaios sob tensão com solução simuladora de fluido corporal in vitro correspondem ao encontrado in vivo.

Os resultados de boa resistência à corrosão sob tensão aqui apresentadas estão de acordo com os encontrados por RONDELLI & VICENTINI (2000) que também utilizaram a solução de NaCl 0,9 % em fios comerciais de NiTi com deformação de 4%.

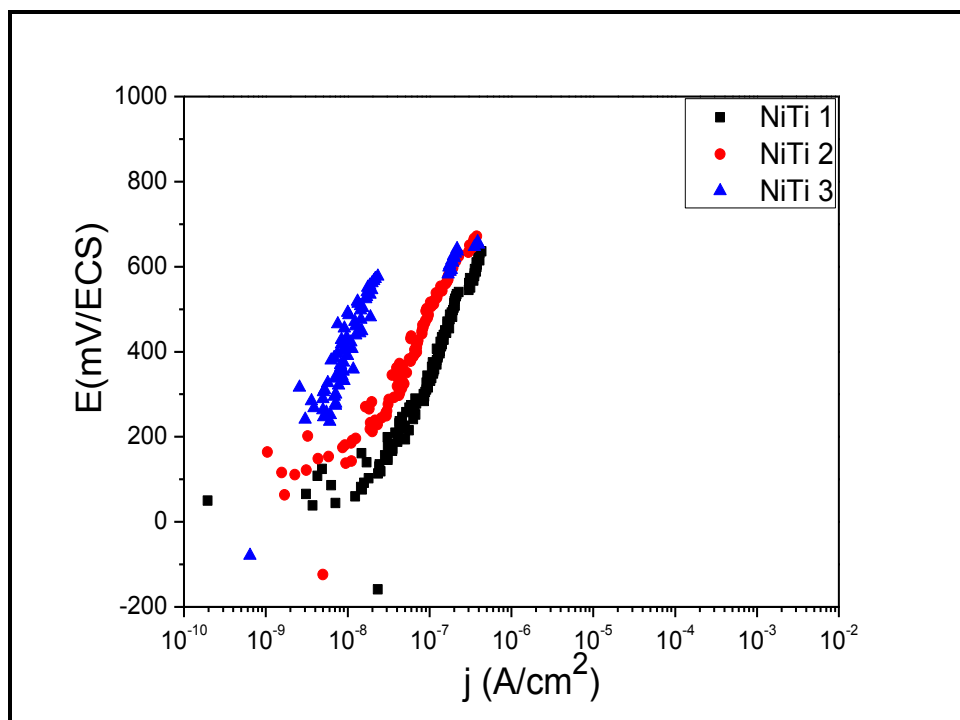


Figura 54- Curvas de Polarização anódica sob tensão dos fios de NiTi em solução de NaCl 0,9%.

As Figuras 55 e 56 apresentam as curvas das ligas ternárias NiTiCo e NiTiCr, respectivamente. A liga de NiTiCo apresentou região passiva curta correspondente a faixa de densidade de corrente entre 10^{-7} a 10^{-6} A/ cm^2 , e com presença de potencial de pite. O valor médio de potencial de pite (E_{pite}) para a liga NiTiCo foi de 292 mV_{ECS}, a partir do qual há presença de corrosão localizada caracterizada pelo aumento contínuo da densidade de corrente, chegando a valores de 10^{-2} e 1 A/ cm^2 . As imagens ao final dos ensaios apresentaram pites em sua superfície.

A liga de NiTiCr, assim como a liga NiTiCo, apresentou pequena faixa de passivação porém na região de densidade de corrente entre 10^{-8} e 10^{-7} A/ cm^2 , e ao final desta há presença de pite, onde ocorre uma mudança de comportamento da curva caracterizada por um aumento abrupto densidade de corrente até o final do ensaio. O valor médio obtido de potencial de pite (E_{pite}) para esta liga foi de 276 mV_{ECS}, para valores acima deste, o material está sujeito à corrosão localizada.

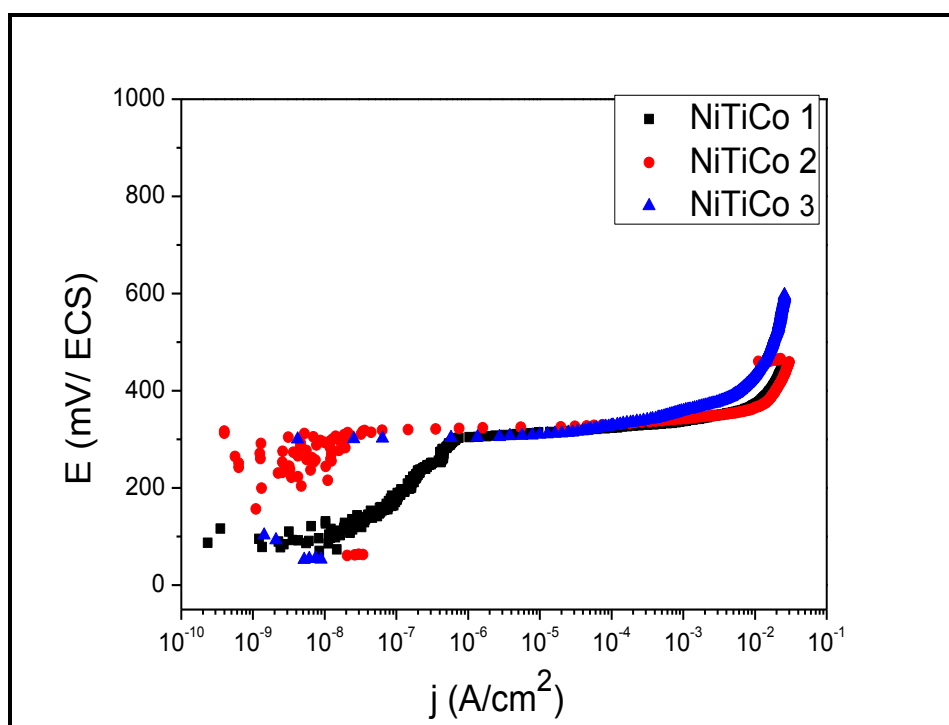


Figura 55- Curvas de Polarização anódica sob tensão dos fios de NiTiCo em solução de NaCl 0,9%.

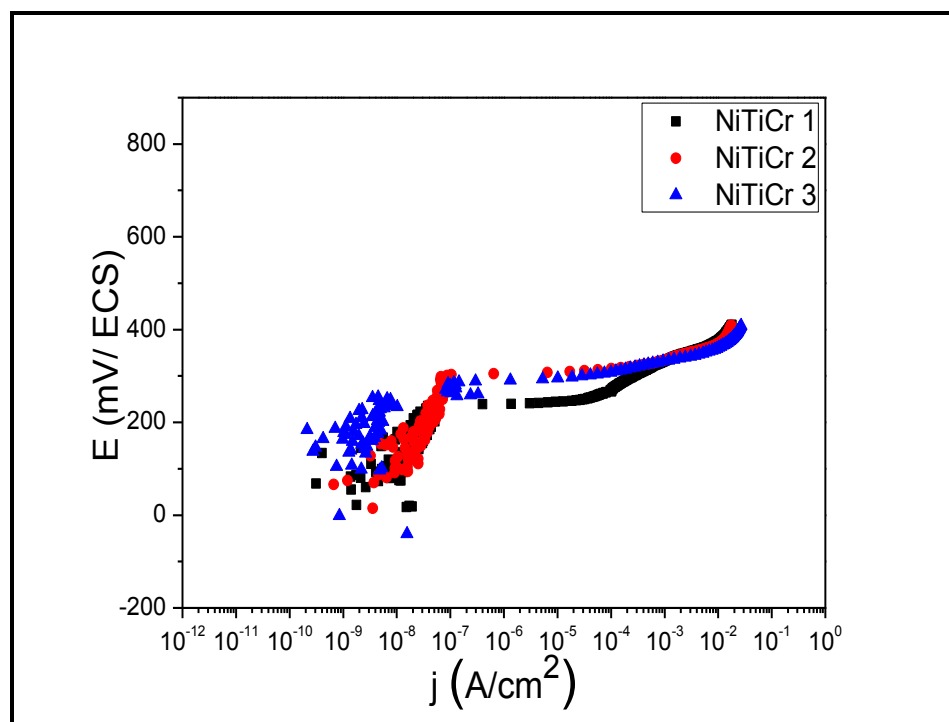


Figura 56- Curvas de Polarização anódica sob tensão dos fios de NiTiCr em solução de NaCl 0,9%.

Quando são comparadas as curvas de polarização das diferentes ligas testadas, como apresentado na Figura 46, se destaca o fato de que o terceiro elemento reduz a resistência à corrosão quando comparada a liga binária que não apresentou potencial de pite (E_{pite}) e manteve-se em região passiva com valores de densidade de corrente (j_p) entre 10^{-8} e 10^{-7} A/ cm² até o final do ensaio não apresentando portanto corrosão localizada. As ligas ternárias apresentaram incidência de corrosão por pites e reduzidas faixas de passivação, como pode ser visto na Tabela 14 pelo cálculo de ΔE (faixa de passivação), obtido pela diferença entre E_{pite} e E_{corr} . A densidade de corrente da liga NiTiCo na região de passivação foi uma ordem de grandeza mais alta que da liga NiTiCr.

O valor de ΔE é um importante parâmetro para avaliação de resistência à corrosão quando comparados materiais de composições distintas, assim como foi citado por KASSAB *et al.* (2014). Quanto mais alto for o valor de ΔE , maior resistência à corrosão localizada. Para materiais que não tenham valores de E_{pite} , e que se mantenham na faixa de passivação, são atribuídos os maiores valores medidos para efeitos de comparação.

Os valores de R_p encontrados nos ensaios de impedância sob tensão, juntamente com os resultados de polarização sob tensão aqui apresentados, indicam maior resistência à corrosão para a liga binária.

A presença de corrosão localizada nas ligas ternárias poderá ser observada nas análises por MEV apresentados nas Figuras 59, 60 e 61.

As adições de Co e Cr, ainda que em pequenas quantidades foram suficientes para alterar as propriedades mecânicas quando comparada a liga binária, como apresentado em seção anterior, mas também alteraram o comportamento de corrosão, apresentando - se mais susceptíveis à corrosão localizada sob tensão quando comparadas com a liga binária.

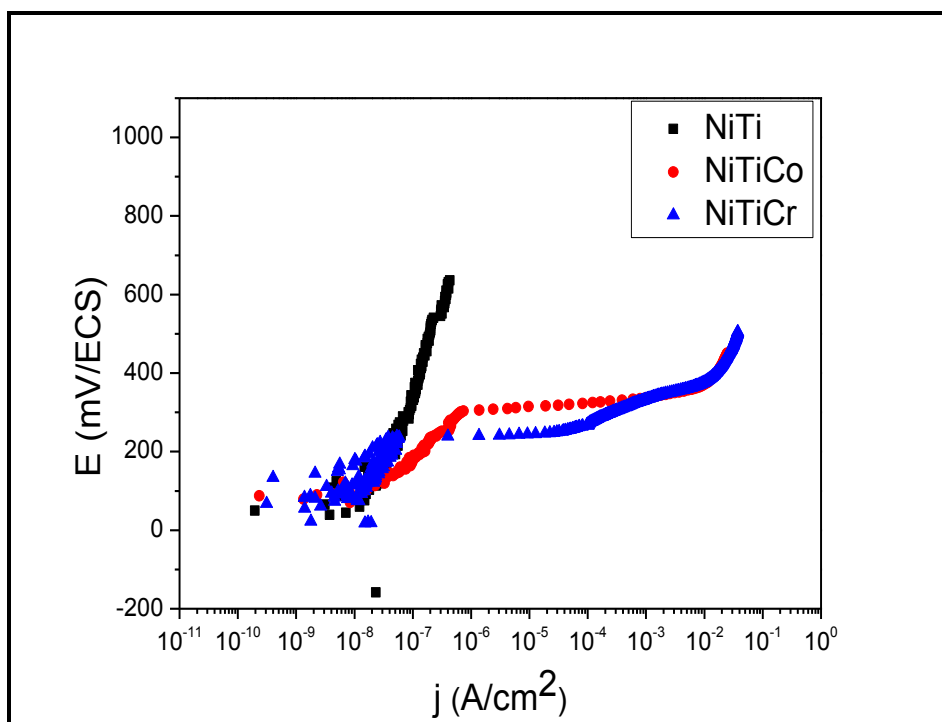


Figura 57- Curvas de Polarização anódica sob tensão comparativa dos fios das diferentes ligas ensaiadas em solução de NaCl 0,9%.

Tabela 14 – Valores dos parâmetros de corrosão sob tensão das ligas à base de NiTi.

Liga	E_{corr} (mV _{ECS})	E_{pite} (mV _{ECS})	j_p (A/cm ²)	ΔE (mV _{ECS})
NiTi	-141	*	$3,6 \times 10^{-8}$	*
NiTiCo	60	292	$1,3 \times 10^{-7}$	232
NiTiCr	-4	276	$1,3 \times 10^{-8}$	280

(* sem corrosão localizada)

RONDELLI *et al.* (2000) também não encontraram potencial de pite para a liga binária quando da presença de martensita induzida por tensão em solução de NaCl 0,9%, isso mostra que, no caso da liga binária, a presença da martensita parece não afetar seu

comportamento de corrosão quando avaliado por este parâmetro. Os autores utilizaram uma tensão correspondente a 4% de deformação, o que de acordo com os resultados aqui obtidos nos testes mecânicos e apresentados na Tabela 6 está dentro da faixa de transformação de fase do material.

Durante a polarização anódica foi realizado o registro de carga para verificar a relaxação da carga induzida pelo processo de corrosão, como apresentado na Figura 58 e Tabela 15. É possível observar que há uma maior relaxação da carga para as ligas ternárias devido à corrosão localizada por pites.

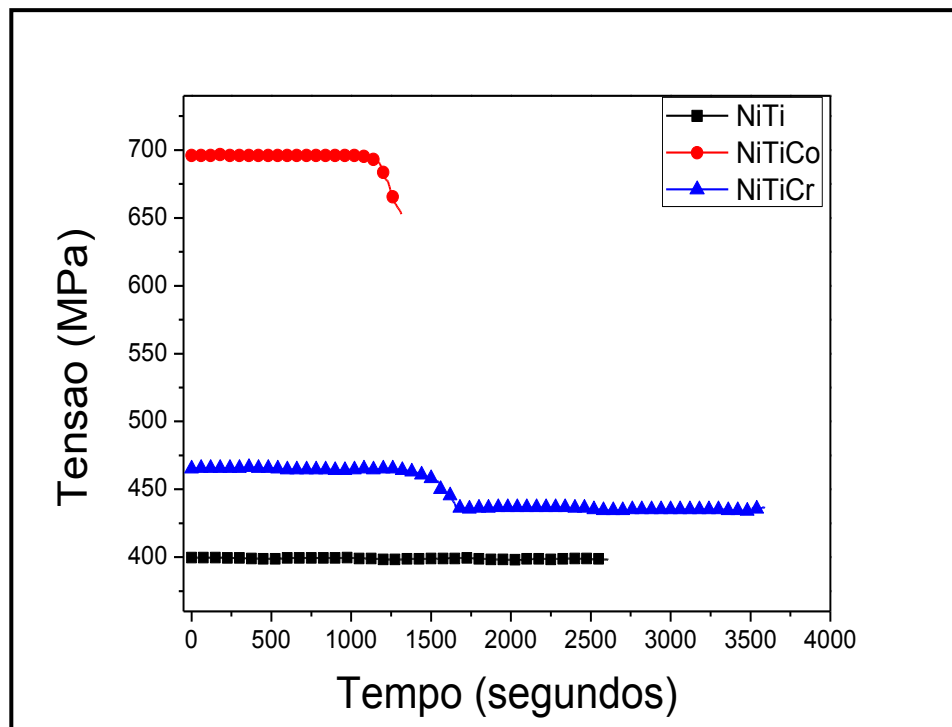


Figura 58- Gráfico de Relaxação da Carga. Variação da Tensão ao longo do tempo de ensaios eletroquímicos sob tensão das ligas à base de NiTi.

Tabela 15- Taxa de relação de carga das ligas à base de NiTi durante ensaios eletroquímicos sob tensão.

Liga	Taxa de relaxação de carga
NiTi	$-0,643 \times 10^{-3} \text{ MPa/s}$
NiTiCo	$-0,328 \times 10^{-1} \text{ MPa/s}$
NiTiCr	$-0,79 \times 10^{-2} \text{ MPa/s}$

A taxa de relaxação de carga encontrada para a liga de NiTiCo foi maior que da liga de NiTiCr, que por sua vez, foram menores que a taxa de relaxação da carga encontrada para a liga binária. Esses maiores valores de relaxação de carga para as ligas ternárias podem estar associados à uma maior presença de pites, assim como encontrado nos estudo de KASSAB (2009).

As imagens das superfícies das amostras obtidas por MEV, após os ensaios, comprovaram a presença de pites caracterizando um comportamento de corrosão sob tensão mais intenso para as ligas ternárias, quando comparadas à liga binária onde não foi verificada presença de pites mesmo para as análises em um maior aumento (500x).

Nas Figuras 60 e 61 é possível observar que há pites por toda região para os fios de NiTiCo e NiTiCr, caracterizados pelo diversos buracos na superfície do material. Em uma ampliação das regiões de pites, é observada grande profundidade e extensões desses pites. Alguns dos fios ensaiados apresentaram fratura ao final do ensaio, o que pode estar associado à fragilização do material pela presença desses pites, que podem atuar como trincas que se conectam levando a fratura do material, como mostrado na Figura 60. É possível ver a região de fratura do material de NiTiCo ocasionada por corrosão localizada.

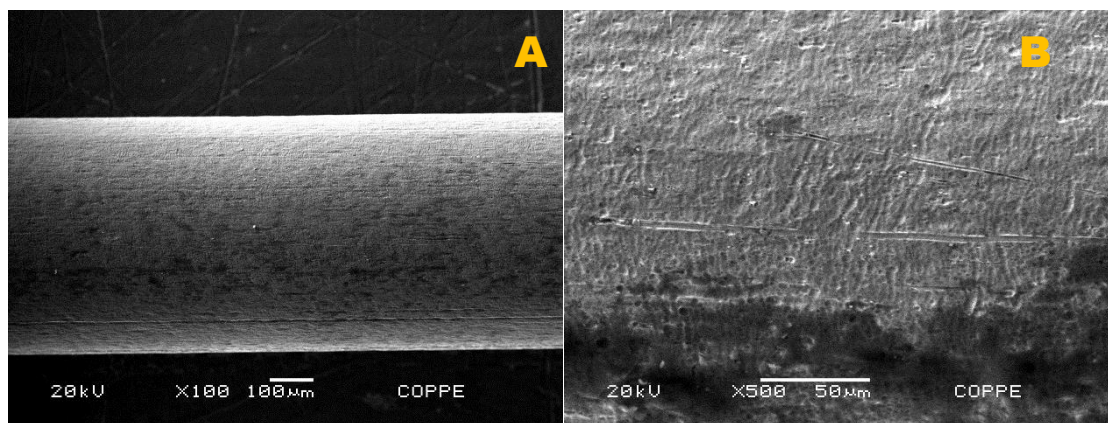


Figura 59 - MEV de fios de liga de NiTi após ensaio de polarização anódica sob tensão constante. Em A, aumento de 100x e em B de 500x, sem presença de pite.

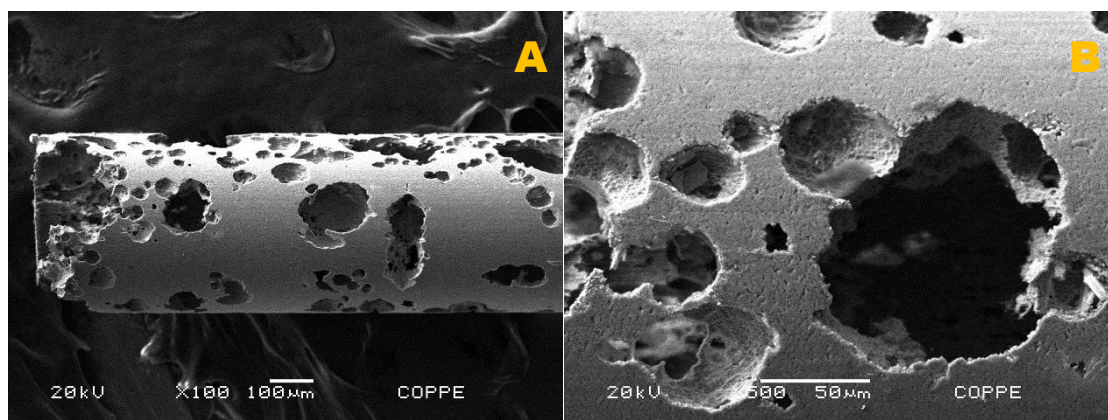


Figura 60 - MEV de fios de liga de NiTiCo após ensaio de polarização anódica sob tensão constante. Em A, aumento de 100x, apresentando a superfície de fratura do material com grande presença de pites em sua superfície, que levaram o material à fratura por corrosão localizada. E em B de 500x, uma visão mais aproximada de uma das regiões com pite.

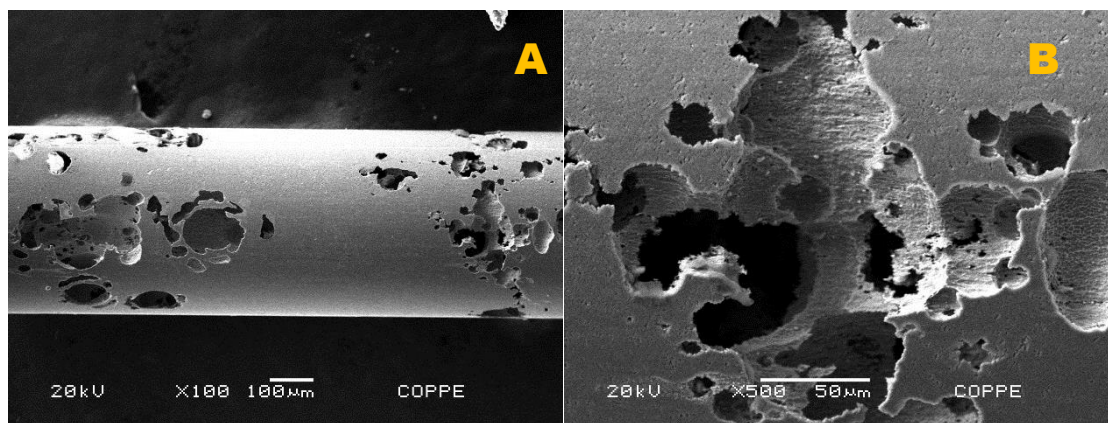


Figura 61 - MEV de fios de liga de NiTiCr após ensaio de polarização anódica sob tensão constante. mEm A, aumento de 100x, apresentando pites em sua superfície correspondente a região de pite e em B de 500x, uma visão mais aproximada de uma das regiões com pites

As análises de superfícies dos fios apresentadas na Figura 59, assim como nos dados apresentados nas curvas de polarização para a liga de NiTi não apresentaram pites. Tanto para o aumento da região A quanto da região B, o que se vê são marcas que podem estar associadas ao processo de limpeza da superfície do material no ensaio, como também as possíveis superfícies do fio na sua condição original.

As Figuras 60 e 61, relativas às superfícies após ensaio, ratifica os dados apresentados previamente nas curvas de polarização anódica sob tensão, onde há a presença de grande quantidade de pites, os quais se apresentam com grandes diâmetro e extensão, ao longo de todo fio. Em alguns casos, como no caso do corpo de prova de NiTiCo apresentado na Figura 60, estes pites podem se propagar, levando o mesmo à fratura.

4.3.2.3- ESTUDOS POTENCIOSTATICOS – AMPEROMETRIA

Para realização destes ensaios, foram utilizados os resultados mencionados nas Tabela 6 e 7, para a montagem relacionada a parte mecânica do ensaio, e os valores de potencial médio correspondentes à faixa de passivação de cada liga, dispostos na Tabela 16, obtidos nos resultados da seção 4.3.2.2.

Tabela 16- Valores de potencial aplicado durante as etapas de amperometria.

Liga	Potencial aplicado
NiTi	390 mV
NiTiCo	206 mV
NiTiCr	207 mV

Os ensaios de amperometria foram realizados com a finalidade de observar o comportamento do material sob tensão e deformação constante, quando aplicada deformação dinâmica e quando cessa este processo de deformação dinâmica e é mantida sob uma deformação constante. Estes ensaios permitem avaliar o comportamento que o material rente a ciclos alternados de carregamento, quando submetido a potencial correspondente à faixa de passivação. As etapas realizadas, se diferenciaram pelo comportamento de deformação empregado.

Estes ensaios foram realizados na temperatura ambiente do laboratório.

Etapas 1

Nesta etapa o ensaio de amperometria foi realizado com a aplicação do potencial anódico correspondente à faixa de passivação e o fio mantido em tensão correspondente à deformação de 50 % do patamar pseudoelástico. É observada variações da corrente

com o tempo, a partir da aplicação de um potencial anódico cujo valor corresponde à faixa de passivação.

Para a liga de NiTi, como mostrado na Figura 62, a liga binária apresentou comportamento estável da corrente passiva durante o ensaio, para todos os corpos de prova, caracterizando que o filme é capaz de se manter estável, passivo, na condição de transformação de fase da liga, sem a ocorrência de corrosão localizada quando sob tensão constante.

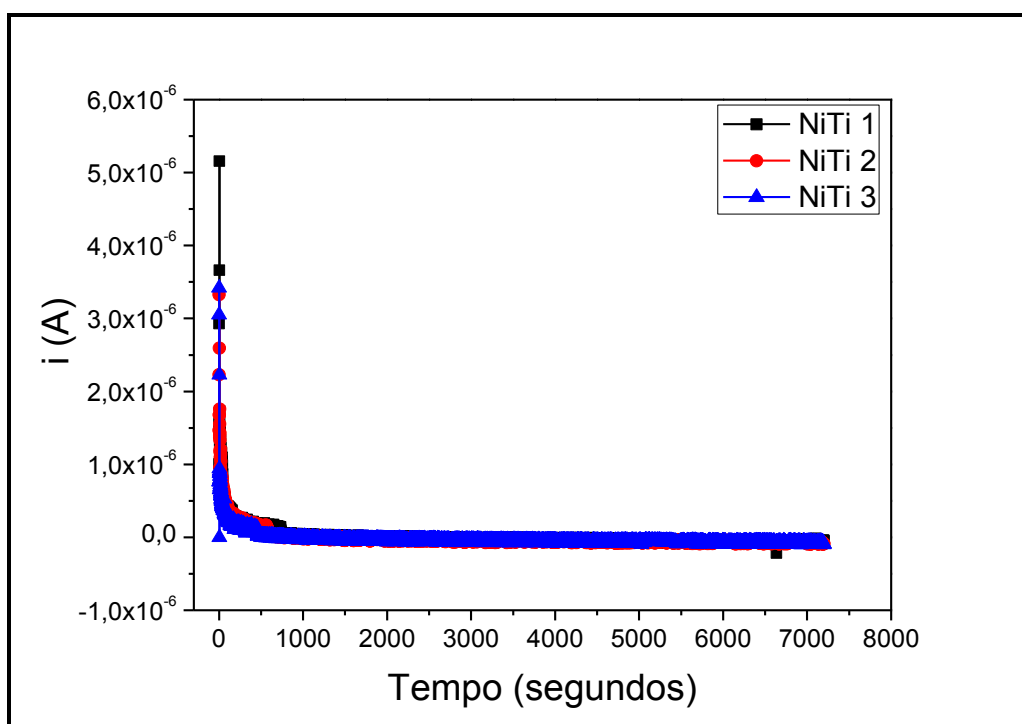


Figura 62- Etapa 1 da amperometria da liga de NiTi em solução de NaCl 0,9%.

A Figura 63 apresenta as curvas obtidas nesta etapa correspondentes à liga de NiTiCo. Os corpos de prova desta liga, exceto o corpo de prova 3, apresentaram comportamento semelhante aos da liga de NiTi nesta etapa. Ou seja, a corrente apresentou-se estável até o fim do ensaio caracterizando estabilidade do filme óxido passivo durante esta etapa de ensaio.

O corpo de prova 3, apresentou aumento abrupto de corrente no tempo de 2108 segundos, caracterizando quebra do filme óxido e ocorrência de corrosão localizada. O aumento de corrente ocorreu de forma descontínua, havendo discretas quedas, seguidas de novos aumentos abruptos de corrente, que pode ser caracterizado por tentativas de repassivação do filme rompido aos 3208 segundos, com corrente de 10^{-4} A. Neste ensaio no tempo, o corpo de prova 3 apresentou uma queda brusca de corrente, caracterizando a ruptura do material e final do ensaio.

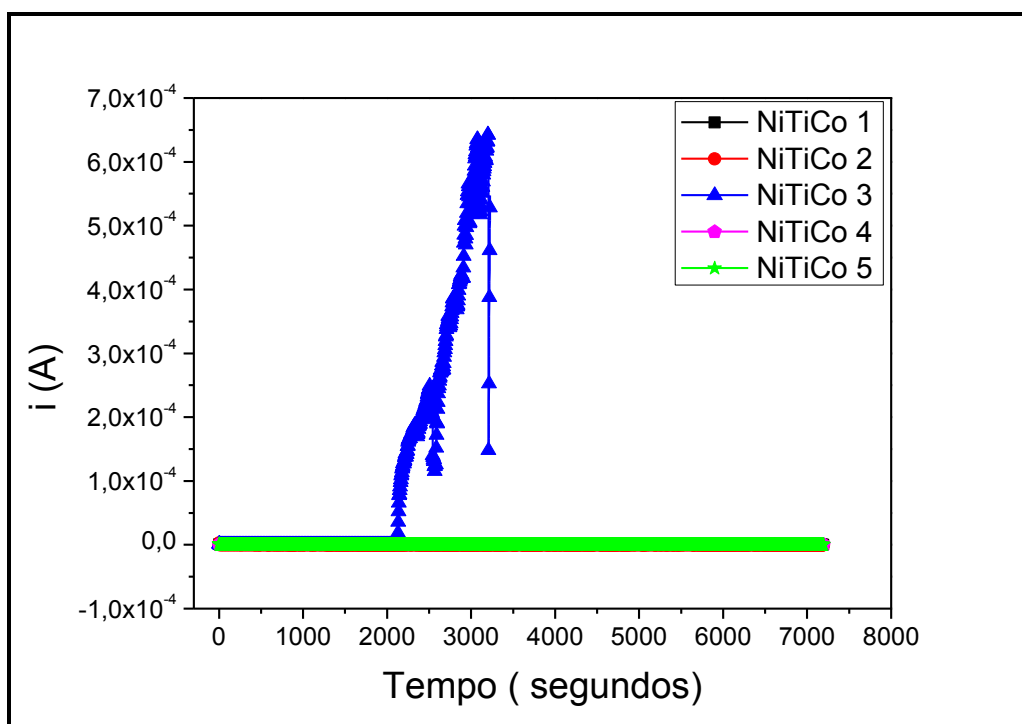


Figura 63- Etapa 1 da amperometria da liga de NiTiCo em solução de NaCl 0,9%.

A liga de NiTiCr apresentou para seus corpos de prova, exceto corpo de prova 3, comportamento de corrente estável semelhante à liga binária, comportamento estável da corrente, como pode ser visto na Figura 64, caracterizando estabilidade do filme óxido. O corpo de prova 3, apresentou quebra do filme óxido com presença de corrosão localizada caracterizada a partir do tempo de 130 segundos, prosseguindo até o tempo de 6648 segundos onde ocorreu a fratura do fio.

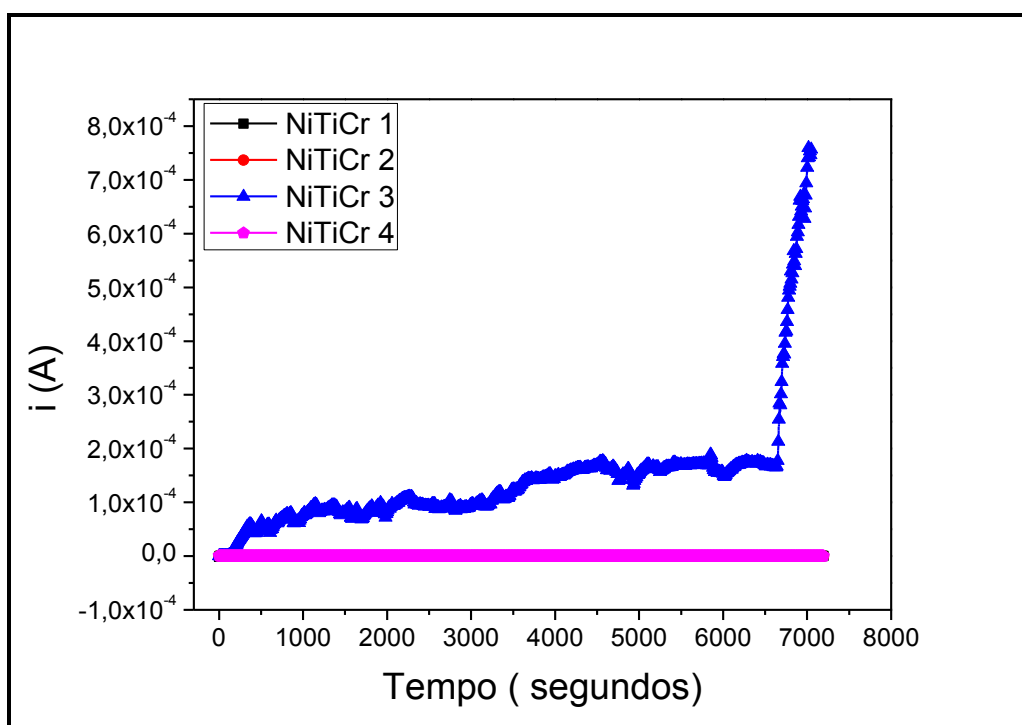


Figura 64- Etapa 1 da amperometria da liga de NiTiCr em solução de NaCl 0,9%.

Nesta etapa, para todas as ligas, tanto binária quanto ternárias, com exceção dos corpos de prova 3 da liga de NiTiCo e 3 da liga de NiTiCr, as curvas obtidas indicaram que quando mantido os valores de tensão e deformação correspondentes à mediana do patamar de transformação pseudoelástica, e com aplicação de potencial anódico dentro da faixa de passivação do material, o mesmo não apresentou alterações de corrente, mantendo-se estável. Isto significa que se não houverem alterações do filme óxido capazes de promover seu rompimento.

No caso das amostras 3 da liga de NiTiCr e da liga de NiTiCo, a mudança de comportamento da curva, que até determinado tempo apresentou corrente estável, caracteriza a quebra de seu filme óxido, expondo a área ao eletrólito, tornando o material susceptível a corrosão localizada, seguido de fratura.

A liga binária apresentou um melhor comportamento de seu filme óxido nesta etapa, em virtude de todos os corpos de prova ensaiados desta liga apresentarem o mesmo comportamento de não ruptura de seu filme óxido passivo, mantendo-se estável até o fim do ensaio.

As análises em MEV dos corpos de prova 3 das ligas de NiTiCr e NiTiCo serão apresentadas nas Figuras 83 e 84 para visualização de suas regiões de fraturas.

KASSAB *et al.* (2014) também utilizaram a avaliação de amperometria, porém sem aplicação de tensão e deformação, comparando o comportamento da liga binária com ligas ternárias com adição de Pd e Cu, potencial aplicado foi de 200mV $_{Ag/AgCl}$, potencial este que se encontrava na região passiva para todas as ligas testadas. A liga binária e a liga com adição de Pd apresentaram comportamento estável da corrente, enquanto a liga com adição de Cu apresentou, a partir de certo tempo, um aumento de corrente, indicando a quebra do filme inicialmente passivo, e a formação de pites.

Outro trabalho que avaliou uma liga ternária em amperometria foram os estudos de WANG & ZHENG (2008). Aplicaram um potencial dentro da faixa de passivação, no caso no valor de 500mV, em liga de NiTiCo, porém, sem aplicação de tensão ao material. Os resultados obtidos, mesmo para a liga ternária, foram de estabilidade da corrente durante todo ensaio, o material se manteve passivo, estando de acordo com os resultados apresentados pelos autores, no mesmo estudo, de alta resistência à corrosão tanto para a liga binária quanto para ternária, ambas tratadas termicamente.

Etapa 2

Ao fim de cada ensaio da etapa 1, passou-se imediatamente à etapa 2. Com a mesma montagem de ensaio descrita da etapa 1, porém, nesta etapa a máquina de tração era acionada, e o material testado era submetido à deformação crescente, com velocidade de deformação baixa e constante, $1,5 \times 10^{-3}$ mm/s, a mesma usada nos ensaios de tração ao ar, sendo aplicado os mesmos valores de potencial anódico da faixa de passivação, utilizado na etapa 1.

Todos os corpos de prova das ligas avaliadas, nesta etapa, apresentaram quebra de seu filme óxido por rompimento mecânico, caracterizado nas curvas pelo aumento de corrente.

Os corpos de prova da liga de NiTi apresentaram diferentes tempos para quebra do filme óxido, caracterizado pela mudança de comportamento de corrente das curvas (Figura 65). As curvas inicialmente apresentaram corrente em valor zero, mantendo-se estável, para tempos diferentes associados a cada um dos corpos de prova testados, segue-se um grande aumento de corrente para um curto tempo.

A Tabela 17 apresenta os diferentes tempos encontrados nestas para a ocorrência de mudança de comportamento das curvas, assim como a faixa de deformação inicial e final do ensaio. Todos corpos de prova desta etapa para esta liga prosseguiram na etapa seguinte.

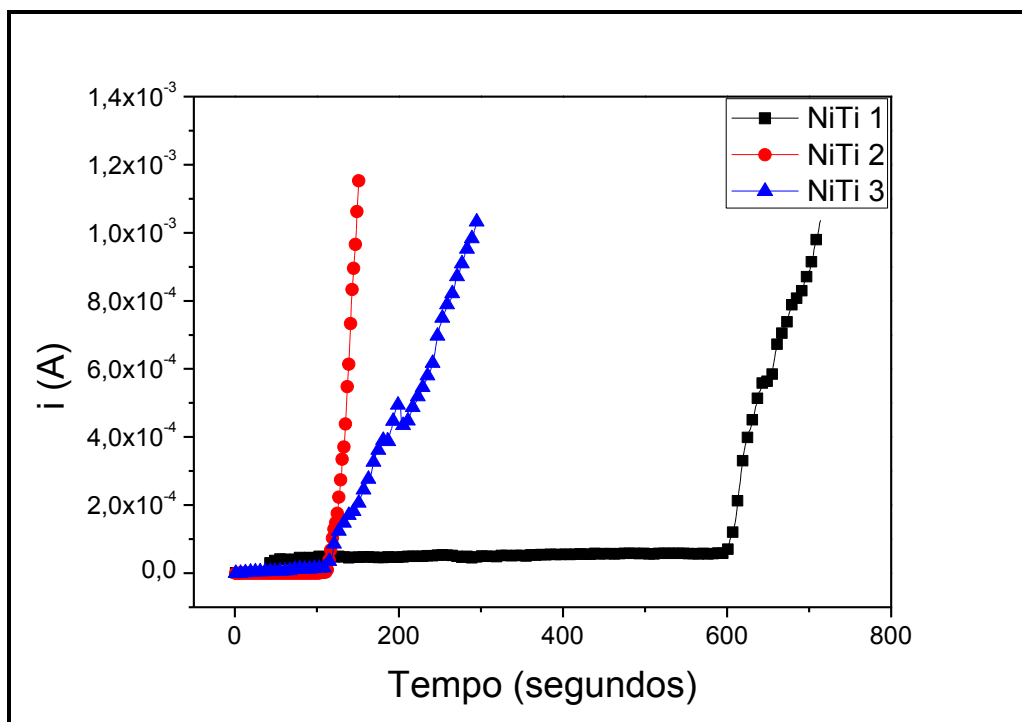


Figura 65 – Etapa 2 da amperometria da liga de NiTi em solução de NaCl 0,9 %.

Tabela 17- Parâmetros obtidos na etapa 2 da amperometria da liga de NiTi.

Liga	Tempo para quebra do filme óxido estável	Deformação (%)	
		início da etapa	fim da etapa
NiTi 1	598 s	3%	4%
NiTi 2	112 s	3%	3,30%
NiTi 3	114 s	3%	3,40%

A quebra do filme óxido, que nesta etapa ocorreu por rompimento mecânico associado à deformação crescente, expôs a superfície do material ao eletrólito. O filme óxido não foi capaz de acompanhar a deformação a qual o material estava sendo submetido, expondo o material à corrosão com uma possível formação de pites e dissolução.

A Figura 66 apresenta as curvas geradas para a liga de NiTiCo, onde também ocorreu a quebra do filme óxido por rompimento mecânico. Inicialmente, a corrente apresentou-se

estável, e em pouco tempo sofreu mudança de comportamento, ocorrendo aumento da corrente caracterizando a quebra do filme. Este padrão se reflete para todos corpos de prova, sendo os diferentes tempos para a ocorrência desta quebra do filme óxido, e as deformações iniciais e finais do ensaio, são apresentados na Tabela 18. Os corpos de prova 4 e 5 apresentaram aumento de corrente até o tempo de 642 e 1178 segundos, onde ocorreu fratura dos materiais, caracterizado pela queda brusca de corrente.

O aumento de corrente após a quebra do filme óxido pode estar associada à ocorrência de dissolução ou corrosão localizada nas áreas expostas ao eletrólito pelo filme rompido, uma vez que o filme não é capaz de se deformar acompanhando a deformação do material.

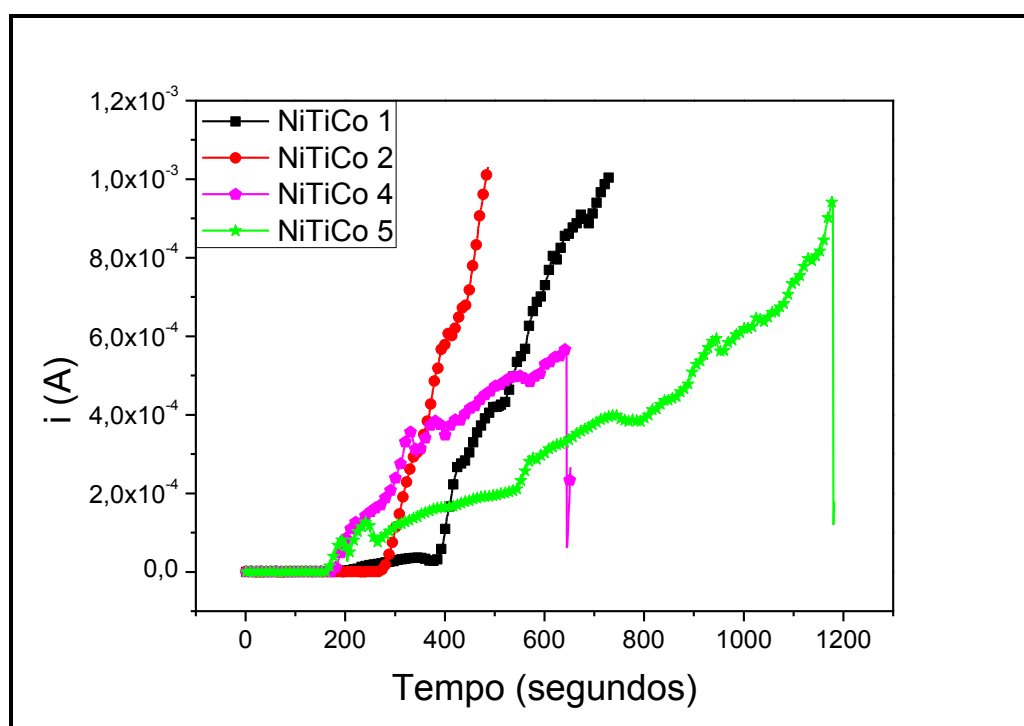


Figura 66 – Etapa 2 da amperometria da liga de NiTiCo em solução de NaCl 0,9%.

Tabela 18 – Parâmetros obtidos na etapa 2 da amperometria da liga de NiTiCo.

Liga	Tempo para quebra do filme óxido estável	Deformação (%)	
		início da etapa	fim da etapa
NiTiCo 1	382 s	4%	5%
NiTiCo 2	274 s	4%	4,70%
NiTiCo 4	274 s	4%	4,77%
NiTiCo 5	162 s	4%	5,40%

A Figura 66 apresenta as curvas dos corpos de prova da liga de NiTiCr. Os tempos para que ocorresse a mudança de comportamento da corrente com quebra do filme óxido, a partir da corrente inicial estável, foram distintos para cada corpo de prova, como pode ser visto na Tabela 19.

A Figura 68 apresenta uma melhor visualização das curvas dos corpos de prova 1 e 2 da O corpo de prova 4 apresentou quebra de seu filme óxido no tempo de 205 segundos, com aumento abrupto e discretas diminuições de corrente até o fim de ensaio no tempo de 1460 segundos, o que sugere tentativas de repassivação do material associada à ocorrência de corrosão localizada. Não ocorreram fraturas dos fios desta liga nesta etapa dos ensaios.

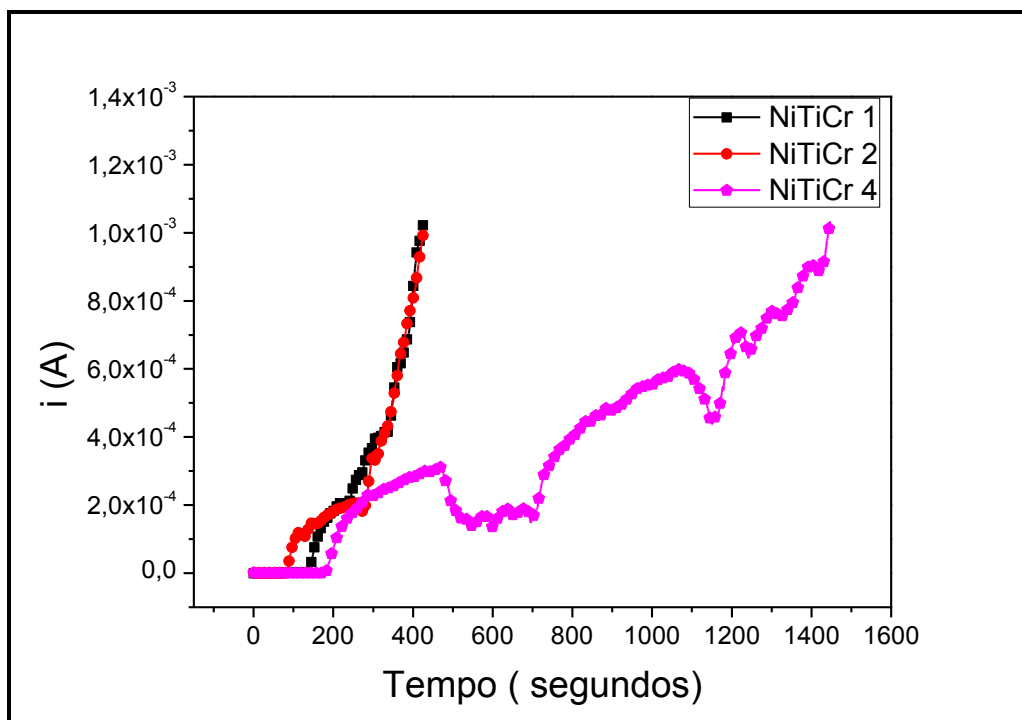


Figura 67 - Etapa 2 da amperometria com todas as repetições da liga de NiTiCr em solução de NaCl 0,9%.

Tabela 19 - Parâmetros obtidos na etapa 2 da amperometria da liga de NiTiCr.

Liga	Tempo para quebra do filme óxido estável	Deformação (%)	
		início da etapa	fim da etapa
NiTiCr 1	138 s	5,37%	6,24%
NiTiCr 2	84 s	5,40%	5,70%
NiTiCr 4	205 s	5,40%	7,95%

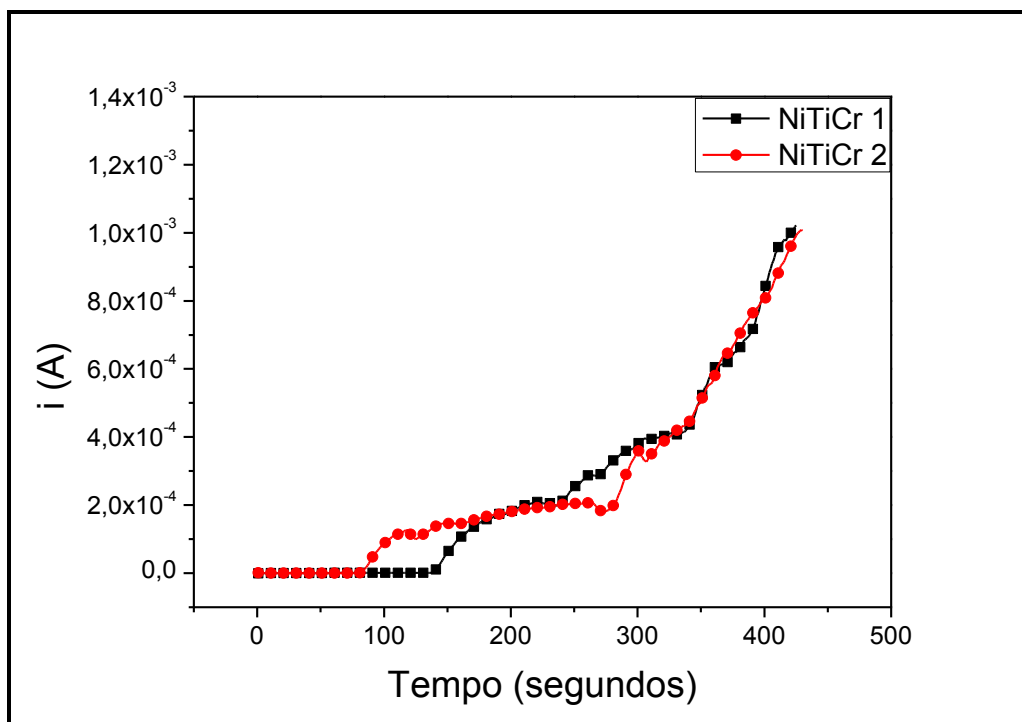


Figura 68 – Etapa 2 da amperometria da liga de NiTiCr. Destaque para os corpos de prova 1 e 2 onde houve aumento da corrente.

Na etapa 2, de uma maneira geral, o critério para o fim do ensaio não foi o tempo total estipulado, mas sim o critério do aumento de corrente atingindo 10^{-2} A, para todas as ligas testadas, exceto para os corpos de prova 4 e 5 da liga NiTiCo que fraturaram por corrosão localizada.

O aumento de corrente indicou que houve quebra do filme óxido passivo para todas ligas testadas nesta etapa, pelo fato do filme óxido ter se rompido por ação da deformação crescente, possivelmente por não ter sido capaz de acompanhar a deformação do material. Com isso, os fios apresentaram áreas expostas enquanto o potencial anódico era aplicado. Este fato pode ter gerado corrosão nas regiões onde ocorreu a quebra do filme, bem como regiões de superfície que se formam com o alongamento do fio.

O maior tempo registrado correspondente ao rompimento do filme óxido para o conjunto de amostras foram os seguintes: corpo de prova 1 da liga de NiTi (598

segundos), seguido do corpo de prova 1 da liga de NiTiCo (386 segundos), e o corpo de prova 4 da liga de NiTiCr (205 segundos).

Nas regiões de aumento de corrente dessas curvas, é possível observar que durante o aumento da corrente há discretas diminuições desta seguido de novos aumentos. Essa sequência pode estar associadas à tentativa do material de repassivar. Nenhum dos corpos de prova, nesta etapa, apresentou repassivação. Isso se deve à incapacidade do material de formar um filme óxido que acompanhe a deformação crescente imposta ao fio.

Portanto, apresentaram-se susceptíveis à ocorrência de corrosão localizada, tendo a liga de NiTiCo apresentado fratura para dois de seus corpos de prova.

Cada corpo de prova de cada liga testada, ao final dos ensaios, ainda se encontrava com deformação correspondente ao patamar pseudoelástico, como apresentado na Tabela 20 e nos gráficos das Figuras 69, 70 e 71.

Tabela 20 – Deformação inicial e final de cada corpo de prova para os ensaios da Etapa 2.

Corpo de Prova	Deformação - Etapa 2		Deformação patamar de transformação	
	Inicial	Final	Inicial	Final
NiTi 1	3%	4%	0,58%	6%
NiTi 2	3%	3,30%		
NiTi 3	3%	3,40%		
NiTiCo 1	4%	5%	1,40%	6,80%
NiTiCo 2	4%	4,70%		
NiTiCo 3	4%	*		
NiTiCo 4	4%	4,77%		
NiTiCo 5	4%	5,40%		
NiTiCr 1	5,37%	6,24%	0,60%	7,96%
NiTiCr 2	5,40%	5,70%		
NiTiCr 3	5,40%	*		
NiTiCr 4	5,40%	7,95%		

(*corpos de prova não participaram da etapa por terem fraturado na Etapa 1)

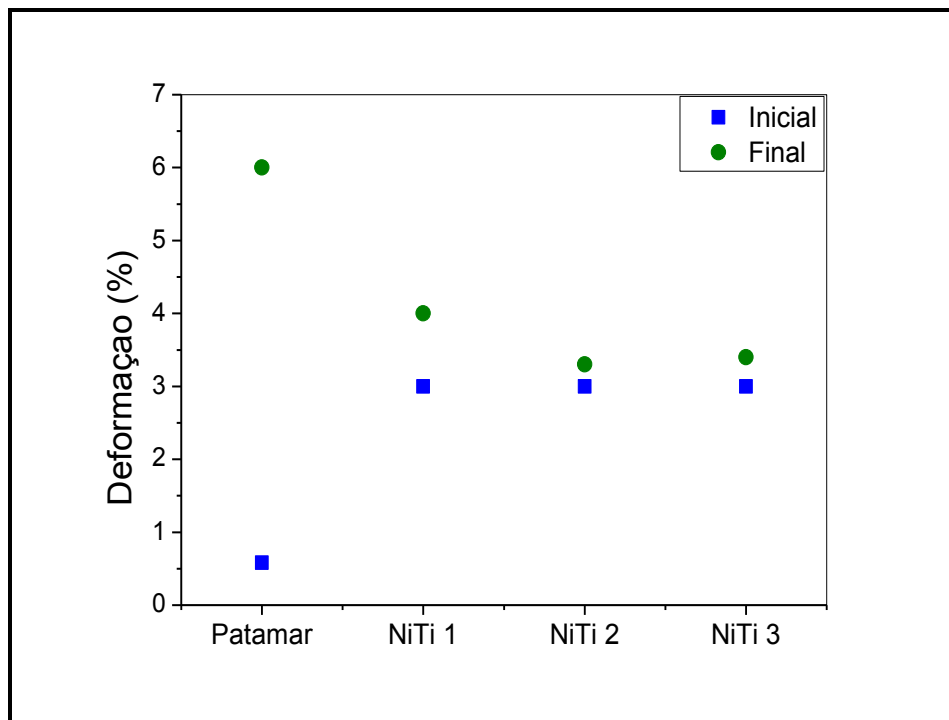


Figura 69- Gráfico de deformação patamar da liga de NiTi na etapa 2.

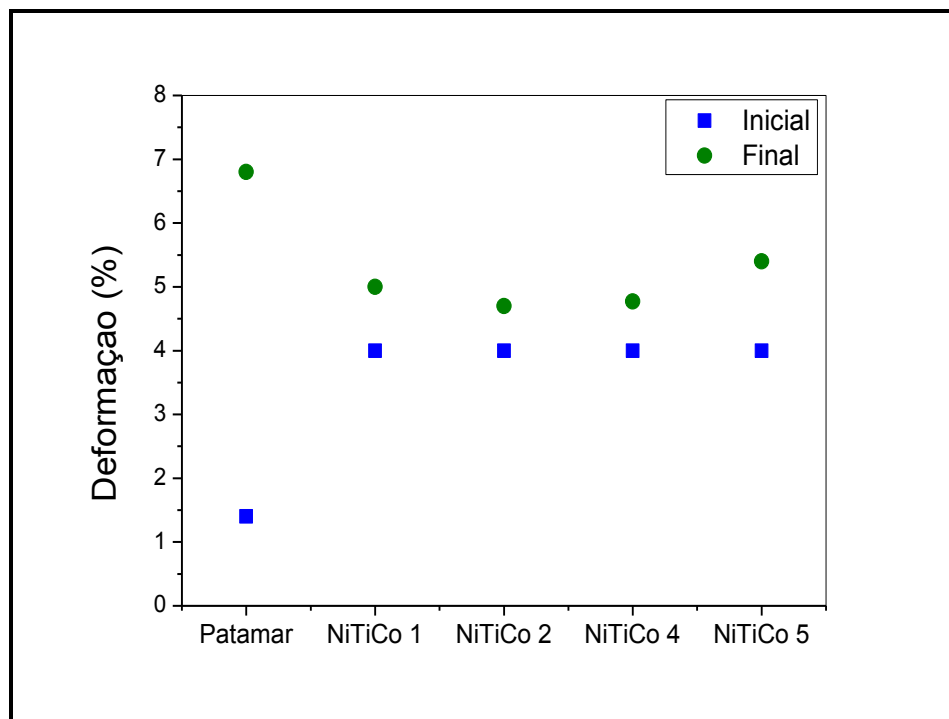


Figura 70- Gráfico de deformação patamar da liga de NiTiCo na etapa 2.

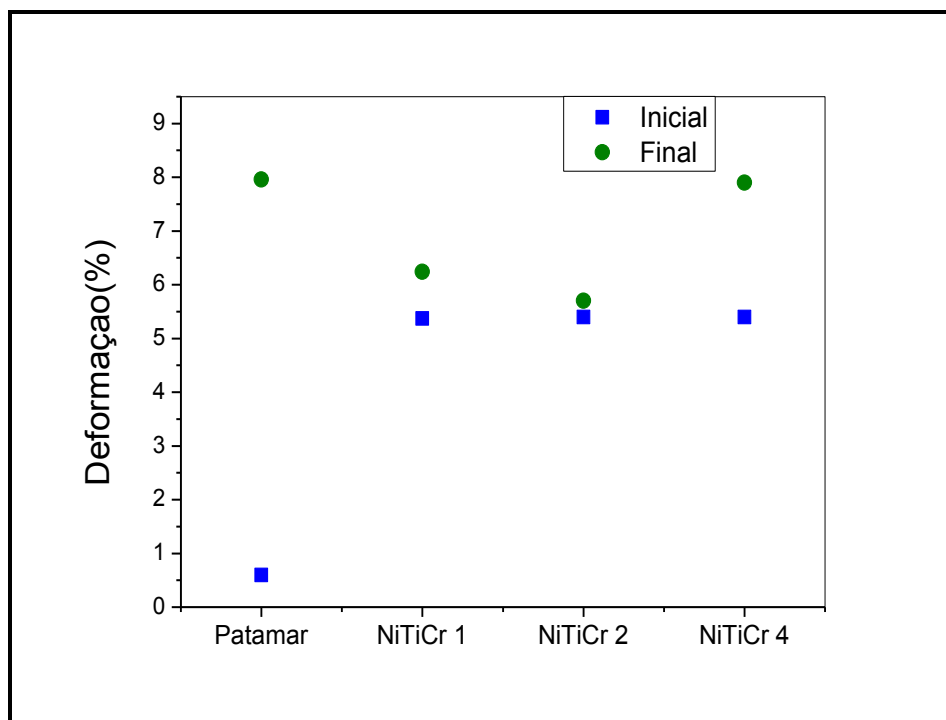


Figura 71- Gráfico de deformação patamar da liga de NiTiCr na etapa 2.

Etapa 3

Ao final da etapa 2 de cada ensaio, deu-se imediatamente sequência à etapa 3, sendo desligada a máquina de tração. A finalidade desta etapa era avaliar se removida interrompida a deformação crescente, onde ocorreu quebra do filme óxido para todos corpos de prova, se o material era capaz de sofrer repassivação, ou se permanecia em processo de dissolução e corrosão, podendo levar o material à fratura.

Na ocorrência de repassivação, o comportamento esperado para o material deveria ser semelhante ao da etapa 1, ou seja, a corrente deveria se manter estável ao longo do tempo até o fim do ensaio, uma vez que o potencial aplicado encontra-se na faixa de passivação do material. Caso não ocorresse a repassivação, o material apresentaria aumento de corrente caracterizando continuidade do processo de dissolução e corrosão iniciados na etapa anterior.

Para a liga NiTi (Figura 72), os corpos de prova 1 e 3 apresentaram comportamento estável e constante com a corrente no valor zero até o final do ensaio, caracterizando repassivação do material, mesmo após a quebra do filme óxido durante a etapa 2. Quando a deformação crescente foi removida e o material mantido sob uma nova deformação, este foi capaz de repassar.

O corpo de prova 2, após removida a deformação, não foi capaz de repassar, ocorrendo aumento de corrente logo no início do ensaio. A curva apresentada em detalhe na Figura 73, mostra que o aumento de corrente foi inicialmente gradativo, e no tempo de 600 segundos apresentou uma queda que pode estar associada à uma possível repassivação do material sem sucesso pois, na sequência (tempo de 623 segundos) há aumento abrupto atingindo valores de corrente de 10^{-3} A, quando ensaio foi finalizado.

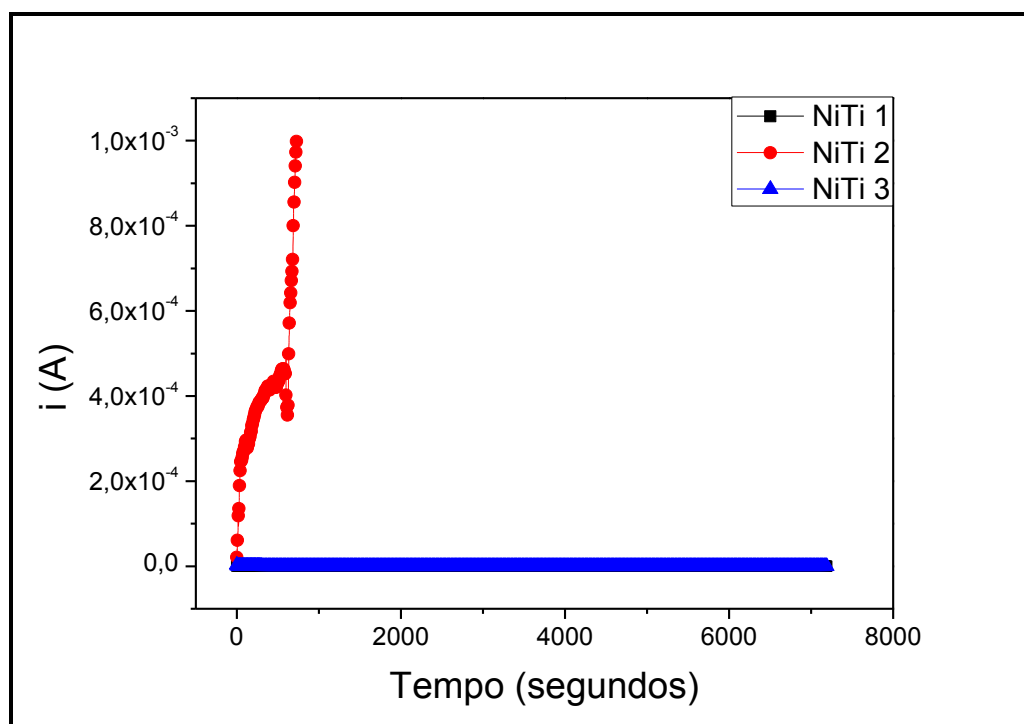


Figura 72– Etapa 3 dos ensaios de amperometria da liga de NiTi em solução de NaCl 0,9%.

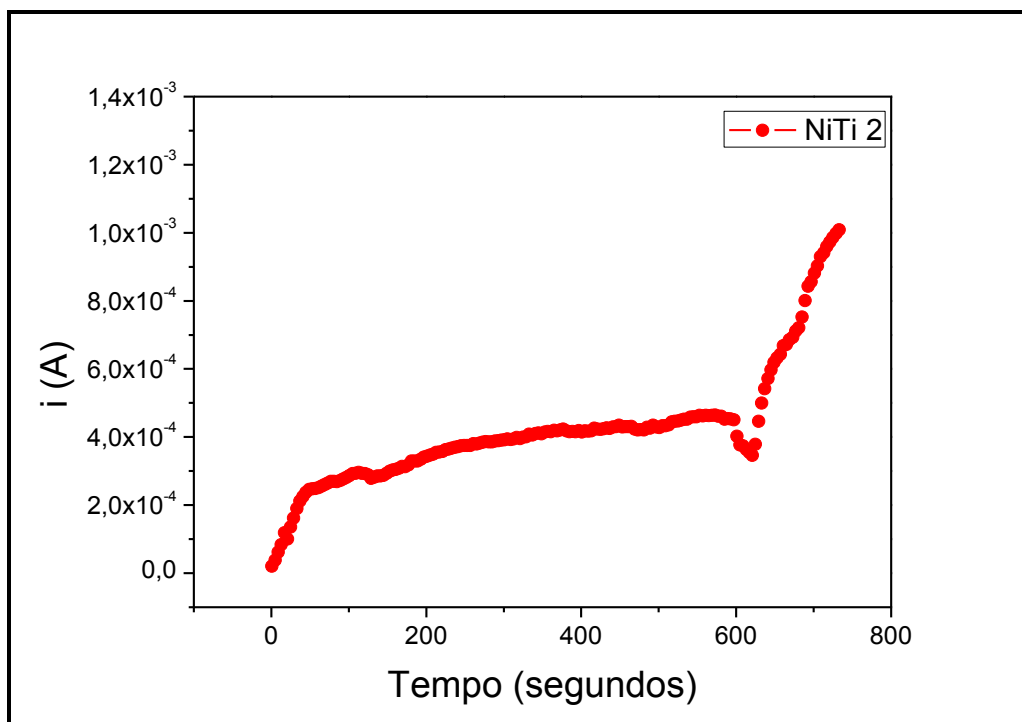


Figura 73– Corpo de prova 2, em detalhe, da etapa 3 dos ensaios de amperometria da liga de NiTi.

A liga de NiTiCo apresentou comportamento diferente, tendo o material não apresentado repassivação, permanecendo no processo de corrosão iniciado na etapa 2, como visto na Figura 74. As curvas apresentaram um aumento abrupto da corrente até atingirem o valor de corrente estipulado para corte, no tempo de 383 segundos para o corpo de prova 1 e 196 segundos para o corpo de prova 2. O filme óxido foi incapaz de se reconstituir o que levaria à repassivação do material após a remoção da deformação.

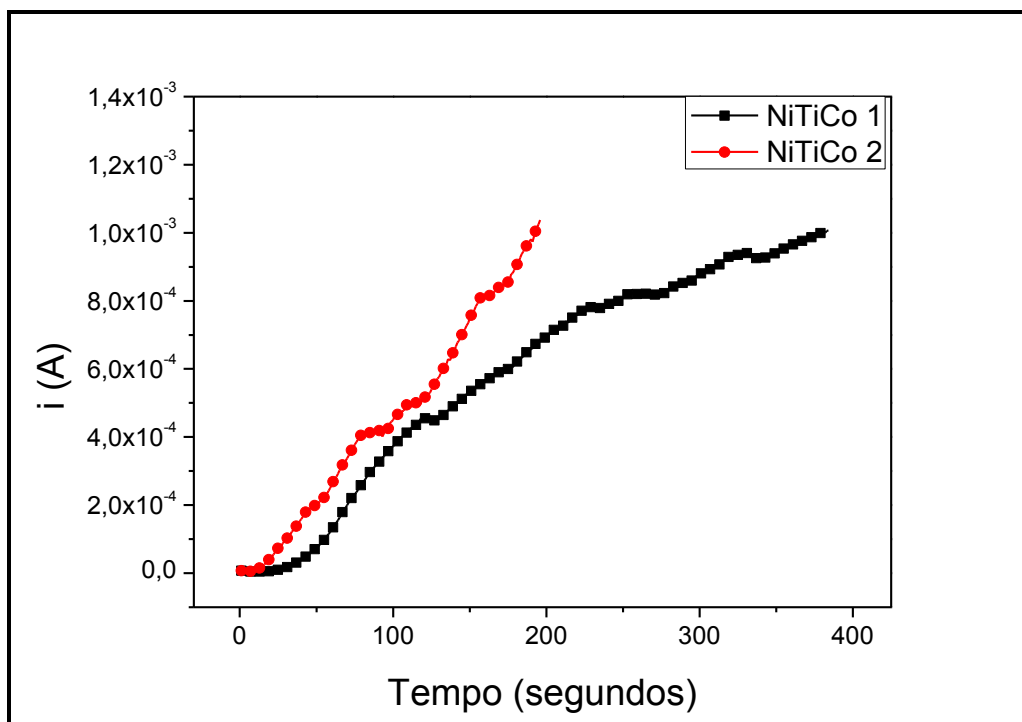


Figura 74– Etapa 3 dos ensaios de amperometria da liga de NiTiCo em solução de NaCl 0,9%.

Os corpos de prova 1 e 4 de NiTiCr, apresentaram comportamento semelhante aos corpos de prova 1 e 3 de NiTi, apresentando corrente estável de valor zero por todo tempo de ensaio, mostrando a capacidade destes corpos de prova de repassivar nesta etapa (Figura 75).

Na Figura 76 é apresentado em detalhe a curva do corpo de prova 2 de NiTiCr que não sofreu repassivação. Pode ser observado, tanto na Figura 75 como na 76, que desde o início do ensaio este corpo de prova apresentou aumento de corrente o que sugere a ocorrência de corrosão localizada ou dissolução do material iniciado na etapa 2.

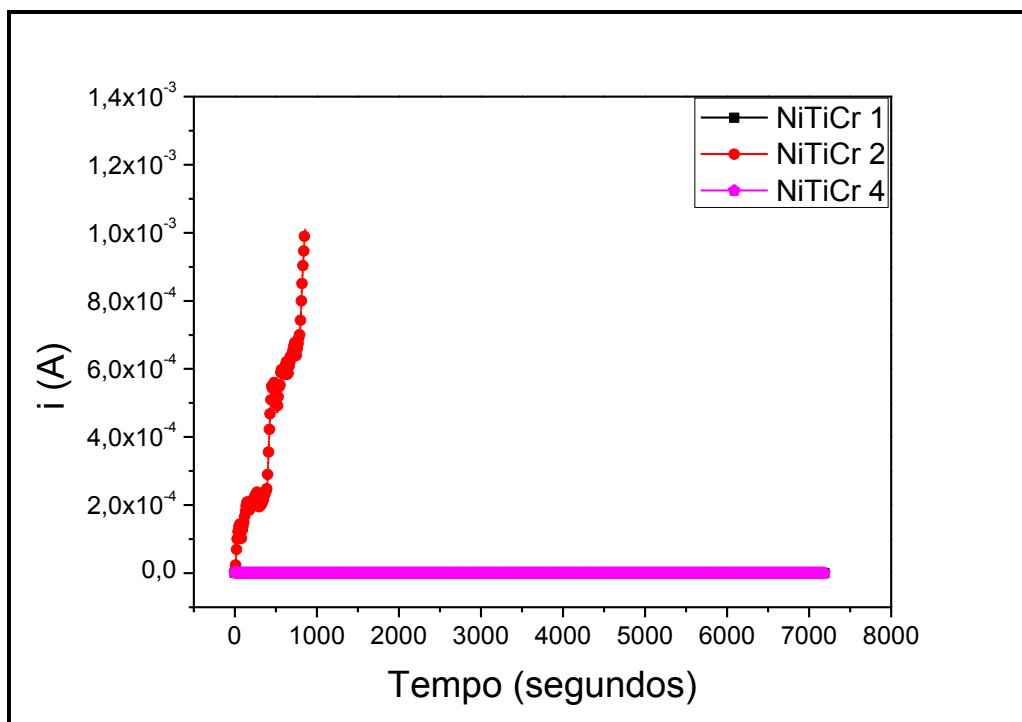


Figura 75- Etapa 3 da amperometria da liga NiTiCr em solução de NaCl 0,9%.

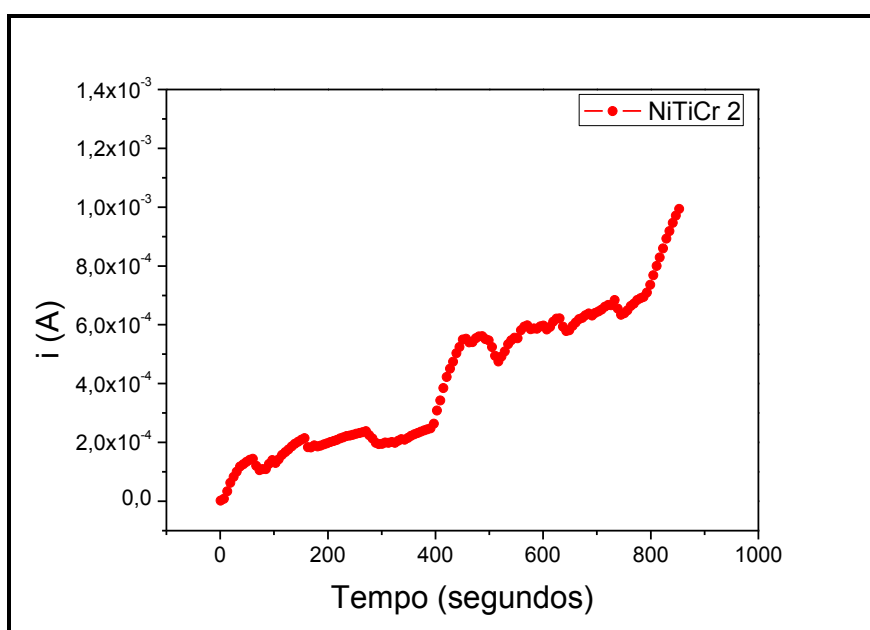


Figura 76- Corpo de prova 2, em detalhe, da etapa 3 da amperometria da liga de NiTiCr.

As imagens obtidas nas análises de MEV (Figura 77) apresentam os corpos de prova 1 e 3 da liga de NiTi que mesmo após a quebra do filme óxido na etapa 2, apresentaram na

etapa 3. Os corpos de prova 1 e 3 não apresentaram pites ou incrustações em sua superfície, assim como o corpo 2 que não repassivou na etapa 3 e é apresentado na Figura 78.

A liga binária, ainda que com regiões expostas ao eletrólito devido ao rompimento mecânico do filme por ação da deformação, se manteve resistente à corrosão com o potencial aplicado.

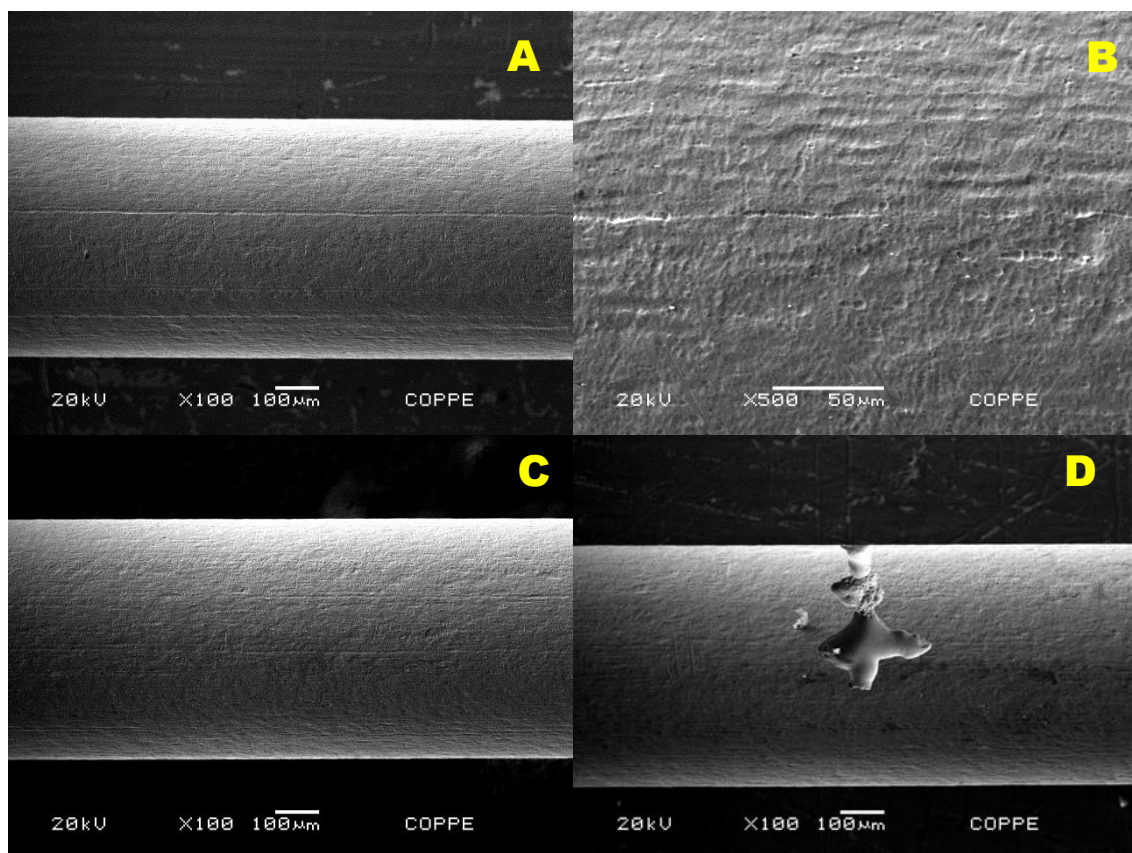


Figura 77 -MEV dos corpos de prova 1 e 3 da liga de NiTi após etapa 3 do ensaio de amperometria. Em A, aumento de 100x e em B aumento de 500x para o corpo de prova 1 sem presença de pites. Em C e em D, aumentos de 100x para corpo de prova 3 sem presença de pites, apenas com defeito no fio na região representada por D.

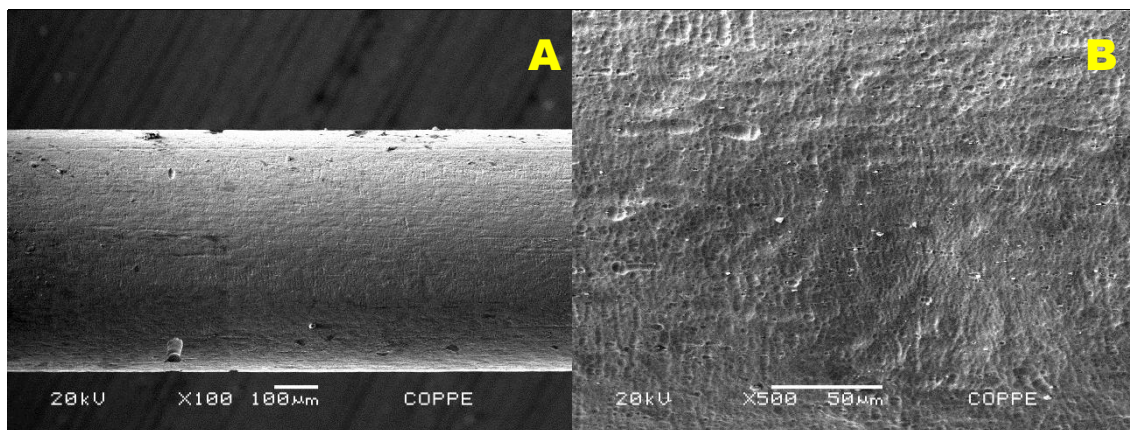


Figura 78 - MEV do corpo de prova 2 da liga de NiTi após etapa 3 do ensaio de amperometria. Em A, aumento de 100x e em B aumento de 100x, em regiões distintas.

As imagens (Figura 79) dos corpos de prova 1 e 4 da liga NiTiCr mostram que estes corpos de prova apresentaram em sua superfície pites e incrustações correspondente ao processo de corrosão localizada iniciado na etapa 2. Diferente da liga binária, a liga NiTiCr quando submetida à deformação crescente, e carga constante, juntamente com processo eletroquímico, não foi capaz de resistir à corrosão quando da ruptura mecânica do filme expondo regiões do material ao eletrólito enquanto era aplicado potencial anódico correspondente à faixa passiva do material. Quando o processo de deformação crescente foi interrompido e o material submetido à deformação constante, os corpos de prova 1 e 4 apresentaram repassivação. No caso do corpo de prova 2 desta liga, seu filme não foi capaz de repassar havendo prosseguimento no processo de corrosão localizada iniciado na etapa anterior (Figura 80).

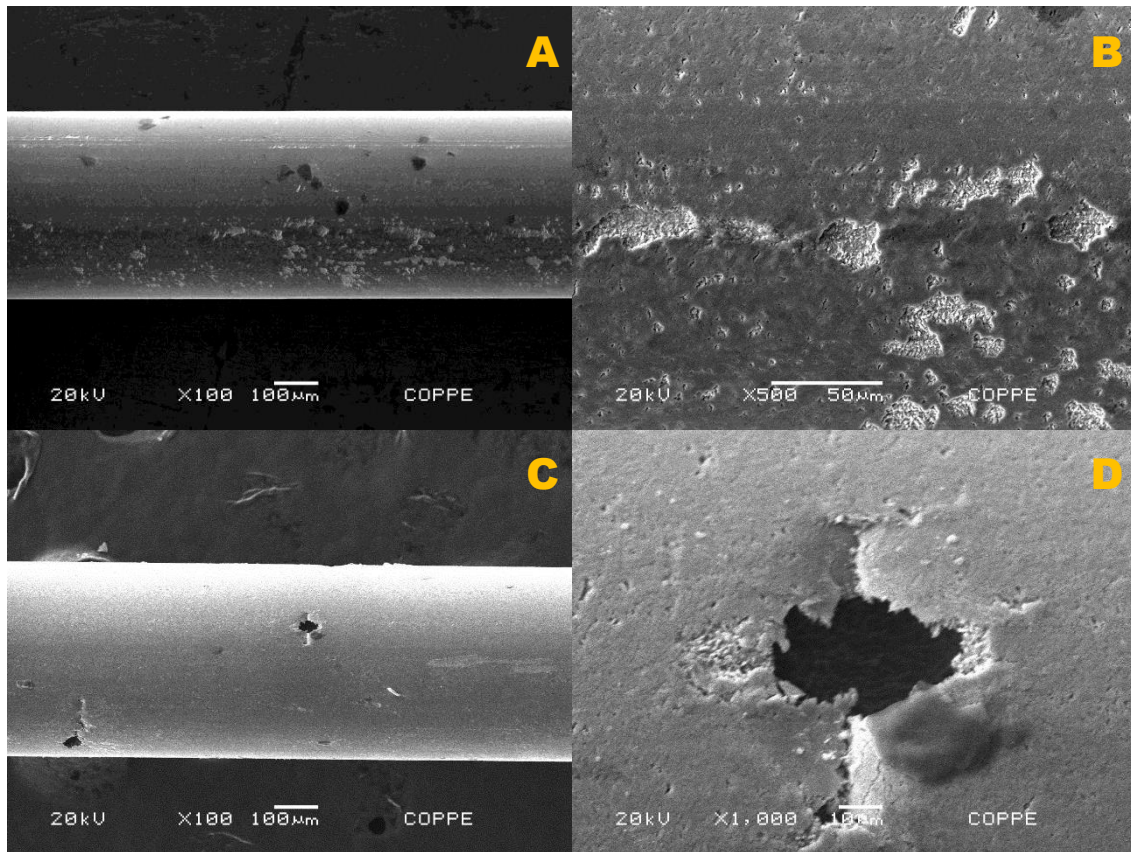


Figura 79 - MEV dos corpos de prova 1 e 4 da liga de NiTiCr após etapa 3 do ensaio de amperometria. Em A, aumento de 100x e em B aumento de 500x do corpo de prova 1 apresentando regiões e com incrustações em sua superfície. Em C, aumento de 100x e em D, aumento de 500x do corpo de prova 4 apresentando pites em sua superfície.

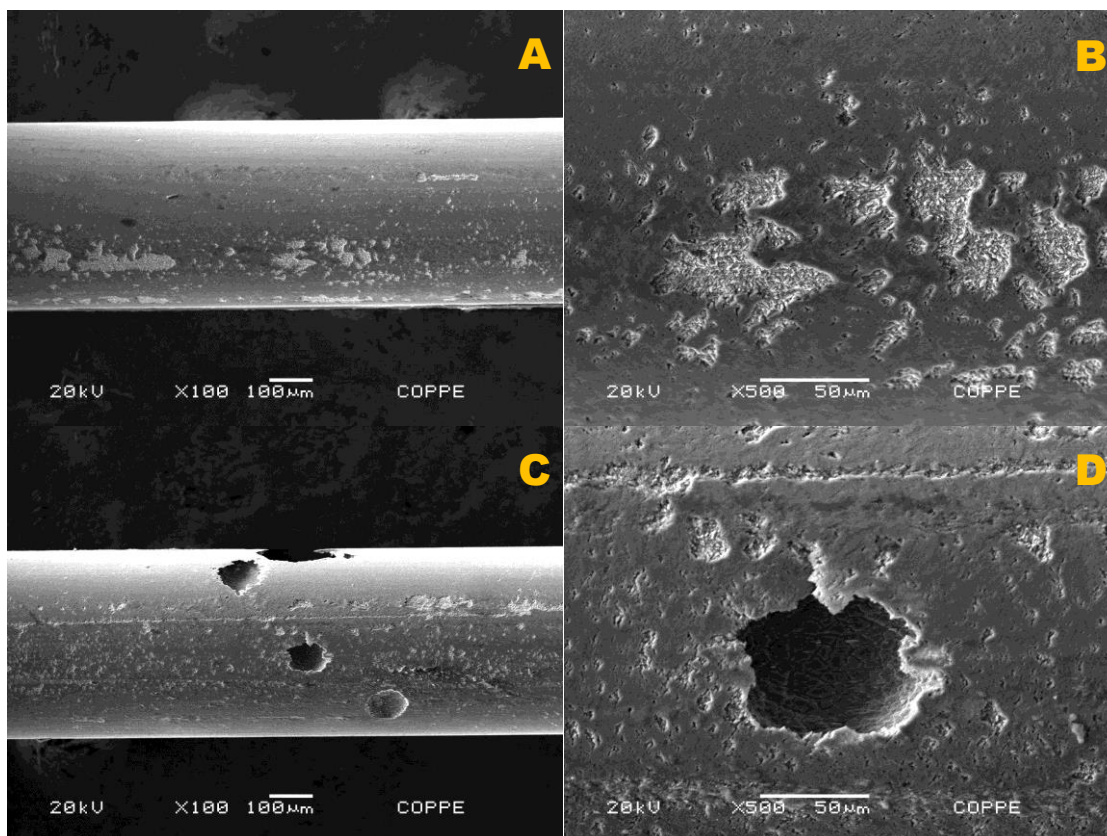


Figura 80- MEV do corpo de prova 2 de NiTiCr. Em A, aumento de 100x, de região com incrustações e em B, aumento de 500x da mesma região. Em C, aumento de 100x, de região adjacente a anterior, com presença de pites, e em D, aumento de 500x da região com pites.

A liga de NiTiCo apresentou menor resistência à corrosão, sendo o material que mais fraturou durante os ensaios de amperometria. As imagens de MEV (Figura 81) apresentam os corpos de prova 1 e 2 da liga de NiTiCo, que foram os únicos desta liga que prosseguiram até a etapa 3. Diferentemente da liga binária, não apresentaram repassivação, apresentando corrosão localizada para todos seus corpos de prova nesta etapa, dando continuidade ao processo iniciado na etapa 2, o que foi comprovado pela presença de pites.

A imagem da Figura 82 corresponde às regiões de fratura do corpo de prova 4, onde nota-se que a presença dos pites contribuíram para a fratura do material na etapa 2. Esta

ocorrência evidencia que, mesmo que haja a presença de poucos pites no material, o pite associado ao rompimento mecânico do filme pode promover a formação de microtrincas na superfície da amostra que podem levar mais facilmente à fratura comparado com o rompimento eletroquímico do filme. A deformação desta etapa parece ter agravado o comportamento das trincas, levando mais facilmente à fratura do material. A Figura 82 mostra nas regiões A e B adjacente à fratura, com poucos pites de grande profundidade, associados ao processo eletroquímico e à deformação, após o rompimento mecânico do filme.

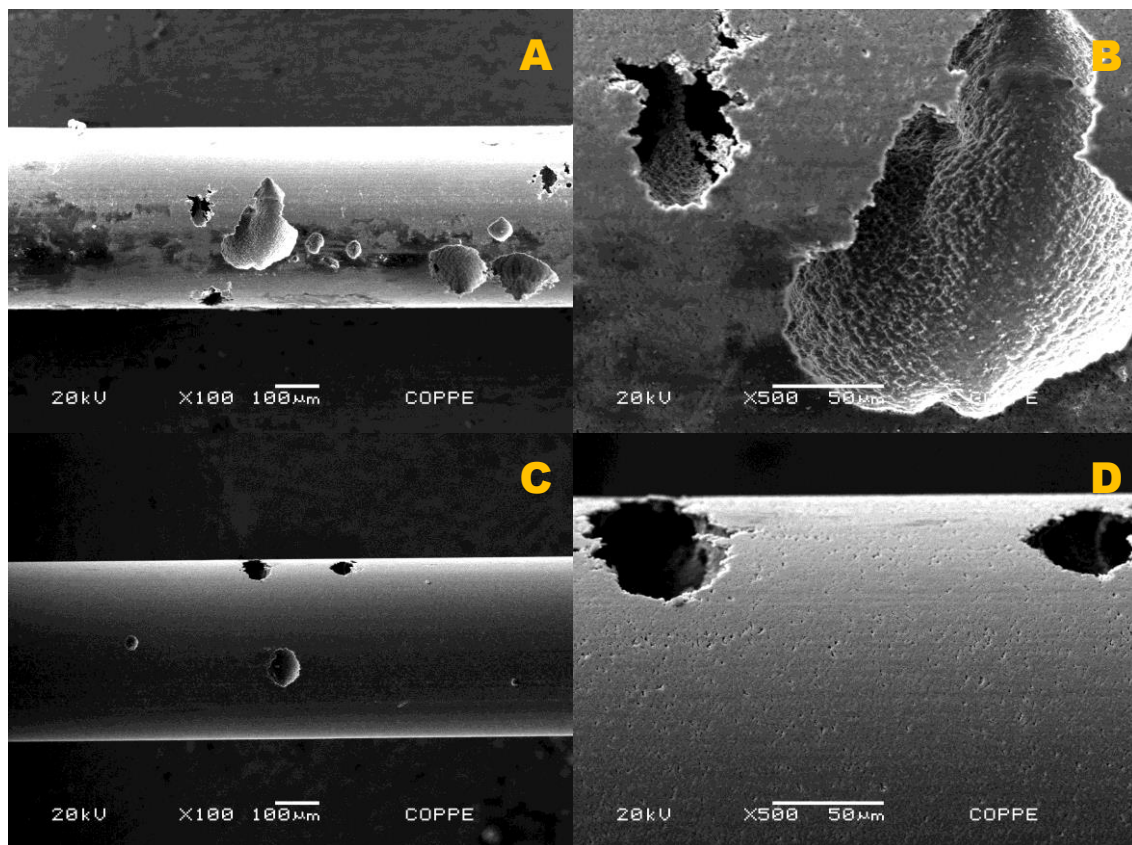


Figura 81 – MEV corpos de prova 1 e 2 da liga de NiTiCo após etapa 3 de amperometria. Em A, aumento de 100x, e em B aumento de 500x, do corpo de prova 1. Em C, aumento de 100x, e em D, aumento de 500x do corpo de prova 2. Há presença de pites associados as etapas 2 e 3 de amperometria.

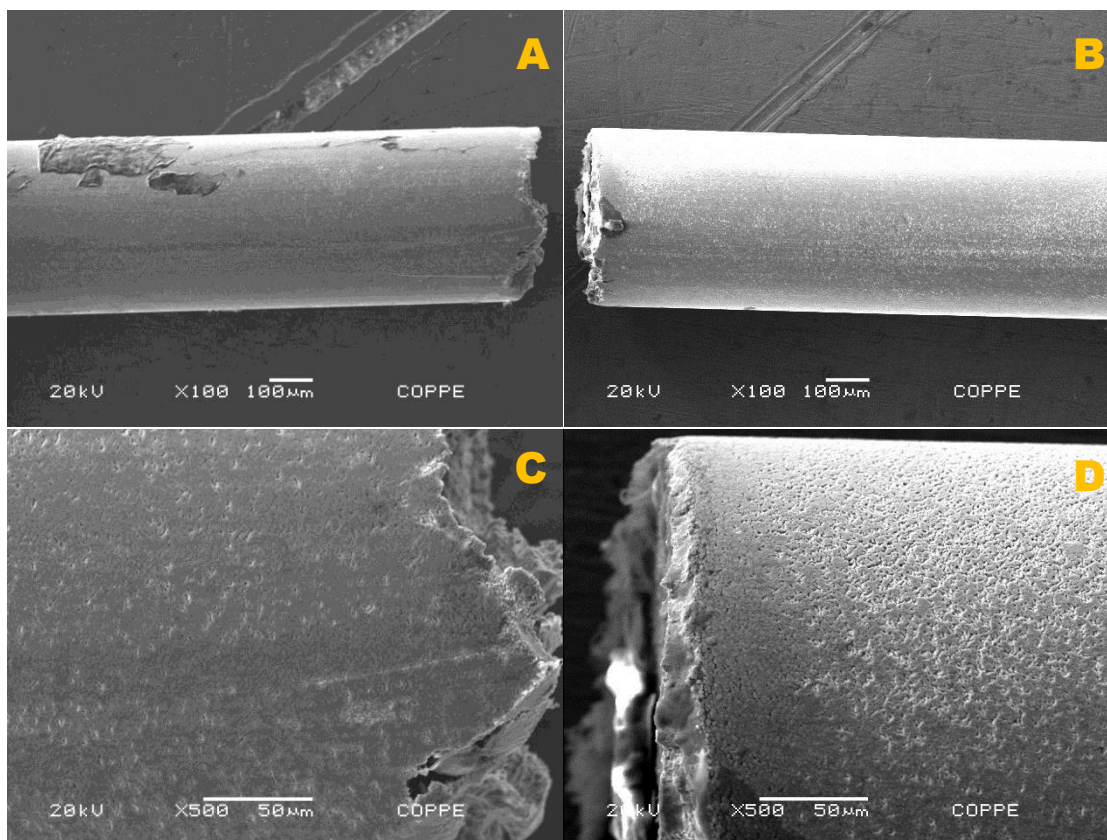


Figura 82 – MEV corpo de prova 4 da liga de NiTiCo após etapa 3 de amperometria. Em A e B, aumento de 100x, das regiões da fratura do fio. Em C e D, aumento de 500x da região da fratura. Há presença de pites na região da fratura associados a etapa 2.

As imagens de MEV (Figuras 83 e 84) apresentam respectivamente os corpos de prova 3 das ligas de NiTiCr e NiTiCo, que apresentaram fratura ainda na etapa 1 de seus ensaios. Nesta etapa 1, o filme rompido mecanicamente durante a deformação crescente imposta ao material durante a montagem do ensaio, pode não ter se recomposto de forma adequada quando a deformação é mantida constante, com o tempo de imersão, antes da aplicação de potencial. O filme pode ter apresentado falhas, e quando da aplicação de potencial anódico, ainda que este correspondesse a uma região passiva, o material pode ter sofrido corrosão localizada nestas regiões levando à fratura. Quando comparada à liga binária que não apresentou fratura e pites em nenhuma etapa do ensaio, as ligas ternárias apresentam uma menor resistência à corrosão sob tensão.

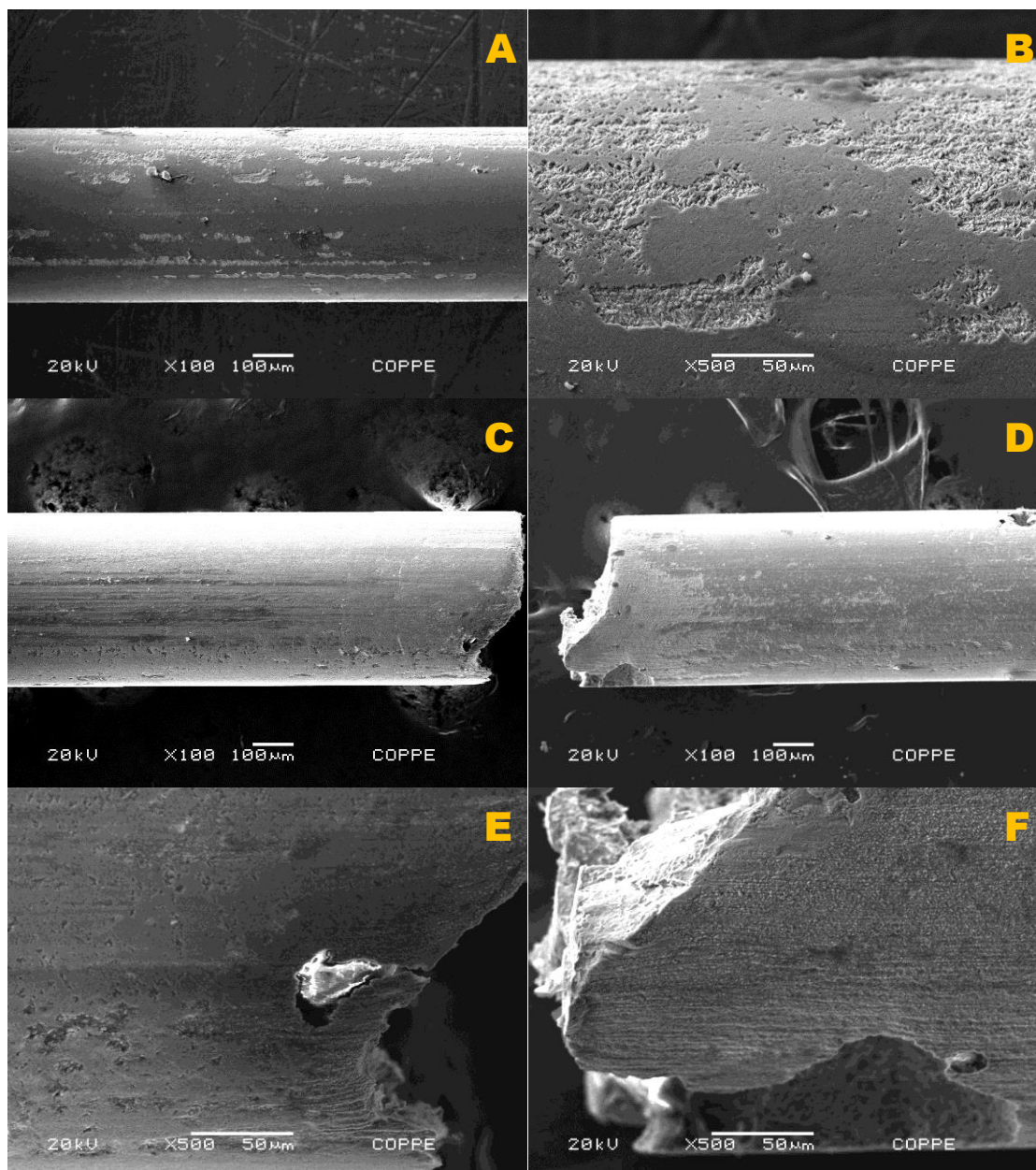


Figura 83 - MEV do corpo de prova 3 da de liga de NiTiCr após etapa 1 do ensaio de amperometria. Em A, aumento de 100x, apresentando poucas regiões em sua superfície com pite, e em B aumento de 500x, de uma das regiões com pite. Em C e D regiões da fratura do ensaio em aumento de 100x. Em E e F aumento de 500x das regiões da fratura, sendo possível visualizar o pite que levou a fratura do material.

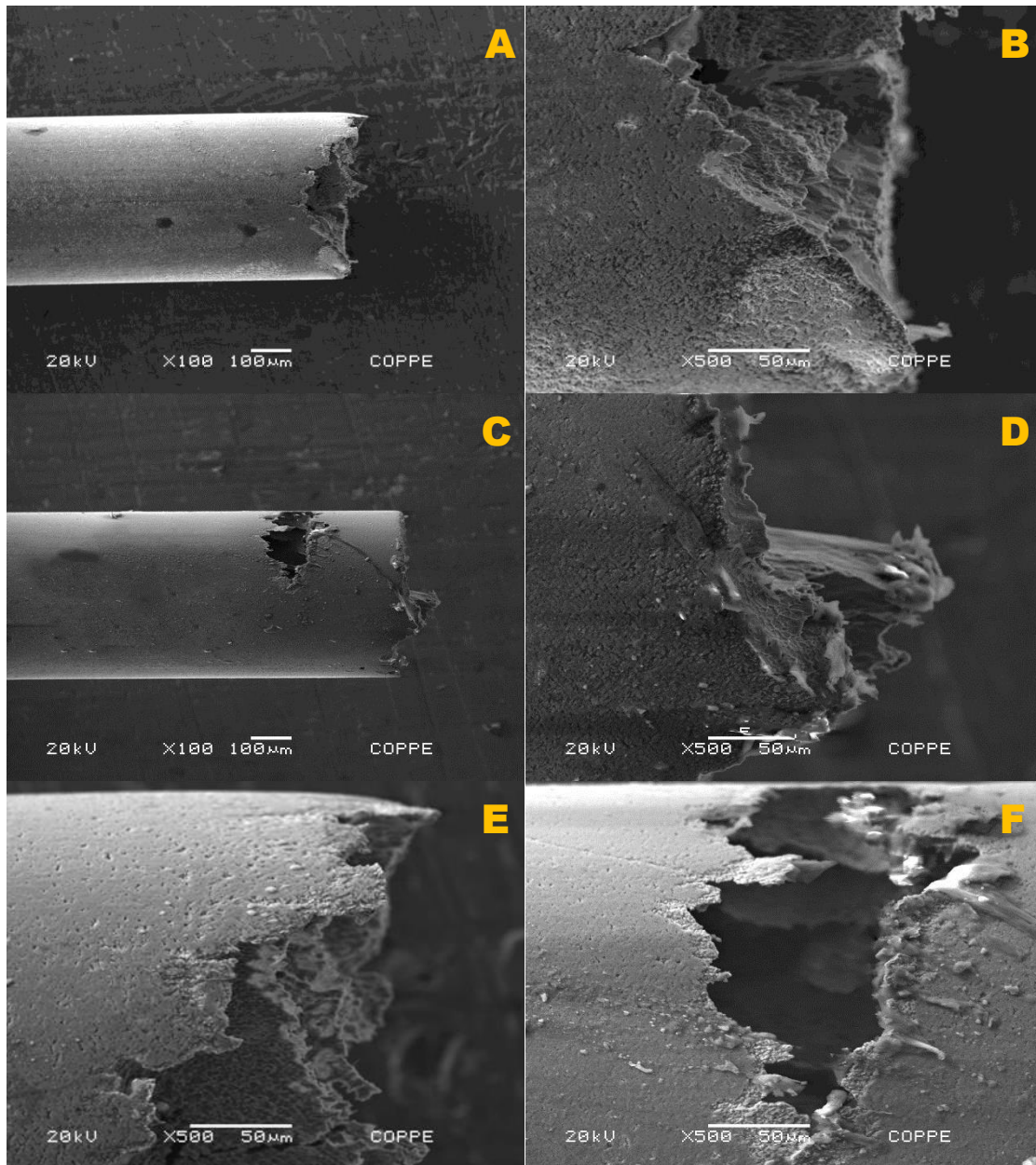


Figura 84 - MEV do corpo de prova 3 da de liga de NiTiCo após etapa 1 do ensaio de amperometria. Em A, aumento de 100x, de uma das regiões de fratura, e em B, aumento de 500x da mesma região. Em C, aumento de 100x da outro lado fraturado, em D, aumento de 500x da região mais inferior e em E, aumento de 500x da região mais superior da fratura. Em F, aumento de 500x da região de pites.

A liga de NiTiCo após sofrer deformação que levou à ruptura mecânica do filme óxido na superfície do fio, não foi mais capaz de formar um novo filme óxido, mesmo quando o material não era mais submetido à uma deformação crescente sendo apenas mantido em deformação constante. Sendo assim, o filme óxido formado sobre esta liga não foi capaz de se recompor. A liga de NiTi e NiTiCr apresentaram capacidade de repassivação quando a deformação se manteve constante, mas sob deformação crescente seu filme não foi capaz de se repassar à medida que era rompido mecanicamente expondo regiões do material ao eletrólito.

Dentre as ligas testadas no conjunto de etapas dos ensaios de amperometria foi possível observar o melhor comportamento para a liga binária, pois mesmo com seu filme rompido ainda se manteve resistente à corrosão, sem presenças de pites ou indicativos de corrosão localizada, como visto nas imagens de MEV.

Portanto, considerando-se o comportamento das ligas frente à deformação juntamente a processos eletroquímicos a ordem de resistência à corrosão sob tensão avaliado neste trabalho foi NiTi > NiTiCr > NiTiCo.

O comportamento de capacidade de repassivação quando do rompimento de seu filme para a liga NiTi, já havia sido mencionado por CHAN *et al.* (2012a). Os autores também encontraram correntes estáveis para a liga binária sob tensão em ensaio de amperometria.

RONDELLI & VICENTINI (2000) utilizaram um método diferenciado de ensaio potenciostático, onde submetiam a superfície passiva à vários potenciais com o tempo, avaliando a corrente que o material apresentava. Os valores de potencial aplicados eram inicialmente baixos, sendo mais baixos que o potencial de pite encontrado para o material em ensaios potenciodinâmicos prévios, e a cada 2 minutos o valor do potencial aplicado era aumentado até atingir 800mV_{ECS}. Esta variação de potencial baseia-se no

fato de que a iniciação do pite não depende do tempo e do potencial encontrado como de pite nos ensaios potenciodinamicos.

Comparando as imagens de imagens de MEV obtidas após os ensaios potenciodinamicos e potenciostaticos realizados em região do patamar pseudoelástica dos materiais avaliados, permitem observar que os danos promovidos na superfície das amostras que passaram pela polarização foram maiores, como pode ser visto nas Figuras 85, 86 e 87. Os pites apresentados nas superfícies dos corpos de prova submetidos aos ensaios potenciostaticos, apresentaram-se em pouca quantidade com grande profundidade, diferente dos pites dos corpos de provas submetidos aos ensaios potenciodinâmicos sob tensão que eram menores, com menor profundidade apesar da maior quantidade de defeitos. Ainda assim, os pites ocasionados no processo potencioestático apresentaram maior probabilidade de levar à fratura e falha do material que os apresentados nos corpos de prova submetidos aos ensaios potencidinamicos.

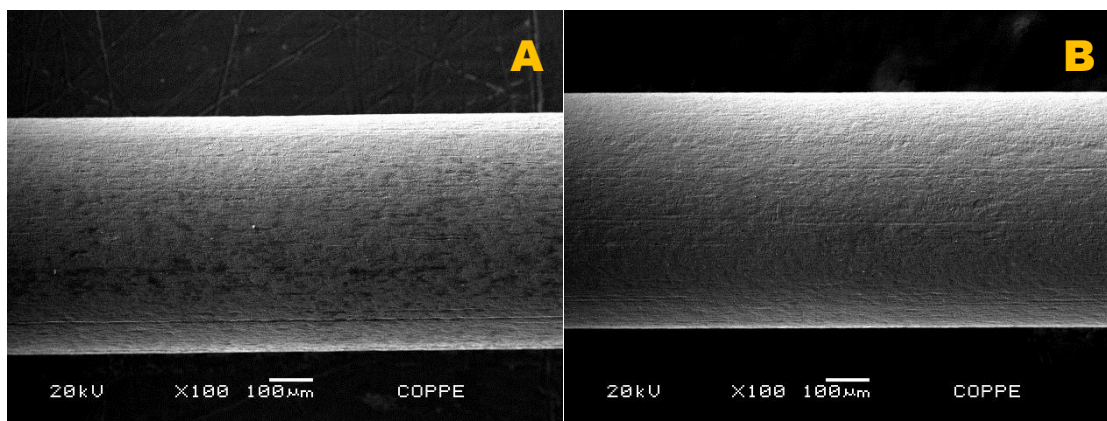


Figura 85- MEV de liga de NiTi após ensaio eletroquímico. Em A, após ensaio de polarização anódica, e em B após ensaio de amperometria.

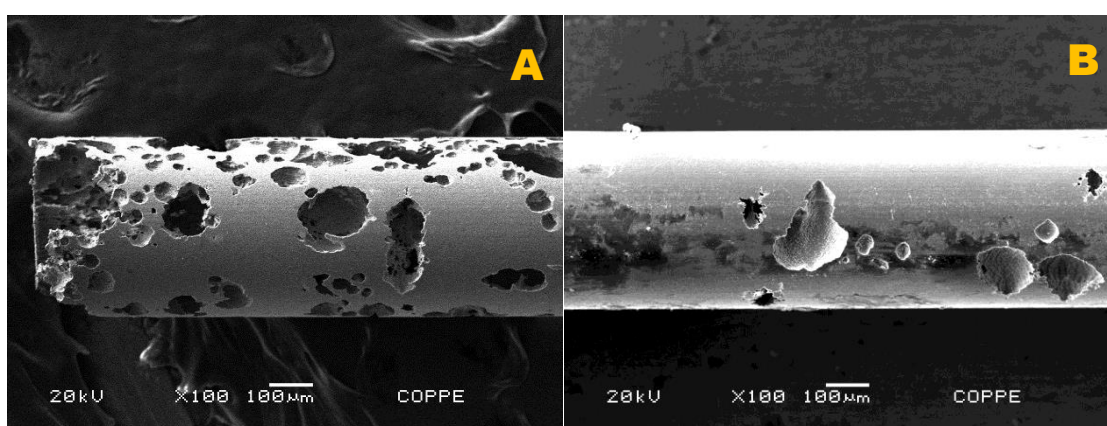


Figura 86- MEV de liga de NiTiCo após ensaio eletroquímico. Em A, após ensaio de polarização anódica, e em B após ensaio de amperometria.

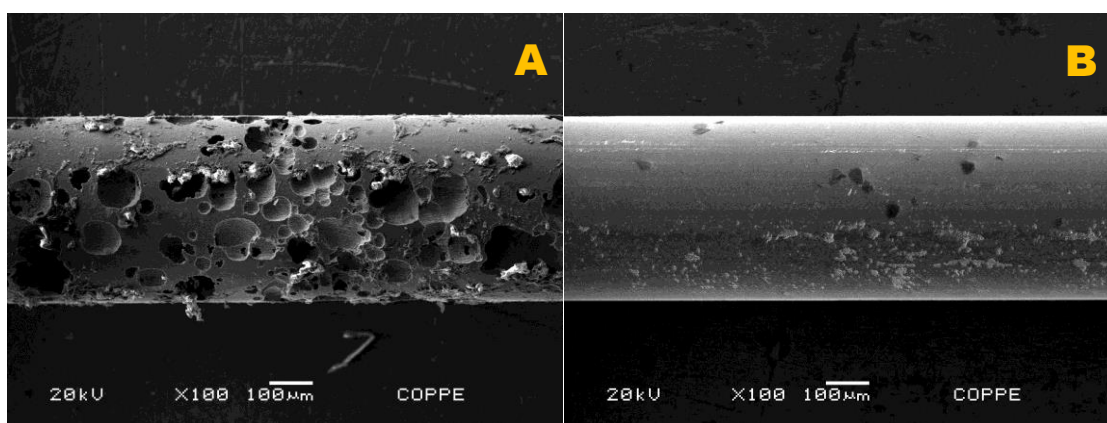


Figura 87- MEV de liga de NiTiCr após ensaio eletroquímico. Em A, após ensaio de polarização anódica, e em B após ensaio de amperometria.

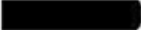
Sendo assim, é possível afirmar que os danos ocasionados no material pela ruptura mecânica de seu filme óxido por deformação crescente seguida de corrosão são mais graves que os danos que podem ser ocasionados por ruptura eletroquímica deste filme quando sob deformação constante ainda que a quantidade de pites ocasionada pelo último seja maior. Como visto nos corpos de prova 3 das ligas ternárias nos ensaios de amperometria, um único pite foi capaz de levar o material à fratura. No caso da ruptura eletroquímica somente quando em grande quantidade esses pites foram capazes de levar à fratura do material.

A relação de corpos de prova que durante os ensaios sofreram fratura nos ensaios de polarização anódica sob tensão e nos ensaios de amperometria são apresentados na Tabela 22. Na Tabela 21 são apresentados os comportamentos finais obtidos por cada corpo de prova de cada liga, avaliados nas diferentes etapas dos ensaios de amperometria. A liga binária não apresentou fraturas para nenhum dos ensaios até aqui relatados, sendo mais resistente à corrosão sob tensão que as ligas ternárias aqui testadas.

Tabela 21 – Relação de corpos de prova fraturados durante ensaios de amperometria sob tensão.

Ensaio de Amperometria sob tensão				
Liga		Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
NiTi	1			
	2			
	3			
NiTiCo	1			
	2			
	3			
	4			
	5			
NiTiCr	1			
	2			
	3			
	4			

Legenda :

 Passivação estável

 Corrosão localizada sem fratura

 Corrosão localizada com fratura

 Repassivação

Tabela 22 – Relação de corpos de prova fraturados durante ensaios sob tensão.

Polarização sob tensão			Amperometria		
	Com fratura	Sem fratura		Com fratura (Etapa)	Sem fratura
NiTi 1		X	NiTi 1		X
NiTi 2		X	NiTi 2		X
NiTi 3		X	NiTi 3		X
Polarização sob tensão			Amperometria		
	Com fratura	Sem fratura		Com fratura (Etapa)	Sem fratura
NiTiCo 1	X		NiTiCo 1		X
NiTiCo 2	X		NiTiCo 2		X
NiTiCo 3	X		NiTiCo 3	X (etapa 1)	
–	–	–	NiTiCo 4	X (etapa 2)	
–	–	–	NiTiCo 5	X (etapa 2)	
Polarização sob tensão			Amperometria		
	Com fratura	Sem fratura		Com fratura (Etapa)	Sem fratura
NiTiCr 1		X	NiTiCr 1		X
NiTiCr 2	X		NiTiCr 2		X
NiTiCr 3	X		NiTiCr 3	X (etapa 1)	
–	–	–	NiTiCr 4		X

Diante desses dados nota-se que as ligas ternárias não são capazes de suportar ciclos alternados de carregamento e descarregamento, na região do patamar pseudoelástico, com possibilidades de ocorrência de corrosão no mesmo, prejudicando o seu uso em aplicações biomédicas, comparativamente à liga binária.

Levando em consideração as informações fornecidas pelos fabricantes da condição de tratamento do material, juntamente com as informações obtidas em revisão de literatura até aqui citadas, é possível que aplicação de tratamentos de superfície e tratamentos

térmicos nas ligas ternárias aqui testadas, possam promover alterações em seu filme óxido de forma a melhorar as propriedades de resistência à corrosão dos mesmos, tornando-as mais próximas das propriedades aqui observadas na liga binária, sem alterar as propriedades mecânicas conseguidas com as adições ternárias.

As Figuras 88 e 89, são apresentadas imagens do momento em que alguns corpos de prova fraturaram durante os ensaios sob tensão. Nestas imagens é possível ver o rompimento e afastamento das extremidades fraturadas devido a remoção da tensão e retorno do material, que se encontrava em regime pseudoelástico, ao seu comprimento inicial, ainda com ensaio montado, logo após a fratura.

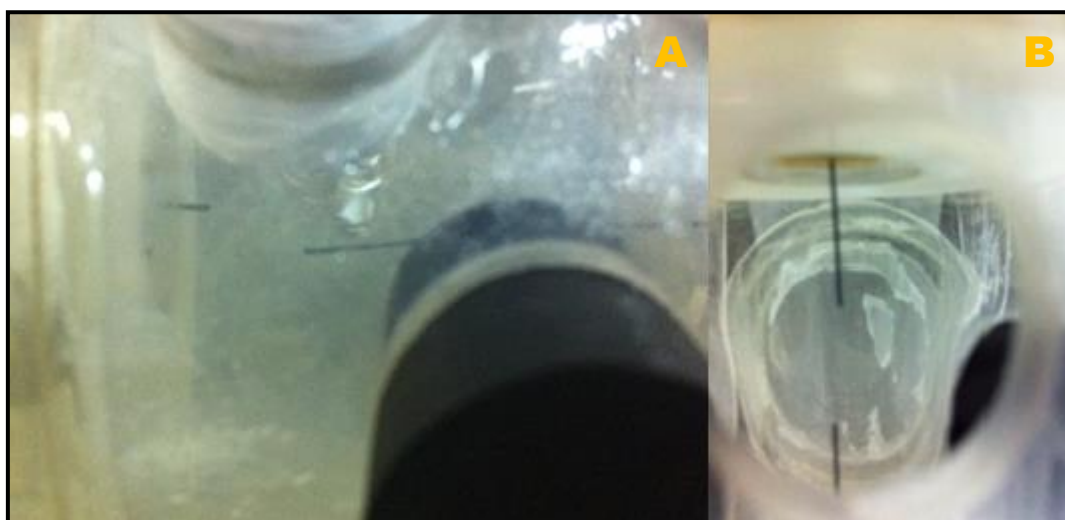


Figura 88 – Imagem da fratura do corpo de prova 3 da liga de NiTiCo durante ensaio de amperometria sob tensão, dentro da célula eletroquímica. Em A, visão horizontal da célula, e em B visão aproximada da região de fratura.

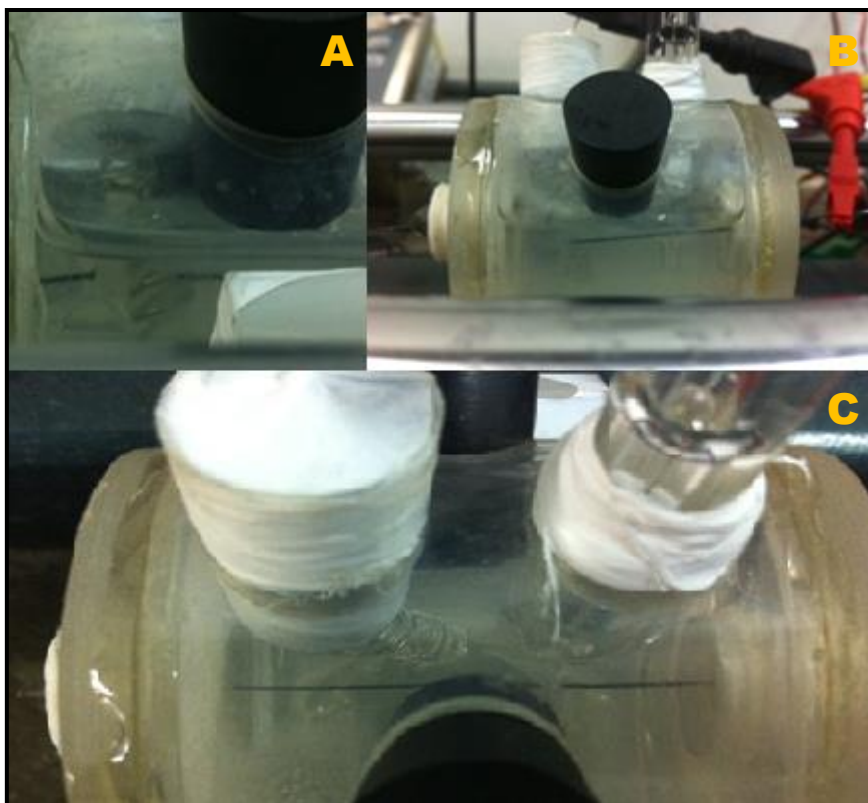


Figura 89 – Imagem da fratura do corpo de prova 3 da liga de NiTiCr durante ensaio de polarização sob tensão, dentro da célula eletroquímica. Em A, visão aproximada, em B, visão geral do ensaio montado, em C visão superior da fratura do corpo de prova dentro da célula eletroquímica.

4.4-ANALISE COMPARATIVA ENTRE AS CONDIÇÕES DE ENSAIO.

Com a finalidade de avaliar a resistência à corrosão das ligas selecionadas foram comparados os resultados obtidos dos ensaios eletroquímicos em condições sem aplicação de tensão, ou seja, condição em que o material se apresenta na fase austenítica, e em condição sob tensão, condição em que o material apresenta parte da fase martensítica, uma vez que os valores de tensão utilizados correspondem a região do patamar pseudoelástico do material. Para a condição sem aplicação de tensão, para efeito comparativo, foram utilizados os resultados da condição sem esterilização por autoclave para não atribuir mais uma variável, apesar de a condição com autoclave não ter apresentado diferenças significativas na resistência à corrosão.

É analisado se a aplicação de tensão influenciou no comportamento de corrosão das ligas, ou seja, se a forma em que o material se encontra em serviço pode afetar seu comportamento de corrosão.

Os parâmetros de resistência à polarização nessas condições podem ser vistos na Tabela 23, e as curvas de impedância do diagrama de Nyquist na Figura 90. A partir dos valores da Tabela 23 observa-se a redução na resistência à polarização quando da aplicação de tensão correspondente àquela região do patamar pseudoelástico dos materiais.

O conjunto de informações obtidas pelo diagrama de Nyquist, juntamente com os valores de R_p , caracterizam uma maior resistência à polarização para a condição sem aplicação de tensão das ligas testadas.

As ligas ternárias apresentaram menores valores de resistência à polarização quando comparadas às ligas binárias, e assim como estas, apresentaram maiores valores de resistência à polarização para a condição sem aplicação de tensão, como mostrado na Tabela 23, sendo que nas ligas ternária a diferença entre essas condições ter sido menor.

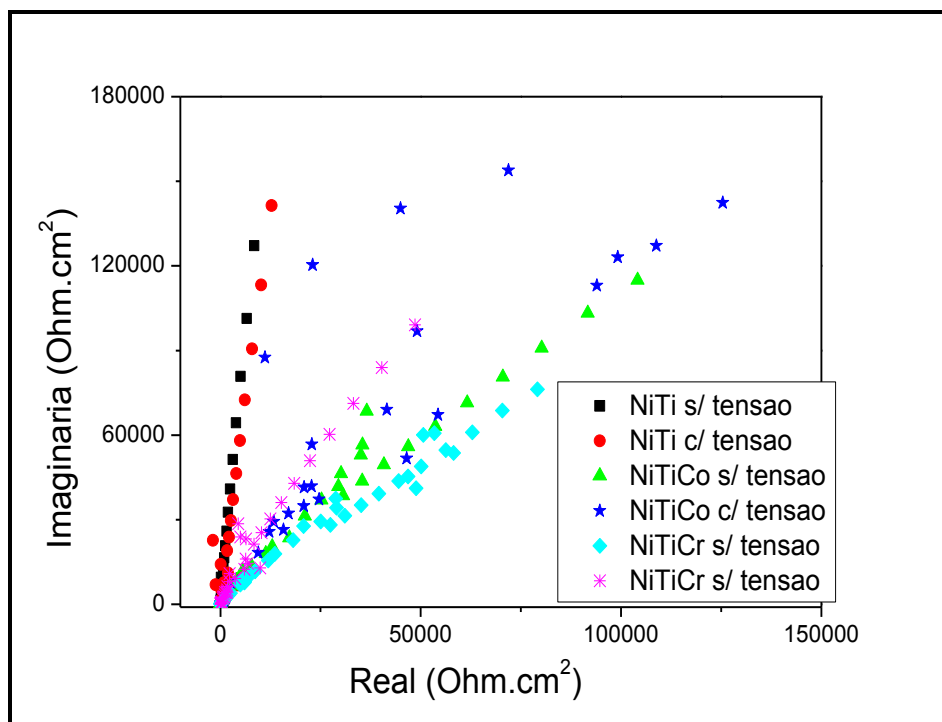


Figura 90- Curvas de Impedancia Eletroquímica das ligas a base de NiTi comparativas das condições com e sem autoclave.

Tabela 23- Valores médios de R_p das curvas de impedância eletroquímica das ligas a base de NiTi nas condições com e sem aplicação de tensão.

Liga	Condição	R_p (Ohm.cm ²)
NiTi	s/ tensão	23,982 M
	c/ tensão	3,9975 M
NiTiCo	s/ tensão	5,009 M
	c/ tensão	1,5490 M
NiTiCr	s/ tensão	3,447 M
	c/ tensão	1,5737 M

KASSAB (2009) em avaliação de fios da liga NiTi em solução de NaCl 0,9% também observou uma redução dos valores de R_p para a liga quando sob deformação, sugerindo

que esta redução pode estar associada ao rompimento mecânico do filme expondo regiões do material ao eletrólito.

A Figura 91 apresenta a comparação das curvas de polarização anódica quando das condições com e sem aplicação de tensão, e os valores obtidos de parâmetros de corrosão através destas curvas são apresentados na Tabela 24.

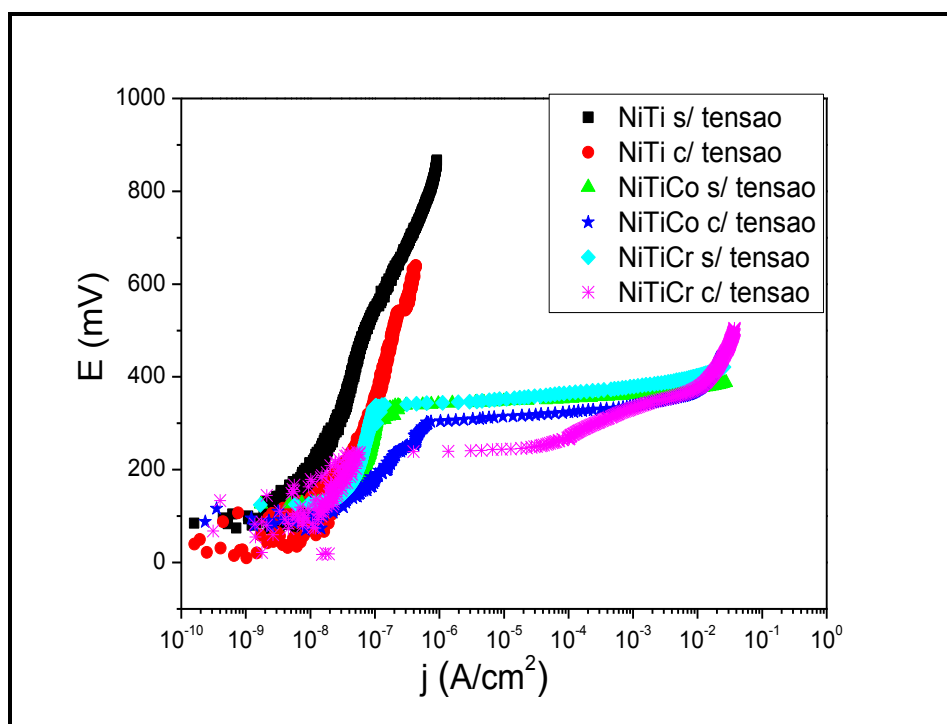


Figura 91- Curvas de polarização anódica das ligas a base de NiTi nas condições com e sem aplicação de tensão.

Tabela 24- Valores médios dos parâmetros de corrosão das ligas a base de NiTi nas condições com e sem aplicação de tensão.

Liga	Condição	$E_{corr}(mV_{ECS})$	$E_{pite}(mV_{ECS})$	$j_p(A/cm^2)$	$\Delta E(mV_{ECS})$
NiTi	s/ tensão	53	*	$7,69 \times 10^{-7}$	*
	c/ tensão	-159	*	$3,6 \times 10^{-8}$	*
NiTiCo	s/ tensão	140	325	$6,03 \times 10^{-8}$	197
	c/ tensão	60	292	$1,3 \times 10^{-7}$	232
NiTiCr	s/ tensão	125	317	$5,44 \times 10^{-8}$	192
	c/ tensão	-4	276	$1,3 \times 10^{-8}$	280

(* sem corrosão localizada)

CHAN *et al* (2012b) acompanharam o potencial de corrosão de uma mesma liga de NiTi tratada, durante o tracionamento da mesma, onde também observaram a redução dos valores de potencial de corrosão na presença da fase martensítica quando comparados aos valores encontrados quando apenas a fase austenítica estava presente. O resultado encontrado pelos autores, assim como o resultado aqui apresentado, pode estar associado à ruptura do filme durante o tracionamento fazendo com que regiões do metal sejam expostas ao eletrólito enquanto um novo filme é formado.

Os parâmetros apresentados na Tabela 24 mostram valores de ΔE mais altos para a condição com aplicação de tensão que podem estar associados à redução do potencial de corrosão quando desta condição. A diferença encontrada para os valores de ΔE para as condições dos ensaios deste trabalho não foi significativa.

No caso do potencial de pite das ligas ternárias a redução destes valores de ΔE na condição com tensão quando comparadas a condição sem tensão foram pequenas. Entretanto, essas alterações promovidas pela presença da deformação pseudoelástica, assim como nas ligas binárias, não podem ser excluídas do comportamento de corrosão das ligas. Esta redução de ΔE pode estar associada ao processo concomitante de ruptura e formação de novo filme óxido quando empregada a deformação sobre os fios.

A ausência de potencial de pite para a liga binária está de acordo com os resultados obtidos por RONDELLI & VICENTINI (2000) que compararam fios ortodônticos comerciais de diferentes fabricantes e não detectaram diferenças entre as condições sem tensão e com tensão correspondente a 4 % de deformação. Não houve presença de corrosão localizada para ambas as condições na maioria de seus resultados. Os fios que apresentaram potencial de pite apresentaram valores altos e similares para as duas condições. Os autores ainda citam que a presença da fase martensítica não afetou o potencial de pite da liga binária.

SEGAL (2009) avaliaram corrosão sob tensão em vários níveis de flexão de fios ortodônticos da liga binária. Assim como nos resultados de RONDELLI & VICENTINI (2000) e resultados aqui encontrados, não identificaram diferenças no comportamento de corrosão pela mudança de fase da liga. As pequenas variações encontradas foram de densidade de corrente, que se apresentou um pouco mais baixa, com a presença de fase martensítica e de deformação, esses resultados estão de acordo com aqueles encontrados no presente trabalho, e não ocorreram mudanças para potenciais de pite.

KASSAB (2009) avaliou a resistência à corrosão da liga binária em solução de NaCl 0,9% nas regiões pseudoelástica, plástica e em região sem aplicação de deformação. Foi observado que a deformação não promoveu grandes alterações no potencial de pite, apesar da redução dos valores de resistência à polarização. Esta redução do R_p pode estar associada à instabilidade no filme gerada pela deformação. SHABALOVSKAYA (2009a), assim como nos estudos de KASSAB (2009), e nos resultados aqui apresentados, também observou uma redução do R_p em função da aplicação de tensão ao material, e também a redução de potenciais de corrosão e de pite quando sob tensão, para fios de NiTi, utilizando a mesma solução que foi usada neste estudo.

MONTERO-OCAMPO (2000) observaram, assim como no trabalho citado anteriormente, a redução dos valores de pite quando da avaliação da liga tensionada, mas, encontraram valores de densidade de correntes mais baixos para liga tensionada quando comparado a liga não tensionada, assim como no estudos de SEGAL *et al.* (2009) e nos resultados aqui mencionados. Este fato, segundo os autores, pode estar associado a uma exposição mais prolongada do material na solução salina que já é conhecido por melhorar a resistência à corrosão do material. Os autores apresentam que as diferenças encontradas podem não estar relacionadas diretamente a alteração cristalográfica promovida durante a transformação de fase na região pseudoelástica da liga, mas sim da presença de deformação, uma vez que os resultados encontrados partiram de comparações das avaliações feitas em regiões deformadas onde havia somente a presença de austenita (região elástica), com a presença de austenita e martensita (região pseudoelástica) e em região resultante da deformação plástica onde apenas a martensita estava presente.

Comparando os valores de resistência à polarização, as curvas de impedância e de polarização anódica para cada liga nas condições com e sem aplicação de tensão é possível concluir que o processo de deformação de uma forma geral, seja ela constante ou crescente, altera a resistência à corrosão das ligas testadas. A presença da deformação promove ruptura do filme óxido de forma que o material se torne mais suscetível a corrosão quando em serviço, o que é pouco estudado pela literatura.

Outro fator que alterou a resistência à corrosão, tanto na condição sob tensão como na condição sem tensão foi a adição dos elementos ternários, que quando presentes tonaram a liga mais susceptível à corrosão, independente da presença ou ausência de deformação. A redução dos potenciais de pite, dos valores de ΔE , e dos valores de R_p sugerem que a adição dos elementos ternários alterem o filme óxido de passivação,

assim como suas características de resistência à polarização, de acordo com os resultados aqui apresentados.

A presença da fase martensítica induzida por tensão pode não ser a explicação para redução do potencial de corrosão, dos valores de R_p , de densidade de corrente e do potencial de pite das ligas, mas sim a presença de deformação quando comparados aos valores encontrados quando há apenas a fase austenítica presente e nenhuma deformação.

De uma maneira geral o comportamento de corrosão esteve mais associado a composição química da liga e sua superfície, do que às alterações cristalográficas na liga no regime pseudoelástico, sendo a deformação fator de alteração de susceptibilidade à corrosão.

4.5- AVALIAÇÃO DE BIOCOMPATIBILIDADE

Diante da divergência encontrada quanto à biocompatibilidade das ligas à base de NiTi relacionada à liberação de ions Ni, que segundo alguns autores podem gerar efeitos tóxicos, foram realizados ensaios citotoxicidade para avaliação das ligas à base de NiTi. O critério utilizado para a escolha do tipo de célula, assim como o ensaio de citotoxicidade a ser utilizado foi baseado na norma ISO 10993-5. As células utilizadas foram células L929 adquiridas no banco de células do INMETRO e o ensaio escolhido foi o teste do vermelho neutro (NR), que marca o lisossomo das células viáveis para observação em microscópio. Os materiais foram empregados na forma de extrato, também baseado na norma.

Para a comparação e avaliação da viabilidade celular foram realizados controle positivo para morte celular (CP) com células em solução SDS, controle negativo para morte celular (CN) onde as células eram mantidas em meio de cultura sem a presença de contaminante, e por última células em meio contendo o extrato previamente preparado em diferente concentrações.

As células em solução SDS foram avaliadas através da chamada Curva SDS (sodiododecilsulfato, SIGMA) sendo a solução aplicada em diferentes diluições (100µg/mL, 68,1 µg/mL, 46,4 µg/mL, 31,6 µg/mL, 21,5µg/mL, 14,7 µg/mL, 10µg/mL, 6,8 µg/mL). O SDS funciona como um detergente para a membrana celular, sendo portanto causador de morte celular. A quantidade de células viáveis ou não viáveis nesta solução varia com a concentração aplicada da solução: quanto maior for a concentração, maior a quantidade de células não viáveis presentes.

No controle negativo para morte celular (CN) as células são mantidas em meio de cultura sem a presença de contaminante, sendo também avaliadas pela quantidade de células viáveis, sendo estas informações, juntamente com a do controle positivo,

utilizadas para a avaliação das células cultivadas no meio com extrato das ligas em diferentes concentrações.

O extrato foi preparado segundo metodologia disposta no Anexo I deste estudo, sendo utilizado nas seguintes concentrações: 100%, 70%, 50% e 25 %.

Para cada liga, o conjunto de ensaios com as diferentes condições foi realizado de forma concomitante.

Em avaliação do controle positivo de morte, é possível observar que nas diluições de 100µg/mL e 68,1µg/mL de SDS, a quantidade de células viáveis tem um número reduzido comparadas às diluições de 10µg/mL e 6,8 g/mL, que apresentam uma maior quantidade de células viáveis, ou seja, uma menor quantidade de células com membrana celular rompida, como apresentado no gráfico da curva SDS na Figura 92.

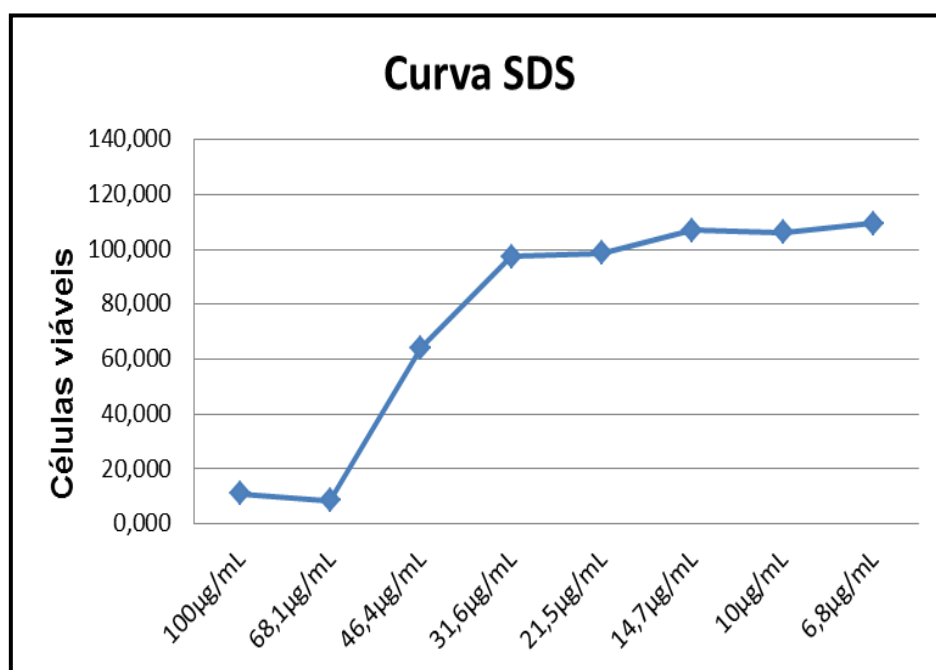


Figura 92- Curva SDS de células L929.

As avaliações de controle negativo foram importantes para verificar a qualidade e quantificar as células utilizadas, sendo os resultados utilizados como referência para a comparação dos dados obtidos com o teste de extrato como pode ser visto na Figura 93.

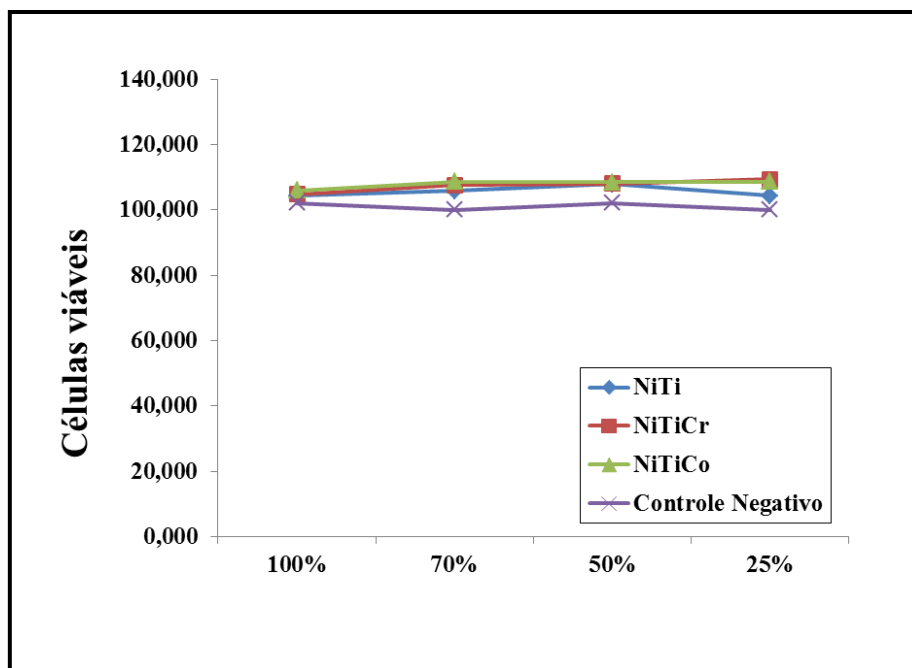


Figura 93- Curva comparativa de células viáveis coradas com vermelho neutro.

Pelo gráfico da Figura 93 é possível observar que as curvas referentes às ligas à base de NiTi mantiveram-se numa mesma faixa de células viáveis, assim como o controle negativo. Pelas curvas do gráfico, nota-se que a presença do extrato das ligas nas diferentes concentrações não reduziu o número de células viáveis quando comparado ao controle negativo.

Sendo assim, as ligas à base de NiTi não apresentaram efeito citotóxico para as células L929, uma vez que o comportamento da cultura celular na presença celular foi semelhante ao de uma cultura celular sem presença de contaminante. Quando da presença do contaminante SDS em diluições de 100µg/mL e 68,1µg/mL houve morte celular, sendo o número de células viáveis reduzido.

A metodologia de preparo destes ensaios, assim as imagens de microscopia obtidas durante estes ensaios estão apresentadas no Anexo deste estudo.

Serão realizados ensaios futuros de adesão e proliferação celular com células L929 em contato direto com as ligas à base de NiTi.

5- CONCLUSÕES

1. As ligas ternárias com adição de Cr e Co apresentaram menor resistência à polarização e menor resistência à corrosão em solução de NaCl 0,9% que a liga binária, tanto na presença quanto na ausência de deformação.
2. A aplicação de esterilização por autoclave não alterou de forma significativa a resistência à corrosão das ligas NiTi, NiTiCr e NiTiCo.
3. A liga binária apresentou maior resistência à corrosão que as ligas ternárias quando avaliadas sem aplicação de tensão e sob tensão constante.
4. Em aplicação de deformação constante o filme óxido da liga binária apresenta corrente estável, sendo assim mais resistente à corrosão, mesmo quando seu filme protetor é rompido mecanicamente por ação da deformação aplicada ao fio (tensão trativa). As ligas ternárias podem apresentar fratura associada à corrosão localizada.
5. Quando da aplicação de carga e deformação crescente, o filme óxido das ligas foi rompido mecanicamente não sendo capaz de se deformar à medida que o material deformava tanto para a liga binária quanto para as ligas ternárias, tornando as regiões expostas ao mecanismo de dissolução ou corrosão localizada.
6. As ligas ternárias quando sob deformação crescente e sob deformação constante após alongamento do fio, apresentaram corrosão localizada enquanto a liga binária manteve-se resistente à corrosão. Somente as ligas NiTi e NiTiCr apresentaram capacidade de repassivação quando a deformação crescente é removida e o material mantido em deformação constante.
7. Os resultados obtidos através dos ensaios de biocompatibilidade da exposição das células L929 nas diferentes concentrações de extrato de 100%, 70%, 50% e

25% para as ligas testadas, através do ensaio de viabilidade não apresentaram diferenças significativas com os valores obtidos com o grupo controle, demonstrando que as ligas à base de NiTi não apresentaram efeito citotóxico.

6- SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Utilização de tratamentos térmicos para melhorar as propriedades do filme óxido das ligas ternárias aqui avaliadas com o intuito torna-las aceitáveis para aplicação biomédica.
2. Avaliar e dosar os íons liberados durante os ensaios através de absorção atômica
3. Realizar avaliação de biocompatibilidade in vitro através de teste de citotoxicidade do material após ensaios eletroquímicos, ou seja, quando da presença de corrosão localizada ou uniforme.

7- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

BUCCI, L., PONCIANO GOMES, J. A., 2011, “Efeitos de Superfície sobre a resistência à corrosão de fios ortodônticos de níquel-titanio.”, *Corros. Prot. Mater.*, v.30, pp.50-66.

CALLISTER, Jr. W.D., 2011, *Ciencia e Engenharia de Materiais – uma introdução*, 7 ed., Ed. LTC, Rio de Janeiro, Brasil.

CARROL, W. M., KELLY, M. J., 2003, “Corrosion behavior of nitinol wires in body fluid environments.” *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 67A, pp.1123-1130.

CASTILHO, W. S., SILVA, E. P., 2011, “Algumas aplicações das ligas com memória de forma. Shape Memory Alloys –SMA.” *Sinergia*, v. 12, n.1, pp.99-108.

CHAN ,C. W., MAN, H. C. , YUE, T. M., 2012a, “ Effect of post-weld treatment on the oxide film and corrosion behavior of laser-welded shape NiTi wires.”, *Corrosion Science*, v. 56, pp. 158-167.

CHAN, C. W., MAN, H. C., YUE, T. M., 2012b, “Susceptibility to stress corrosion cracking of NiTi laser weldment in Hank’s solution.” , *Corrosion Science*, v.57, pp. 260-269.

CHASTAING, K., VERMAUT, P., OCHIN, P., *et al.*, 2006, “Effect of Cu and Hf additions on NiTi martensitic transformation.”, *Materials Science and Engineering A* , v. 438-440 , pp. 661-665.

CHEN, M., WU, S., 2009, “Surface analyses and biocompatibility study of 500 °C oxidized Ni₅₀Ti₅₀ and Ni₄₀Ti₅₀Cu₁₀ shape memory alloys.”, *Surface & Coatings Technology* , v. 203 , pp. 1715-1721.

CHIBA, K., KAWAKAMI, K., TOHYAMA, K., 1998. “Simultaneous evaluation of cell viability by Neutral Red, MTT and Crystal Violet Staining Assays of the Same Cells.”, *Toxicology in vitro*, v. 12 , pp. 251-258.

CISSE, O, SAVADOGO, O., WU, M., YAHIA, L. H, 2002. “Effect of surfasse treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hank’s solution.” , *J. Biomed. Mater.Res.*, v. 61, pp. 339-345.

CLARKE, B., CARROL, W., ROCHEW, Y., HYNES, M., BRADLEY, B., PLUMLEY, D., 2006. “Influence of nitinol wire surface treatment on oxide thickness and composition and its subsequent effect on corrosion resistance and nickel ion release.”, *J. Biomed. Mater.Res.* v. 79A, pp.61-70.

ES-SOUNI, M., ES-SOUNI, M., FISCHER-BRANDIES, H., 2001, “On the transformation behaviour mechanical properties and biocompatibility of two NiTi-based shape memory alloys: NiTi42 and NiTi42Cu7.”, *Biomaterials*, v.22, pp. 2153-2161.

ES-SOUNI, M., ES-SOUNI, M., FISCHER-BRANDIES, H., 2002, “On the proprieties of two binary NiTi shape memory alloys. Effects of surface finish on the corrosion behaviour and in vitro biocompatibility.”, *Biomaterials*, v. 23, pp. 2887-2894.

FASCHING, A., NORWICH, D., GEISER, T., PAUL, W., 2011, “An evaluation of a NiTiCo Alloy and its Suitability for Medical Device Applications.”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 20, n. 4-5, pp. 641-645.

FRANÇA, L. H. G., PEREIRA, A. H., 2008, “Atualização sobre endopróteses vasculares (stents): dos estudos experimenais à prática clínica – Artigo de revisão.”, *J. Vasc. Bras.*, v.7, n.4, pp. 351-363.

FROTSCHER, M., BUROW, J., et al., 2009, “Characterization of the mechanical proprieties of ultra-grained NiTiCr-wires.” *Mat.-wiss. U. Werkstoffech*, v. 40, n. 1-2, pp. 17-22.

GENTIL, V., 2011. *Corrosão*, 6 ed., Ed.LTC, Rio de Janeiro, Brasil.

GIL, F. J., CENIZO, M., ESPINAR, E., RODRIGUEZ, A., RÚPEREZ, E., MANERO, J. M., 2013, “NiTi superelastic orthodontics wires with a variable stress obtained by aggeing treatments.”, *Materials Letters*, v. 104, pp.5-7.

GORYCZA, T., MORAWIEC, H., 2004. “Structure studies of the R-phase using X-ray diffraction methods.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 367, pp.137-141.

GRANJEIRO, J. M., SOARES, G. D. A. e colaboradores, 2011, *Biomateriais em Odontologia: princípios, métodos investigativos e aplicações*.1 ed. , Ed. VCM Cultural, São Paulo.

HAIDER W., MUNROE N., PULLETIKURTHI, GILL P.K.S., 2009, “Corrosion Behavior of Electropolished and Non-electropolished Ternary Nitinol Alloys.”*25th Southen Biomedical Engineering Conference , IFMBE Proceedings 24*, pp.33-34.

HAIDER W., MUNROE N., PULLETIKURTHI, GILL P.K.S, AMRUTHALURI, S., 2009, “A comparative biocompatibility analysis of ternary Nitinol alloys.”, *Journal of Materials Engineering and Perfomace* , v.18, pp. 760-764.

HAIDER W., MUNROE N., TEK, V., GILL P.K.S., TANG,Y., MCGORON, A.J.,2011, “ Cytotoxicity of metal ions released from Nitinol alloys on endothelial cells.” , *Journal of Materials Engineering and Perfomace*, v. 20, pp. 816-818.

HALWANI, D. O., ANDERSON, P.G., BROTT, B., *et al.*, 2010, “Surface characterization of explanted endovascular stents: Evidence of *in vivo* corrosion.”, **J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.** , v. 95B, pp. 225-238.

HAN X. GELEIN, R., CORSON,N., WADE-MERCER,P., JIANG,J. , BISWAS,P., FINKELSTEIN,J.N., ELDER,A., OBERDÖSTER,G., 2011, “ Validation of an LDH assay for assessing nanoparticle toxicity.”, **Toxicology**, v. 287, pp.99-104.

HENDERSON,E. , NASH,D.H. , DEMPSTER,W.N. , 2011 , “ On the experimental testing of fine Nitinol wires for medical devices.” , **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.4 , pp. 261-268.

HOSODA,H. , HANADA,S. , INOUE,K. , *et al.* ,1998, “ Martensite transformation temperatures and mechanical proprieties of ternary NiTi alloys with offstoichiometric compositions.” , **Intermetallics** , v.6, pp. 291-301.

IJIMA,M. , ENDO,K , OHNO,H. , MIZOGUCHI,I. , 1998 , “ Effect of Cr and Cu addition on Corrosion Behavior of Ni-Ti Alloys.” , **Dental Materials Journal** , v. 17 , n.1 , pp.31-40.

INTERNATIONAL STANDARD, 2009, ISO 10993 Biological testing of medical and dental, **International Organization for Standardization**, Parte 1-5.

KASSAB, E. J., 2009. “ Avaliação da corrosão sob tensão em ligas de níquel titânio em soluções de cloreto e fluoreto de sódio.” , Dissertação de MSc., COPPE/UFRJ , Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

KASSAB, E. J., GOMES, J. P., 2013, “Assessment of nickel titanium and beta titanium corrosion resistance behavior in fluoride and chloride environments.”, **Angle Orthodontist**, v. 83, pp. 864-869.

KASSAB, E., NEELAKANTAN, L., FROSTCHER, M., et al., 2014, “Effect of ternary element addition on the corrosion behaviour of NiTi shape memory alloys.”, ***Materials and Corrosion*** , v. 65, pp. 18-22.

KHALIL-ALLAFI, J., AMIM-AHMADI, B., ZARE, M., 2010 , “Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications.”, ***Materials Science and Engineering C***, v. 30, p. 1112-1117.

KISHI, Y., ZENJIRO, Y., SHIMIZU, K., 2002, “Relation between Tensile Deformation Behavior and Microstructure in a Ti-Ni-Co Shape Memory Alloy.”, ***Materials Transactions***, v.43 , n.5, pp. 834-839.

LI, X., WANG, J., HAN, E., KE, W., 2007, “Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires.”, ***Acta Biomaterials*** , v. 3, pp.807-815.

LIU, J. K., LEE T. M., LIU, I. H., 2011, “Effect of loading force on the dissolution behavior and surface properties of nickel-titanium orthodontics archwires in artificial saliva.”, ***American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics***, v.140, pp. 166-176.

MONTERO-OCAMPO, C., LOPEZ, H., SALINAS RODRIGUEZ, A., 1996, “Effect of compressive straining on corrosion resistance of a shape memory Ni-Ti alloy in ringer’s solution.”, ***J. Biomed. Mater.Res.***, v 32, pp. 583-591.

MORGAN, N. B., 2004, “Medical shape memory alloy applications – the market and its products.”, ***Mater Science and Engineering A***, v.378, pp.16-23.

O'BRIEN, B., CARROL, W. M., KELLY, M. J., 2002, "Passivation of nitinol wire for vascular implants – a demonstration of the benefits.", **Biomaterials** , v. 23, pp. 1739-1748.

PERES, R. V., 2012, "Propriedades mecânicas em flexão e torção de fios de Ni-Ti.", Dissertação de M.Sc., Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PERSUAD, D., MUNROE, N., MC-GORON, A., 2012, "Electro and Magneto-Electropolished Surface Micro-patterning on Binary and Ternary Nitinol.", **Trends Biomater. Artif. Organs.** , v. 26, pp. 74-85.

PÉRTILE, L. B., SILVA, P. M. S., PECCIN, V. B., *et al.*, 2009, "In vivo human electrochemical properties of a NiTi-based alloy (Nitinol) used for minimally invasive implants. , **J.Biomed Mater Res** , v. 89A, pp.1072-1078.

PIZZOFERRATO, A., CIAPETTI, G., STEA, S., CENNI, E., ARCIOLA, C.R., GRANCHI, D., SAVARINO, L., 1004, "Cell culture methods for testing biocompatibility.", **Clinical Materials**, v. 15, pp.173-190.

PLANT, S. D., GRANT, D. M., LEACH, L., 2005, "Behaviour of human endothelial cells on surface modified NiTi alloy.", **Biomaterials** , v. 26 , pp. 5359-5367.

PROFFIT, W. R., 2000, **Ortodontia Contemporanea**, 3 ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, Brasil.

ROCHER, P., MEDAWAR, L. E., HORNEZ, J. C., *et al.*, 2004, "Biocorrosion and cytocompatibility assessment of NiTi shape memory alloys.", **Scripta Materialia**, v. 50, pp. 255-260.

RONDELLI, G., VICENTINI, B., 1999, “Localized corrosion behavior in simulated human body fluids of commercial Ni-Ti orthodontic wires.”, **Biomaterials**, v. 20 , pp. 785-792.

RONDELLI, G., VICENTINI, B., 2000, “Evaluation by electrochemical tests of the passive film stability of equiatomic NiTi alloy also in presence of stress-induced martensite.”, **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 51 , pp. 47-54.

RONDELLI, G., VICENTINI, B., 2002, “Effect of copper on the localized corrosion resistance of Ni-Ti shape memory alloy.”, **Biomaterials**, v.23 , pp. 639-644.

SANTOS, L. B., 2011, “Estudos da resistência à corrosão e de biocompatibilidade de uma liga de níquel-titânio, submetida a diferentes tratamentos de superfície.”. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SEGAL, N., HELL, J., BERZINS, D. W., 2009, “Influence of stress and phase on corrosion of a superelastic nickel-titanium orthodontic wire.”, **Am J Orthod Dentofacial Orthop**, v.135, pp.764-770.

SEYYED AGHAMIRI S. M., NILI AHMADABADI M., SHAHMIR H., NAGHDI F., RAYGAN SH., 2013, “ Study of thermomechanical treatment on mechanical-induced phase transformation of NiTi and NiTiCu wires.”, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials** , v. 21, pp. 32-36.

SHABALOVSKAYA, S., ANDEREGG, J., VAN HUMBEECK, J., 2008, “Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications.”, **Acta Biomaterialia** , v.4, pp.447-467.

SHABALOVSKAYA, S. A., RONDELLI, G., UNDISZ, A. L., ANDEREGG, J. W., BURLEIGH, T. D., RETTENMAYR, M. E., 2009a, “The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces.”, *Biomaterials*, v.30, pp.3662-3671.

SHABALOVSKAYA, S., TIAN, H., ANDEREGG, J. W., SCHYVERS, D. U., CARROL, W. U., VAN HUMBEECK, J., 2009b, “The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires.”, *Biomaterials*, v. 30, pp. 468-477.

THIERRY, B., MERHI, Y., BILODEAU, L., TREPANIER, C., TALBRIZIAN, M., 2002, “Nitinol versus stainless steel stents: acute thrombogenicity study in an ex vivo porcine model.”, *Biomaterials*, v. 23, pp.2997-3005.

THIERRY, B., TABRIZIAN, M., TREPANIER, C., SAVADOGO, O., YAHIA, L'H., 2000, “Effect of surface treatment and sterilization process on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy.”, *J. Biomed. Mater. Res.*, v.51, p.685-693.

TRÉPANIER, C., TABRIZIAN, M., YAHIA, L., BILODEAU, L., PIRON, D. L., 1998, “Effect of Modification of Oxide Layer on NiTi Stent Corrosion Resistance.”, *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 43, pp. 433-440.

VAN HUMBEECK, J., CHANDRASEKARAN, M., DELAEY, L., 1991, “Shape memory alloys: materials in action.”, *Endeavour*, v. 15, n.4, pp. 148-154.

ZARINEJAD, M., LIU, Y., 2008, “Dependence of Transformation Temperatures of NiTi-based Shape-Memory Alloys on the Number and Concentration of Valence Electrons.”, *Adv. Funct. Mater.*, v. 18, pp. 1-6.

WANG, J., LI, N., HAN, E., KE, W., 2006, “Effect of pH, temperature and Cl^- concentration on electrochemical behavior of NiTi shape memory alloy in artificial saliva.”, ***J. Mater.Sci.: Mater. Med.***, v.17, pp.885-890.

WANG, J., LI, N., RAO, G., *et al.*, 2007, “Stress corrosion cracking of NiTi in artificial saliva.”, ***Dental Materials*** , v. 23, pp. 133-137.

WANG, Q. Y., ZHENG, Y. F., 2008, “The electrochemical behavior and surface analysis of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47,2}\text{Co}_{2,8}$ alloy for orthodontic use.” ***Dental Materials***, v. 24, pp. 1207-1211.

<http://www.artigopt.com/view/printview-3693.html>, acessado em 16 de janeiro de 2013.

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Nitinol>, acessado em 28 de janeiro de 2013.

ANEXO I – METODOLOGIA DO ENSAIO DE CITOTOXICIDADE COM VERMELHO NEUTRO

- **Primeiro dia**

OBTENÇÃO DO EXTRATO

- Em um frasco de borosilicato de 50 ml, aliquotar 2 ml de DMEM suplementado com 5% de SFB, sem antibióticos.
- Adicionar pequenos fragmentos do material a ser analisado, seguindo a proporção de 0,2g/ml, de maneira que fiquem completamente imersos no DMEM;
- Colocar o frasco a 37°C por 24h na incubadora de células, sem agitação.
- Se necessário, filtrar o extrato obtido em membrana de 0,22µm e/ou ajustar seu pH.

PROCEDIMENTO

- Remova e descarte o meio de cultura dos frascos de cultura.
- Adicione PBS, lavando a monocamada de células, para remover qualquer traço de soro.
- Remova e descarte o PBS dos frascos de cultura.
- Repita os dois passos anteriores mais uma vez.
- Adicionar a solução de tripsina-EDTA, de maneira que cubra toda a superfície onde as células estão sendo cultivadas, deixe os frascos de cultura deitados por 3-5 minutos na estufa úmida a 37°C e 5% de CO₂.
- Adicionar a mesma quantidade da solução de tripsina-EDTA de DMEM suplementado com 10% SFB.
- Transferir a suspensão de células dos frascos de cultura para tantos tubos de centrifuga quanto forem necessários, centrifugando, em seguida, a 400g por 5 minutos.

- Ressuspender as células em DMEM suplementado com 5%SFB e quantificar em hemocitômetro.
- Ajustar a suspensão celular para a densidade de 1×10^5 células/ml, fazendo os cálculos para uma margem de erro de 10 poços.
- Usando uma pipeta multicanal, colocar 100µL da suspensão celular de 1×10^5 células/ml ($= 1 \times 10^4$ células/poço) em placas de 96 poços de fundo chato.
- Incubar as células por 24 horas a 37°C e 5% de CO₂ para que as células formem uma monocamada semi-confluyente.
- Após esse período, examinar cada placa no microscópio invertido para assegurar que o crescimento celular é o mesmo por todos os poços da placa. É importante fazer o registro fotográfico assegurando também a qualidade das células usadas no teste.

- **Segundo dia**

- Depois de 24h de incubação, retirar os meios de cultura dos poços de células usando a pipeta multicanal.
- Por poço, adicionar 100µL de meio de cultura contendo concentrações apropriadas do extrato, do CN ou do CP. Cada uma das situações deve ser realizada em sextuplicata. As concentrações do extrato são 100%, 70%, 50% e 25% em DMEM suplementado com 5%SFB. O CP (SDS) deve ser testado na faixa de concentração de 100- 6,8µg/ml, diluído no fator 1,47x. Para o CN (DMEM 5%SFB), apenas 100% do extrato deve ser testado.
- Nos poços das colunas 2 e 11, colocar 100µL de DMEM suplementado com 5%SFB, sem células (Branco).
- Incubar as células a 37°C e 5% de CO₂ por 24 horas.

- **Terceiro dia**

1. Lavar os poços 1 vez com PBS;
2. Em capela de fluxo laminar, acrescentar a cada poço 200 µL de NR diluído na proporção de 1µL do estoque do NR (4mg.ml) :79µL de DMEM suplementado com 5% SFB, sem vermelho neutro; Homogeneizar a solução com auxílio de uma pipeta;
3. Incubar a placa em estufa umidificada à 37°C e 5%CO₂ por 3 horas;
4. Passado este tempo, observar ao microscópio para garantir que não haja cristais do corante (Estes darão resultados falso-positivos);
5. Lavar os poços 1 vez com PBS e adicionar a 100µL/poço de solução reveladora (1% ácido acético glacial, 50% etanol absoluto e 49% de água destilada);
6. Homogeneizar as placas em agitador orbital e realizar a leitura em espectrofotômetro com filtro de 540nm.

ANEXO II – RESULTADOS ENSAIOS CITOTOXIDADE – TESTE

VERMELHO NEUTRO

CURVA SDS

		Curva SDS									
	VC1	100µg/mL	68,1µg/mL	46,4µg/mL	31,6µg/mL	21,5µg/mL	14,7µg/mL	10µg/mL	6,8µg/mL	VC2	BR
	0,14	0,065	0,06	0,105	0,141	0,139	0,144	0,136	0,148	0,143	0,053
	0,155	0,063	0,061	0,098	0,148	0,141	0,152	0,15	0,156	0,137	0,053
	0,143	0,06	0,062	0,109	0,137	0,141	0,135	0,144	0,149	0,144	0,053
	0,142	0,061	0,06	0,108	0,144	0,143	0,15	0,154	0,152	0,143	
	0,134	0,065	0,059	0,107	0,132	0,14	0,155	0,148	0,149	0,142	
	0,13	0,062	0,061	0,131	0,133	0,137	0,15	0,15	0,145	0,144	

Branco	0,053
média VC1	0,141
média VC2	0,142

		Curva SDS									
	VC1	100µg/mL	68,1µg/mL	46,4µg/mL	31,6µg/mL	21,5µg/mL	14,7µg/mL	10µg/mL	6,8µg/mL	VC2	
	0,087	0,012	0,007	0,052	0,088	0,086	0,091	0,083	0,095	0,090	
	0,102	0,010	0,008	0,045	0,095	0,088	0,099	0,097	0,103	0,084	
	0,090	0,007	0,009	0,056	0,084	0,088	0,082	0,091	0,096	0,091	
	0,089	0,008	0,007	0,055	0,091	0,090	0,097	0,101	0,099	0,090	
	0,081	0,012	0,006	0,054	0,079	0,087	0,102	0,095	0,096	0,089	
	0,077	0,009	0,008	0,078	0,080	0,084	0,097	0,097	0,092	0,091	

média	0,088
-------	-------

		Curva SDS									
	VC1	100µg/mL	68,1µg/mL	46,4µg/mL	31,6µg/mL	21,5µg/mL	14,7µg/mL	10µg/mL	6,8µg/mL	VC2	
	98,398	13,572	7,917	58,812	99,529	97,267	102,922	93,874	107,446	101,791	
	115,363	11,310	9,048	50,895	107,446	99,529	111,970	109,708	116,494	95,005	
	101,791	7,917	10,179	63,336	95,005	99,529	92,743	102,922	108,577	102,922	
	100,660	9,048	7,917	62,205	102,922	101,791	109,708	114,232	111,970	101,791	
	91,612	13,572	6,786	61,074	89,350	98,398	115,363	107,446	108,577	100,660	
	87,088	10,179	9,048	88,219	90,481	95,005	109,708	109,708	104,053	102,922	

Médias	100,000	10,933	8,483	64,090	97,455	98,586	107,069	106,315	109,519	
	CTRL	Curva SDS								
		100µg/mL	68,1µg/mL	46,4µg/mL	31,6µg/mL	21,5µg/mL	14,7µg/mL	10µg/mL	6,8µg/mL	
	SD	1,885	0,943	8,043	5,844	1,697	6,158	5,278	3,142	

LIGAS

		NiTi				NiTiCr					
	VC1	100%	70%	50%	25%	100%	70%	50%	25%	VC2	BR
	0,138	0,146	0,145	0,149	0,139	0,137	0,136	0,159	0,142	0,13	0,051
	0,145	0,142	0,142	0,154	0,144	0,145	0,149	0,146	0,146	0,146	0,051
	0,145	0,141	0,149	0,146	0,146	0,149	0,148	0,149	0,146	0,141	0,049
	0,137	0,142	0,141	0,144	0,15	0,141	0,149	0,144	0,15	0,147	
	0,138	0,15	0,146	0,141	0,145	0,149	0,143	0,149	0,148	0,136	
	0,145	0,139	0,145	0,145	0,136	0,141	0,152	0,133	0,155	0,125	

Branco	0,050
média VC1	0,141
média VC2	0,138

		NiTi				NiTiCr					
	VC1	100%	70%	50%	25%	100%	70%	50%	25%	VC2	
	0,088	0,096	0,095	0,099	0,089	0,087	0,086	0,109	0,092	0,080	
	0,095	0,092	0,092	0,104	0,094	0,095	0,099	0,096	0,096	0,096	
	0,095	0,091	0,099	0,096	0,096	0,099	0,098	0,099	0,096	0,091	
	0,087	0,092	0,091	0,094	0,100	0,091	0,099	0,094	0,100	0,097	
	0,088	0,100	0,096	0,091	0,095	0,099	0,093	0,099	0,098	0,086	
	0,095	0,089	0,095	0,095	0,086	0,091	0,102	0,083	0,105	0,075	

média	0,089
-------	-------

		NiTi				NiTiCr					
	VC1	100%	70%	50%	25%	100%	70%	50%	25%	VC2	
	98,410	107,390	106,268	110,758	99,532	97,287	96,165	121,983	102,900	89,429	
	106,268	102,900	102,900	116,370	105,145	106,268	110,758	107,390	107,390	107,390	
	106,268	101,777	110,758	107,390	107,390	110,758	109,635	110,758	107,390	101,777	
	97,287	102,900	101,777	105,145	111,880	101,777	110,758	105,145	111,880	108,513	
	98,410	111,880	107,390	101,777	106,268	110,758	104,022	110,758	109,635	96,165	
	106,268	99,532	106,268	106,268	96,165	101,777	114,125	92,797	117,493	83,817	

Médias	100,000	104,397	105,893	107,951	104,397	104,771	107,577	108,138	109,448
	CTRL	100%	70%	50%	25%	100%	70%	50%	25%
		NiTi				NiTiCr			
	SD	3,492	2,370	3,742	4,365	4,490	4,989	6,361	3,555

		NiTiCo					
	VC1	100%	70%	50%	25%	VC2	BR
	0,156	0,159	0,158	0,162	0,157	0,146	0,052
	0,162	0,156	0,172	0,158	0,16	0,143	0,055
	0,143	0,154	0,152	0,15	0,155	0,141	0,054
	0,143	0,145	0,152	0,154	0,16	0,148	
	0,143	0,147	0,15	0,15	0,153	0,159	
	0,133	0,15	0,142	0,151	0,141	0,139	

Branco	0,054
média VC1	0,147
média VC2	0,146

		NiTiCo			
	VC1	100%	70%	50%	25%
	0,102	0,105	0,104	0,108	0,103
	0,108	0,102	0,118	0,104	0,106
	0,089	0,100	0,098	0,096	0,101
	0,089	0,091	0,098	0,100	0,106
	0,089	0,093	0,096	0,096	0,099
	0,079	0,096	0,088	0,097	0,087

média	0,093
-------	-------

		NiTiCo			
	VC1	100%	70%	50%	25%
	110,432	113,669	112,590	116,906	111,511
	116,906	110,432	127,698	112,590	114,748
	96,403	108,273	106,115	103,957	109,353
	96,403	98,561	106,115	108,273	114,748
	96,403	100,719	103,957	103,957	107,194
	85,612	103,957	95,324	105,036	94,245

Médias	100,000	105,935	108,633	108,453	108,633
	CTRL	100%	70%	50%	25%
		NiTiCo			
	SD	4,856	7,674	4,197	5,276

ANEXO III – IMAGENS MICROSCOPIO ÓTICO BIOLÓGICO LEICA DM

500B

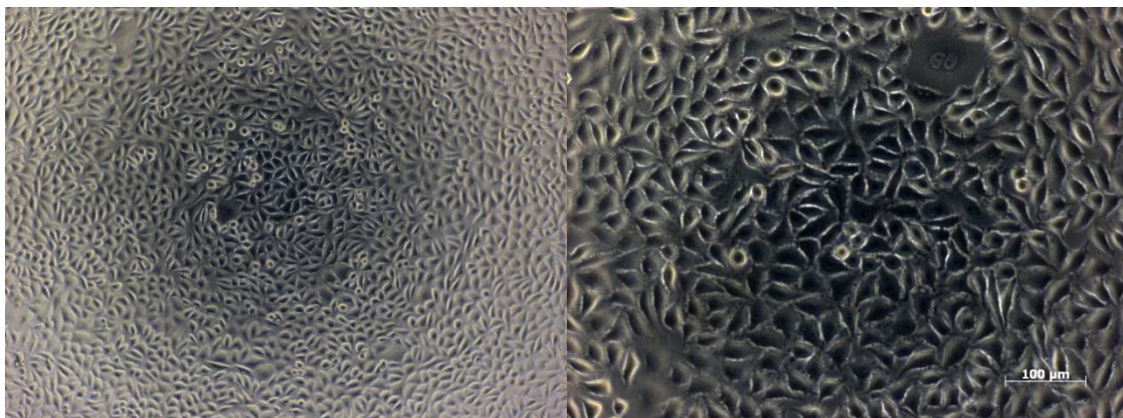


Figura 1- SDS concentração 6,8µg/mL.

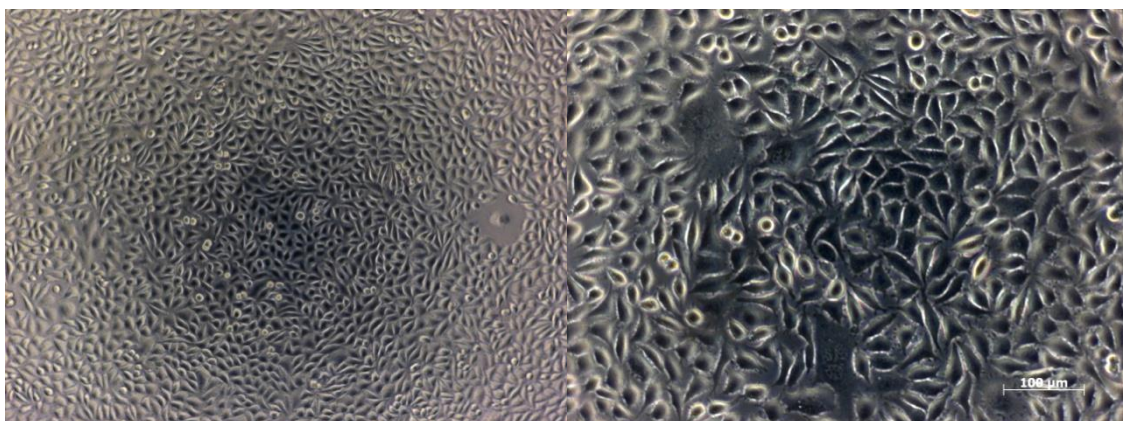


Figura 2- SDS concentração 10µg/mL.

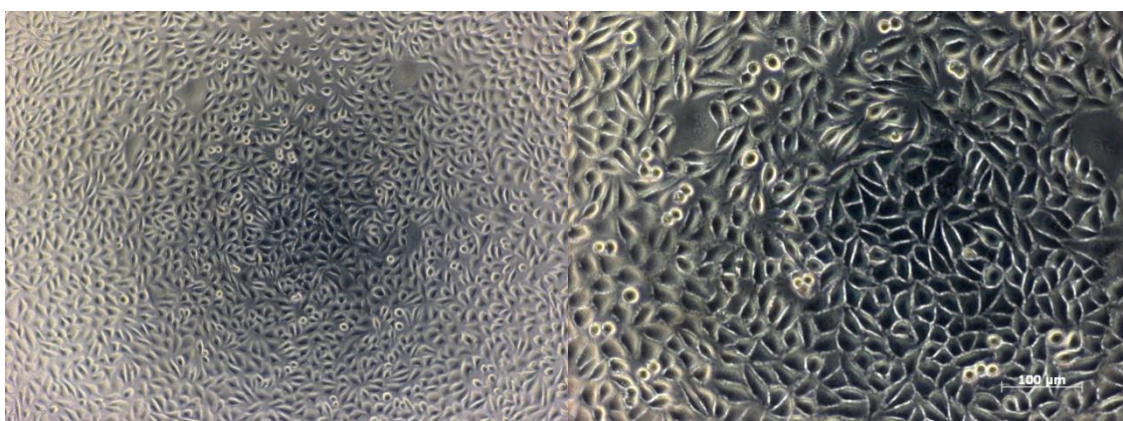


Figura 3- SDS concentração 14,7µg/mL.

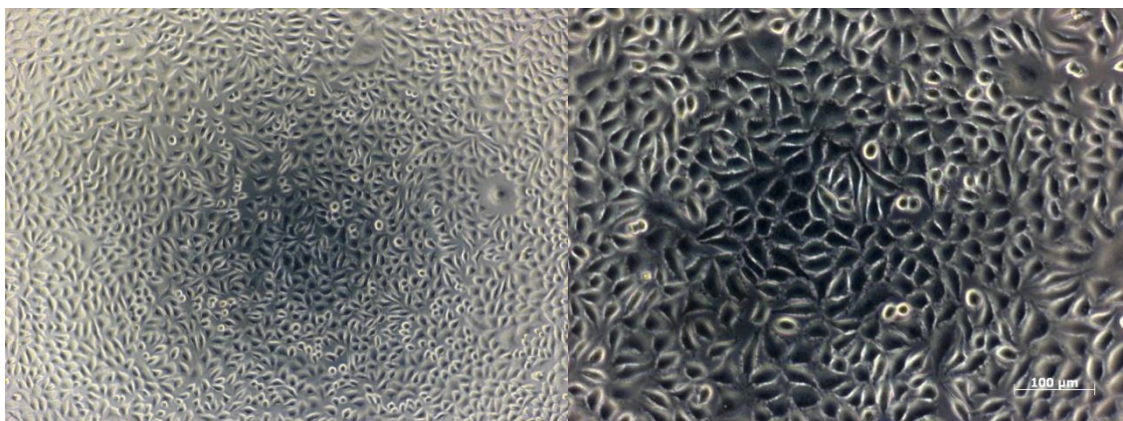


Figura 4- SDS concentração 21,5µg/mL.

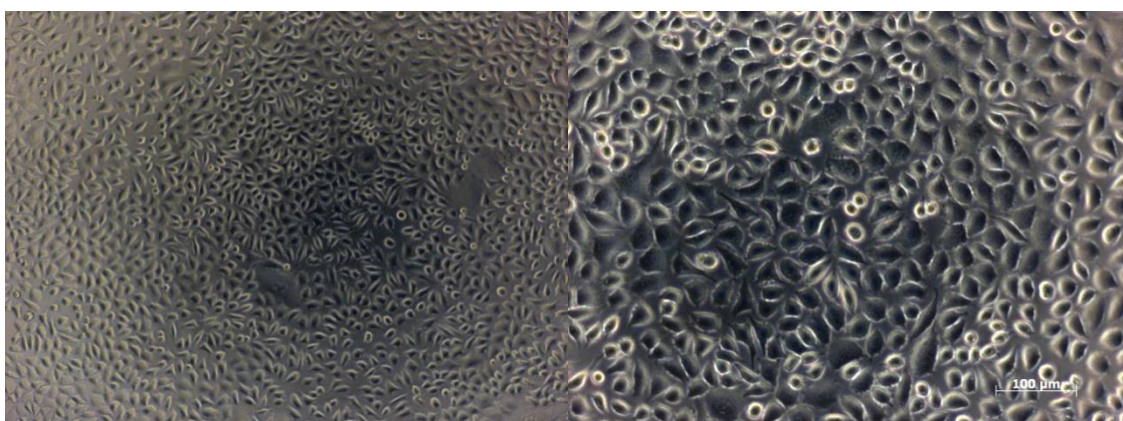


Figura 5- SDS concentração 31,6 µg/mL.

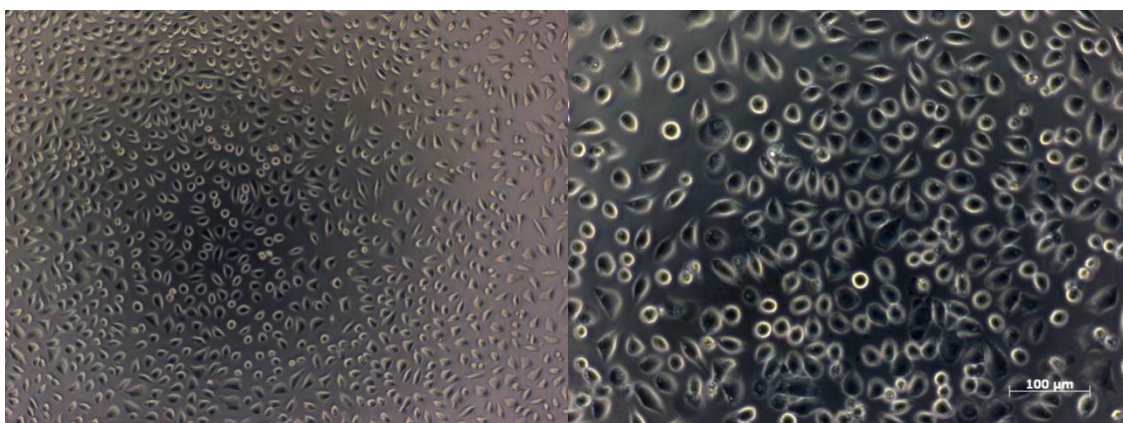


Figura 6- SDS concentração 46,4 µg/mL.

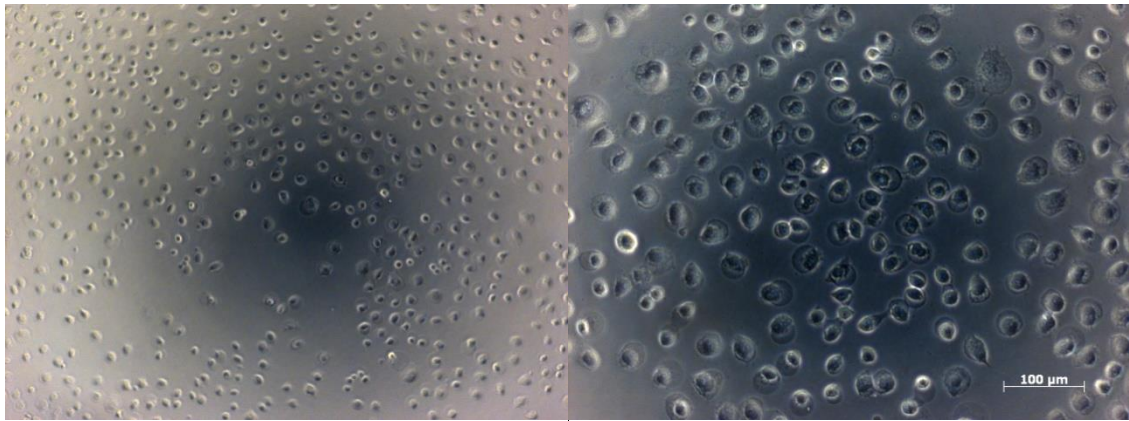


Figura 7- SDS concentração 68,1 µg/mL.

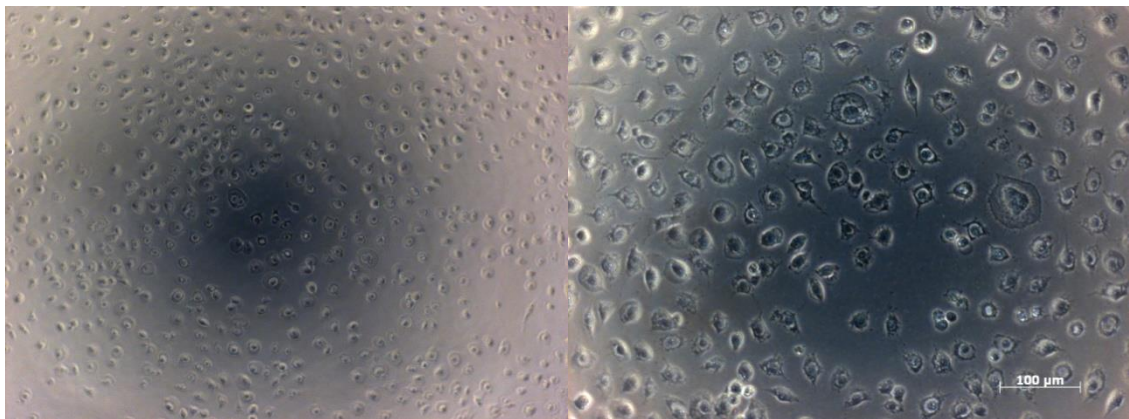


Figura 8- SDS concentração 100 µg/mL.

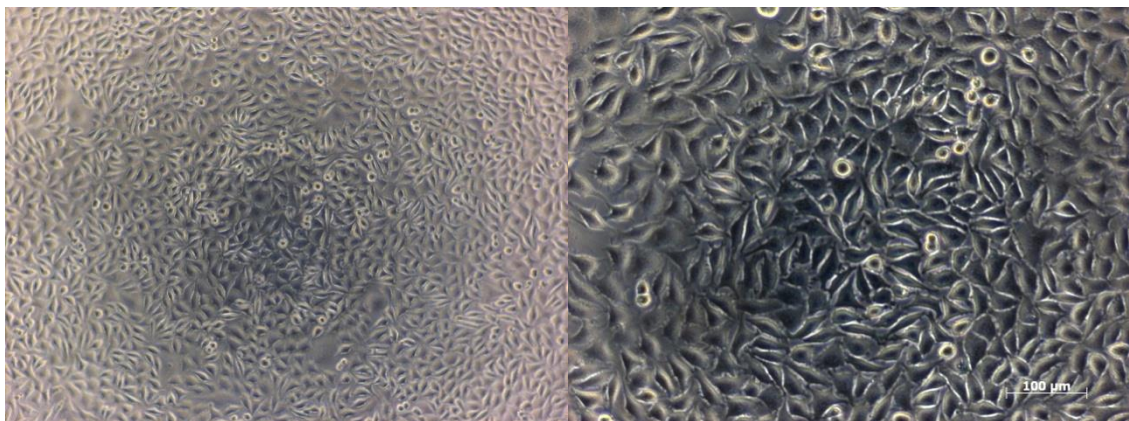


Figura 9- Controle negativo – região 1

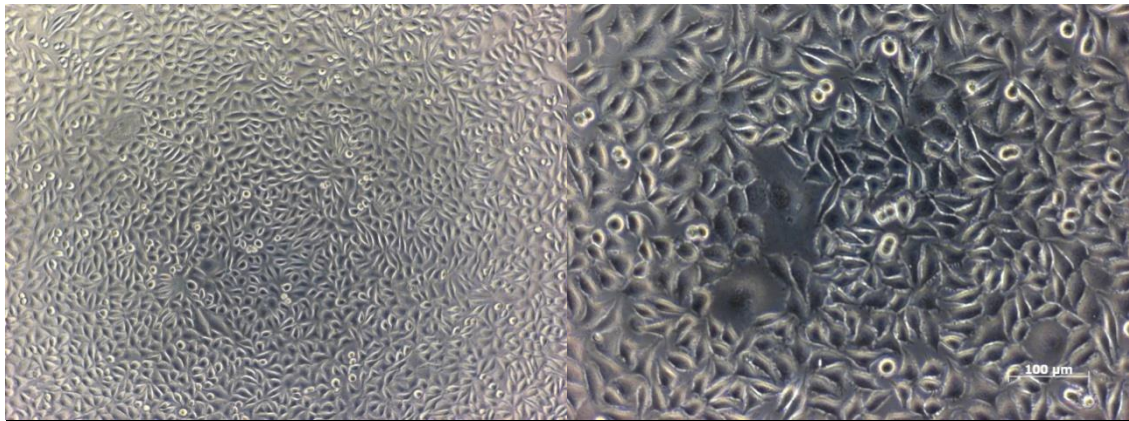


Figura 10- Controle negativo – região 2

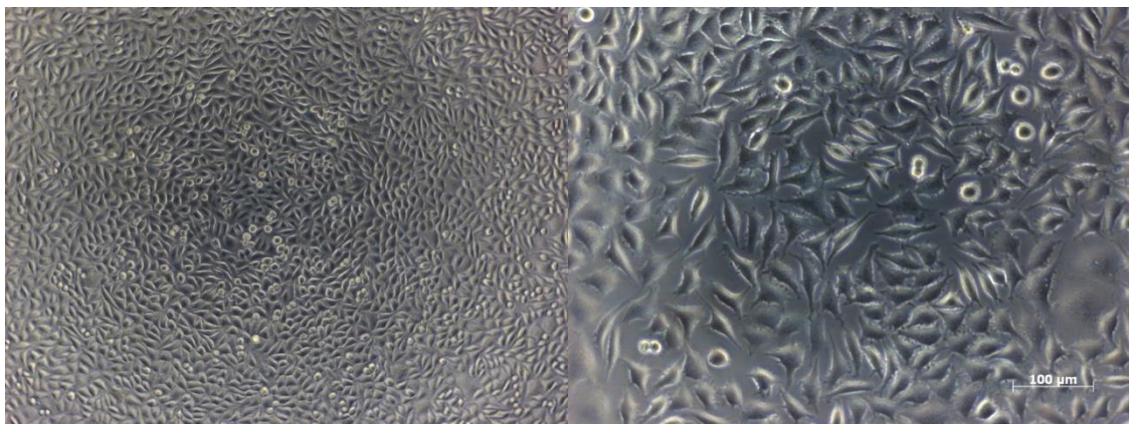


Figura 11- Controle negativo – região 3

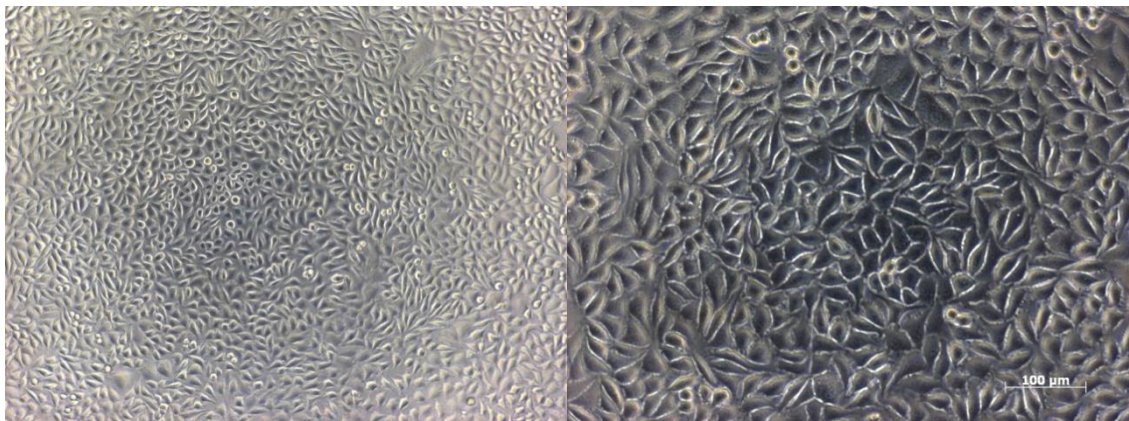


Figura 12- Controle negativo – região 4

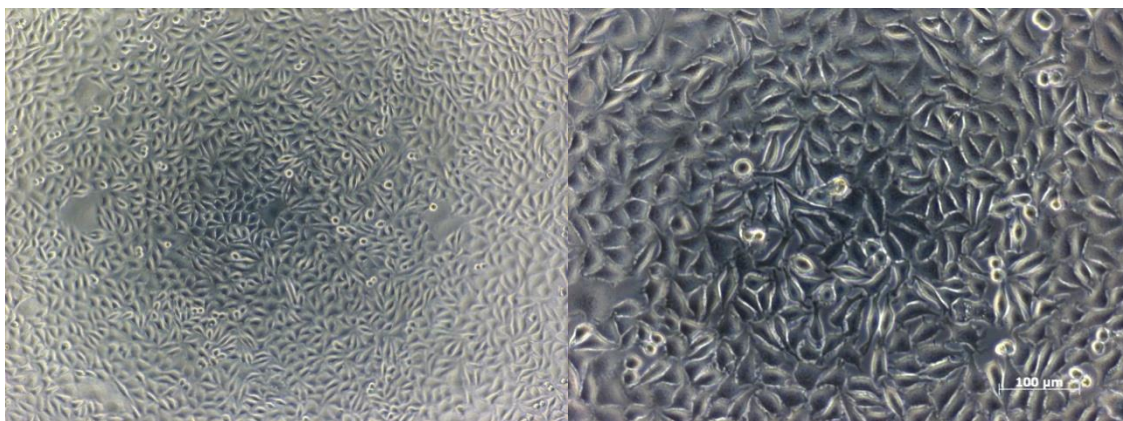


Figura 13- Extrato em concentração 25 % da liga NiTi.

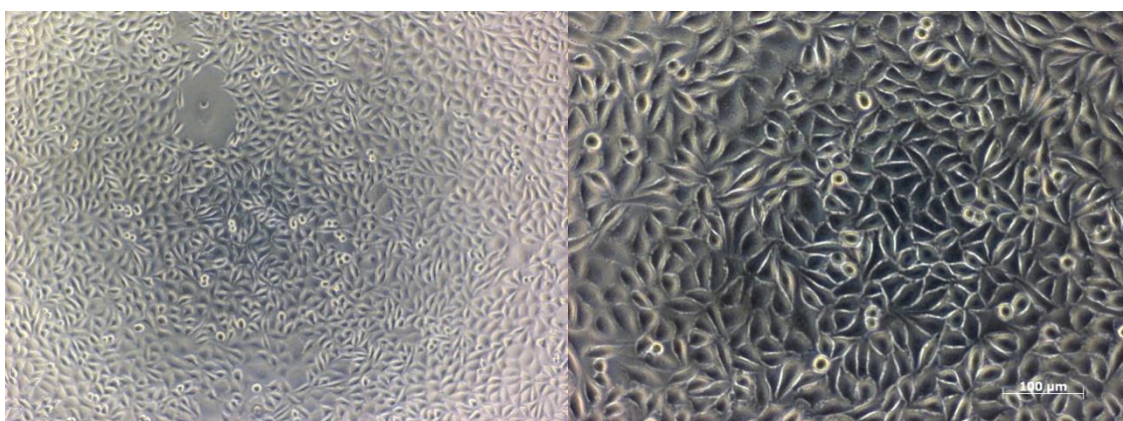


Figura 14- Extrato em concentração 50 % da liga NiTi

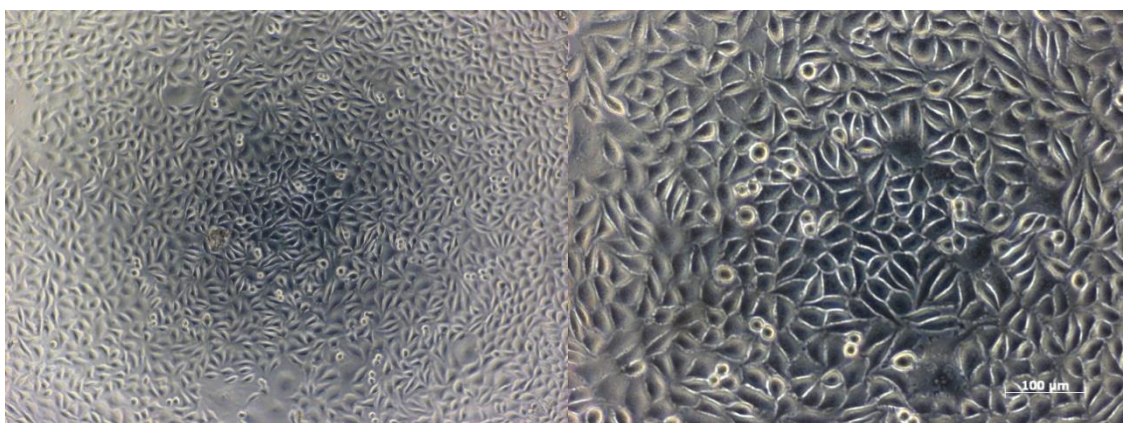


Figura 15- Extrato em concentração 70 % da liga NiTi

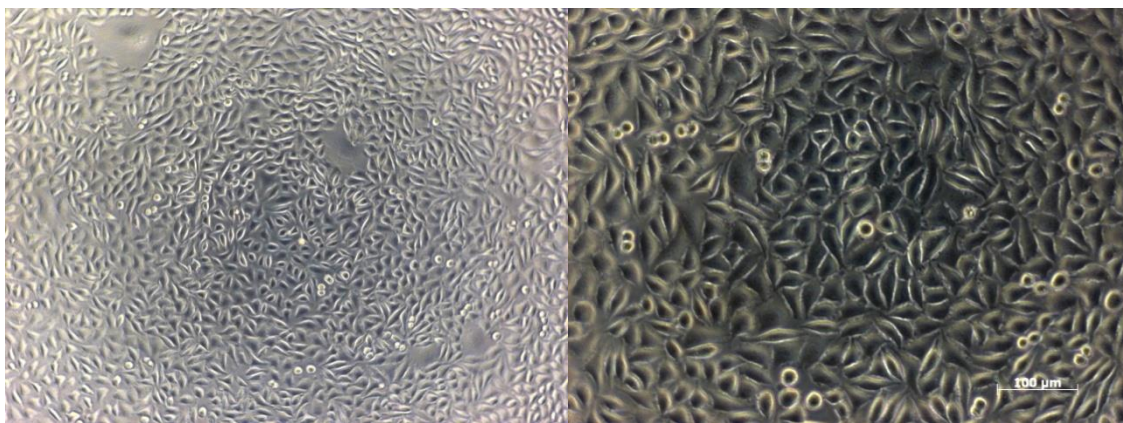


Figura 16- Extrato em concentração 100 % da liga NiTi

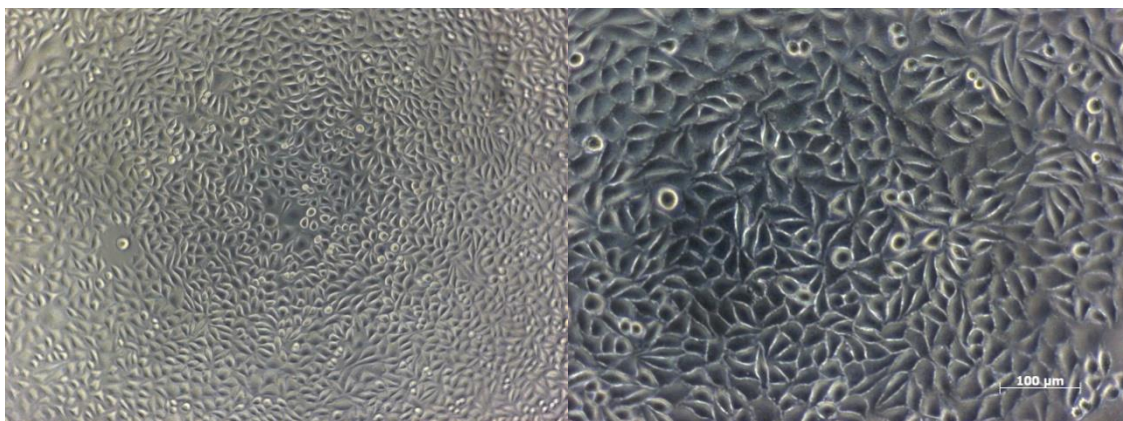


Figura 17- Extrato em concentração 25 % da liga NiTiCo

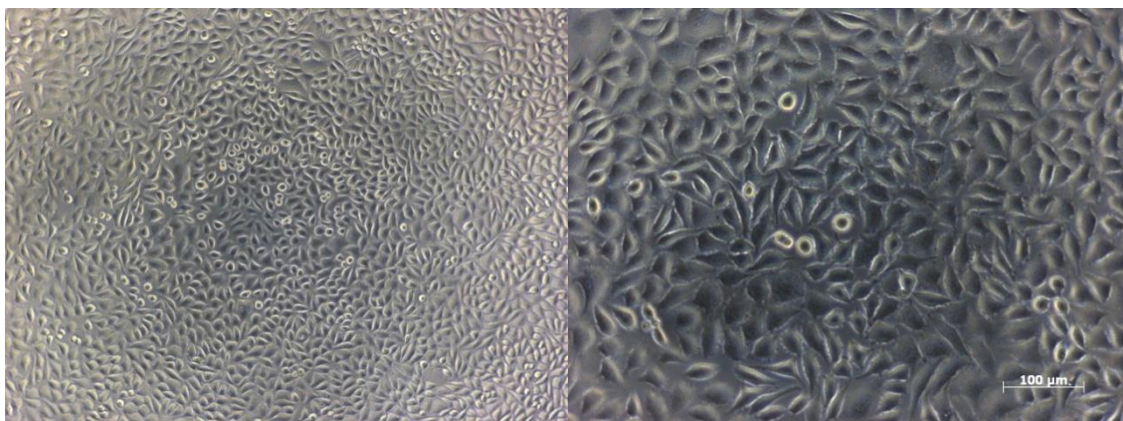


Figura 18- Extrato em concentração 50 % da liga NiTiCo

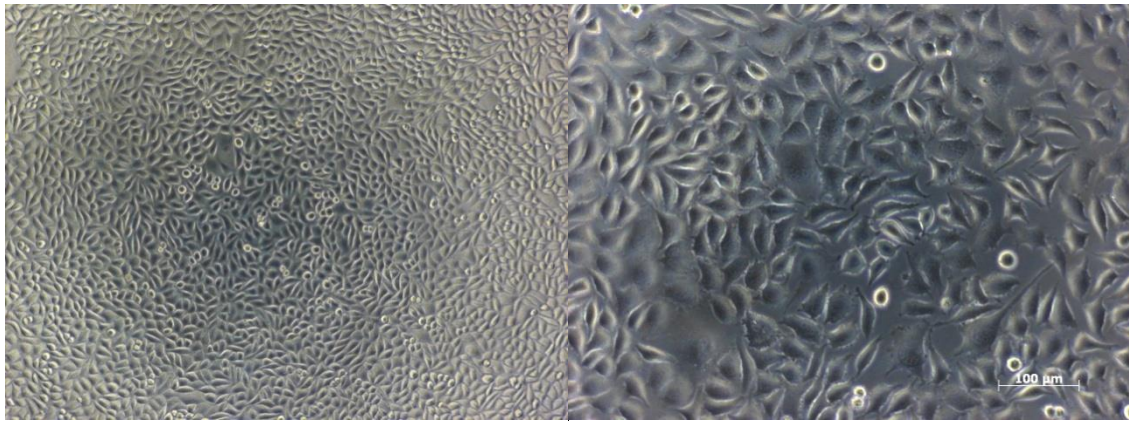


Figura 19- Extrato em concentração 70 % da liga NiTiCo

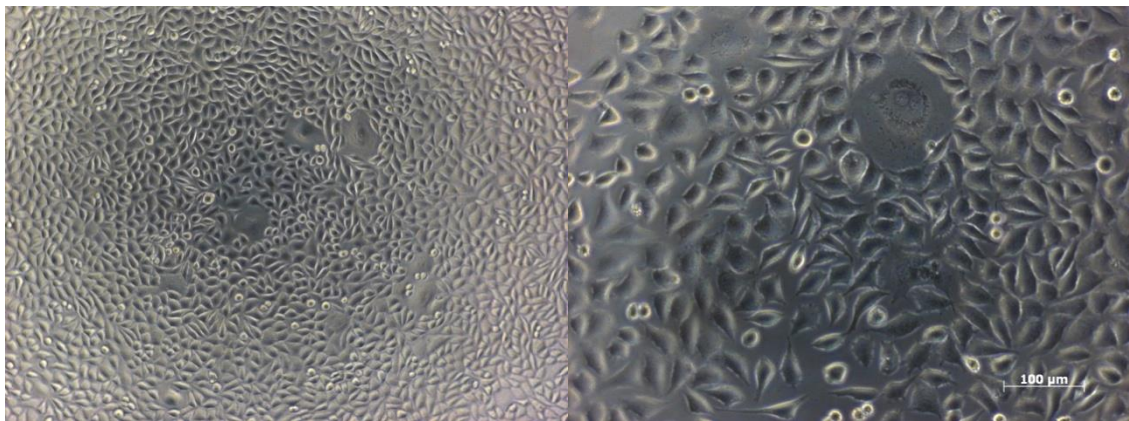


Figura 20- Extrato em concentração 100 % da liga NiTiCo

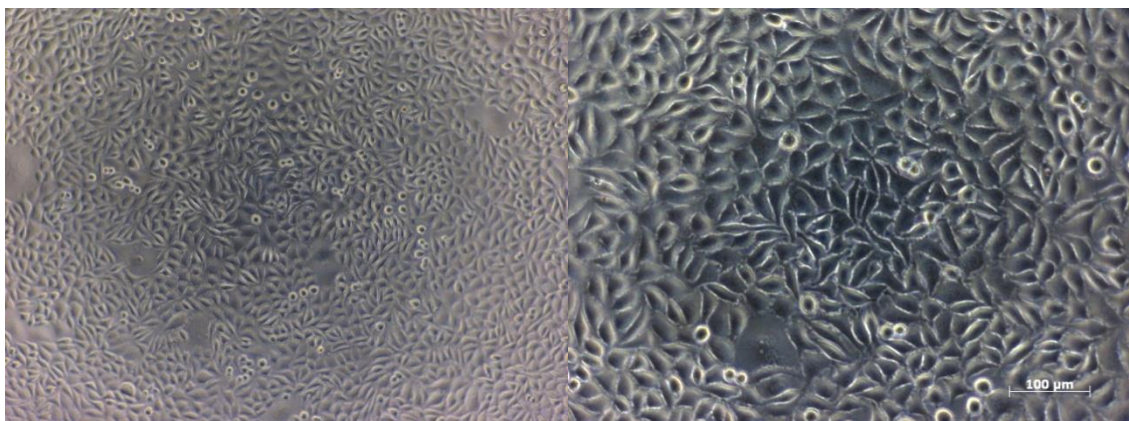


Figura 21- Extrato em concentração 25 % da liga NiTiCr

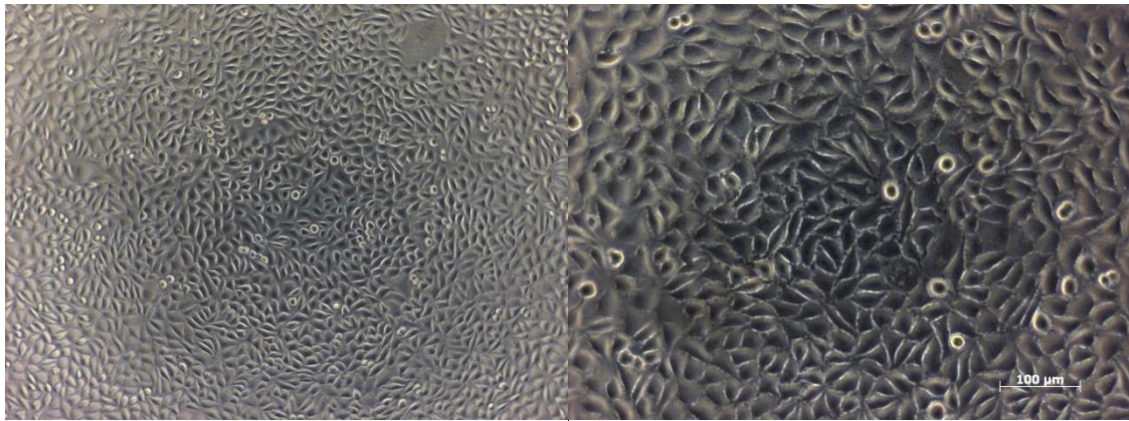


Figura 22- Extrato em concentração 50 % da liga NiTiCr

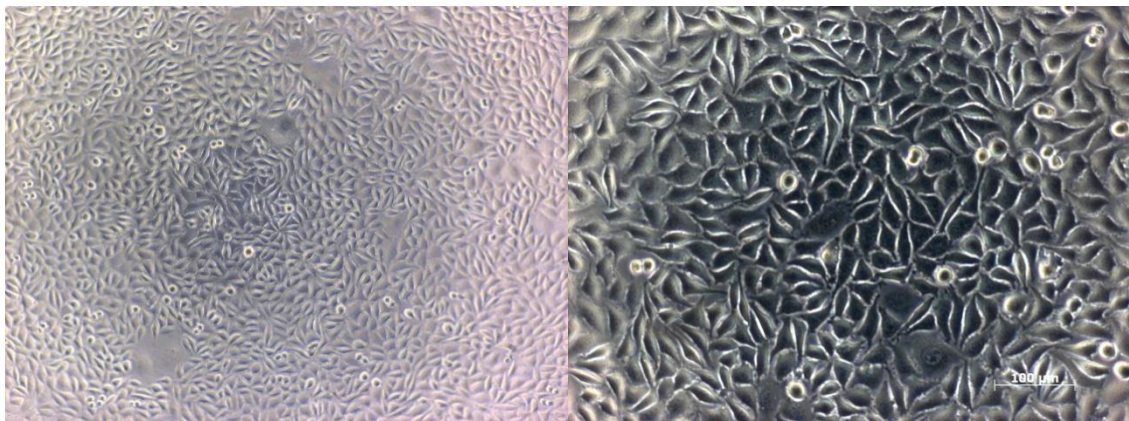


Figura 23- Extrato em concentração 70 % da liga NiTiCr

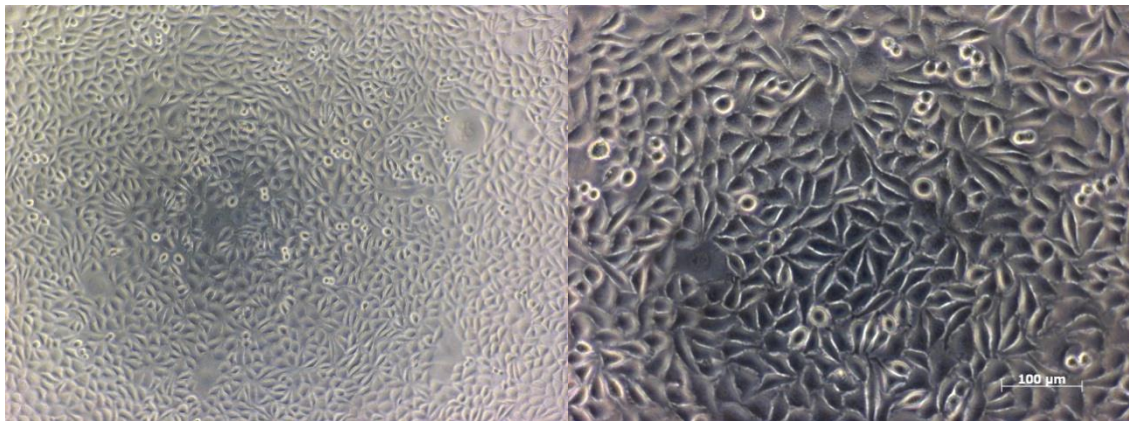


Figura 24- Extrato em concentração 100 % da liga NiTiCr