

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

LUANA BEATRIZ PÉRTILE

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ELETROQUÍMICA *IN VITRO* E
IN VIVO DA LIGA NiTi**

FLORIANÓPOLIS

2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

LUANA BEATRIZ PÉRTILE

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ELETROQUÍMICA *IN VITRO* E
IN VIVO DA LIGA NiTi**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Márcio Celso Fredel

Co-Orientador: Almir Spinelli

Co-Orientador: Pierre Galvagni Silveira

FLORIANÓPOLIS

2005

LUANA BEATRIZ PÉRTILE

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ELETROQUÍMICA *IN VITRO* E *IN VIVO* DA LIGA
NiTi

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Alexandre Lago, Ph.D.

Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.

Orientador

Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, PhD.

Prof. Guilherme Barra, Dr.

Prof. Luismar Marques Porto, PhD.

Ficha Catalográfica

PÉRTILE, Luana Beatriz.

Caracterização mecânica e eletroquímica *in vitro* e *in vivo* da liga NiTi. Florianópolis, UFSC, Curso de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2005.

xx, 104 p.

Dissertação de Mestrado: Engenharia de Materiais

Orientador: Márcio Celso Fredel

Co-Orientador: Almir Spinelli

Co-Orientador: Pierre Galvagni Silveira

1. NiTi 2. Fadiga 3. Tração 4. Corrosão 5. Superelasticidade

I. Universidade Federal de Santa Catarina

II. Título

Àqueles que não desistem de seus sonhos e aspirações a fim de construir um mundo sob novas perspectivas de pensamento e de tecnologia.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo o que Ele tem me proporcionado.

Aos meus pais, Natalino e Lisete, e aos meus irmãos, Patrícia e Ricardo pelo apoio, incentivo, confiança e amor que têm me dedicado em todos os momentos da minha vida.

Aos professores Márcio Celso Fredel e Almir Spinelli pela orientação e disponibilidade em me auxiliar na finalização de um trabalho interdisciplinar.

Aos professores que tive durante a minha formação por contribuírem para o que sou hoje.

A Isaias por ser a força motriz no meu desenvolvimento como profissional e ser humano fazendo com que eu não desistisse de lutar pelos meus sonhos.

A Ricardo Peres pela oportunidade de aprendizado e crescimento que me proporcionou durante a minha formação e no início da minha carreira.

À Aninha pela presença constante e pela amizade irrestrita.

Ao meu tio Moacir pelas palavras ternas de carinho e sabedoria que me impulsionam em busca da minha felicidade.

Aos meus amigos queridos, Arthur, Charles, Cristiane, Daphiny, Fernanda, Jadir, Juan, Kleber, Letícia, Lincoln, Louise, Louize, Luciana, Nívia, Patrícia, Paula, Pierry, Ricardo, Rodrigo, Sebastian, Vinicius, Waldemar, por não desistirem nunca de mim.

A Dr. Pierre, Jefferson, Marcelo, Lourenço, Patrícia e Sandro por terem apostado neste trabalho junto comigo.

Ao pessoal do GEPEEA, Cristiano, Fernando, Anderson e Ana por terem me auxiliado no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colaboradores da Nano Endoluminal, Adriana, Angela, Cátia, Erenice, Fernando, Heloísa, Luciano, Nikolaus e Simone por tudo o que me ensinaram.

Ao Alexandre pelos sorrisos e lágrimas compartilhados.

*Superar o fácil não tem mérito, é obrigação,
vencer o difícil é glorificante,
ultrapassar o outrora impossível é esplendoroso.*

Alexandre Fonteles

RESUMO

A utilização de metais ou ligas metálicas para o tratamento endovascular de arteriopatias requer condições estruturais e superficiais que propiciem funcionalidade e biocompatibilidade. A liga de NiTi pode atender a estes requisitos através de tratamentos térmicos adequados e que resultem em propriedades mecânicas favoráveis à aplicação e, resistência à corrosão elevada. Através deste trabalho, procurou-se definir a condição de tratamento térmico ideal para se obter fios de NiTi superelásticos e com boas condições superficiais. Essas propriedades foram avaliadas através de ensaios mecânicos e eletroquímicos *in vitro* por meio de análise de variância e teste t de *Student*. Para os ensaios *in vivo* foi validado um método de aquisição de dados utilizando um eletrodo de pseudo-referência de platina e um eletrodo de trabalho de NiTi. Elevadas temperaturas de tratamento térmico dão origem a uma estrutura martensítica que favorece a propriedade de memória de forma da liga NiTi, mas gera condições superficiais desfavoráveis para solicitações mecânicas e químicas, reduzindo o tempo de vida sob fadiga e corrosão. Temperaturas de tratamento térmico baixas favorecem a formação de NiTi superelástico em função do tempo de processamento, mas geram superfícies com menor incidência de defeitos, propiciando um tempo de vida maior para o material. A condição padrão de tratamento térmico (CP) apresenta propriedades intermediárias de vida sob fadiga e, potenciais de corrosão e transpassivação, quando comparada com as condições encruada (CP₀), CP- ΔT - Δt , CP+ ΔT + Δt , CP+ ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt , onde ΔT representa variação na temperatura e Δt variação no tempo de tratamento térmico. As reações eletroquímicas *in vivo*, para a condição CP, podem ser bem simuladas através de ensaios eletroquímicos *in vitro* com solução AFNOR S90-70.

ABSTRACT

The use of metals or metal alloys for endovascular treatment of arteriopathies requires surface and structural conditions that provide functionality and biocompatibility. The NiTi alloy can meet these requirements by means of suitable heat treatments, which display favorable mechanical properties for application and high corrosion resistance. The purpose of this study is to define an ideal heat treatment procedure to obtain superelastic NiTi wires with good surface conditions. The properties of such wires were assessed through *in vitro* and *in vivo*, mechanical and electro-chemical experiments by means of variance and Student's t-test analyses. A data acquisition method for *in vivo* tests was developed and validated using a platinum pseudo reference electrode and a NiTi work electrode. High heat treatment temperatures give rise to a martensitic structure that favors the shape memory property of NiTi alloy, but generate unfavorable surface conditions for mechanic and chemical requirements, reducing the life time of this alloy as a result of fatigue and corrosion. Low heat treatment temperatures favor the development of superelastic NiTi alloys depending on the processing time, but they generate surfaces with a small number of defects, thus offering a longer life time for the material. The standart condition (CP) presents intermediate life time properties under fatigue, corrosion potentials and transpassivation conditions when compared to as worked (CP_0), $CP-\Delta T-\Delta t$, $CP+\Delta T+\Delta t$, $CP+\Delta T-\Delta t$ and $CP-\Delta T+\Delta t$ conditions, where ΔT is the temperature variation and Δt is the time variation on the heat treatment. The electro-chemical reactions *in vivo*, for CP condition, can be well simulated by means of *in vitro* electrochemical tests with an AFNOR S90-70 solution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1: Estrutura cristalina da liga de NiTi (Wayman, 1990, p. 3-7).
- Figura 2: Ciclo de transformações de fase da liga de NiTi (Wayman, 1990, p. 11).
- Figura 3: Variação do comprimento em função da temperatura de NiTi sem aplicação de tensão. As temperaturas austenita inicial (A_s), austenita final (A_f), martensita inicial (M_s) e martensita final (M_f) são indicadas (Holtz *et al.*, 1999).
- Figura 4: Comportamentos *one-way* e *two-way* (Wayman, 1990, p.19).
- Figura 5: Aplicações da propriedade de memória de forma (Perkins *et al.*, 1990, p. 198).
- Figura 6: *Stent* produzido pela Jomed. O *stent* com um diâmetro de 10 mm é inserido em um cateter com 7 Fr (2,3 mm). Quando retirado do cateter o *stent* volta ao seu diâmetro inicial (Jomed, 2003).
- Figura 7: Curva tensão-deformação esquemática para NiTi superelástico (Pelton, 2000, p. 111).
- Figura 8: Diagrama de fase tensão-temperatura ilustrando o intervalo de temperatura na qual superelasticidade pode ser encontrada (Duerig *et al.*, 1990, p. 374).
- Figura 9: Comportamento de molas feitas de liga com memória de forma superelástica e fio de piano convencional (Wayman, 1990, p. 18).
- Figura 10: Coagulação sangüínea: rede de fibrina. Aumento 4400x (Rocher, 2004).
- Figura 11: Tratamento cirúrgico de um (a) aneurisma de aorta abdominal (Fonte: Peter Lin, Baylor College of Medicine, Houston, Texas, USA) através da (b) substituição da parede arterial por Dacron (círculo) (Fonte: Andrew McIrvine, Darwent Valley Hospital, Dartford, United Kingdom).
- Figura 12: MEV de trombos aderidos em *stents* de (a) aço inoxidável e (b) NiTi (Thierry *et al.* 2002). Aumento 1500x.
- Figura 13: Efeito da quantidade de Ni na temperatura de transformação de fase A_f do NiTi. A região cinza representa a área que abrange NiTi superelástico (Russel, 2001, p.3).
- Figura 14: Micrografias eletrônicas de transmissão de mudanças da estrutura devido a ciclos térmicos entre temperaturas abaixo de M_f e acima de A_f em um liga Ti-49,8%Ni, a qual foi tratada a 1000°C durante 60 minutos seguido por têmpera em água gelada. a) temperado (N = 1 ciclo), b) N = 5 ciclos e c) N = 100 ciclos (Miyazaki, 1990, p. 396-397).
- Figura 15: Medidas de polarização anódica cíclica de NiTi com óxido policristalino ou amorfo na superfície. Óxido policristalino: (a) potencial de transpassivação entre 200 e 600 mV e (b)

corrosão severa do fio por pites observado por MEV (x 50). Óxido amorfo: (c) não é observado potencial de transpassivação durante o teste de polarização cíclica e (d) superfície limpa e lisa do fio observado por MEV (x 40). (E_{corr} = potencial de corrosão e E_b = potencial de transpassivação) (Shih *et al.* 2000).

Figura 16: Mudança no potencial de corrosão de fios de NiTi com (a) filme óxido policristalino e (b) com filme óxido amorfo. As setas indicam possíveis pontos de corrosão por crêvice ou pite. (Shih *et al.*, 2000).

Figura 17: Representação esquemática do comportamento tensão-deformação de um implante comum (Ryhänen, 1999, p.29).

Figura 18: Deformação de uma barra de NiTi sob tensão para várias deformações e subsequente descarregamento (Liu, 1999, p. 681).

Figura 19: Micrografias de uma barra de NiTi após deformação de a) 1,2%, b) 4%, c) 6% e d) 12%, correspondente às deformações da Figura 18 (Liu, 1999, p. 683).

Figura 20: Distribuição da tensão de um fio sob torção (Tobushi *et al.*, 1997).

Figura 21: Curva da amplitude de deformação (ϵ_a) versus vida em fadiga (N_f) de fios de Ti – 50,9 at.% Ni, com 1 mm de diâmetro, testado por fadiga em condição superelástica para várias temperaturas (Kim *et al.*, 1997, p. 476).

Figura 22: Curva tensão versus deformação mostrando a deformação superelástica (Adaptado de Kim *et al.*, 1997, p. 475).

Figura 23: Superfície de ruptura, localização do início da trinca e direção do crescimento da trinca em um corpo de prova na forma de fio (com um diâmetro de 1,4 mm e submetido a um raio de curvatura de 40 mm) submetido a uma velocidade rotacional de 200 rpm e falhou após 1283 ciclos: (a) micrografia por MEV com baixo aumento – visualização completa da superfície de fratura; (b) desenho esquemático para identificar a região de início da trinca (CS) indicando as direções do crescimento da trinca (setas iniciam em CS); (c) figura tridimensional esquemática da direção de propagação da trinca na região submetida à tração do ciclo de fadiga por torção rotacional (Eggeler *et al.*, 2003).

Figura 24: Dissolução do metal M, liberando íon metálico M^{2+} na solução e elétrons (e^-) no metal, os quais são consumidos pela redução de H^+ em H_2 (Jones, 1992).

Figura 25: Corrosão característica de um metal passivo-ativo em função do potencial de oxidação (Fontana, 1986).

Figura 26: Taxa de corrosão de um metal em função do potencial de oxidação (Fontana, 1986).

Figura 27: Célula simples para medição do potencial de corrosão (Jones, 1992).

Figura 28: Construção comercial de um eletrodo de calomelano saturado (Jones, 1992).

Figura 29: 1- MEV de um segmento de um fio de NiTi de uma endoprótese explantada após 16 meses de implante, mostrando múltiplos pites de vários tamanhos. 2 – Exemplo de uma cratera formada

irregularmente após 21 meses após implante. 3 – Fio de NiTi após 34 meses de implante com grandes defeitos, mostrando trincas e torções no eixo do fio. Pites adjacentes e crateras com formas irregulares podem ser vistos. 4 – Fio de NiTi completamente desintegrado (Heintz *et al.* 2001).

Figura 30: Arames de NiTi (a); visão geral da superfície de fratura mostrando defeitos superficiais e corrosão massiva (b); detalhe da superfície de fratura mostrando fratura dúctil (c); detalhe da microestrutura acicular e evolução de trincamento lateral (150x) (d) (Azevedo, 2002).

Figura 31: Espaçador para coluna vertebral no estado martensítico (à esquerda) e no estado austenítico (à direita) (Duerig, 1997).

Figura 32: Arco ortodôntico (a) tratamento inicial com fio de NiTi e (b) após dezoito semanas. (Orthodontika, 2005).

Figura 33: Armações de óculos (NDC, 2003).

Figura 34: Stiquito (Stiquito, 2005).

Figura 35: Constituição morfológica de veias e artérias.

Figura 36: Tratamento endoluminal de arteriosclerose através de *stent* (Endovasc, 2005).

Figura 37: Comparação entre a aorta normal e a aorta com aneurisma (BNM, 2003).

Figura 38: Etapas do procedimento cirúrgico tradicional aberto (Guidant, 2003).

Figura 39: Aneurisma de aorta abdominal (Dellagnelo, 1999).

Figura 40: Inclusão de enxerto na região aneurismática (Dellagnelo, 1999).

Figura 41: Procedimento cirúrgico endovascular (Guidant, 2003).

Figura 42: Tratamento endoluminal de aneurisma abdominal (Dellagnelo, 1999).

Figura 43: Gabaritos de aço inoxidável a) Ensaio de fadiga. b) Ensaio de tração.

Figura 44: Máquina universal de ensaios, marca EMIC.

Figura 45: Garra para ensaio de tração de fios de NiTi.

Figura 46: Máquina de ensaio de fadiga por flexão rotacional – Flexitest.

Figura 47: Curva do potencial de corrosão em função do tempo.

Figura 48: Curva de polarização potenciodinâmica com região de transpassivação.

Figura 49: Célula eletroquímica empregada nas medidas potenciodinâmicas. Onde: ER – eletrodo de referência, CE – contra eletrodo, ET - eletrodo de trabalho e N₂ – gás nitrogênio.

Figura 50: Eletrodos utilizados para a montagem da célula eletroquímica: (A) contra-eletrodo, (B) eletrodo de trabalho (fio de NiTi) e (C) eletrodo de referência.

Figura 51: Parâmetros eletroquímicos empregados na etapa de redução.

Figura 52: Parâmetros eletroquímicos empregados na etapa de medida do potencial de corrosão.

Figura 53: Parâmetros eletroquímicos empregados na etapa de obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica.

Figura 54: Sistema de medição de potencial no sangue humano em circulação.

Figura 55: Fractografias de fios de NiTi CP₀ rompidos por tração.

Figura 56: Fractografias de fios de NiTi CP- Δ T- Δ t rompidos por tração.

Figura 57: Fractografias de fios de NiTi CP rompidos por tração.

Figura 58: Fractografias de fios de NiTi CP+ Δ T+ Δ t rompidos por tração.

Figura 59: Fractografias de fios de NiTi CP+ Δ T- Δ t rompidos por tração.

Figura 60: Fractografias de fios de NiTi CP- Δ T+ Δ t rompidos por tração.

Figura 61: Fractografias de fios de NiTi tratados termicamente na condição CP e rompidos por fadiga.

Aumentos: a) visão geral da superfície de fratura, 200x, b) Visão da região de início da fratura, 400x, c) presença de duas regiões distintas, início e propagação da fratura, 400x e d) microcavidades com pequenos furos na região de propagação, 3200x.

Figura 62: Análise da superfície de um fio tratado termicamente na condição CP (a) antes do ensaio de corrosão e (b) após o ensaio de corrosão. Aumento 100x.

Figura 63: Medida de potencial de corrosão para um sistema metal/solução (adaptado de Princeton, 2005).

Figura 64: Fórmula química da heparina formada por partes iguais de D-glucosamina sulfatada e ácido D-glucurônico com radicais sulfatados (Pubchem, 2005).

Figura 65: Paciente submetido a cirurgia vascular (a) *bypass* aorto-femoral-poplítea: (b) artéria ilíaca interna e externa e (c) aorta abdominal, onde foi inserido o eletrodo neste procedimento.

Figura 66: Procedimento para desobstrução da aorta e das artérias femoral (direita e esquerda) e fibular esquerda. a) aneurisma abdominal aberto com presença de ateromas e b) coágulos sanguíneos na região proximal do aneurisma. c) teste do enxerto *Dacron* após anastomose proximal e d) preparação da veia safena para *bypass* fêmoro-fibular.

LISTA TABELAS

- Tabela 1: Temperaturas de transição para um tratamento térmico para alívio de tensões durante 1 h a 750°C com resfriamento ao ar.
- Tabela 2: Principais propriedades mecânicas do NiTi comparadas com as de outros materiais.
- Tabela 3: Valores de potenciais de diferentes eletrodos *versus* SHE.
- Tabela 4: Condições de tratamento térmico definidas de forma a possibilitar o tratamento estatístico dos resultados - ΔT variação de temperatura e Δt variação de tempo.
- Tabela 5: Deformações definidas para o ensaio relacionadas com seu ângulo de deformação.
- Tabela 6: Composição do fluido biológico simulado AFNOR S90-701 (g/L).
- Tabela 7: Propriedades mecânicas dos fios de NiTi, ensaiados por tração, nas diferentes condições de tratamento térmico.
- Tabela 8: Diferença de potencial medida para os sistemas ECS/Pt; ECS/NiTi e Pt/NiTi em diferentes simulações de ambiente biológico, conforme legenda.
- Tabela 9: Composição química de diferentes fluidos biológicos simulados.
- Tabela 10: Procedimentos nos quais foram realizadas medições de potencial de corrosão *in vivo*.

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1: Concentrações atômicas dos maiores constituintes da camada superficial de fios de NiTi de diferentes fabricantes obtidas através de XPS (Shabalovskaya *et al.*, 2000).
- Gráfico 2: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP₀.
- Gráfico 3: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP-ΔT-Δt.
- Gráfico 4: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP.
- Gráfico 5: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP+ΔT+Δt.
- Gráfico 6: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP+ΔT-Δt.
- Gráfico 7: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP-ΔT+Δt.
- Gráfico 8: Sobreposição das curvas obtidas nas diferentes condições de tratamento térmico dos fios de NiTi.
- Gráfico 9: Gráfico de Wöhler para condições de CP-ΔT-Δt, CP, CP+ΔT-Δt e CP-ΔT+Δt.
- Gráfico 10: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP₀.
- Gráfico 11: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP₀.
- Gráfico 12: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP-ΔT-Δt.
- Gráfico 13: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP-ΔT-Δt.
- Gráfico 14: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP.
- Gráfico 15: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP.
- Gráfico 16: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP+ΔT+Δt.
- Gráfico 17: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP+ΔT+Δt.
- Gráfico 18: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP+ΔT-Δt.

- Gráfico 19: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP+ Δ T- Δ t.
- Gráfico 20: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP- Δ T+ Δ t.
- Gráfico 21: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP- Δ T+ Δ t.
- Gráfico 22: Potencial de corrosão (E_{corr}) médio em função das condições de tratamento térmico.
- Gráfico 23: Variação do potencial de transpassivação (E_b) em função do tratamento térmico aplicado aos fios de NiTi.
- Gráfico 24: Curva de potencial de corrosão para o sistema ECS/Pt monitorada em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 à temperatura ambiente.
- Gráfico 25: Curvas de potencial de corrosão monitoradas para os sistemas ECS/NiTi e Pt/NiTi em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 (a) após ter-se deixado o par de eletrodos mergulhado na solução por 12 minutos para estabilização do sistema e (b) diferença entre as medidas dos dois sistemas (ECS/Pt – Pt/NiTi).
- Gráfico 26: Média das medidas da diferença de potencial feitas para os pares de eletrodos ECS/Pt; ECS/NiTi; ECS/Pt e da diferença ECS/NiTi - ECS/Pt para diferentes simulações de ambiente biológico.
- Gráfico 27: Curvas de potencial de corrosão (NiTi x Pt) medidas em sangue humano em circulação para pacientes distintos submetidos a procedimentos vasculares com exposição arterial, definidos de forma aleatória.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- A_f : temperatura final de transformação austenítica.
- A_s : temperatura inicial de transformação austenítica.
- AuCd: liga constituída por ouro e cádmio.
- B19: estrutura cristalina monoclinica.
- B2: estrutura cristalina cúbica onde os átomos dos vértices são diferentes do átomo do centro.
- CE: contra eletrodo.
- CsCl: estrutura formada quando os ânions e cátions têm a mesma carga e quase o mesmo tamanho. Cada cátion é rodeado por oito ânions.
- CuAlNi: liga constituída por cobre, alumínio e níquel.
- CuZn: liga constituída por cobre e zinco (latão).
- CuZnAl: liga constituída por cobre zinco e alumínio.
- E_A : módulo elástico da fase austenítica.
- E_b : potencial de transpassivação ou *breakdown potential*.
- E_{corr} : potencial de corrosão
- ECS: eletrodo de calomelano saturado.
- EP: eletropolimento.
- e-PTFE: politetrafluoretileno expandido.
- ER: eletrodo de referência.
- ET: eletrodo de trabalho.
- Fase-R: transformação pré-martensítica definida como fase romboédrica.
- Hg_2Cl_2 : cloreto de mercúrio.
- IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas.
- KCl: cloreto de potássio.
- M_d : temperatura máxima na qual é possível induzir martensita por tensão.
- MEV: microscopia eletrônica de varredura.
- M_f : temperatura final de transformação martensítica.
- M_s : temperatura inicial de transformação martensítica.

N_f : número de rotações.
 Ni_2O_3 : óxido de níquel.
 NiO : monóxido de níquel
 $NiTi$: liga constituída por níquel e titânio.
Nitinol: *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory*.
 $NiTiO_3$: titanato de níquel.
OA: superfície com óxido cor azul.
OP: superfície com óxido cor palha.
PM: polimento mecânico
PQ: passivação química
PTFE: politetrafluoretileno.
RA: redução de área.
SHE: eletrodo padrão de hidrogênio.
SMA's: ligas com memória de forma.
 T_1 : diferença da temperatura de transformação da martensita e da austenita.
TFR: transformação de fase romboédrica.
 Ti_6Al_4V : liga alfa-beta composta por titânio, alumínio e vanádio.
 TiO : óxido de titânio.
 TiO_2 : dióxido de titânio ou titânia.
TM: transformação martensítica.
VC: velocidade de corrosão
XPS: espectroscopia de raios-X.
Zn: zinco.
 ϵ_a : amplitude de deformação.
 ϵ_e : deformação na tensão de escoamento.
 ϵ_M : deformação no final do patamar de tensão .
 ϵ_{pr} : deformação proporcional.
 ϵ_R : deformação na ruptura.
 σ_e : tensão de escoamento.
 σ_M : tensão crítica para induzir martensita.
 σ_{pr} : tensão proporcional.
 σ_R : tensão de ruptura.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA.....	1
1.2 OBJETIVO.....	3
1.2.1 Objetivo geral.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
2.1 DEFINIÇÃO DE BIOMATERIAIS.....	4
2.2 CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTAIS DA LIGA NiTi.....	4
2.2.1 História das ligas com memória de forma.....	5
2.2.2 Propriedades estruturais.....	5
2.2.3 Histerese.....	6
2.2.4 Efeito de memória de forma (SMA).....	8
2.2.5 Superelasticidade.....	10
2.2.6 Biocompatibilidade.....	13
2.2.7 Hemocompatibilidade.....	14
2.3 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE AS PROPRIEDADES DA LIGA NiTi.....	17
2.3.1 Efeitos dos ciclos térmicos.....	17
2.3.2 Superfície dos fios de NiTi.....	18
2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA NiTi.....	21
2.4.1 Comportamento da liga NiTi sob tração.....	23
2.4.2 Comportamento da liga NiTi sob fadiga.....	25
2.5 RESISTÊNCIA A CORROSÃO DA LIGA NiTi.....	29
2.5.1 Definições.....	29
2.5.2 Medidas experimentais de corrosão.....	32
2.5.3 Comportamento da liga NiTi em meio biológico.....	34
2.6 APLICAÇÕES DA LIGA NiTi.....	40

2.6.1 NiTi em aplicações gerais.....	40
2.6.2 NiTi em aplicações vasculares	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 MATERIAIS	47
3.1.1 NiTi.....	47
3.1.2 Platina	47
3.2 MÉTODOS.....	47
3.2.1 Tratamento térmico	47
3.2.2 Ensaio mecânicos.....	48
3.2.3 Ensaio eletroquímicos	51
3.2.4 Análise da superfície	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 ENSAIOS MECÂNICOS.....	58
4.1.1 Ensaio de tração.....	58
4.1.2 Ensaio de fadiga.....	65
4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	67
4.2.1 Ensaio <i>in vitro</i>	67
4.2.2 Ensaio <i>in vivo</i>	71
5 CONCLUSÕES.....	80
SUGESTÕES	82
REFERÊNCIAS	83
ANEXO A – RESUMO DO PROJETO.....	93
ANEXO B – PARECER CONSUBSTANCIADO	100
ANEXO C – TESTE T	102
ANEXO D – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA TENSÃO DE INDUÇÃO DE FASE MARTENSÍTICA	103
ANEXO E – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA DEFORMAÇÃO ELÁSTICA	104

1 INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA

Uma inteligência metalúrgica está marcada na estrutura de ligas com memória de forma. Estas ligas lembram e retornam à forma anterior com nada mais que um aumento ou diminuição na temperatura (Freiherr, 1998). O NiTi ou Nitinol, (*Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory*), foi criado em 1962, e hoje, além de ser utilizado em aparelhos ortodônticos e na indústria aeroespacial, é utilizado na confecção de *stents* para endopróteses.

O maior desafio em relação à aplicação de ligas com memória de forma é como descobrir e aproveitar todas as suas vantagens. A liga Níquel-Titânio já vem sendo utilizada há algum tempo, mas apenas recentemente alguns engenheiros vêm apreciando seu verdadeiro potencial (Freiherr, 1998).

Os *stents* de NiTi, que são estruturas constituídas de arame trançado, apresentam grandes vantagens, principalmente sobre o aço inox, devido ao efeito de superelasticidade. Essas vantagens incluem aproximadamente 8% de deformação elástica reversível e compatibilidade com imagem de ressonância magnética por ser uma liga não magnética (Duerig *et al.*, 1996).

Os *stents* de NiTi, no caso a ser estudado, são utilizados na produção de próteses endovasculares auto-expansíveis. Essas endopróteses são implantadas por sistemas minimamente invasivos, ou seja, a endoprótese é alojada dentro de um cateter que é conduzido por um vaso sanguíneo até o local onde se deseja realizar o implante, através de um corte na região da virilha do paciente (Dellagnelo, 1999).

Stents fabricados com NiTi devem apresentar propriedades que de forma nenhuma prejudiquem o organismo no qual será implantado, suportando fatores mecânicos e químicos causados durante a produção e pelo corpo humano.

A ciência dos biomateriais tem sido definida como o estudo e o conhecimento das interações entre os materiais vivos e os não-vivos (Williams *et al.*, 1992). Observa-se, contudo, que esse conceito evoluiu e não mais se supõe que materiais biocompatíveis devam ser absolutamente

inertes ou inócuos, mas que as respostas induzidas ao organismo hospedeiro sejam controláveis pelo sistema fisiológico do mesmo (Bento, 2000).

Entretanto, a biocompatibilidade do NiTi até o momento não foi de todo esclarecida, permanece incerta e controversa. Biocompatibilidade é definida como a habilidade de um material atuar respondendo apropriadamente a uma aplicação específica. Existem dois fatores principais que determinam a biocompatibilidade de um material: o grande número de reações induzidas pelo material e a degradação deste no organismo (*in vivo*).

Acredita-se que o NiTi apresente boa biocompatibilidade (Duerig *et al.*, 1996) e vários estudos têm demonstrado sua boa resistência à corrosão, porém a alta quantidade de Ni na liga (55% em peso) e sua possível dissolução por corrosão ainda provocam algumas discussões (Shabalovskaya, 1997). Tecidos biológicos contêm água, oxigênio dissolvido, proteínas, e vários íons, como cloretos e hidróxidos, o que representa um ambiente hostil para metais e ligas usados em implantes (Shrier *et al.*, 1995 e Park *et al.*, 1992). Com a perda de íons no ambiente fisiológico, o processo de corrosão também resultará na deterioração dos parâmetros dimensionais do implante (Fontana, 1986). Componentes da liga podem formar alguns compostos com efeitos próprios sendo alguns deles tóxicos para o organismo humano; níquel e titânio podem apresentar efeitos deletérios no organismo vivo e causar complicações histopatológicas, migração dos componentes da liga, erosão, inflamação, trombos superficiais, ou reestenoses.

Ainda não se conhece totalmente a variação das propriedades mecânicas, superficiais e microestruturais que a liga sofre quando submetida a diferentes condições de temperatura e tempo durante o tratamento térmico. Para tanto será necessário um estudo que analise as alterações das propriedades mecânicas e das condições superficiais do material em função do tratamento estabelecido.

A intenção do sistema de medição *in vivo* proposto é identificar o potencial de corrosão no sangue humano em circulação já que existem discordâncias nas informações obtidas experimentalmente e através da literatura. Segundo Hoar (1966), o valor máximo de potencial que pode ser alcançado pelo titânio e suas ligas em condições *in vivo* está entre 450 a 550 mV *versus* ECS (eletrodo de calomelano saturado) que é definido como eletrodo de referência. Testes experimentais *in vitro* realizados, segundo norma ASTM G5, determinaram potenciais de corrosão em torno de -300 mV *versus* ECS. Para que seja possível avaliar a vida útil de

sistemas endovasculares é necessário determinar o potencial de corrosão que a liga NiTi obtém no sangue humano em circulação.

1.2 OBJETIVO

1.2.1 Objetivo geral

Caracterizar a liga NiTi na forma de fio, submetido a diferentes condições de tratamento térmico através de ensaios mecânicos e eletroquímicos de forma a estabelecer uma relação entre tratamento térmico e as conseqüentes propriedades mecânicas e eletroquímicas.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar as curvas tensão-deformação características da liga NiTi para condições de tempo e temperatura pré-determinadas;
- ✓ Investigar o mecanismo de fratura das ligas NiTi ensaiadas por tração;
- ✓ Investigar as curvas de vida sob fadiga da liga NiTi através de ensaio de fadiga para condições de tempo e temperatura pré-determinadas;
- ✓ Analisar o mecanismo de fratura dos fios NiTi submetidos a ensaio de fadiga;
- ✓ Medir o valor do potencial de corrosão e polarização potenciodinâmica para a liga NiTi submetida a diferentes condições de tratamento térmico em meio biológico simulado;
- ✓ Medir o potencial de corrosão para a liga NiTi tratado na condição padrão (CP) em sangue humano em circulação;
- ✓ Comparar os dados obtidos *in vitro* com os dados obtidos *in vivo*, verificando a equivalência entre os dois ensaios.
- ✓ Determinar qual é a melhor condição de tratamento térmico para atender aos pré-requisitos necessários a aplicação das endopróteses para aneurisma de aorta abdominal, com característica auto-expansível.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 DEFINIÇÃO DE BIOMATERIAIS

A ciência dos biomateriais pode ser definida como o estudo das interações entre materiais vivos e não vivos ou como um material que pode estabelecer uma interface com sistemas biológicos para avaliar, tratar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo (Williams *et al.*, 1992).

2.2 CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTAIS DA LIGA NiTi

Para Mertmann (2000), a comunidade médica tem reconhecido o NiTi como um membro da classe de materiais denominada ligas com memória de forma. As bases para o sucesso da liga com memória podem ser sintetizadas com as seguintes propriedades:

- ✓ Histerese;
- ✓ Memória de forma térmica;
- ✓ Superelasticidade (memória de forma mecânica);
- ✓ Biocompatibilidade.

Estas propriedades únicas do NiTi têm possibilitado aplicações nas indústrias médica e odontológica. Estas aplicações incluem próteses para implantes permanentes, assim como implantes para doenças vasculares (Mertmann, 2000).

As extraordinárias propriedades do material são causadas por transformações envolvendo as fases martensita e austenita. Essas propriedades podem ser modificadas por mudanças na composição da liga, trabalho mecânico e tratamentos térmicos (Mertmann, 2000).

Uma das barreiras à utilização do NiTi se deve ao alto custo de produção devido, principalmente, a elevada pureza do material, a qual é difícil de ser atingida. Os conhecimentos na área de engenharia e caracterização dos materiais precisam de melhoras para evitar custosas e desencorajadoras repetições (Johnson, 1998).

2.2.1 História das ligas com memória de forma

O primeiro registro de observação do fenômeno de memória de forma foi feito em 1932 por Chang e Read, contudo a primeira publicação só veio em 1951 (Duval, 2000). Percebeu-se a reversibilidade de forma através de observações metalográficas e de mudanças de resistividade em uma liga AuCd, em 1951. Em 1938, a transformação fora vista no latão (CuZn) (Hodgson, 2000).

O NiTi ou Nitinol (*Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory*) foi criado em 1962, pelo *U.S. Naval Ordnance Laboratory*, quando investigavam um material não magnético, não corrosivo, de grande dureza, para ferramentas e armas de mão. Após misturar 55% de níquel com 45% de titânio, uma liga foi criada com extraordinária característica de memória de forma (Infance, 2002).

Somente em meados de 1990 que produtos de NiTi passaram a ser comercializados e empregados na medicina. O uso de NiTi como um biomaterial é fascinante devido a sua superelasticidade e efeito de memória de forma, os quais são propriedades completamente novas em comparação a ligas metálicas convencionais (Ryhänen, 1999, p.24).

2.2.2 Propriedades estruturais

Sob uma perspectiva microscópica a transformação do estado sólido pode ocorrer de duas formas: difusional e displasiva. Transformações difusionais são aquelas nas quais uma nova fase pode somente ser formada pelo movimento randômico dos átomos a relativas longas distâncias. O progresso desse tipo de transformação é dependente do tempo e da temperatura. Em contraste, transformações displasivas não requerem longas movimentações dos átomos; neste caso os átomos são rearranjados em uma nova fase, ou estrutura cristalina mais estável (Wayman, 1990, p. 3).

As transformações martensíticas são geralmente do tipo displasivas, e são formadas depois do resfriamento de uma fase de alta temperatura chamada austenita. Nas transformações martensíticas em torno de 2 kJ/mol de calor são liberados. A fase austenítica apresenta uma estrutura cúbica simples denominada B2 ou CsCl (Figura 1) (Wayman, 1990, p. 3-7). A fase martensítica apresenta uma estrutura monoclínica B19 e 100% da rede maclada (Liu, 2001, p.83).

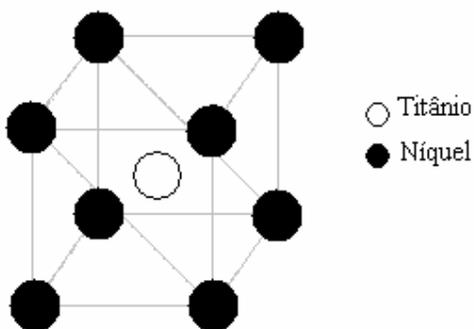


Figura 1: Estrutura cristalina da liga de NiTi (Wayman, 1990, p. 3-7).

As mudanças de fase obedecem a um ciclo de transformações, o qual é apresentado na Figura 2.

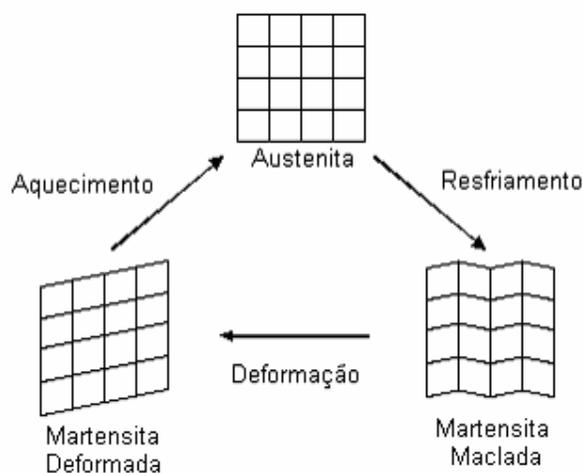


Figura 2: Ciclo de transformações de fase da liga de NiTi (Wayman, 1990, p. 11).

2.2.3 Histerese

A transformação martensítica no NiTi é termoelástica. Durante a transformação, a energia livre (incluindo as contribuições químicas, superficiais e elásticas) da martensita e da austenita são iguais ao longo da coexistência das duas fases. O progresso da transformação não é somente controlado pela força motriz química devido à diminuição ou aumento na temperatura, mas também devido à energia de deformação elástica armazenada no material durante a transformação e liberada durante a transformação reversa, e pela força de fricção devida ao movimento das interfaces e a criação de defeitos (Humbeek, 1990, p.97).

A histerese é uma importante característica do comportamento do aquecimento e do resfriamento das ligas com memória de forma e dos produtos feitos destas ligas. Dependendo da composição da liga ou do seu processamento, a temperatura de transformação, bem como a forma da curva de histerese pode ser alterada em um grande intervalo (Stöckel, 2000).

O intervalo de temperatura da transformação martensita-austenita que acontece durante o aquecimento, é um pouco maior que a transformação no resfriamento. A diferença entre as temperaturas de transformação no aquecimento e resfriamento é chamada histerese. Histerese é geralmente definida como a diferença entre as temperaturas nas quais o material está 50% transformado em austenita no aquecimento e 50% transformado em martensita no resfriamento (Ryhänen, 1999, p.25).

Ligas binárias de NiTi têm tipicamente temperatura de transformação A_f (temperatura final austenítica) entre 0 e 100°C com um laço de histerese de 25 a 50°C. Ligas de NiTi contendo cobre exibem uma transformação pré-martensítica (comumente chamada de fase-R ou fase romboédrica). Na Tabela 1, são apresentadas as temperaturas de transição para um tratamento térmico de alívio de tensões durante 1 h a 750°C com resfriamento ao ar. Uma histerese superior a 150°C pode ser conseguida com liga de NiTi contendo nióbio, após um tratamento termomecânico particular. (Stöckel, 2000). A transformação de fase inerente é a base para as propriedades raras destas ligas, em particular, memória de forma e superelasticidade (Zhou *et al.*, 2000, p. 4250).

Tabela 1: Temperaturas de transição para um tratamento térmico para alívio de tensões durante 1 h a 750°C com resfriamento ao ar.

Tratamento de 1 h a 750°C	Temperaturas de transição (°C)
A_s – temperatura inicial austenítica	100
A_f – temperatura final austenítica	120
M_s – temperatura inicial martensítica	80
M_f – temperatura final martensítica	70

Fonte: Holtz *et al.*, 1999.

Após aquecer a martensita a partir da sua condição estável, sob tensão nula, a martensita começa a se transformar em austenita (A_s – temperatura inicial austenítica). Entre A_s e A_f (temperatura final austenítica), martensita e austenita estão presentes. Acima de A_f , o material é austenítico. Após o resfriamento da alta temperatura, martensita começa a se formar (M_s –

temperatura inicial martensítica), e o material é completamente martensítico em M_f (temperatura final martensítica) (Holtz *et al.*, 1999, p.137).

Na Figura 3, a Tabela 1 é representada na forma de gráfico apresentando um laço de histerese.

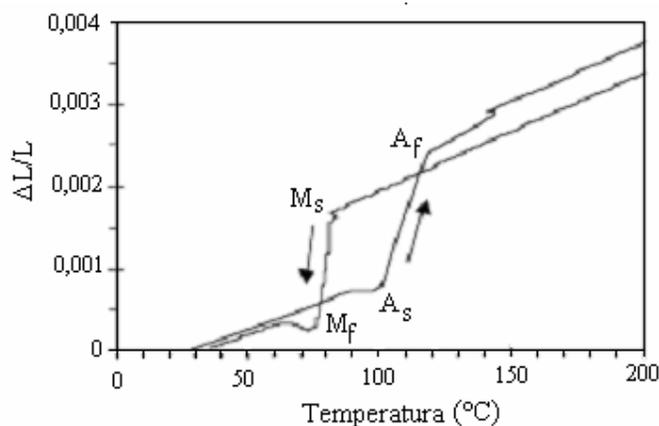


Figura 3: Variação do comprimento em função da temperatura de NiTi sem aplicação de tensão. As temperaturas austenita inicial (A_s), austenita final (A_f), martensita inicial (M_s) e martensita final (M_f) são indicadas (Holtz *et al.*, 1999).

2.2.4 Efeito de memória de forma (SMA)

Segundo Lagoudas *et al.* (1999, p.195), ligas com memória de forma (SMA's) são ligas que possuem capacidades de adaptação (podem sentir mudanças em seu ambiente e responder apropriadamente) a estímulos externos como carregamentos ou temperatura. A principal característica das SMA's são suas habilidades de memorizar configurações originais após terem sido deformadas; por aquecimento, as ligas recuperam grandes deformações. Sua habilidade de sustentar grandes forças e deformações, para alterar sua forma, para mudar sua dureza e recuperar características com a mudança de temperatura ou aplicação de carga, e o potencial para agir como acionadores, têm feito delas excelentes candidatas para aplicações estruturais ativas ou inteligentes.

Quando uma liga com memória de forma está em sua forma martensítica, ela é facilmente deformada para uma nova forma. Entretanto, quando a liga é aquecida através da sua temperatura de transformação, ela reverte para austenita e recupera sua forma inicial com grande força (Mertmann, 2000).

A temperatura na qual a liga lembra da sua forma quando aquecida, pode ser ajustada por pequenas mudanças na composição da liga e através de tratamento térmico. Nas ligas de NiTi, a temperatura pode ser alterada desde 100°C até -100°C. O processo de recuperação da forma ocorre em uma faixa de 10°C e, o começo e o fim da transformação pode ser controlado dentro de um ou dois graus (Mertmann, 2000).

O efeito de memória de forma pode ser irreversível, fenômeno one-way, ou reversível, fenômeno two-way (Figura 4). Na parte superior da figura, uma mola de material com memória de forma é alongada abaixo de M_f . A forma original da mola (contraída) é recuperada pelo seu aquecimento acima de A_f . A forma contraída permanece quando o corpo de prova é novamente resfriado abaixo de M_f . Esta é a memória de forma one-way, a qual muda de forma, pela ação da temperatura, somente uma vez. Em contraste, no efeito de memória de forma two-way, ilustrado na parte inferior da Figura 4, a mola alonga quando aquecida acima de A_f , mas, espontaneamente, contrai quando resfriada abaixo de M_f , repetindo este processo indefinidamente (Wayman, 1990, p.18-19).

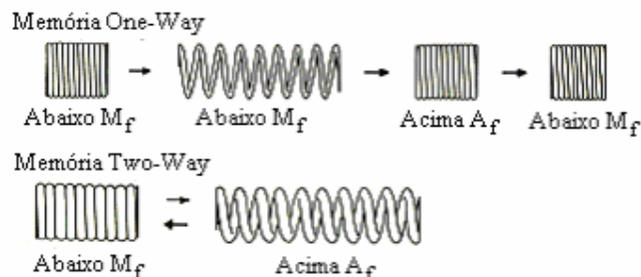


Figura 4: Comportamentos *one-way* e *two-way* (Wayman, 1990, p.19).

São conhecidas diversas ligas que apresentam memória de forma, contudo somente as que podem recuperar uma quantidade substancial de deformação e gerar uma força significativa durante a mudança de forma têm interesse comercial. Atualmente estas são as ligas de NiTi e algumas ligas à base de cobre, como CuZnAl e CuAlNi (Hodgson, 2000).

A Figura 5 apresenta duas aplicações possíveis devido à memória de forma das ligas de NiTi.

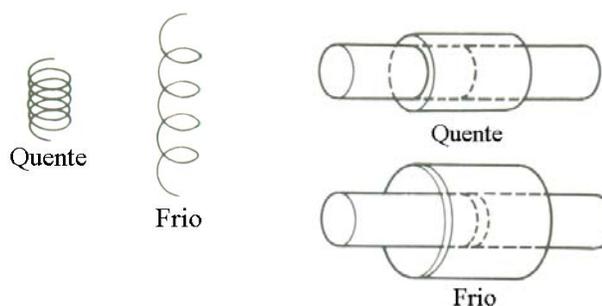


Figura 5: Aplicações da propriedade de memória de forma (Perkins *et al.*, 1990, p. 198).

2.2.5 Superelasticidade

A mudança de forma pode ser a mais surpreendente característica de NiTi, mas esta liga também apresenta a propriedade de superelasticidade, ou seja, é excepcionalmente flexível. O NiTi é capaz de suportar grandes deformações quando submetido a tensões, mas volta a sua forma original quando a tensão aplicada cessa (Freiherr, 1998). A Figura 6 apresenta a capacidade para recuperação de forma de um *stent* de NiTi produzido pela Jomed.

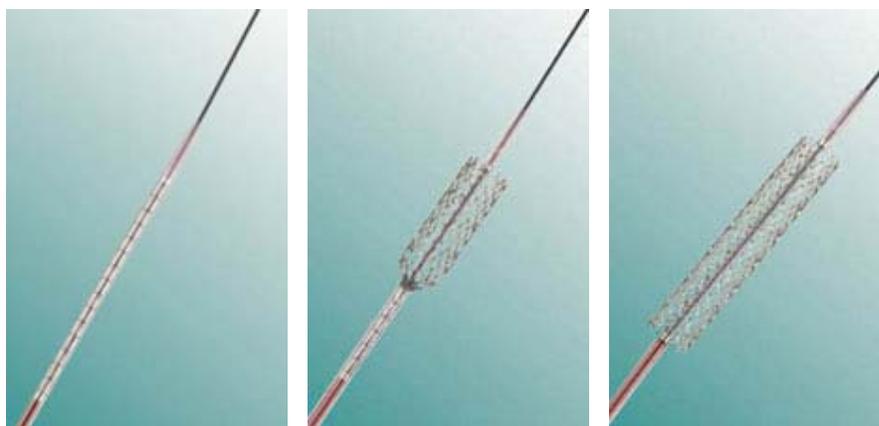


Figura 6: *Stent* produzido pela Jomed. O *stent* com um diâmetro de 10 mm é inserido em um cateter com 7 Fr (2,3 mm). Quando retirado do cateter o *stent* volta ao seu diâmetro inicial (Jomed, 2003).

Para a elasticidade Hookiana, a qual está presente em materiais convencionais, como aço inoxidável, as ligações atômicas esticam em torno de 0,5% antes da deformação plástica ocorrer. Nas ligas com memória de forma, a estrutura austenítica se transforma em martensita com a aplicação de tensão. Com o aumento da magnitude da tensão aplicada, aumenta também a quantidade de martensita. Deformações superiores a 10% podem ser acomodadas

por transformação martensítica induzida por tensão. A estrutura martensítica formada pela superelasticidade é idêntica à formada através do processo de memória de forma (Pelton *et al.*, 2000, p. 110).

Uma importante característica das ligas com memória de forma é que a tensão pode provocar a transformação martensítica a temperaturas acima de A_f . Pelo ponto de vista termodinâmico, isso quer dizer que é mais fácil (menor energia livre) para o fio criar martensita em razão da tensão aplicada que deformar plasticamente (formação de discordâncias) (Shimizu *et al.*, 1984, p.1-60).

A Figura 7 é uma curva tensão-deformação esquemática que corresponde ao modelo de transformação superelástica. Quando o fio é deformado até seu limite elástico Hookiano (no NiTi aproximadamente 1,5% de deformação), existe um aparente escoamento para uma tensão crítica. O fio pode ser então esticado para uma tensão relativamente constante ao longo de um patamar de carregamento até que toda a sua estrutura tenha se transformado em martensita. Quando a tensão é removida, a martensita imediatamente recupera elasticamente (descarregamento linear) e então começa a reverter para austenita no patamar de descarregamento (Pelton *et al.*, 2000, p. 110).

Alguma deformação residual é causada pelo acúmulo de deformação plástica e é medida pela deformação permanente, como mostrado na Figura 7. A curva tensão-deformação exibe uma histerese de tensão que é devida a efeitos do atrito microestrutural (Pelton *et al.*, 2000, p. 110).

A superelasticidade existe somente quando a temperatura do material está abaixo de M_d (temperatura máxima na qual pode ocorrer martensita induzida por tensão) e acima de A_f . Se a temperatura exceder M_d a martensita não pode ser induzida por tensão, se a temperatura está abaixo de A_s a martensita induzida por tensão permanecerá estável durante o descarregamento e novamente nenhum patamar de descarregamento será observado. Para completa superelasticidade é necessária a aplicação de temperaturas acima de A_f . Na Figura 8 é apresentado o diagrama de fase tensão-temperatura, onde é ilustrado o intervalo de temperatura no qual a superelasticidade pode ser encontrada. A linha escura representa a variação na tensão de escoamento usual para ligas com memória de forma. Abaixo de M_s , a deformação ocorre por maclação de martensita; entre M_s e A_f a martensita é induzida por tensão, mas uma vez induzida se torna estável (Duerig *et al.*, 1990, p.373). Segundo Pelton *et*

al. (2000, p.116), entre A_s e A_f , a deformação ocorre parcialmente por martensita induzida por tensão e parcialmente por maclação de martensita. Para Duerig *et al.* (1990, p.373), entre A_f e M_d a martensita induzida por tensão se torna instável durante o descarregamento e superelasticidade é observada; acima de M_d a deformação é devida a escorregamentos pois a martensita não pode mais ser induzida por tensão. A temperatura M_d é normalmente 25 a 50°C maior que A_f (Duerig *et al.*, 1994, p.1041).



Figura 7: Curva tensão-deformação esquemática para NiTi superelástico (Pelton, 2000, p. 111).

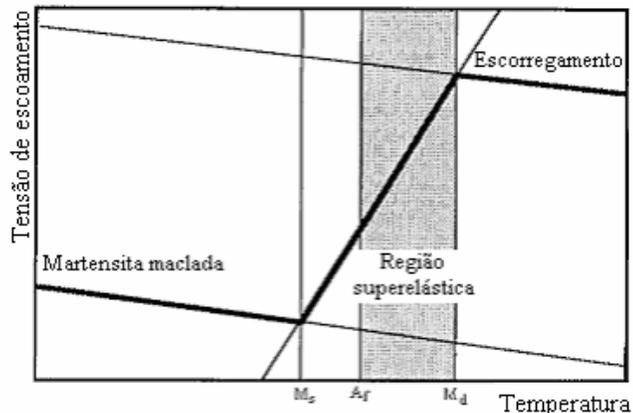


Figura 8: Diagrama de fase tensão-temperatura ilustrando o intervalo de temperatura na qual superelasticidade pode ser encontrada (Duerig *et al.*, 1990, p. 374).

A Figura 9 apresenta uma curva tensão-deformação superelástica de duas molas, uma feita de NiTi e outra de fio de piano. Para uma liga com memória de forma a deformação pode ser completamente recuperada, mas quando a mola de fio de piano é estendida, tem-se uma deformação permanente e somente uma parte da deformação pode ser recuperada (Wayman, 1990, p. 16-19).

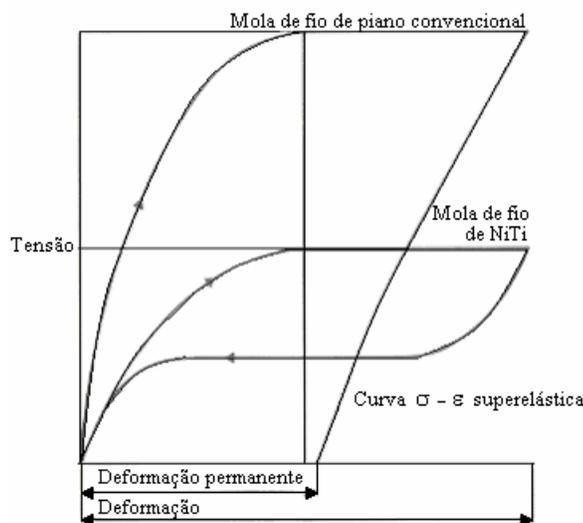


Figura 9: Comportamento de molas feitas de liga com memória de forma superelástica e fio de piano convencional (Wayman, 1990, p. 18).

2.2.6 Biocompatibilidade

A excelente biocompatibilidade, alta resistência à corrosão e excelente citocompatibilidade do NiTi têm feito desta liga um grande atrativo para aplicações na área médica. Os átomos de níquel são ligados quimicamente ao Ti, estabelecendo uma forte ligação intermetálica, o que torna o risco de reação com o organismo extremamente baixo, até mesmo em pacientes com sensibilidade ao níquel (Mertmann, 2000).

Várias considerações são críticas nas etapas do projeto de um dispositivo, particularmente a integridade ao longo do tempo, incluindo a resistência à corrosão. Como na maioria dos materiais metálicos, o comportamento por corrosão do NiTi é dependente da condição superficial e geometria do componente (Brien *et al.*, 2002, p.1739).

Segundo Dhan (1990), numerosos estudos e pesquisas têm sido realizados sobre biocompatibilidade de NiTi uma vez que ligas de NiTi têm mais níquel do que o aço inoxidável causando preocupação porque o níquel é considerado tóxico. Entretanto, como NiTi é um composto intermetálico e não uma liga no sentido metalúrgico (solução sólida), a força de ligação entre níquel e titânio é muito maior no NiTi do que a entre os elementos de liga do aço inoxidável. Entretanto, como NiTi oxida, ele forma uma camada de TiO_2 sem a presença de níquel na superfície. Testes de polarização em solução de Hank têm repetidamente mostrado que NiTi é quimicamente mais estável e menos susceptível a corrosão que aço inoxidável (Speck, 1980).

2.2.7 Hemocompatibilidade

O sangue é uma mistura de plasma (uma solução de água com sais e proteínas), com vários tipos de células e plaquetas (fragmentos celulares biologicamente ativos).

As interações do sangue com o biomaterial podem afetar a função do material ou do dispositivo e podem ser prejudiciais ao paciente. Para dispositivos implantáveis, o crescimento do tecido em torno do dispositivo e a formação de uma nova íntima sobre a região de contato do material devem ser considerados. Segundo Didishein e Watson (1996), as considerações a serem feitas são: os processos de coagulação e fibrinólise (Figura 10), bem como a ativação do sistema imunológico; formação de trombos ou coágulos sanguíneos sobre a superfície do material; coágulos que são liberados da superfície e vão para o sistema circulatório, bloqueando vasos sanguíneos; e danos em células sanguíneas que podem causar redução nos níveis de novas células sanguíneas e subseqüentes problemas clínicos. Para dispositivos implantados, hiperplasia da íntima ou um crescimento anormal do tecido íntimo perto ou sobre o dispositivo pode significar a redução do fluxo nos vasos sanguíneos (Dee *et al.*, 2003).

A utilização de enxertos vasculares artificiais se faz necessária quando a substituição autógena não é possível. Para este procedimento normalmente se utiliza um tecido polimérico (em inglês *grafts*) definido como Dacron. O Dacron é utilizado para a substituição de artérias de médio e grande diâmetro (Figura 11) e apresenta resultados clínicos bons, entretanto precisa passar por um pré-tratamento (pré-coagulação), antes do implante, que visa reduzir a permeabilidade sanguínea deste material. Outro material comumente utilizado é o politetrafluoretileno expandido (ePTFE) o qual exhibe uma baixa tendência à formação de trombose e não precisa sofrer pré-tratamento (Dee *et al.*, 2003). O ePTFE é quimicamente inerte, tem um baixo coeficiente de atrito e pode ser utilizado em um amplo intervalo de temperatura. É um material com elevada porosidade e alta durabilidade, além disso; é hidrofóbico e biocompatível.

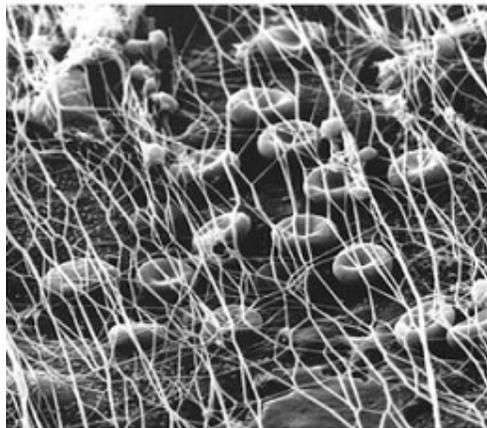


Figura 10: Coagulação sangüínea: rede de fibrina. Aumento 4400x (Rocher, 2004).

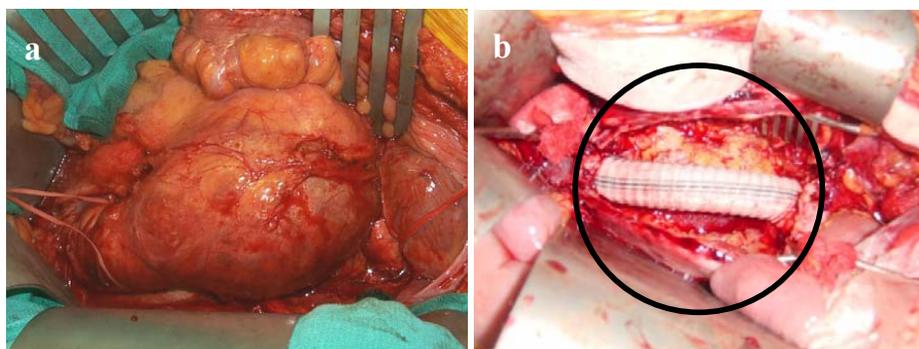


Figura 11: Tratamento cirúrgico de um (a) aneurisma de aorta abdominal (Fonte: *Peter Lin, Baylor College of Medicine, Houston, Texas, USA*) através da (b) substituição da parede arterial por Dacron (círculo) (Fonte: *Andrew McIrvine, Darwent Valley Hospital, Dartford, United Kingdom*).

A substituição de vasos sanguíneos com diâmetros menores (diâmetro interno menor do que 4 mm), como abaixo do joelho, por enxertos artificiais é problemática, pois normalmente a aplicação é de longo tempo e a razão superfície-volume é relativamente alta, ou seja, tem-se maior área de superfície, o que proporciona um aumento na atividade de coagulação (Dee *et al.*, 2003).

Em pacientes com risco cirúrgico elevado, a indicação é de procedimento endoluminal, o qual consiste com o auxílio de um cateter, inserir a endoprótese através da artéria femoral ou ilíaca até a região arterial danificada, expandindo a endoprótese. Para endopróteses auto-expansíveis (*stent grafts*) são utilizadas estruturas metálicas, definidas como *stents* e produzidas a partir de fios da lide NiTi, revestidas com filme polimérico (*graft*), normalmente ePTFE. A compatibilidade sangüínea de *stents* de NiTi também precisa ser estudada.

Segundo Thierry *et al.* (2002), NiTi exhibe uma trombogenicidade menor do que aço inoxidável (Figura 12). A adsorção de proteínas depende da energia de superfície, do potencial e da topografia do material (Nygren *et al.*, 1997) e a composição da superfície do *stent* é um fator que pode induzir a formação de trombos após implante. Análise superficial indica que a superfície de *stents* de aço inoxidável é composta principalmente por um óxido rico em cromo e ferro. A superfície de *stents* de NiTi é composta basicamente por óxido de titânio (TiO₂). A superfície rica em óxido de titânio dos *stents* de NiTi minimizam a formação de trombos ricos em fibrina e plaquetas. (Thierry *et al.*, 2002)

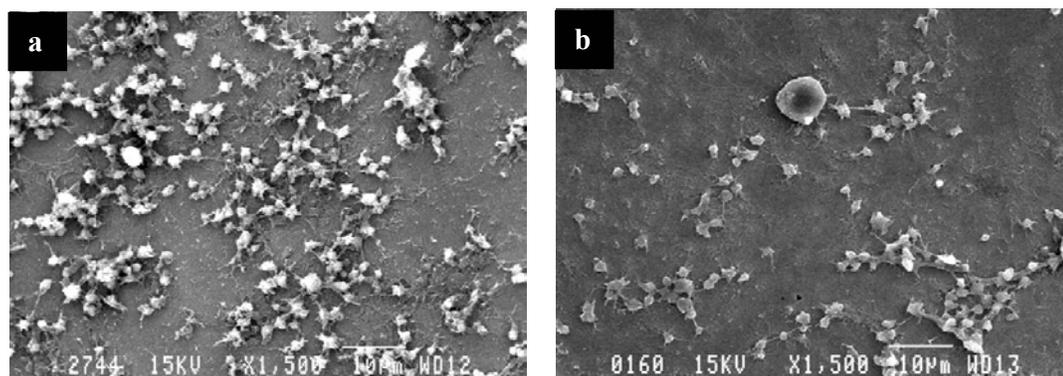


Figura 12: MEV de trombos aderidos em *stents* de (a) aço inoxidável e (b) NiTi (Thierry *et al.* 2002). Aumento 1500x.

O tipo de proteína que forma a primeira camada adsorvida na superfície do implante influencia a interação das células sanguíneas com a superfície e determina a tendência à trombose. O fibrogênio pode promover a adesão e a ativação das plaquetas enquanto a albumina pode prevenir isso (Hanson *et al.*, 1996). Quando o fibrogênio é adsorvido sobre a superfície do óxido cristalino, o mesmo é decomposto, o que resulta na ativação das plaquetas (Nan *et al.*, 1998). Armitage *et al.* (1999), observaram que superfícies de NiTi polidas mecanicamente ou eletropoladas ativam significativamente a formação plaquetas, tendo assim uma tendência em induzir a trombose. Tratamento térmico no intervalo de 400 a 600°C, para fixar a forma de um dispositivo, reduz bastante a formação de plaquetas, e assim, a tendência de trombose. O interessante é que o mesmo tratamento que melhora a resposta das plaquetas resulta na deterioração da resistência à corrosão da liga NiTi.

2.3 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE AS PROPRIEDADES DA LIGA NiTi

As propriedades de superelasticidade e memória de forma do NiTi são devidos a uma transformação entre uma fase de alta temperatura (austenita) e uma fase de baixa temperatura (martensita). As propriedades finais do NiTi são dependentes das temperaturas nas quais estas transformações de fase ocorrem no aquecimento ou resfriamento (Russel, 2001, p.2).

Segundo Russel (2001, p.2), a temperatura de transformação com maior interesse é a temperatura final austenítica (A_f), a qual representa a completa transformação de fase no aquecimento. As temperaturas de transformação de fase são determinadas pela quantidade de Ni e Ti na liga e são extremamente sensíveis a pequenas mudanças na composição. Como mostrado na Figura 13, uma alteração de 1% na quantidade de Ni ou Ti na liga resultará em uma alteração de 100°C na temperatura de transformação de fase.

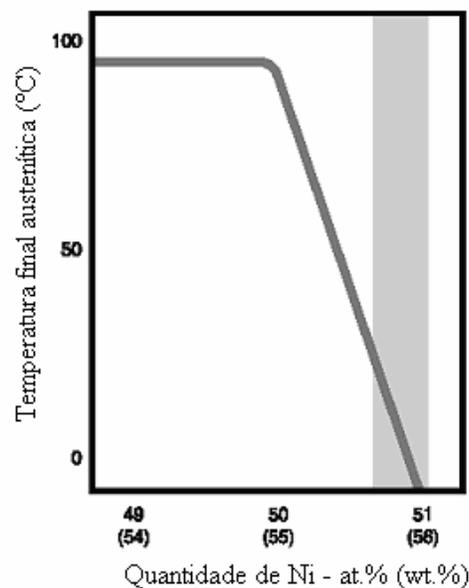


Figura 13: Efeito da quantidade de Ni na temperatura de transformação de fase A_f do NiTi. A região cinza representa a área que abrange NiTi superelástico (Russel, 2001, p.3).

2.3.1 Efeitos dos ciclos térmicos

A microscopia eletrônica de transmissão revela que discordâncias são introduzidas durante ciclos térmicos, como mostra a Figura 14:a. Com o aumento dos ciclos térmicos, aumenta também a densidade de discordâncias (Figura 14: b e c). O campo de tensão formado por estas

discordâncias suprime a transformação martensítica. O aumento na diferença de temperatura ($M_s - M_f$) pode também ser explicada em termos de tensões internas devido a estas discordâncias. A intensidade de tensão interna diminui com a distância das discordâncias e, assim, a temperatura de transformação efetiva difere de região para região do corpo de prova (Miyazaki, 1990, p. 396-397).

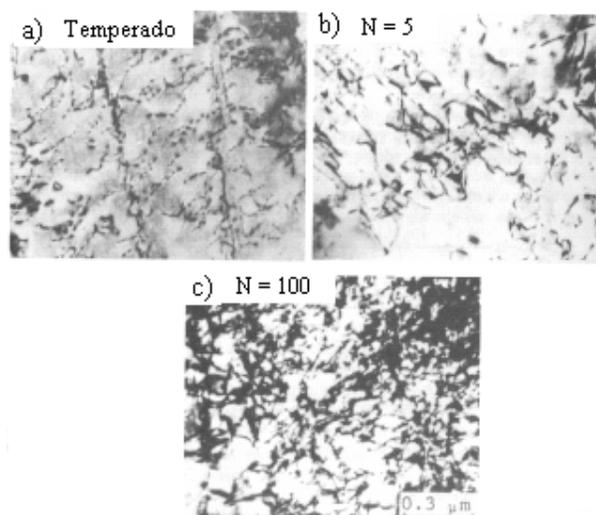


Figura 14: Micrografias eletrônicas de transmissão de mudanças da estrutura devido a ciclos térmicos entre temperaturas abaixo de M_f e acima de A_f em um liga Ti-49,8%Ni, a qual foi tratada a 1000°C durante 60 minutos seguido por têmpera em água gelada. a) temperado (N = 1 ciclo), b) N = 5 ciclos e c) N = 100 ciclos (Miyazaki, 1990, p. 396-397).

2.3.2 Superfície dos fios de NiTi

A liga NiTi exibe diferentes comportamentos em relação à oxidação em ar para temperaturas abaixo e acima de 500°C. No intervalo de baixa temperatura, uma camada de TiO e níquel metálico com estrutura cúbica de face centrada e hexagonal compacta é formada e coberta por uma camada de TiO₂ com NiTiO₃. A camada óxida é homogênea e protetiva, sendo a taxa de oxidação relativamente baixa. Para temperaturas acima de 600°C, é formada rutila na interface ar-óxido e acima de 800°C é formada uma camada contendo NiTiO₃. A superfície torna-se rugosa (600°C) e a camada de rutila da superfície tem uma estrutura porosa claramente visível (800°C) (Firstov, 2002).

Através de análises de fios de NiTi por espectroscopia de raios-X (XPS) constatou-se que a concentração de Ni varia entre 1 e 15% em concentração atômica. No Gráfico 1 são

apresentadas as concentrações atômicas dos maiores constituintes superficiais dos fios de NiTi de diferentes fornecedores (Shabalovskaya *et al.*, 2000).

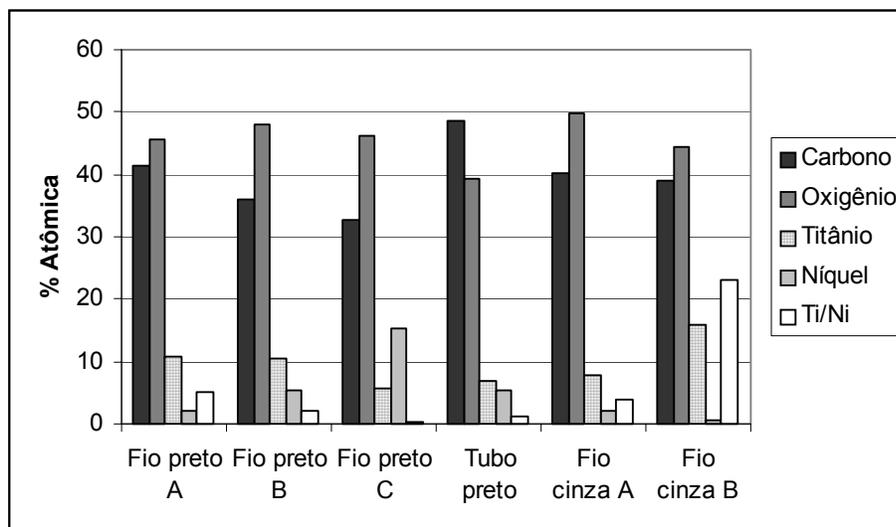


Gráfico 1: Concentrações atômicas dos maiores constituintes da camada superficial de fios de NiTi de diferentes fabricantes obtidas através de XPS (Shabalovskaya *et al.*, 2000).

A concentração de Ni extremamente alta na superfície (25%) não é aceitável para implantes mesmo se a superfície está no estado amorfo (Shabalovskaya, 2002). Para Shih *et al.* (2000) a ausência de defeitos cristalinos, como contornos de grão, partículas cristalinas e segregação tornam o potencial de quebra do filme óxido mais difícil. Estes importantes aspectos podem prevenir a penetração de cloretos no metal quando os mesmos são submetidos a fluidos biológicos. Segundo Firstov (2002), a concentração de Ni tem um pico na interface ar-óxido e um mínimo na camada de óxido para amostras oxidadas entre 300 e 600°C. A quantidade de Ni detectada na superfície diminui com o aumento da temperatura de oxidação. Uma região livre de Ni foi encontrada na camada de óxido para temperaturas de oxidação de 500°C e 600°C. O tratamento de oxidação da liga NiTi em ar para temperaturas próximas a 500°C produzem uma camada óxida homogênea e livre de Ni o que é favorável para a boa biocompatibilidade de implantes de NiTi.

Stents montados a partir de fios de NiTi com camada óxida policristalina, foram atacados quimicamente e então passivados para formação de uma camada óxida amorfa. Uma excelente resistência à corrosão do *stent* metálico com óxido amorfo na superfície foi demonstrada através de testes *in vitro* (Trépanier *et al.*, 1998; Nan *et al.*, 1998). Para validação *in vivo*, Shih *et al.* (2000) compararam o comportamento à corrosão de diferentes

superfícies óxidas de fios de NiTi através da aorta abdominal de cães *mongrel* realizando medidas de potencial de corrosão e polarização anódica cíclica. Nenhuma quebra da camada passiva foi detectada para fios com camada óxida amorfa, enquanto fios com óxido policristalino mostraram defeitos em potenciais entre 200 e 600 mV (Figura 15).

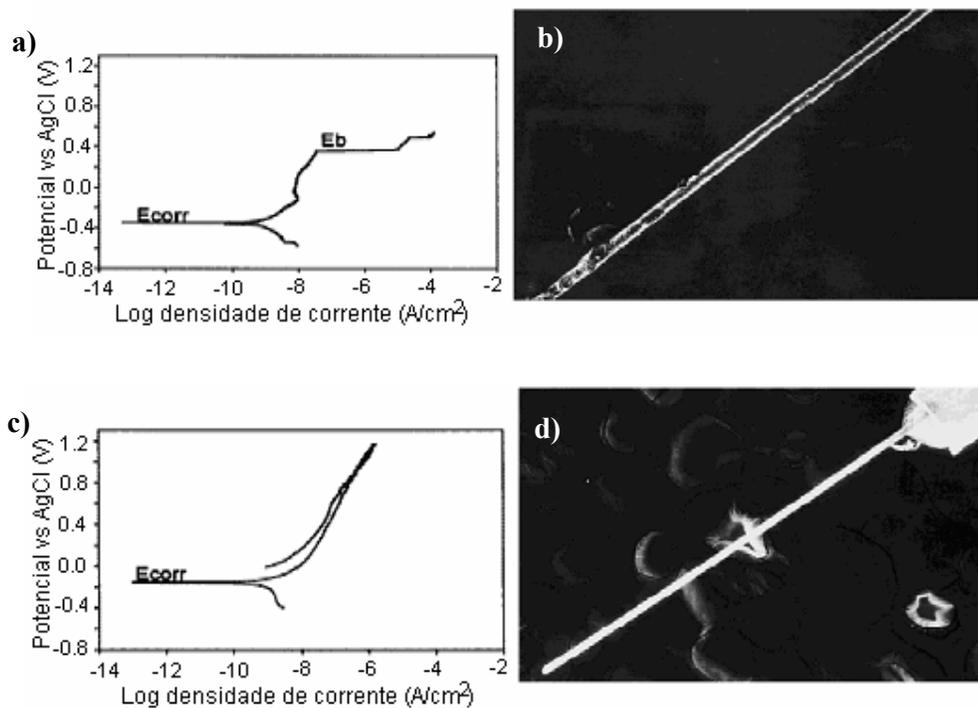


Figura 15: Medidas de polarização anódica cíclica de NiTi com óxido policristalino ou amorfo na superfície. Óxido policristalino: (a) potencial de transpassivação entre 200 e 600 mV e (b) corrosão severa do fio por pites observado por MEV (x 50). Óxido amorfo: (c) não é observado potencial de transpassivação durante o teste de polarização cíclica e (d) superfície limpa e lisa do fio observado por MEV (x 40). (E_{corr} = potencial de corrosão e E_b = potencial de transpassivação) (Shih *et al.* 2000).

Devido à diferença de composição química, a linha base do potencial de corrosão para o fio de NiTi com superfície óxida amorfa foi de aproximadamente -333 ± 70 mV, enquanto que para fios com superfície óxida policristalina, o potencial de corrosão foi de -30 ± 50 mV (Shih *et al.*, 2000). As curvas obtidas nos experimentos realizados por Shih e seus colaboradores, são apresentadas na Figura 16.

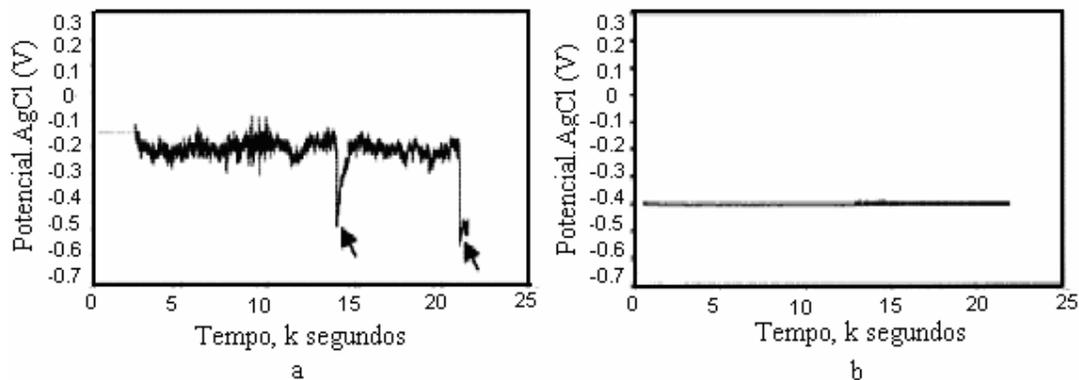


Figura 16: Mudança no potencial de corrosão de fios de NiTi com (a) filme óxido policristalino e (b) com filme óxido amorfo. As setas indicam possíveis pontos de corrosão por crêvice ou pite. (Shih *et al.*, 2000).

2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA NiTi

Para aplicações de biomateriais na área ortopédica, as duas propriedades de maior importância são resistência mecânica e reatividade química. Existem basicamente duas exigências mecânicas para o material e o projeto do implante. A tensão de serviço deve ser seguramente abaixo da tensão de escoamento do material e, sob carregamentos cíclicos, a tensão de serviço deve ser abaixo do limite de fadiga (Ryhänen, 1999, p.28).

O material exibe comportamento elástico até que uma tensão suficiente é aplicada para alcançar a tensão de escoamento, ponto no qual ocorre deformação permanente. No intervalo elástico, a razão tensão-deformação determina o módulo elástico. O metal quebra quando a tensão excede a máxima resistência à tração, como apresentado na Figura 17 (Ryhänen, 1999, p.29).

Alguns valores de propriedades mecânicas são apresentados na Tabela 2.

A estabilidade da martensita a baixa temperatura acomoda grande nível de deformação, normalmente superior a 8% para baixas tensões via mecanismo de deformação envolvendo rearranjo dos átomos na fase martensítica. A relação tensão-deformação é assimétrica, e sob compressão existe um rápido endurecimento e o material se torna muito mais difícil de deformar que sob tensão trativa. A austenita estável a alta temperatura deforma por um processo elástico-plástico com uma tensão de escoamento várias vezes maior que a martensita (Holtz *et al.*, 1999).

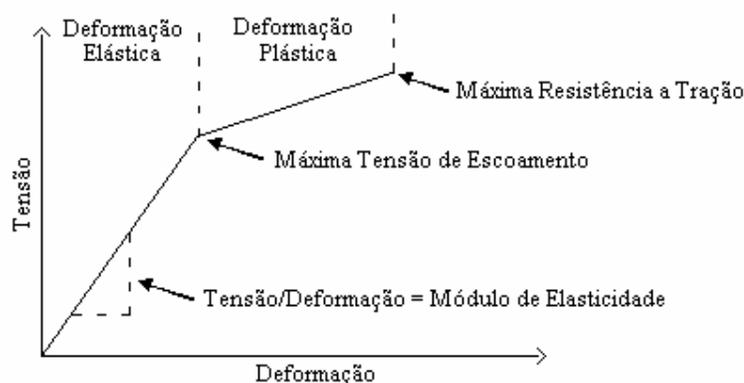


Figura 17: Representação esquemática do comportamento tensão-deformação de um implante comum (Ryhänen, 1999, p.29).

Stents devem ser projetados para que fraturas mecânicas sejam evitadas. Trincas sempre existem em materiais, e os componentes devem ser tolerantes à sua presença. Fraturas mecânicas podem ser prevenidas através de projetos nos quais se preveja a presença das trincas aplicando-se conceitos de fator de segurança. Esta aproximação é particularmente relevante para *stents*. (McKelvey et al., 1998)

Tabela 2: Principais propriedades mecânicas do NiTi comparadas com as de outros materiais.

	NiTi		Aço Inox	Titânio	Ti-6Al-4V
	Austenita	Martensita			
Tensão máxima (MPa)	800 – 1500	103 – 1100	483 - 1850	540 – 740	920 – 1140
Tensão de escoamento (MPa)	100 – 800	50 – 300	190 – 1213	390	830 – 1070
Módulo de Elasticidade (GPa)	70 – 110	21 – 69	190 – 200	105 – 110	100 – 110
Elongação à Fratura (%)	1 - 20	Acima de 60	12 - 40	16	8

Fonte: Ryhänen, 1999, p.28.

Entretanto, apesar da necessidade óbvia de aproximações para uma perspectiva de engenharia, fatores de segurança, têm sido raramente empregados na indústria biomédica até aqui; um

exemplo que é conhecido é o de válvulas para o coração feitas de carbono pirolítico, onde dados de tamanho crítico de trinca, vida em fadiga e tenacidade à fratura têm sido incorporados no projeto e fabricação de válvulas (Ritchie, 1996). Fator de segurança tem sido efetivamente usado em outras indústrias, como por exemplo, em tecnologias aeroespaciais, para estimar carga e tamanho crítico de trinca, que são combinações essenciais para o prognóstico da vida mecânica de um componente (McKelvey *et al.*, 1998).

2.4.1 Comportamento da liga NiTi sob tração

Como a maioria das ligas com memória de forma, a liga NiTi apresenta algumas diferenças no comportamento mecânico dependendo das condições nas quais é testada, na fase martensítica ou austenítica. A curva tensão-deformação da martensita pode ser dividida em 3 regiões bem definidas (Melton, 1990, p. 24). Essas regiões são apresentadas na Figura 18.

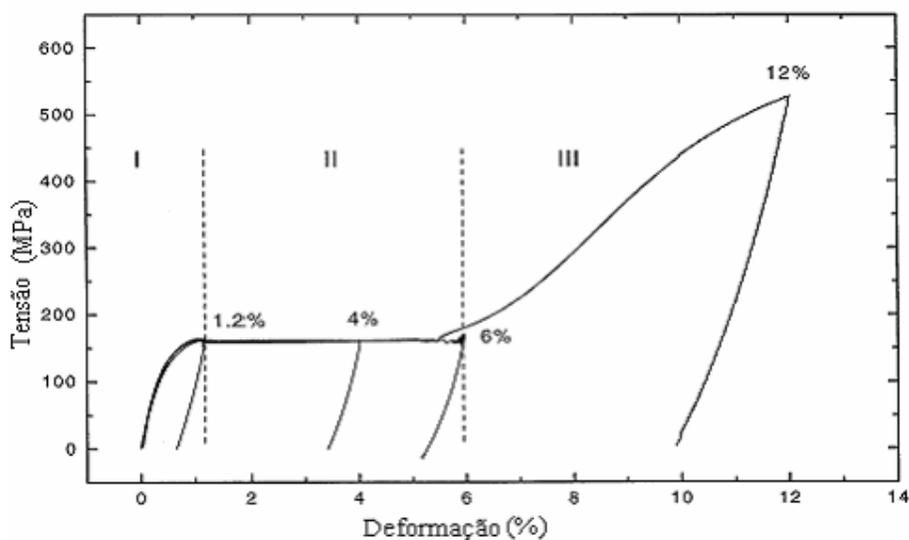


Figura 18: Deformação de uma barra de NiTi sob tensão para várias deformações e subsequente descarregamento (Liu, 1999, p. 681).

Na Figura 18, as deformações foram escolhidas para ser (1) uma deformação no início do patamar de tensão (~1,2%); (2) no meio do patamar de tensão (~4%); (3) um pouco acima do fim do patamar de tensão (~6%) e, (4) 12% na região III. As microestruturas geradas por essas deformações são apresentadas na Figura 19.

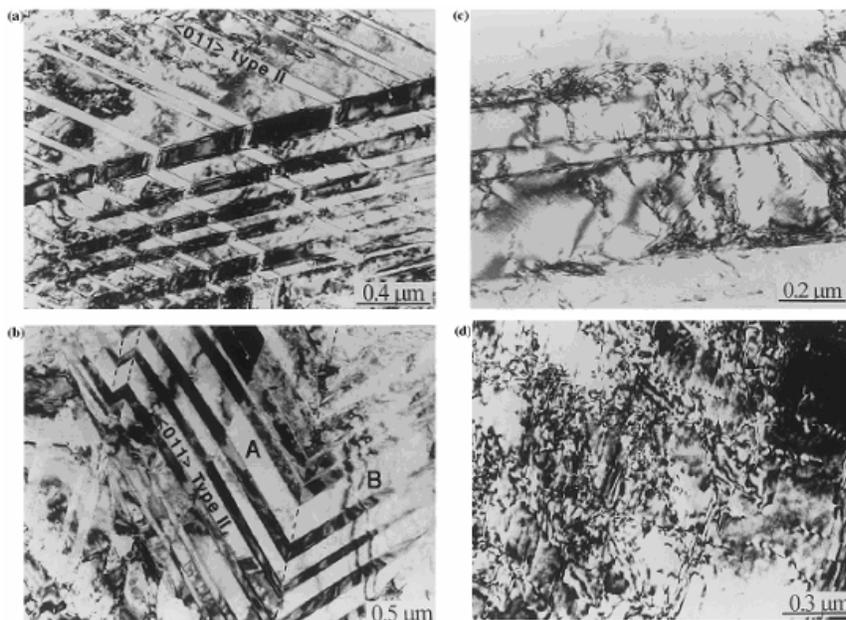


Figura 19: Micrografias de uma barra de NiTi após deformação de a) 1,2%, b) 4%, c) 6% e d) 12%, correspondente às deformações da Figura 18 (Liu, 1999, p. 683).

O patamar inicial é resultado do crescimento da tensão induzida na orientação de uma martensita em relação a uma adjacente orientada desfavoravelmente; este processo ocorre pelo mecanismo de maclação. Para altas tensões existe uma segunda região a qual é geralmente linear, não puramente elástica. Acredita-se que o mecanismo de deformação neste estágio é uma mistura de deformação elástica da martensita maclada juntamente com a formação de martensitas com novas orientações, as quais se intercedem com aquelas já existentes, e que necessitam de um calor adicional para recuperar a deformação (Melton, 1990, p. 24).

A transição para a terceira região é resultado da deformação plástica irreversível, como no caso do escoamento de todos os metais convencionais. Assim, a quantidade máxima de deformação possível, para se ter memória de forma mecânica ou térmica, é até o final do estágio II. Se uma maior deformação é usada, então o processo de deformação martensítica reversível e as discordâncias resultantes do escoamento plástico interagem e a memória diminui (Melton, 1990, p. 24).

2.4.2 Comportamento da liga NiTi sob fadiga

Segundo McKelvey *et al.* (1998), através da termodinâmica e de transformações de fase, o efeito de memória de forma e a superelasticidade têm sido largamente estudados. No momento, existem poucos dados na literatura os quais descrevem a propagação de trincas em ligas de NiTi sob carregamento contínuo ou cíclico. Além disso, nenhum destes estudos caracteriza o modo de fadiga de NiTi superelástico.

Perdersen *et al.* (1993), mediram uma deformação diametral média de 6% na aorta proximal para uma pressão diferencial de 100 mmHg. Então, um dispositivo implantado estará exposto a deformações pulsáteis tão altas quanto 6%. Muitos produtos de NiTi são testados sob condições pulsáteis aceleradas o que permite observações periódicas para assegurar que o dispositivo não rompeu.

Quando um fio é submetido a uma tensão de torção, a região central é a parte elástica e a região transformada expande da área superficial para a parte central de acordo com o aumento da torção. Na superfície, a transformação de fase romboédrica (TFR) ocorre primeiro e, em seguida, a transformação martensítica (TM) ocorre com o aumento da curvatura da torção (Figura 20). O elemento na área superficial é submetido à tensão trativa e compressiva ocorrendo a transformação cíclica (Tobushi *et al.*, 1997).

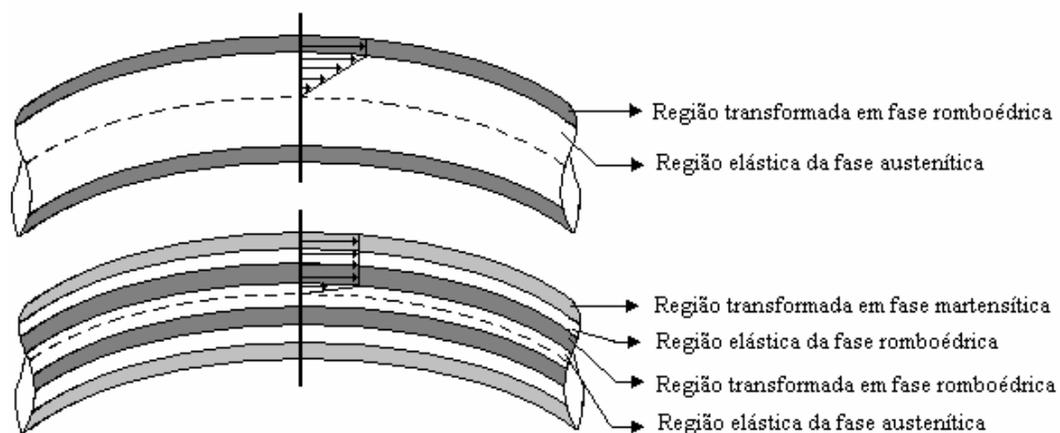


Figura 20: Distribuição da tensão de um fio sob torção (Tobushi *et al.*, 1997).

No caso de testes de fadiga em água, a temperatura do fio se mantém constante, e a tensão de escoamento não é alterada (Tobushi *et al.*, 1997).

Durante o processo de dobramento em ar, a temperatura do fio aumenta. O aumento da temperatura é proporcional à amplitude de deformação e a velocidade de rotação, dessa forma, a vida em fadiga diminui devido a esse aumento de temperatura. Para uma amplitude de deformação que está na região de transformação martensítica, a vida em fadiga ao ar é menor do que em água. Se a amplitude de deformação está na região de transformação de fase romboédrica, a vida em fadiga aumenta para 10^7 ciclos. (Tobushi *et al.*, 1997, p.41)

Kim *et al.* (1997, p.473-4), testaram fios de Ti – 50,9 % at. Ni trabalhado a frio e envelhecido em um equipamento de flexão rotacional. Os corpos de prova foram fixados em uma forma fletida com um raio de curvatura que induziu a deformação desejada na superfície do corpo de prova para temperaturas específicas acima e abaixo de A_f . A Figura 21 mostra a amplitude de deformação (ϵ_a) versus o número de rotações para a fratura (N_f) para diferentes temperaturas.

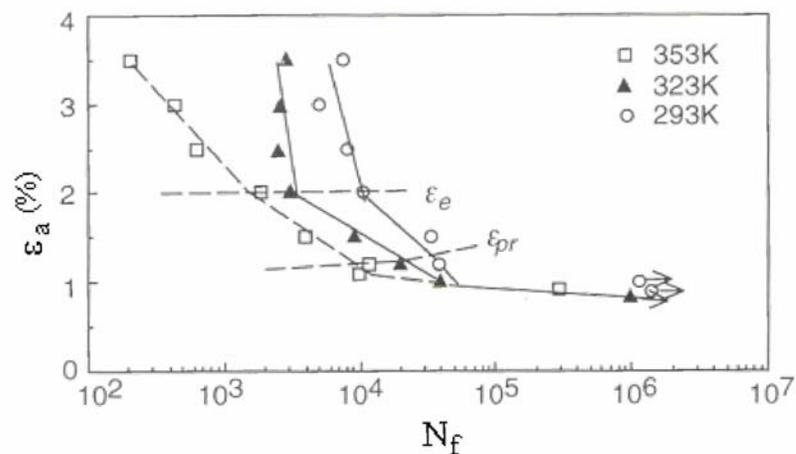


Figura 21: Curva da amplitude de deformação (ϵ_a) versus vida em fadiga (N_f) de fios de Ti – 50,9 at. %

Ni, com 1 mm de diâmetro, testado por fadiga em condição superelástica para várias temperaturas

(Kim *et al.*, 1997, p. 476).

Kim *et al.*, (1997, p. 474), estudaram cuidadosamente os detalhes da curva tensão-deformação para entender o mecanismo fundamental que influencia o comportamento da fadiga e para dar embasamento para as diferenças observadas na Figura 22. Kim *et al.* mediram o limite de tensão proporcional (σ_{pr}) e a tensão crítica para induzir a transformação

martensítica (σ_M). Abaixo do limite proporcional de deformação (ε_{pr}) existe deformação elástica pura; entretanto, entre ε_{pr} e o limite elástico de deformação (ε_e) existe uma deformação elástica por maclação e transformação induzida por tensão (Figura 22).

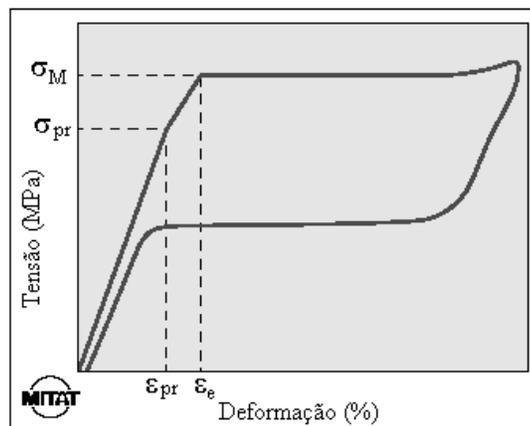


Figura 22: Curva tensão versus deformação mostrando a deformação superelástica (Adaptado de Kim *et al.*, 1997, p. 475).

Acima de A_f , a deformação ocorre por martensita induzida por tensão. Entre A_s e A_f , a deformação ocorre parcialmente por martensita induzida por tensão e parcialmente por maclação de martensita. Testando logo abaixo de A_s , dá-se origem somente a maclação da martensita (Pelton *et al.*, 2000, p. 116).

Eggeler *et al.* (2003) discutem alguns casos de fadiga em NiTi e verificam que a microestrutura é importante para governar a estabilidade da histerese da tensão-deformação durante carregamento por fadiga com deformação controlada e a ocorrência da transformação de fase durante a deformação. A fadiga funcional está associada a um aumento da deformação residual (com componentes plásticos e pseudoplásticos) o que corresponde a uma transformação reversa incompleta. Além disso, é demonstrado que a fadiga estrutural de ligas com memória de forma pseudo-elásticas é governada pela iniciação e crescimento de trincas superficiais. Estas ligas são tolerantes a falha porque a transformação induzida por tensão limita a tensão, e a sua intensidade é o fator que conduz o crescimento da trinca. Na Figura 23 é apresentada a superfície de ruptura de fios de NiTi, obtida por MEV, e desenhos esquemáticos da região de início da trinca e da direção de crescimento de uma trinca em um corpo de prova na forma de fio (com um diâmetro de 1,4 mm e submetido a um raio de curvatura de 40 mm – que corresponde a uma deformação de 1,75%). O fio de NiTi foi

submetido a fadiga por torção rotacional a uma velocidade de 200 rpm apresentando falha após 1283 ciclos.

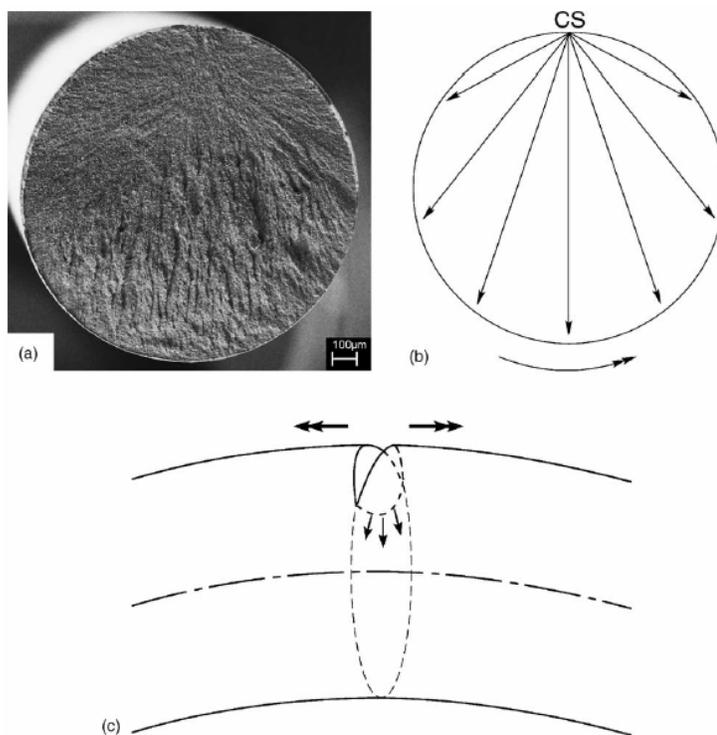


Figura 23: Superfície de ruptura, localização do início da trinca e direção do crescimento da trinca em um corpo de prova na forma de fio (com um diâmetro de 1,4 mm e submetido a um raio de curvatura de 40 mm) submetido a uma velocidade rotacional de 200 rpm e falhou após 1283 ciclos: (a) micrografia por MEV com baixo aumento – visualização completa da superfície de fratura; (b) desenho esquemático para identificar a região de início da trinca (CS) indicando as direções do crescimento da trinca (setas iniciam em CS); (c) figura tridimensional esquemática da direção de propagação da trinca na região submetida à tração do ciclo de fadiga por torção rotacional (Eggeler *et al.*, 2003).

Segundo as Normas ISO 25539-1:2003 (E) – *Cardiovascular Implants – Endovascular devices: Part 1: Endovascular Protheses* e prEN 14299 – *Non active surgical implants – particular requirements for cardiac and vascular implants – specific requirements for arterial stents*, são determinados 380 milhões de ciclos para fadiga de sistemas endovasculares, o que corresponde a um tempo de vida de 10 anos para endopróteses.

2.5 RESISTÊNCIA A CORROSÃO DA LIGA NiTi

2.5.1 Definições

2.5.1.1 Corrosão

Segundo Payer *et al.* (1980), corrosão é o resultado destrutivo da reação química entre um metal ou liga metálica e seu ambiente. A mesma quantidade de energia necessária para extrair metais dos seus minerais é emitida durante as reações químicas que produzem a corrosão.

Quase todos os processos de corrosão metálica envolvem transferência de cargas eletrônicas em soluções aquosas. As reações eletroquímicas envolvem reações anódicas e catódicas. Nas reações anódicas, ocorre a liberação de elétrons, enquanto nas reações catódicas, os elétrons são consumidos. As reações envolvendo transferência ou consumo de cargas são apresentadas na Figura 24. Os elétrons liberados pela dissolução do metal, migram para a superfície de interface com o meio, reagindo com H^+ em solução para formar H_2 (Jones, 1992).

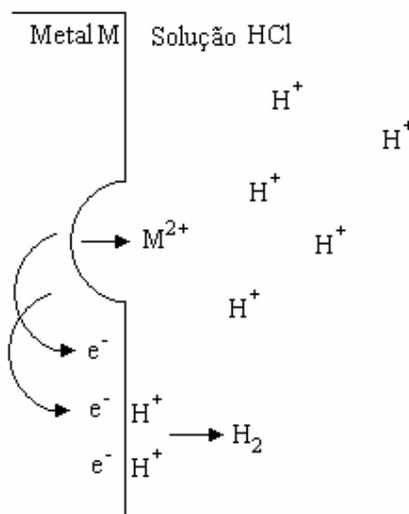


Figura 24: Dissolução do metal M, liberando íon metálico M^{2+} na solução e elétrons (e^-) no metal, os quais são consumidos pela redução de H^+ em H_2 (Jones, 1992).

2.5.1.2 Polarização

A velocidade de uma reação eletroquímica é limitada por vários fatores químicos e físicos. Conseqüentemente, uma reação eletroquímica é dita polarizada ou retardada segundo esses fatores (Fontana, 1986).

A polarização por ativação se refere a um processo eletroquímico que é controlado por uma seqüência de reações na interface metal-eletrólito. As espécies são inicialmente adsorvidas na superfície do metal. Em seguida, ocorre a transferência de elétrons resultando na redução das espécies. Os átomos de hidrogênio se combinam para formar uma bolha de gás hidrogênio. A polarização por concentração se refere às reações eletroquímicas que são controladas pela difusão no eletrólito. A quantidade de íons hidrogênio, neste caso, é pequena, e a taxa de redução é controlada pela difusão dos íons hidrogênio na superfície do material. Usualmente, polarização por ativação é o fator de controle durante a corrosão em meio contendo alta concentração de espécies ativas (soluções ácidas concentradas). Polarização por concentração geralmente predomina quando a concentração das espécies redutíveis é pequena (ácidos diluídos ou soluções salinas aeradas). Na maioria das vezes, polarização por concentração durante a dissolução do metal é usualmente pequena e pode ser desconsiderada; sendo importante nas reações de redução (Fontana, 1986).

2.5.1.3 Passivação

Em muitos metais, incluindo ferro, níquel, cromo, titânio e cobalto, a velocidade de corrosão diminui acima de um potencial crítico E_p , como apresentado na Figura 25. Esta resistência a corrosão acima de E_p , apesar de uma elevada força motriz para a corrosão (elevada polarização anódica) é definida como passividade. Abaixo de E_p a liga corrói a uma elevada taxa. Taxas de corrosão passiva são baixas; 10^3 a 10^6 vezes menores do que a velocidade de corrosão no estado ativo. Passivação é causada pela formação de uma fina e protetiva camada de óxido hidratado que atua como uma barreira para a reação anódica de dissolução (Jones, 1992).

A região A na Figura 25 é a região ativa na qual o corpo de prova corrói quando o potencial aplicado vai se tornando mais positivo. Em B, o aumento da taxa de corrosão é substituído pelo início do processo de passivação. A perda da reatividade química sob certas condições ambientais, é provavelmente devido à formação de um filme sobre a superfície do metal, definido como passivação do corpo de prova. Na região C, a corrente reduz rapidamente com a formação do filme passivo sobre o corpo de prova, seguido pelo aumento de potencial na região D. O filme passivo começa a ser danificado na região E, definida como região transpassiva (Princeton, 2005).

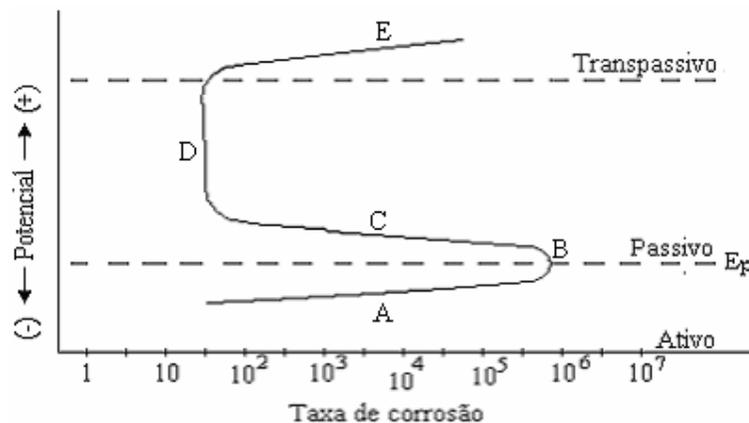


Figura 25: Corrosão característica de um metal passivo-ativo em função do potencial de oxidação (Fontana, 1986).

A curva apresentada na Figura 25 pode gerar informações como a habilidade do material passivar espontaneamente em um meio particular, potencial no qual o material deixa de ser passivo (potencial de transpassivação) e taxa de corrosão na região passiva (Princeton, 2005).

O comportamento de um metal que não apresenta característica de passivação é apresentado na Figura 26. Nota-se que, com o aumento do potencial de oxidação da solução eletrolítica, há o aumento da taxa de corrosão do material. O potencial da solução é controlado pelo potencial de oxidação e pela concentração dos reagentes (Fontana, 1986).

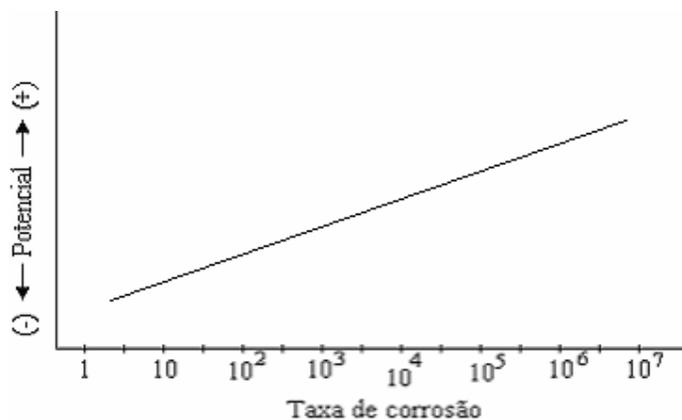


Figura 26: Taxa de corrosão de um metal em função do potencial de oxidação (Fontana, 1986).

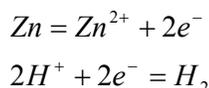
A corrosão de metais em solução aquosa surge via um mecanismo eletroquímico. Diferentes metais têm diferentes taxas de corrosão. Quanto mais nobre o metal, menor é a tendência à corrosão. Todos os metais têm toxicidade intrínseca para células. A resistência à corrosão de

uma liga ou a toxicidade de um metal são os fatores que definem a biocompatibilidade do material (Ryhänen, 1999, p.31).

2.5.2 Medidas experimentais de corrosão

2.5.2.1 Potencial de corrosão

O potencial da superfície de um metal (M) é medido com um voltímetro (V) em relação a um eletrodo de referência (REF) em uma célula simples apresentada na Figura 27. Utilizando zinco (Zn) como exemplo de M em uma solução ácida, reações anódicas e catódicas ocorrem na superfície simultaneamente (como apresentado na Figura 24);



O potencial de célula medido na Figura 27 é chamado de potencial misto ou potencial de corrosão, E_{corr} . O E_{corr} é uma combinação de duas ou mais reações de meia célula (reação catódica + reação anódica), as quais são induzidas (polarização) dos seus potenciais de equilíbrio para o potencial de corrosão E_{corr} (Jones, 1992) e pode ser definido como o potencial no qual a velocidade da reação de oxidação é igual à velocidade da reação de redução (Princeton, 2005).

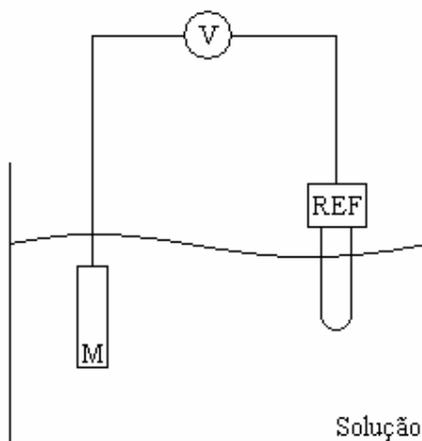


Figura 27: Célula simples para medição do potencial de corrosão (Jones, 1992).

O potencial de um eletrodo deve ser reportado em termos de uma referência secundária, ou um valor deve ser calculado em termos do eletrodo padrão de hidrogênio (SHE). O eletrodo de calomelano saturado (ECS) é o eletrodo secundário mais utilizado em laboratório. Ele

consiste em cloreto de mercúrio (I) (Hg_2Cl_2) misturado em uma pasta de mercúrio sobre um reservatório de mercúrio líquido em contato com uma solução de cloreto de potássio (KCl) saturada. O contato elétrico é feito via um fio de platina inerte imerso no mercúrio. A construção desse eletrodo é apresentada na Figura 28. Na Tabela 3 são apresentados os valores de potenciais de diferentes eletrodos *versus* SHE (Jones, 1992).

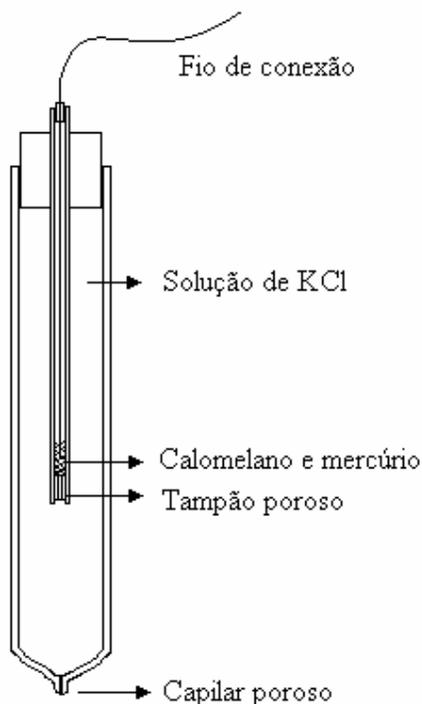


Figura 28: Construção comercial de um eletrodo de calomelano saturado (Jones, 1992).

Tabela 3: Valores de potenciais de diferentes eletrodos *versus* SHE.

Nome	Reação de meia célula	Potencial (mV) x SHE
Sulfato mercúrio-mercuroso	$\text{HgSO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+615
Sulfato cobre-cobre	$\text{CuSO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-}$	+318
Calomelano saturado	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+241
Cloreto prata-prata (saturado)	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+222
Hidrogênio padrão	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0

2.5.2.2 Polarização eletroquímica

Muitos fenômenos de corrosão podem ser explicados em termos de reações eletroquímicas. Medidas que relacionam corrente e potencial sob condições controladas podem fornecer

informações sobre taxa de corrosão, recobrimentos e filmes, passividade e tendência à corrosão por pites. Polarização anódica potenciodinâmica é a caracterização de um corpo de prova metálico através da relação entre corrente e potencial. O potencial do corpo de prova é varrido lentamente em direção aos valores positivos e atua como ânodo, corroendo ou formando uma camada óxida na superfície. Investigações sobre as tendências de passivação e seus efeitos de inibição ou oxidação podem ser facilmente realizadas através desta técnica (Princeton, 2005).

Quando um metal é imerso em um meio corrosivo, ocorrem processos de oxidação e redução na sua superfície. Tipicamente o corpo de prova oxida (corrói) e o meio (solvente) é reduzido. Potenciais mais negativos que E_{corr} dão origem a correntes catódicas, enquanto potenciais mais positivos que E_{corr} originam correntes anódicas, as quais são responsáveis pelo processo de corrosão. O gráfico da polarização potenciodinâmica é apresentado em termos do logaritmo da corrente (abscissa) em função do potencial aplicado (ordenada) (Figura 25) (Princeton, 2005).

Medidas de polarização potenciodinâmica são importantes para identificar rapidamente combinações ideais entre materiais e ambientes, e prever como um material irá se comportar quando exposto a um meio particular, além de indicar a capacidade do corpo de prova em se proteger de um ataque agressivo do ambiente líquido (Princeton, 2005).

2.5.3 Comportamento da liga NiTi em meio biológico

Fluidos corporais consistem em uma solução aerada contendo 0,9% de NaCl, com uma menor quantidade de outros sais e compostos orgânicos. A elevada acidez (alta quantidade de íons hidrogênio, $\text{pH} < 7$) de certos fluidos corporais é especialmente hostil para implantes metálicos. A acidez pode aumentar nas áreas adjacentes ao implante devido à resposta inflamatória dos tecidos vizinhos e à formação de peróxido de hidrogênio e espécies reativas de oxigênio e hidrogênio (Shabalovskaya, 2002).

Após implante, o metal é cercado por vários íons, proteínas e células, os quais modificam as reações de corrosão. Todos os implantes metálicos corroem no corpo humano (Williams *et al.*, 1996). Elevadas concentrações de metal são frequentemente medidas em órgãos distantes. Isto acontece devido à ionização, mas também às células responsáveis pela fagocitose as quais circundam pequenas partículas de metais ou de óxidos metálicos (Ryhänen, 1999, p.31).

NiTi é um material muito atrativo para terapias minimamente invasivas já que possui boa biocompatibilidade e propriedades mecânicas únicas (Duerig *et al.*, 1996). Vários estudos têm demonstrado a boa resistência à corrosão e biocompatibilidade do NiTi, mas a alta quantidade de Ni na liga (55% em peso) e sua possível dissolução por corrosão ainda provocam algumas discussões (Shabalovskaya, 1997). Tecidos no corpo humano contêm água, oxigênio dissolvido, proteínas, e vários íons, como cloretos e hidróxidos, o que representa um ambiente agressivo para os metais e ligas usados em implantes (Shrier *et al.*, 1995 e Park *et al.*, 1992). Enquanto grandes implantes ortopédicos quase não perdem integridade mecânica devido à fadiga por corrosão, aplicações minimamente invasivas pequenas e com geometria complexa, podem ser susceptíveis à fratura devido à corrosão assistida mecanicamente (Venugopalan *et al.*, 2000).

NiTi, Ti₆Al₄V e ligas de Ti possuem uma boa resistência à corrosão com baixas correntes passivas e elevados potenciais de transpassivação, ligas à base de Ni apresentam uma corrente passiva 1000 vezes maior. A baixa corrente passiva do NiTi e das ligas à base de Ti indicam uma velocidade de corrosão inferior e conseqüentemente uma menor perda de íons do metal para o eletrólito ou o meio biológico (Breme, 1989). Isto é muito importante para a biocompatibilidade de qualquer liga (Hidelbrand, 1998; Buchner, 1980).

Cissé *et al.* (2002), realizaram alguns estudos em relação ao comportamento da camada superficial da liga NiTi para diferentes tratamentos superficiais. A superfície de amostras tratadas termicamente foi modificada por polimento mecânico (PM), eletropolimento (EP), e eletropolimento seguido de passivação química (PQ), além de amostras tratadas termicamente adquirindo óxido cor palha (OP) e azulado (OA). A espessura da camada de óxido de diferentes amostras aumenta na seguinte ordem: PQ < EP < PM < OA < OP. Por outro lado, para eletrodos tratados nas mesmas condições, o valor médio do potencial de transpassivação diminui na seguinte ordem: OA > PM > PQ > EP > OP, enquanto a densidade de corrente e a taxa de corrosão aumentam na seguinte ordem: PQ < OP < EP < OA < PM.

Algumas formas de corrosão são típicas em implantes. Corrosão localizada em pequenos pontos é chamada de corrosão por pites. Corrosão galvânica pode ocorrer quando metais diferentes são usados e permanecem em contato. O metal menos nobre se torna anódico e corrói. Corrosão por desgaste ocorre quando existe movimento entre dois metais fazendo com que a camada passiva seja quebrada (Brown, 1987).

A maioria das aplicações minimamente invasivas estão susceptíveis a danos na superfície durante a sua manipulação. A descontinuidade da camada superficial passiva pode aumentar a corrosão. A corrosão galvânica pode ocorrer quando metais diferentes são colocados em contato com NiTi. Um exemplo é o uso de marcas de metal nobre sobre dispositivos de aço inoxidável ou NiTi, para aumentar a radiopacidade (Venugopalan *et al.*, 2000).

A superfície do NiTi consiste em grande quantidade de óxido de titânio (TiO₂), menores quantidades de óxidos de níquel (NiO e Ni₂O₃) e níquel metálico e, NiTi constitui a camada interna (Hanawa, 1991). A espessura da camada de óxido varia entre 2-20 nm. Dependendo do método de preparação, a superfície química e a quantidade de Ni podem variar em grande proporção (Trigwell *et al.*, 1997). A superfície de NiTi não tratada é na sua maioria composta por oxigênio, carbono e óxido de titânio com resquícios de Ni, o qual dissolve mais facilmente do que titânio porque seu óxido é menos estável (Oshida *et al.*, 1992).

Titânio puro e algumas de suas ligas são considerados os materiais mais biocompatíveis (Albrektsson *et al.*, 1981). A boa biocompatibilidade é devido à estabilidade da camada de óxido de titânio. Durante o implante, a camada de óxido formada sobre um dispositivo de titânio cresce e agrega minerais e outros constituintes dos fluidos do organismo, e essas reações causam remodelamento da superfície. O filme de óxido superficial de implantes consiste de duas camadas, fosfato de cálcio e óxido de titânio, ou seja, um filme de fosfato e cálcio sobre um filme óxido passivo. A boa biocompatibilidade da liga NiTi e outras ligas de Ti se deve ao filme de fosfato de cálcio, enquanto a resistência à corrosão é adquirida devido ao filme de óxido passivo (Hanawa *et al.*, 1991).

Existem numerosos fatores que afetam a corrosão metálica. Porosidade e rugosidades aumentam a área superficial do implante passível de reagir. As áreas carregadas do implante são mais sensíveis do que as áreas sem carregamento mecânico (Krueger, 1983). A estrutura, composição e espessura da camada passiva são largamente dependentes do metal e do ambiente. Metais contendo vários elementos, como defeitos de rede, impurezas e contaminantes, podem afetar as reações de corrosão. Os diferentes tratamentos térmicos e processos de conformação do material mudam o tamanho de grão e o estado de energia do metal e causa heterogeneidade na superfície (Poehler, 1983).

O corpo humano é um ambiente agressivo porque contém muitos sais. Quando os íons metálicos são dissolvidos de pontos onde a camada de óxido não está completamente

desenvolvida, é formado um hidróxido metálico. Este é imediatamente envolvido por moléculas de água e então atacam a camada passiva. Quando existem íons cloreto, como no plasma humano, esses substituem as moléculas de água da camada passiva. Se a camada passiva não está completamente desenvolvida, os íons metálicos dissolvidos formam um complexo com cloreto, o qual é dissolvido nos fluidos do corpo (Williams *et al.*, 1996). Quando o filme passivo quebra localmente, a área anódica formada é muito pequena e é cercada por uma área catódica muito grande. Isto pode causar uma corrosão local muito rápida e uma inesperada destruição do material (Kruger, 1983).

Pites são a forma mais comum de corrosão em *stents* intraluminais de NiTi (Figura 29). A velocidade de penetração de um pite é aproximadamente 0,0046 cm/ano. A análise dos produtos de corrosão em torno do pite indicou a presença de compostos de Ti, provavelmente um óxido (Cragg *et al.*, 1993).

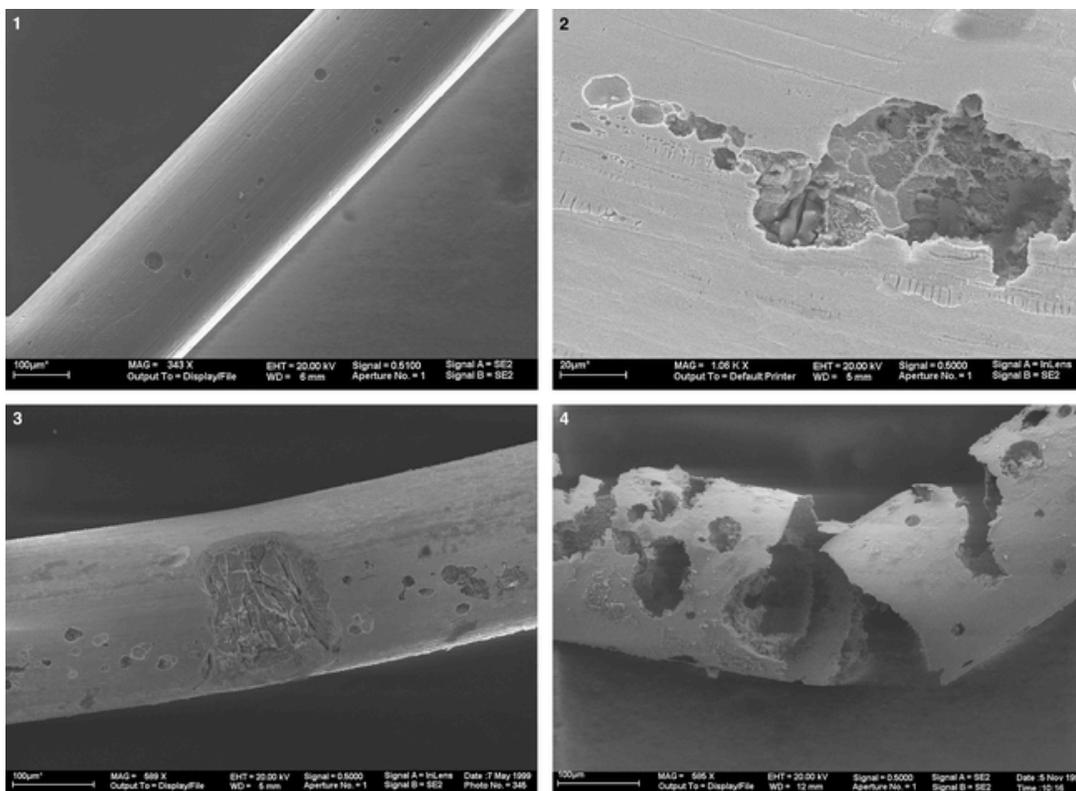


Figura 29: 1- MEV de um segmento de um fio de NiTi de uma endoprótese explantada após 16 meses de implante, mostrando múltiplos pites de vários tamanhos. 2 – Exemplo de uma cratera formada irregularmente após 21 meses após implante. 3 – Fio de NiTi após 34 meses de implante com grandes defeitos, mostrando trincas e torções no eixo do fio. Pites adjacentes e crateras com formas irregulares podem ser vistos. 4 – Fio de NiTi completamente desintegrado (Heintz *et al.* 2001).

A perda de Ni durante a corrosão do NiTi é de importante conhecimento para o seu uso como material para implante, por isso, vários estudos têm medido este valor. Barret *et al.* (1993) e Bishara *et al.* (1993) mediram a perda de Ni de fios ortodônticos de NiTi em saliva *in vitro* e constataram que a perda de componentes do NiTi é em média de 13,05 µg/dia. Este valor está abaixo da média de ingestão de 200 a 300 µg/dia. Um estudo comparativo de uma cultura celular *in vitro* mediu a perda de Ni do NiTi e do aço inoxidável 316L em um meio de cultura celular com fibroblastos e osteoblastos. Os níveis de Ni foram maiores no NiTi no primeiro dia e diminuiu rapidamente em função do tempo atingindo quantidades semelhantes ao aço em 8 dias (Ryhänen, 1997). No estudo realizado por Cissé *et al.* (2002), foi constatado que o nível de íons de Ni que deixam a amostra em imersão superior a 25 dias foi de 0,002 µg/dia para amostras com coloração palha da camada de óxido. Este nível de Ni é desprezível comparado com a ingestão diária de Ni em uma dieta normal.

Para proteger a liga NiTi da corrosão são empregados alguns tratamentos superficiais.

- ✓ Recobrimento da liga NiTi com nitreto de titânio (Endo *et al.*, 1994);
- ✓ Recobrimento com polimerização por plasma de tetrafluoretileno (PPTFE) (Villiermaux *et al.*, 1996);
- ✓ Adição de cobre para aumentar o potencial de repassivação da liga NiTi (Wen *et al.* 1997);
- ✓ Tratamento superficial da liga NiTi por laser (Villiermaux *et al.*, 1996).

Em um estudo realizado por Trepanier *et al.* (1998), os efeitos sobre a resistência a corrosão e as características do eletropolimento, tratamento térmico, e passivação com ácido nítrico foram estudados. Os resultados mostram que todos esses tratamentos melhoram a resistência à corrosão da liga. Este melhoramento foi atribuído à remoção da camada de óxido nativa plasticamente deformada e a sua substituição por uma camada de óxido nova e mais uniforme. A uniformidade da camada de óxido, mais do que a sua espessura e composição é o fator predominante para melhorar a resistência à corrosão.

Aço inoxidável, titânio e ligas cromo-cobalto têm sido utilizados para aplicações em implantes. Pelo menos parte desse sucesso tem sido atribuída à natureza estável de seus respectivos filmes óxidos. Esta estabilidade está relacionada à elevada afinidade que alguns dos seus constituintes elementares, em particular o cromo e o titânio, têm pelo oxigênio. Este

processo de oxidação preferencial tem sido explorado como o principal meio para melhorar a resistência à corrosão. Tratamentos químicos usando uma substância oxidante, como ácido nítrico, são os mais comumente usados, particularmente para aços inoxidáveis e ligas cromo-cobalto, mas também para ligas de titânio. Melhoras na resistência à corrosão têm sido conseguidas para fios de NiTi tratados termicamente antes da passivação. Os potenciais de transpassivação, para fios, foi aumentado para 600 a 1000mV. Mudanças súbitas na química da liga, trabalho a frio ou a alteração da quantidade de impurezas podem ser suficientes para causar variações nos parâmetros de passivação. Os benefícios do tratamento de passivação têm sido demonstrados para *stents* feitos do mesmo material e processados de uma maneira similar. O melhoramento é menos expressivo do que para fios, em torno de 200 a 600mV. Conformação do fio, para dar forma ao *stent*, envolve elevada deformação plástica localizada. Estas áreas devem ser mais susceptíveis à corrosão, além de desenvolver uma estrutura óxida diferente. A camada óxida é formada principalmente por TiO₂, com algum NiO. Existe um enriquecimento de Ni e NiO na interface com o volume de material (Brien *et al.*, 2002). Wever (1998) demonstrou que existe redução na liberação de Ni como um resultado da passivação e isto pode ser um benefício futuro em termos de biocompatibilidade e resposta tecidual.

Um estudo realizado por Azevedo (2002), onde foram analisados casos de falha de implantes metálicos encaminhados ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) do Estado de São Paulo por pacientes, médicos, fabricantes e/ou hospitais, verificou que o mecanismo de fratura da maioria dos implantes cirúrgicos e de todos os arames de NiTi investigados estava relacionado ao fenômeno de corrosão do metal que, conseqüentemente, pode causar efeitos adversos no corpo humano. As superfícies de fratura dos arames de NiTi indicaram a ocorrência de fratura dúctil associada à grande proporção de áreas corroídas, causando a falha dos arames por sobrecarga (Figura 30). O mecanismo de corrosão foi identificado como ataque seletivo ao níquel, e foi associado à intensa presença de defeitos superficiais de fabricação nos arames, o que dificulta a formação de camada protetora de óxido (repassivação) (Schwaninger *et al.*, 1982).

A resistência à corrosão, com exceção dos metais nobres, conta mais com a presença de um filme óxido do que com a não reatividade intrínseca. A formação de um filme óxido superficial é de grande importância para a resistência à corrosão da liga NiTi (Shabalovskaya, 2002).

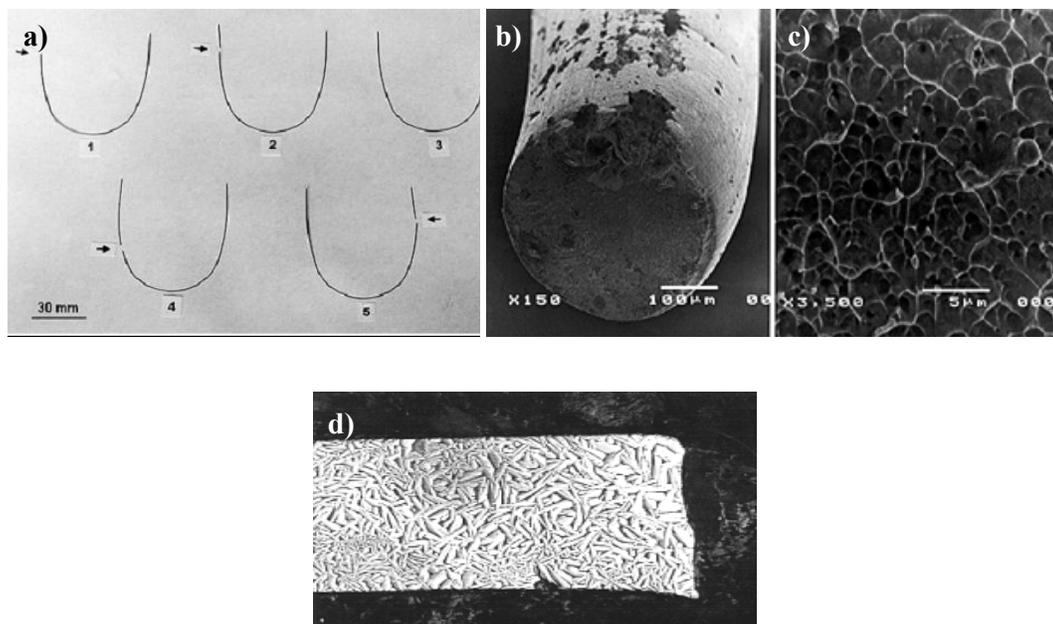


Figura 30: Arames de NiTi (a); visão geral da superfície de fratura mostrando defeitos superficiais e corrosão massiva (b); detalhe da superfície de fratura mostrando fratura dúctil (c); detalhe da microestrutura acicular e evolução de trincamento lateral (150x) (d) (Azevedo, 2002).

2.6 APLICAÇÕES DA LIGA NiTi

Ligas com memória de forma (SMA) têm sido usadas em aplicações de engenharia para controle de forma, absorção de choque, eliminação de vibrações, interruptores automáticos e acionadores de alta energia.

2.6.1 NiTi em aplicações gerais

No campo biomédico, o efeito de memória de forma exibido pelas SMA's, tem sido extensivamente usado para unir novamente ossos quebrados e em operações para correções na coluna vertebral (Figura 31). No campo da bioengenharia, a alta força empregada durante a recuperação da forma de SMA's tem possibilitado a utilização de SMA's em aplicações na ortodontia (Figura 32).

Em produtos comerciais, NiTi com elevada flexibilidade pode ser encontrado em armações de óculos (Figura 33), antenas de telefone celular e iscas de peixe (NDC, 2003).

Uma das aplicações mais curiosas da liga NiTi com memória de forma é um robô, chamado Stiquito (Figura 34), que nada mais é do que um pequeno inseto. Stiquito foi desenvolvido

por Jonathan Mills da Universidade de Indiana e é utilizado desde 1992 para introduzir os estudantes em conceitos de eletrônica, controle e robótica, além de tópicos avançados em arquitetura computacional e inteligência artificial (Stiquito, 2005).

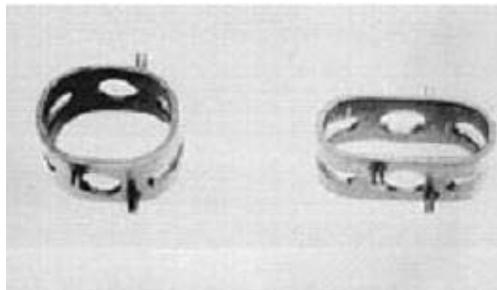


Figura 31: Espaçador para coluna vertebral no estado martensítico (à esquerda) e no estado austenítico (à direita) (Duerig, 1997).



Figura 32: Arco ortodôntico (a) tratamento inicial com fio de NiTi e (b) após dezoito semanas. (Orthodontika, 2005).



Figura 33: Armações de óculos (NDC, 2003).

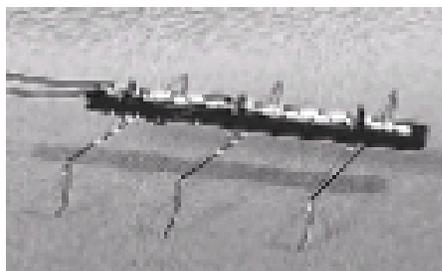


Figura 34: Stiquito (Stiquito, 2005).

2.6.2 NiTi em aplicações vasculares

O sistema circulatório é dividido em sistema vascular sanguíneo (veias e artérias) e sistema vascular linfático (capilares e vasos linfáticos). O sistema linfático representa uma via acessória pela qual o líquido pode fluir dos espaços intersticiais para o sangue. A função das artérias é transportar o sangue oxigenado para os tecidos, sob alta pressão, por essa razão as artérias têm paredes vasculares resistentes e o sangue flui rapidamente. As veias atuam como condutos para o transporte do sangue dos tecidos de volta ao coração, atuando como reservatório de sangue. As paredes venosas são delgadas devido à baixa pressão do sistema venoso, mesmo assim são suficientemente musculares para se contrair ou se expandir. (Guyton *et al.*, 2002) A parede dos vasos sanguíneos é constituída de três camadas, sendo elas: túnica íntima (formada por endotélio e subendotélio), túnica média (formada por tecido muscular e conjuntivo) e túnica adventícia (formada por tecido conjuntivo). A túnica média é mais espessa nas artérias devido à necessidade de suportar elevadas pressões. A morfologia das veias e das artérias é apresentada na Figura 35.

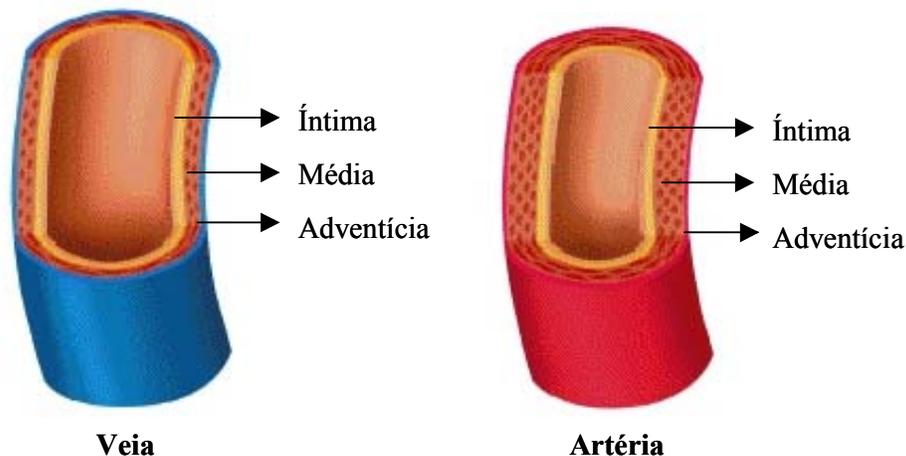


Figura 35: Constituição morfológica de veias e artérias.

A cirurgia vascular é a especialidade médica que se ocupa do tratamento cirúrgico de doenças de artérias, veias e vasos linfáticos. As principais doenças vasculares são classificadas em oclusivas e não oclusivas. As doenças oclusivas, estreitamento ou obstrução, envolvem mais comumente arteriosclerose, embolia, trombose e traumatismo arterial. As arteriopatias não oclusivas, caracterizadas pelo enfraquecimento da parede arterial, compreendem principalmente os aneurismas (Brum, 1989).

A arteriosclerose é a principal causa de morte no mundo ocidental, sendo uma doença sistêmica, acometendo simultaneamente diversas artérias do ser humano. (SBACV, 2005). A aterosclerose é uma doença que ocorre em artérias grandes e médias e é caracterizada por disfunção endotelial, inflamação vascular e deposição de lipídios, colesterol, cálcio e restos celulares sobre a íntima da parede do vaso. Esses depósitos darão origem a placas, remodelamento vascular e obstrução luminal aguda e crônica, anomalias no fluxo sanguíneo e diminuição do suprimento de oxigênio dos órgãos. A arteriosclerose afeta diferentes sistemas em diferentes pacientes por razões que são ainda desconhecidas. Uma das conseqüências da arteriosclerose é o desenvolvimento de aneurisma, devido ao enfraquecimento da parede arterial, uma doença que é inicialmente assintomática e progride para uma doença sintomática freqüentemente fatal (Orford *et al.*, 2005).

A correção endoluminal ou minimamente invasiva de patologias vasculares, como arteriosclerose (Figura 36), mas em especial de aneurismas de aorta abdominal e torácica, constitui uma das mais recentes conquistas da medicina moderna, desenvolvida a partir do início dos anos 90 (Dellagnelo, 1999).



Figura 36: Tratamento endoluminal de arteriosclerose através de *stent* (Endovasc, 2005).

A aorta é o maior vaso sanguíneo do corpo humano. Tem origem no coração, atravessa o tórax e o abdômen onde se divide nas artérias ilíacas que se estendem nos membros inferiores. Ao longo do seu percurso, a aorta transporta sangue por todos os órgãos do corpo (Guidant, 2003).

Os aneurismas (Figura 37) são definidos como uma dilatação localizada e permanente da parede arterial maior do que 50% do seu diâmetro normal. Os aneurismas da aorta abdominal são mais freqüentes em homens numa proporção de 4:1 e verifica-se que em mais do que 50%

dos pacientes a hipertensão arterial está presente. A incidência do aneurisma da aorta abdominal é de 30 a 66 casos por 1000 habitantes (Ramos, 2001). Na maioria dos casos, a arteriosclerose e a hipertensão arterial são as enfermidades predisponentes mais frequentes (HDS, 2003).

Os aneurismas da aorta abdominal, quando não operados, podem apresentar complicações como a trombose aguda, embolia arterial, corrosão de corpo vertebral e compressão de estruturas vizinhas. Porém, a complicação mais frequente e temida dos aneurismas é a ruptura. Em virtude basicamente da ruptura, é indicada a cirurgia do aneurisma. Os aneurismas, em processo de ruptura ou expansão rápida, são sintomáticos e tem indicação cirúrgica indiscutível (Ramos, 2001).

A cirurgia convencional consiste na retirada do aneurisma, com restabelecimento do fluxo arterial com uso de prótese. Quando se usa a técnica endovascular, é colocada uma prótese internamente ao aneurisma, com exclusão do mesmo (Ramos, 2001).

A cirurgia aberta (Figura 38) requer uma ampla incisão na parede abdominal. Os músculos são separados e o intestino e outros órgãos internos do abdômen são deslocados lateralmente. (Guidant, 2003).

Sob este procedimento (Figura 39 e Figura 40), o cirurgião coloca uma pinça que interrompe temporariamente a circulação do sangue por esta artéria, abre o aneurisma e implanta o enxerto no seu interior, costurando a extremidade superior (proximal) e inferior (distal) do material à artéria. Em seguida fecha o aneurisma sobre o enxerto implantado e faz a sutura da parede (Guidant, 2003).

Nos casos de pacientes com alto risco para a cirurgia convencional, se indica o tratamento endovascular (por cateterismo) que não requer anestesia geral nem grandes incisões, ou seja, é muito menos invasivo (HDS, 2003).

O procedimento endovascular (Figura 41 e Figura 42) requer duas pequenas incisões na virilha. Utilizando um aparelho de raios-X, um cateter de posicionamento (tubo), contendo uma prótese vascular, é guiado ao longo da artéria a partir da virilha até o interior do aneurisma, onde a prótese é alojada. A prótese é composta de uma estrutura metálica revestida por um filme polimérico. A ancoragem é realizada por uma estrutura metálica projetada especificamente para este fim (Guidant, 2003).

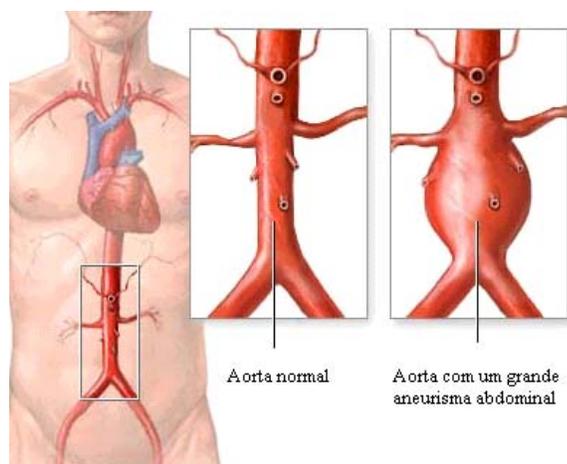


Figura 37: Comparação entre a aorta normal e a aorta com aneurisma (BNM, 2003).

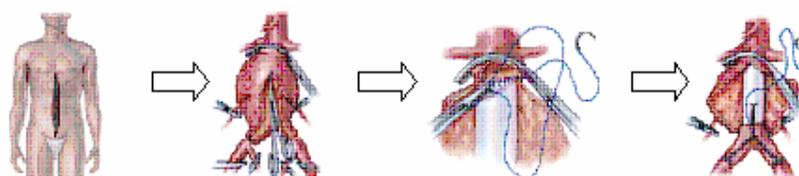


Figura 38: Etapas do procedimento cirúrgico tradicional aberto (Guidant, 2003).

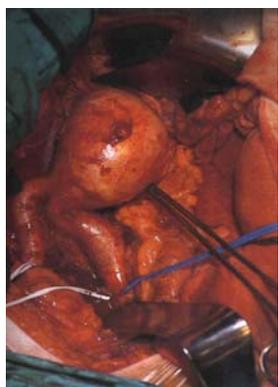


Figura 39: Aneurisma de aorta abdominal (Dellagnelo, 1999).

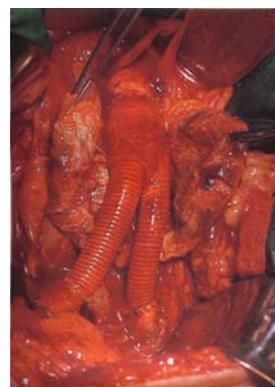


Figura 40: Inclusão de enxerto na região aneurismática (Dellagnelo, 1999).

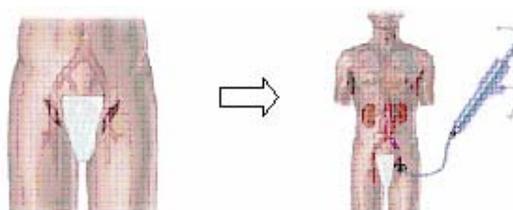


Figura 41: Procedimento cirúrgico endovascular (Guidant, 2003).

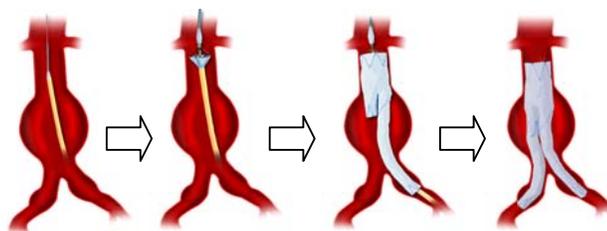


Figura 42: Tratamento endoluminal de aneurisma abdominal (Dellagnelo, 1999).

As próteses endovasculares ou endoluminais recebem esta denominação por serem guiadas e posicionadas com um introdutor (cateter) através da luz (lúmen), região central da artéria. De acordo com as suas propriedades e características específicas, estas próteses podem ser empregadas para a correção de uma variedade de lesões arteriais ou venosas, o que inclui os aneurismas, as estenoses, as fístulas e os diversos tipos de traumas arteriais (Dellagnelo, 1999).

A forma de reparação do aneurisma de aorta abdominal é o bloqueio do crescimento do mesmo. A intervenção efetuada com endoprótese cria um novo percurso para o sangue dentro do aneurisma, mas não o remove. A boa notícia é que, segundo as experimentações clínicas, com uma endoprótese específica, 96% dos aneurismas são reduzidos ou estabilizados após 3 anos (Guidant, 2003).

No Brasil, as vantagens do reduzido período de recuperação pós-operatório proporcionado pelas técnicas cirúrgicas minimamente invasivas podem tomar dimensões ainda mais importantes, tendo em vista os reconhecidos custos relacionados à manutenção e implantação de leitos hospitalares. Pelas vantagens expostas, as técnicas cirúrgicas minimamente invasivas têm despertado, também no Brasil, um grande interesse da classe médica, aliando-se ainda, ao diagnóstico por imagem, que facilita a prática da correção endoluminal (Dellagnelo, 1999).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 NiTi

Os ensaios foram realizados com fios de NiTi encruados, com composição de 50 % at. Ni e 50 % at. Ti, da *Fort Wayne Metals*. Os mesmos foram tratados termicamente em diferentes condições de tempo e temperatura. Para os ensaios mecânicos e eletroquímicos *in vitro* foram utilizados fios com 0,3 mm de diâmetro. Os ensaios *in vivo* foram realizados com fios de 0,4 mm de diâmetro tratados termicamente na condição padrão, definida como CP ou superelástica.

3.1.2 Platina

Para os testes eletroquímicos *in vivo* foram utilizados fios de Pt como eletrodos de referência. Optou-se por fios de platina encruados e com 0,5 mm de diâmetro. Foram utilizados fios com aproximadamente 15 mm de comprimento para a montagem do dispositivo. Este metal é fornecido pela Heraeus Vectra do Brasil.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos consistem essencialmente em aquecer o material a uma certa temperatura e esfriá-lo em determinadas condições. A têmpera consiste, em regra, no aquecimento dos corpos de prova até uma determinada temperatura, seguido de um esfriamento rápido em água, óleo ou ar. Seu objetivo é, em geral, o de melhorar algumas propriedades como: aumentar a dureza, tornar mais elevado seu limite de escoamento e sua resistência à tração, à compressão e ao desgaste. A resistência elétrica também se eleva. Em consequência da têmpera diminuem, porém, a resistência ao choque, o alongamento, a estrição (Callister, 2000, p.330).

O tratamento térmico é uma ferramenta importante quando se necessita modificar propriedades inerentes do material. No caso dos fios de NiTi, o tratamento térmico é realizado

com o intuito de diminuir os efeitos da conformação a frio a que são submetidos, tornando-os menos susceptíveis a fraturas devido à concentração de tensões, além de promover a alteração das propriedades no material.

O tratamento térmico dos fios de NiTi, foi realizado em forno mufla com temperatura máxima de 1000 °C. As condições tempo e temperatura, foram definidas de forma a possibilitar o tratamento estatístico dos resultados, tomando como padrão as condições atualmente empregadas na produção de *stents* da empresa Nano Endoluminal (Florianópolis, SC). O resfriamento foi realizado em água.

Para o tratamento térmico dos fios de NiTi foram utilizados gabaritos de aço inoxidável (AISI 304) (Figura 43).

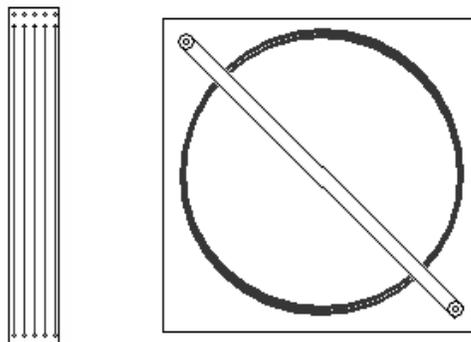


Figura 43: Gabaritos de aço inoxidável a) Ensaio de fadiga. b) Ensaio de tração.

As condições de tratamento térmico foram identificadas como CP_0 , $CP-\Delta T-\Delta t$, CP , $CP+\Delta T+\Delta t$, $CP+\Delta T-\Delta t$ e $CP-\Delta T+\Delta t$, sendo que CP_0 representa o fio como recebido do fornecedor sem qualquer tratamento e CP consiste na condição padrão que é utilizada pela produção da Nano Endoluminal. ΔT representa a variação de temperatura e Δt a variação de tempo em torno da temperatura e do tempo estabelecidos para o tratamento térmico da condição padrão. A descrição das condições de tratamento térmico é apresentada na Tabela 4.

3.2.2 Ensaios mecânicos

3.2.2.1 Ensaio de Tração

Para o ensaio de tração, os fios foram cortados com 500 mm de comprimento e presos sobre uma placa de aço inoxidável. Após o tratamento térmico, o material foi lavado e seco com ar

comprimido, estando pronto para o ensaio. Após a ruptura, alguns corpos de prova de cada condição de tratamento térmico, foram selecionados para a análise da superfície de fratura.

Tabela 4: Condições de tratamento térmico definidas de forma a possibilitar o tratamento estatístico dos resultados - ΔT variação de temperatura e Δt variação de tempo.

Condições	Temperatura	Tempo
CP ₀ - Fio encruado	-	-
CP- ΔT - Δt	T- ΔT	t- Δt
CP - Condição padrão	T	t
CP+ ΔT + Δt	T+ ΔT	t+ Δt
CP+ ΔT - Δt	T+ ΔT	t- Δt
CP- ΔT + Δt	T- ΔT	t+ Δt

Para o ensaio de tração utilizou-se uma máquina universal (Figura 44), marca EMIC, para ensaios mecânicos. Possui uma capacidade máxima de 2000 N e um curso máximo sem garras de 1375 mm com uma largura útil entre colunas de 400 mm. A célula de carga utilizada foi a Trd24 com capacidade máxima de carga de 500 N.



Figura 44: Máquina universal de ensaios, marca EMIC.

Para o ensaio de tração as condições estabelecidas consistem em velocidade de ensaio de 10 mm/min (NBR 6207) e uma distância entre as garras de 100 mm (NBR 6207).

A garra utilizada no ensaio de tração (Figura 45) foi desenvolvida pela Nano Endoluminal.

Para a aquisição de dados utilizou-se o *software* Tesc 1.10. Neste programa, se estabelece o comprimento base (mm) como dado de entrada e a aquisição dos dados é feita na forma de gráfico que relaciona força (N) e deformação específica (%). Os resultados gerados são força

de ruptura (N), força máxima (N), alongamento na ruptura (%) e o módulo de elasticidade (MPa).

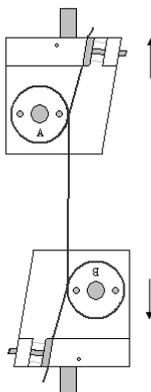


Figura 45: Garra para ensaio de tração de fios de NiTi.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (Polimat), do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.2.2 Ensaio de fadiga por flexão rotativa

Para a realização do ensaio de fadiga foram tratados termicamente fios de NiTi com 0,3 mm de diâmetro nas condições previamente estabelecidas em um gabarito de aço inoxidável. Os corpos de prova utilizados têm 80 mm de comprimento. Os ensaios de fadiga foram realizados na empresa Nano Endoluminal utilizando a máquina de fadiga denominada Flextest (Figura 46), que possibilita a realização de ensaios em água a diferentes temperaturas, rotações e ângulos de ensaio (deformações). A máquina utiliza dois softwares de controle. O Flexrot controla a rotação do ensaio, que pode ser alterada, e controla o número de ciclos suportados até o fio romper. O banho termostático controla a temperatura da água. Alguns fios rompidos foram selecionados para a análise da superfície de fratura.

Os parâmetros controláveis utilizados para o ensaio foram:

- ✓ Temperatura da água: 37 °C;
- ✓ Rotação: 10000 rpm;
- ✓ Ângulos de ensaio: entre 60 a 110°, o que representa deformações de 1,73 a 0,70%, respectivamente (todas as condições testadas são apresentadas na Tabela 5).



Figura 46: Máquina de ensaio de fadiga por flexão rotacional – Flextest.

O intervalo utilizado para o ângulo de ensaio foi de 10° , com cinco repetições para cada nível de deformação. Ao atingir, num determinado nível de deformação, 1000000 (um milhão) de ciclos, considerou-se que o material testado chegou ao limite de vida infinita sob fadiga. Porém, a fim de assegurar o resultado, repetiu-se o ensaio, no mesmo nível de deformação até um número de ciclos de 10000000 (dez milhões). A partir dos dados colhidos através do programa, traçam-se curvas de vida sob fadiga (deformação-número de ciclos). O meio para realização dos ensaios foi água destilada.

Tabela 5: Deformações definidas para o ensaio relacionadas com seu ângulo de deformação.

Deformação (%)	Ângulo de deformação ($^\circ$)
1,73	60
1,43	70
1,19	80
1,00	90
0,84	100
0,70	110
0,58	120

3.2.3 Ensaios eletroquímicos

3.2.3.1 Ensaios *in vitro*

Potencial de corrosão é o potencial alcançado por um material em um determinado meio, normalmente uma solução salina que é denominada eletrólito, sem qualquer interferência externa, como a aplicação de tensão, por exemplo. O potencial de corrosão se caracteriza pelo

estabelecimento de uma situação de equilíbrio entre os elementos do meio. *In vitro*, essa medida é obtida em função do tempo e tende a se tornar estável após alguns minutos de exposição, como apresentado na Figura 47. A diferença de concentração de íons em regiões distintas do eletrólito gera um gradiente de concentração que dará origem a um fluxo de íons, ou seja, haverá difusão e a conseqüente formação de um campo elétrico, o qual é medido através de eletrodos. O potencial do corpo de prova, definido como eletrodo de trabalho, é obtido em função de um eletrodo dito de referência, no caso da Figura 47 é um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Normalmente este potencial varia em função do tempo até se estabilizar por completo e o valor final irá depender do meio eletrolítico, espécies dissolvidas, reações subseqüentes que irão ocorrer na interface, concentração e temperatura.

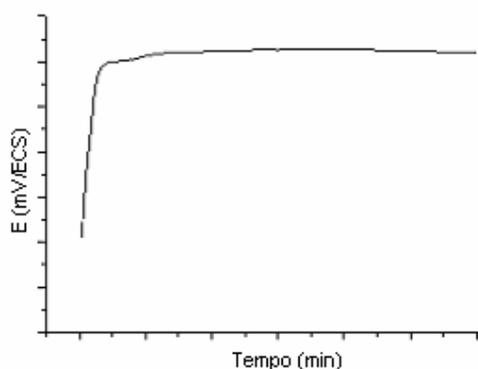


Figura 47: Curva do potencial de corrosão em função do tempo.

A caracterização de materiais metálicos por métodos eletroquímicos pode ser feita de diversas maneiras. Dentre elas, destaca-se a análise das curvas de polarização potenciodinâmicas devido à quantidade de informações que podem ser obtidas. O procedimento experimental para se registrar tais curvas é descrito na norma ASTM G5. O ensaio potenciodinâmico gera uma curva (Figura 48) onde duas regiões podem ser analisadas: uma região de transpassivação, a qual permite estimar o potencial de transpassivação (E_b); e uma região próxima ao E_{corr} , que permite determinar a velocidade de corrosão da liga.

A partir do comportamento da curva densidade de corrente *versus* potencial, na região próxima ao E_{corr} (Figura 48, região B), pode-se calcular a velocidade de corrosão (VC) de qualquer liga metálica. Em geral, os valores determinados por esta técnica (corrosão acelerada) estão em acordo com aqueles estimados por ensaios não acelerados, ou seja, ensaios de imersão. O procedimento para se obter a velocidade de corrosão (ou taxa de corrosão) é descrito pela norma ASTM G 102.

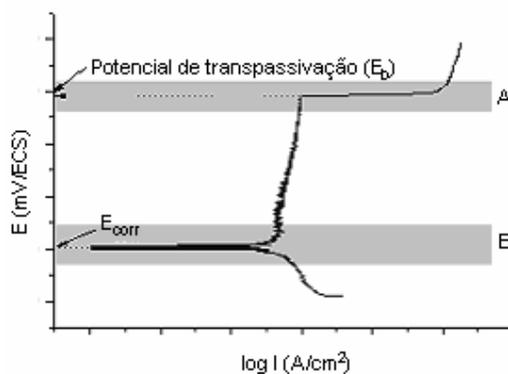


Figura 48: Curva de polarização potenciodinâmica com região de transpassivação.

As curvas de polarização potenciodinâmica devem ser registradas empregando-se um potenciostato (neste caso EG&G PAR 263A) o qual é acoplado a um microcomputador e a uma célula eletroquímica.

A célula eletroquímica utilizada nestes estudos é mostrada na Figura 49. A mesma contém cinco aberturas: três delas são utilizadas para os eletrodos e duas para borbulhamento de nitrogênio.

O contra eletrodo (CE) é um bastão de grafite (Figura 50 A – confeccionado no laboratório GEPEEA) e o eletrodo de trabalho (ET) corresponde ao fio de NiTi a ser estudado (Figura 50 B). O eletrodo de referência (ER) é um eletrodo de calomelano saturado (ECS) (Figura 50 C) conectado à célula através de um capilar de Luggin-Haber.

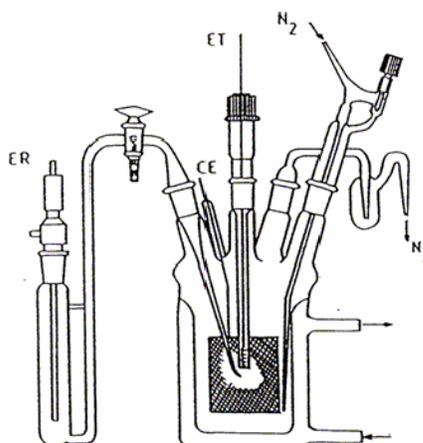


Figura 49: Célula eletroquímica empregada nas medidas potenciodinâmicas. Onde: ER – eletrodo de referência, CE – contra eletrodo, ET - eletrodo de trabalho e N₂ – gás nitrogênio.

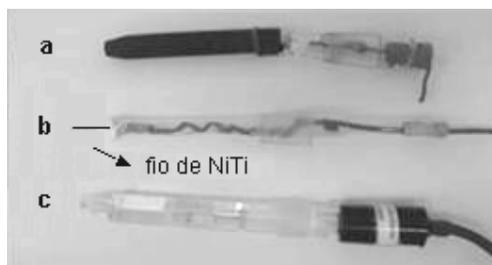


Figura 50: Eletrodos utilizados para a montagem da célula eletroquímica: (A) contra-eletrodo, (B) eletrodo de trabalho (fio de NiTi) e (C) eletrodo de referência.

A solução eletrolítica utilizada para a realização dos ensaios foi a AFNOR¹ S90-701. Na Tabela 6 é apresentada a composição da solução em g/L.

A seqüência experimental compreende três etapas fundamentais. Primeiramente, aplica-se um potencial constante e negativo ao eletrodo de trabalho (NiTi) durante 5 minutos. Posteriormente, o circuito elétrico é aberto, permitindo que o eletrodo atinja o potencial de equilíbrio (ou potencial de corrosão) durante 1 hora. Subseqüentemente, registram-se as curvas de polarização potenciodinâmica. Os parâmetros eletroquímicos empregados em cada etapa são mostrados nas Figuras 51, 52 e 53.

Tabela 6: Composição do fluido biológico simulado AFNOR S90-701 (g/L).

Na ₂ HPO ₄	0,260
NaCl	6,700
KSCN	0,330
KH ₂ PO ₄	0,200
KCl	1,200
NaHCO ₃	1,500

Nos testes eletroquímicos, fios de NiTi com 0,3 mm de diâmetro, tratados termicamente nas condições CP₀, CP-ΔT-Δt, CP, CP+ΔT+Δt, CP+ΔT-Δt e CP-ΔT+Δt, foram submetidos a ensaios de potencial de corrosão e polarização potenciodinâmica em solução biológica simulada AFNOR¹ S90-70. Cada condição foi repetida 3 vezes.

¹ AFNOR - *Association Française de Normalisation*.

Main	Edit	New technique	Get setup	Save setup	Run	Help	setup
POTENTIOSTATIC				f:\cng\nano\proj_2\ps1			
Comment		CO					
Cond. Time	CT	pass	s	Initial Pot.	IP	-1.330	V
Cond. Pot.	CP	pass	V	Time Step 1	T1	300.0	s
Initial Delay	ID	pass	s	Stop On	SO	Pass	
Time/Pt.	TP	7.500	s	Curr. Range	CR	Auto	
No. of Points	NP	40					
Line Sync.	LS	no		IR Mode	IR	none	
Rise Time	RT	high stability		Filter	FL	Off	
Working Elec.	WE	Solid		Ref. Elec.	RE	SCE 241.5E-3V	
Sample Area	AR	143.0E-3	cm ²	Equiv. Wt.	EW	0.0000	g
Density	DE	0.0000	g/ml	AUX A/D	AU	no	

Figura 51: Parâmetros eletroquímicos empregados na etapa de redução.

Main	Edit	New technique	Get setup	Save setup	Run	Help	setup
ECORR VS. TIME				f:\cng\nano\proj_2\ecorr			
Comment		CO					
Time/Pt.	TP	18.00	s	Time Step 1	T1	3.600E3	s
No. of Points	NP	200		Stop On	SO	Pass	
Line Sync.	LS	no		Filter	FL	Off	
Working Elec.	WE	Solid		Ref. Elec.	RE	SCE 241.5E-3V	
Sample Area	AR	143.0E-3	cm ²	Equiv. Wt.	EW	0.0000	g
Density	DE	0.0000	g/ml	AUX A/D	AU	no	

Figura 52: Parâmetros eletroquímicos empregados na etapa de medida do potencial de corrosão.

Main	Edit	New technique	Get setup	Save setup	Run	Help	setup
POTENTIODYNAMIC				Setup not saved			
Comment		CO					
Cond. Time	CT	pass	s	Initial Pot.	IP	-250.0E-3	V oc
Cond. Pot.	CP	pass	V	Final Pot.	FP	1.500	V
Initial Delay	ID	pass	s				
Scan Rate	SR	1.000	mV/s	Curr. Range	CR	Auto	
Scan Incr.	SI	1.000	mV	Step Time	ST	1.000	s
No. of Points	NP	926					
Line Sync.	LS	no		IR Mode	IR	none	
Rise Time	RT	high stability		Filter	FL	I 5.3Hz	
Working Elec.	WE	Solid		Ref. Elec.	RE	SCE 241.5E-3V	
Sample Area	AR	94.24E-3	cm ²	Equiv. Wt.	EW	26.37	g
Density	DE	6.705	g/ml	AUX A/D	AU	no	

Figura 53: Parâmetros eletroquímicos empregados na etapa de obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica.

3.2.3.2 Ensaio *in vivo*

Para medir o potencial de corrosão em sangue humano, necessitou-se desenvolver e avaliar um dispositivo adequado. Para tanto se desenvolveu um dispositivo definido como sistema de medição *in vivo* para a realização de medições utilizando uma placa de aquisição de sinais ligada a um computador. O projeto, desenvolvido para a realização dos ensaios *in vivo*, e apresentado no Anexo A, foi submetido e aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos da UFSC em 07/10/2004. O parecer do Comitê de Ética é apresentado no Anexo B.

O estudo *in vivo* foi realizado em pacientes com indicação de cirurgia arterial direta que venham a expor (dissecar) a artéria femoral ou ilíaca. Utilizou-se a mesma via de acesso da cirurgia para a realização do estudo. Todos os procedimentos cirúrgicos deste projeto foram realizados no Hospital Universitário da Universidade Federal de Santa Catarina.

Para medir o potencial no sangue humano em circulação, foi projetado um dispositivo, denominado sistema puncionador, apresentado na Figura 54. Esse dispositivo se baseia na diferença de potencial estabelecida entre o fio de NiTi superelástico com 0,4 mm de diâmetro (eletrodo de trabalho) e o fio de Pt com 0,5 mm de diâmetro (eletrodo de referência). O sinal gerado pelo sistema é transmitido até uma placa de aquisição de sinais. O fio de Pt foi selecionado como eletrodo de referência por facilitar a montagem do sistema e ser um metal inerte, não interferindo, assim, nas reações com o meio. Nesse sistema não poderá ser utilizado o ECS (eletrodo de calomelano saturado) porque o mesmo possui uma estrutura complexa e um dos seus constituintes é o mercúrio, considerado elemento tóxico. Existe uma razão entre os potenciais eletroquímicos gerados pelos dois eletrodos, ECS e Pt, o que permite a correlação dos dados do ensaio e valores da literatura.

Como se trata de um ensaio realizado em um centro cirúrgico é necessário que o dispositivo de medição, constituído de um sistema puncionador e um cabo blindado de 1 m de comprimento, que ficam em contato com o paciente e com a mesa de cirurgia, seja esterilizado. A placa de aquisição de sinais é acoplada a um computador permanecendo longe do paciente e dos instrumentos médicos, através de um cabo blindado com 10 m de comprimento.

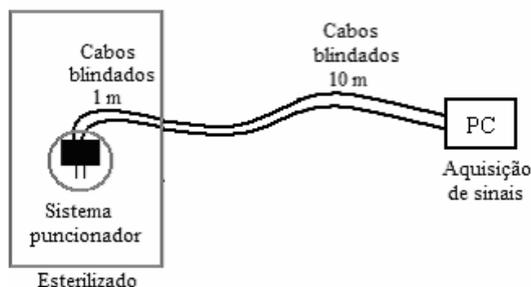


Figura 54: Sistema de medição de potencial no sangue humano em circulação.

A utilização de cabos blindados se faz necessário pelo fato do ambiente de ensaio estar exposto a ruídos provenientes de outros equipamentos que habitualmente estão presentes em um centro cirúrgico.

Durante os procedimentos cirúrgicos foram inseridos na artéria dos pacientes fios de platina (Pt) e de NiTi. Estes permaneceram em contato com o sangue arterial circulante durante 12 minutos. Foram realizadas observações de potencial de corrosão, em pacientes distintos, para rastrear da forma mais ampla possível os potenciais gerados pelo sistema circulatório. Isso se faz necessário já que cada indivíduo é único e, por conseguinte, cada sistema gera uma resposta às circunstâncias a que é submetido.

3.2.4 Análise da superfície

Para se analisar a superfície dos fios de NiTi, rompidos por fadiga e por tração e, ensaiados eletroquimicamente, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura XL-30 da Phillips pertencente ao Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS MECÂNICOS

4.1.1 Ensaio de tração

Através dos ensaios de tração para as diferentes condições de tratamento térmico, pode-se caracterizar a liga NiTi em função do carregamento aplicado. As condições CP₀, CP-ΔT-Δt, CP, CP+ΔT+Δt, CP+ΔT-Δt e CP-ΔT+Δt são apresentadas na forma de gráfico tensão-deformação e fractografias obtidas por MEV.

O Gráfico 2 apresenta a curva tensão–deformação para a condição CP₀.

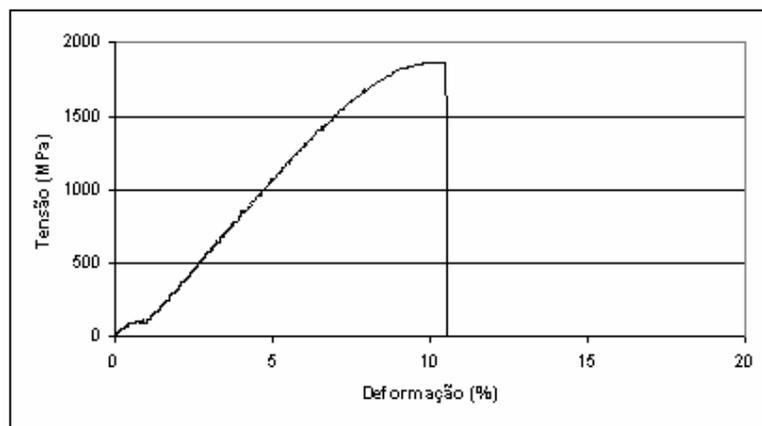


Gráfico 2: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP₀.

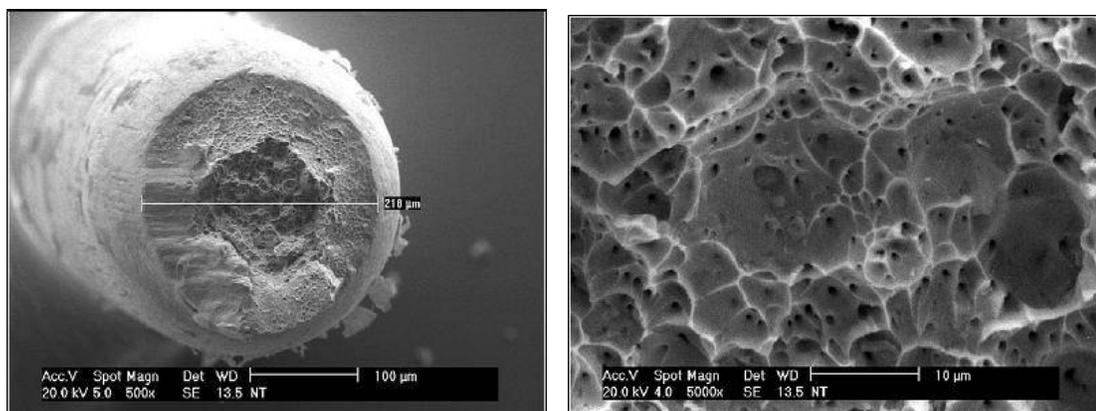


Figura 55: Fractografias de fios de NiTi CP₀ rompidos por tração.

A tensão de ruptura média (σ_R) para o fio de NiTi na condição CP₀ é 1843 MPa e a deformação média na ruptura (ϵ_R) é de 10%. As fractografias dos fios de NiTi da condição CP₀ são mostradas na Figura 55. Os fios sofreram fratura taça-cone. A superfície de fratura apresenta duas regiões distintas, o centro com maior rugosidade, e a borda característica de fratura por cisalhamento onde ocorre propagação rápida de trincas. A redução de área média (RA) da condição CP₀ foi de 27%.

O Gráfico 3 apresenta a curva tensão–deformação para a condição de tratamento térmico CP- ΔT - Δt . Para essa condição, a tensão de ruptura média é 1742 MPa e a deformação média na ruptura é de 23%. A tensão de escoamento média (σ_E) é 580 MPa com uma deformação na tensão de escoamento (ϵ_E) de 3,74%. A análise fractográfica dos fios de NiTi da condição CP- ΔT - Δt são apresentadas na Figura 56. Os fios apresentam fratura taça-cone. A superfície de fratura é semelhante à condição CP₀. A redução de área média obtida para esse tratamento térmico foi de 33%.

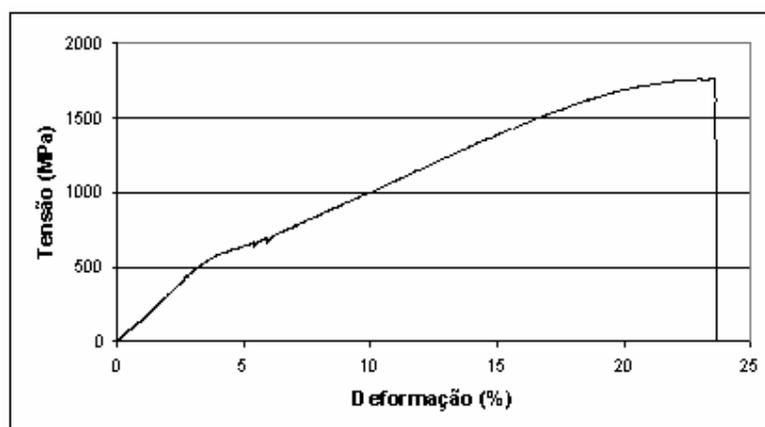


Gráfico 3: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP- ΔT - Δt .

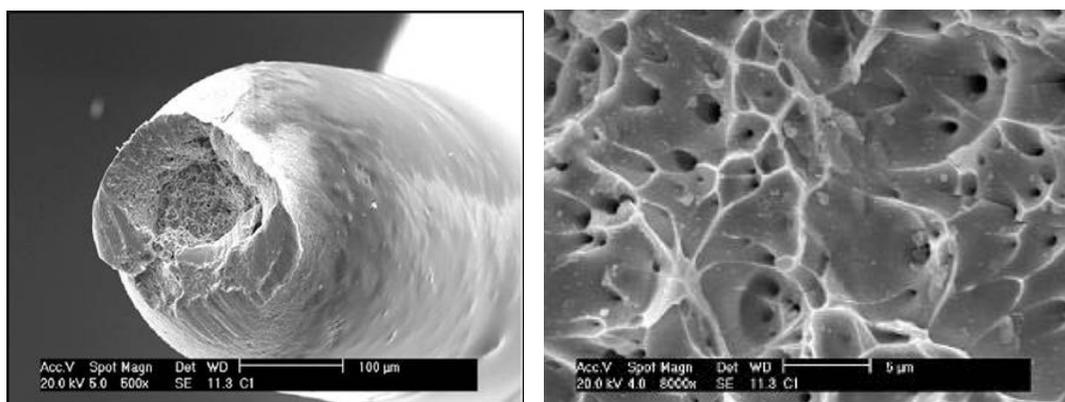


Figura 56: Fractografias de fios de NiTi CP- ΔT - Δt rompidos por tração.

O Gráfico 4 apresenta a curva tensão–deformação para a condição de tratamento térmico CP. Na condição CP, a tensão de ruptura média é de 1585 MPa e a deformação média é de 26%. A tensão de indução de martensita (σ_M) é de 428 MPa com uma deformação (ϵ_e) de 3%. O comprimento do patamar de tensão corresponde a 8,7% de deformação elástica com indução de fase martensítica por maclas. As fractografias dos fios de NiTi da condição CP são apresentadas na Figura 57, onde se tem fratura taça-cone e microcavidades na região central. A região externa da superfície de fratura é característica de cisalhamento. A redução de área média para esses fios foi de 46%.

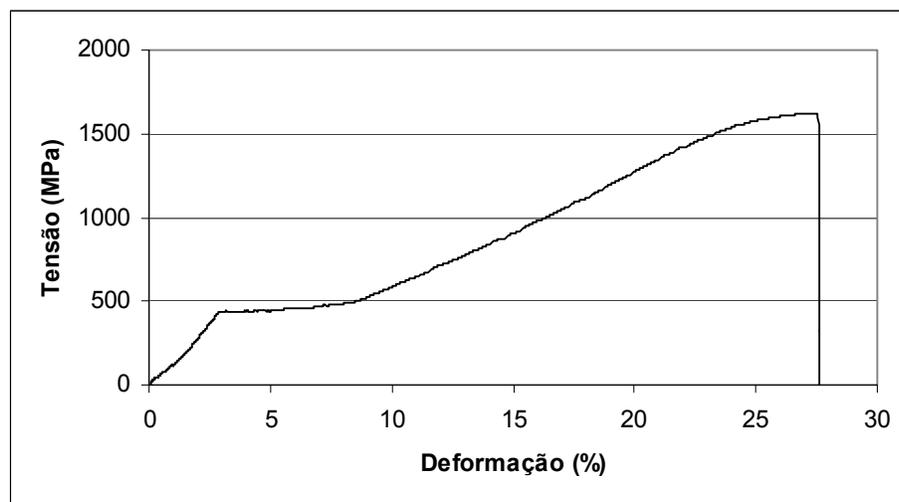


Gráfico 4: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP.

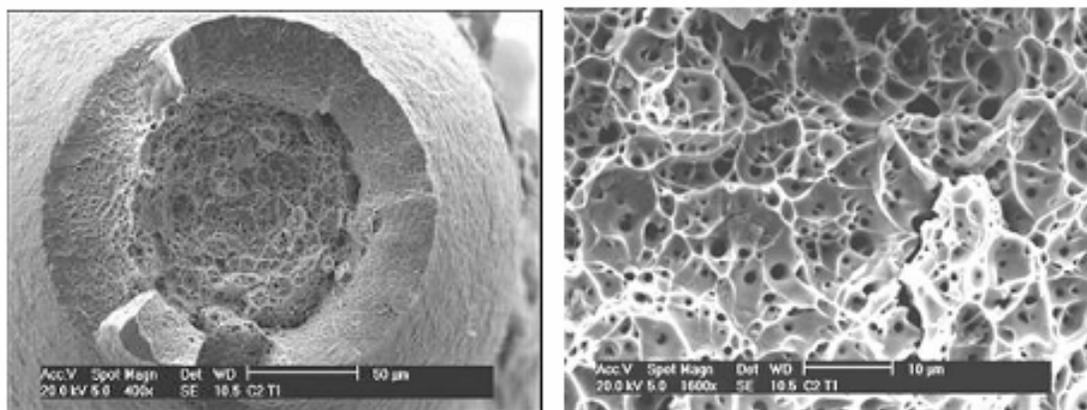


Figura 57: Fractografias de fios de NiTi CP rompidos por tração.

O Gráfico 5 apresenta a curva tensão–deformação para a condição de tratamento térmico CP+ Δ T+ Δ t. Na condição CP+ Δ T+ Δ t, a tensão de ruptura média é de 1027 MPa e a deformação média na ruptura é de 79%. A tensão de indução de martensita média é de 66 MPa com uma deformação de 0,7%. O comprimento do patamar de tensão corresponde a 4,1% de deformação elástica com indução de fase martensítica por maclas. As fractografias dos fios de NiTi na condição CP+ Δ T+ Δ t caracterizam fratura dúctil com a formação de microcavidades e são apresentadas na Figura 58. A redução de área média obtida nessa condição de tratamento térmico foi de 50%.

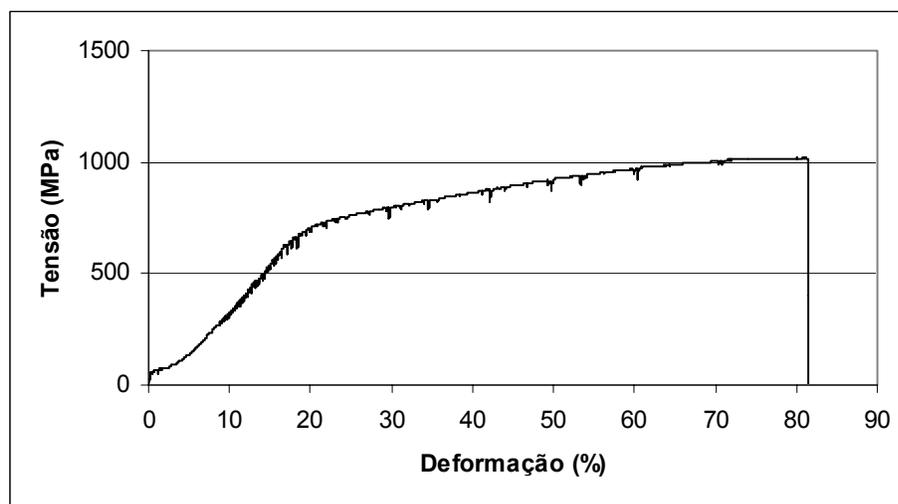


Gráfico 5: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP+ Δ T+ Δ t.

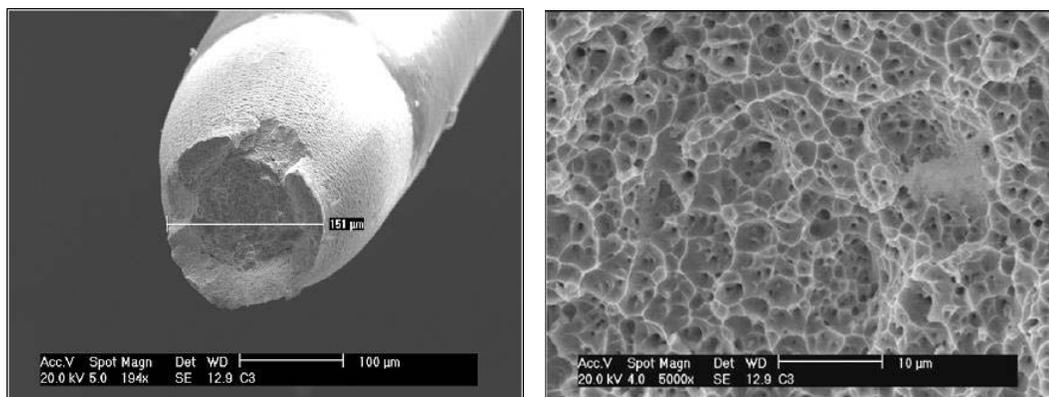


Figura 58: Fractografias de fios de NiTi CP+ Δ T+ Δ t rompidos por tração.

O Gráfico 6 apresenta a curva tensão–deformação para a condição de tratamento térmico CP+ Δ T- Δ t. Na condição CP+ Δ T- Δ t, a tensão de ruptura média é de 1025 MPa e a deformação média na ruptura é de 72%. A tensão indução de martensita é de 260 MPa com uma deformação de aproximadamente 3%. O comprimento do patamar de tensão corresponde a 11,0% de deformação elástica com indução de fase martensítica por maclas. As fractografias dos fios de NiTi da condição CP+ Δ T- Δ t são apresentadas na Figura 59. As imagens são características de fratura dúctil. A redução de área para essa condição de tratamento térmico

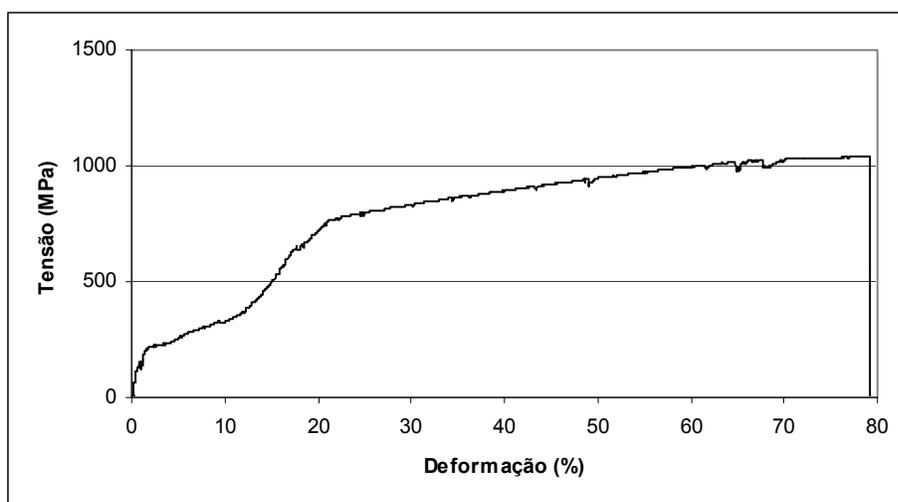


Gráfico 6: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP+ Δ T- Δ t.

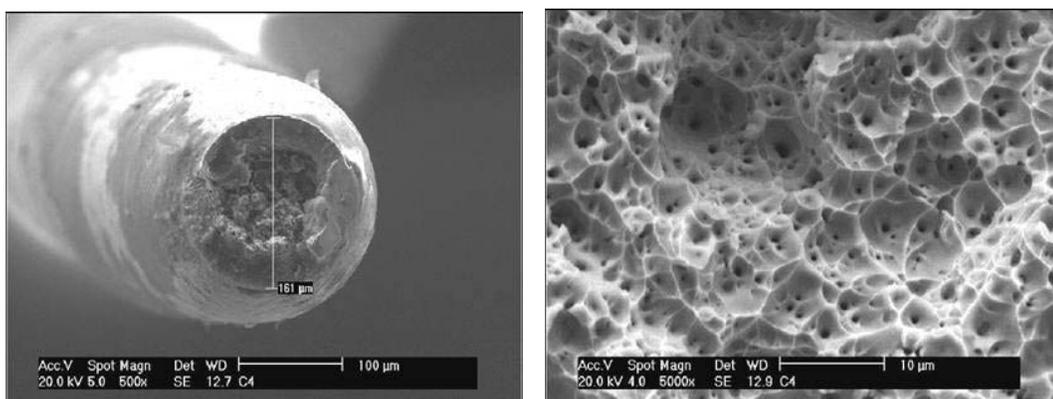


Figura 59: Fractografias de fios de NiTi CP+ Δ T- Δ t rompidos por tração.

O Gráfico 7 apresenta a curva tensão–deformação para a condição de tratamento térmico CP- $\Delta T + \Delta t$. A tensão de ruptura média, para a condição CP- $\Delta T + \Delta t$, é de 1758 MPa e a deformação média na ruptura é de 27%. A tensão de indução de fase martensítica é de 559 MPa com uma deformação de aproximadamente 3%. O comprimento do patamar de tensão corresponde a 6,8% de deformação elástica com indução de fase martensítica por maclas. As fractografias dos fios de NiTi da condição CP- $\Delta T + \Delta t$ são apresentadas na Figura 60, as quais, como nas fractografias das condições anteriores, também caracterizam fratura dúctil através de taça-cone e microcavidades na região central. A redução de área para essa condição de tratamento térmico foi de 37%.

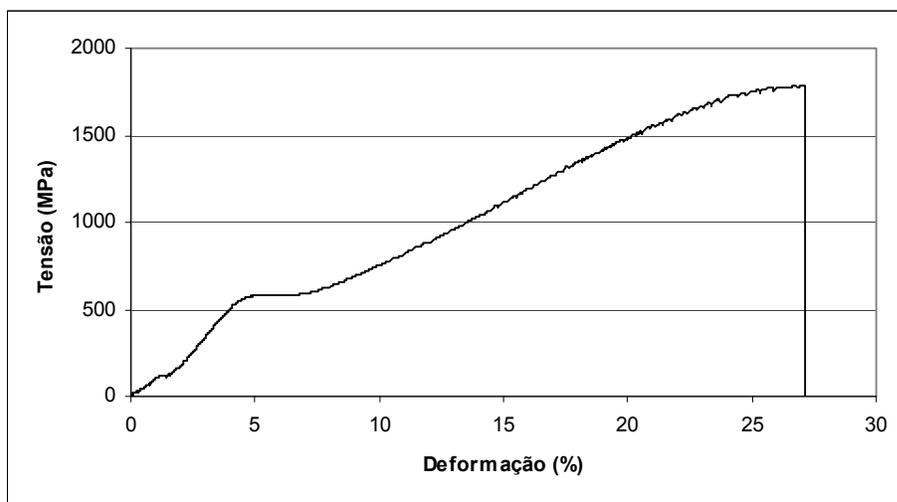


Gráfico 7: Ensaio de tração de NiTi. Condição CP- $\Delta T + \Delta t$.

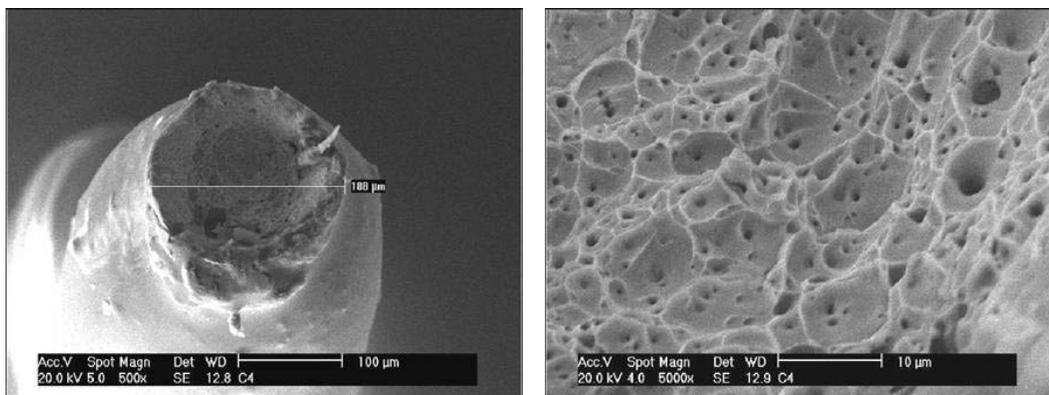


Figura 60: Fractografias de fios de NiTi CP- $\Delta T + \Delta t$ rompidos por tração.

No Gráfico 8, tem-se sobreposição das curvas do ensaio de tração das diferentes condições de tratamento térmico, indicando a alteração das propriedades que a liga de NiTi sofreu.

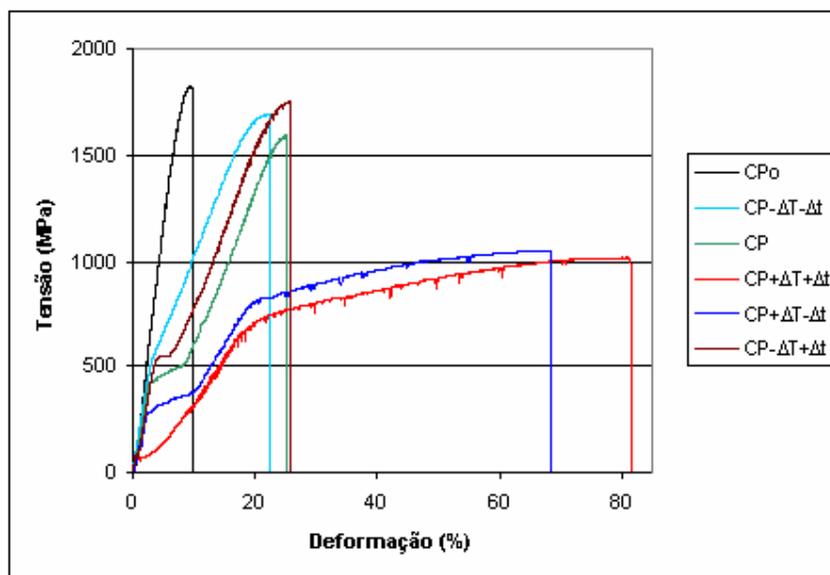


Gráfico 8: Sobreposição das curvas obtidas nas diferentes condições de tratamento térmico dos fios de NiTi.

Através das curvas obtidas no ensaio de tração, pode-se perceber que as condições de tratamento térmico afetam em muito as propriedades dos fios de NiTi. A superelasticidade é caracterizada por um patamar de tensão o que indica a indução de fase martensítica. Quando o patamar ocorre em uma tensão muito baixa, como nas condições CP+ $\Delta T + \Delta t$ e CP+ $\Delta T - \Delta t$, o material está transformando de fase por escorregamento, o que indica que a temperatura M_d (máxima temperatura na qual a martensita pode ser induzida por tensão) foi alcançada, e o material apresenta memória de forma. Já a condição CP- $\Delta T - \Delta t$, não apresenta qualquer patamar, apenas uma tensão de escoamento seguida de deformação plástica. Esse comportamento sugere que o material ainda está sob efeito de tensões internas devido ao processamento e não houve uma completa austenitização do material. As condições CP e CP- $\Delta T + \Delta t$, apresentam o patamar em diferentes tensões e com diferentes comprimentos, sendo necessário analisar os parâmetros pré-estabelecidos para a produção de *stents* e definir qual é a condição ideal de tratamento térmico.

A Tabela 7 apresenta um resumo das propriedades mecânicas medidas através do ensaio de tração.

Tabela 7: Propriedades mecânicas dos fios de NiTi, ensaiados por tração, nas diferentes condições de tratamento térmico.

Condições	σ_M (MPa)	ϵ_e (%)	ϵ_M (%)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	RA (%)
CP ₀	-	-	-	1843	10	27
CP- ΔT - Δt	-	-	-	1742	23	33
CP	428	3	8,7	1585	26	46
CP+ ΔT + Δt	66	0,7	4,1	1027	79	50
CP+ ΔT - Δt	260	3	11,0	1025	72	46
CP- ΔT + Δt	559	3	6,8	1758	27	37

Onde σ_M é a tensão na qual ocorre patamar de indução de fase martensítica, ϵ_e é a deformação no início do patamar de tensão e ϵ_M é a deformação no final do patamar de tensão. σ_R e ϵ_R são, respectivamente, a tensão e a deformação na ruptura e RA é a redução de área da seção transversal dos fios rompidos por tração.

4.1.2 Ensaio de fadiga

As condições testadas no ensaio de fadiga foram selecionadas de acordo com a propriedade de superelasticidade evidenciada nos ensaios de tração. O ensaio foi realizado com as condições CP- ΔT - Δt , CP, CP+ ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt e as curvas obtidas são apresentadas no Gráfico 9. A condição CP+ ΔT + Δt não foi testada por fadiga por deformar plasticamente em tensões e deformações muito baixas.

Os limites de fadiga observados nas curvas de vida para os fios de NiTi tratados nas condições CP- ΔT - Δt , CP, CP+ ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt concordam com a literatura (Tobushi *et al.*, 1997, p.38-9), demonstrando que o dispositivo de ensaio desenvolvido é confiável e gera resultados que contribuem para a caracterização do material. As fractografias dos fios ensaiados por fadiga (Figura 61) revelam a presença de uma região de início da trinca e microcavidades na região de propagação da trinca. As superfícies de fratura para as diferentes condições de tratamento térmico testadas são similares.

Os defeitos de superfície são as regiões críticas para início de falha por fadiga, de acordo com as micrografias das superfícies de fratura dos fios. As curvas de vida em fadiga medidas para as condições CP- ΔT - Δt , CP, CP+ ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt apresentam significativas diferenças em termos de patamar de deformação ou limite de vida. Para CP- ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt , condições

de tratamento térmico com menor temperatura, os patamares são atingidos em deformações de 0,84 e 1,0%, respectivamente. Já para a condição CP, com temperatura de tratamento térmico intermediária, e CP+ $\Delta T-\Delta t$, tratado em uma temperatura mais elevada, os limites de vida em fadiga são atingidos em deformações de 0,7 e 0,58%, respectivamente.

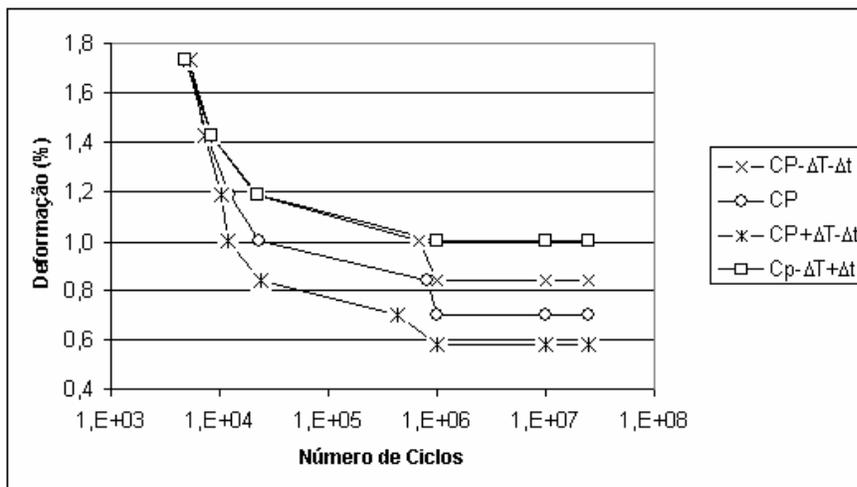


Gráfico 9: Gráfico de Wöhler para condições de CP- $\Delta T - \Delta t$, CP, CP+ $\Delta T - \Delta t$ e CP- $\Delta T + \Delta t$.

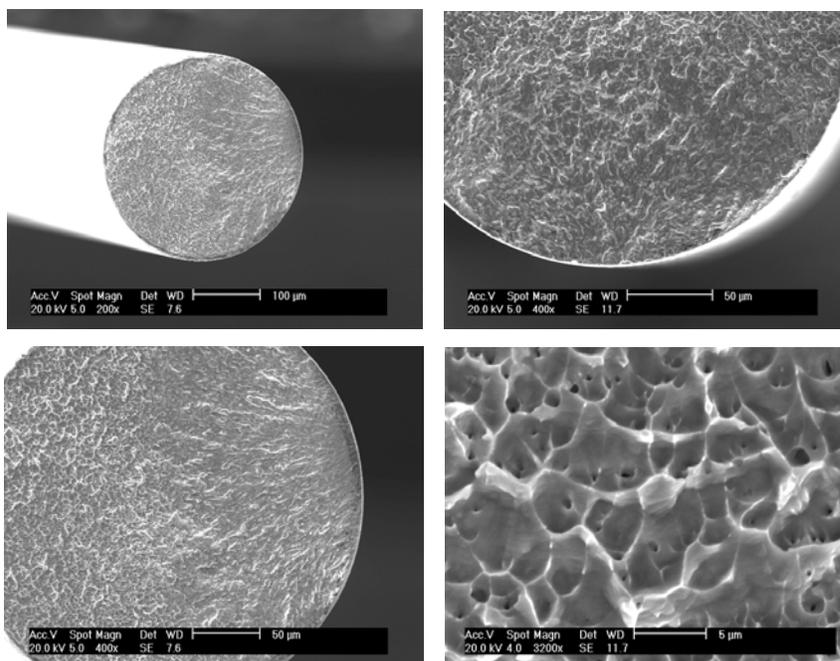


Figura 61: Fractografias de fios de NiTi tratados termicamente na condição CP e rompidos por fadiga. Aumentos: a) visão geral da superfície de fratura, 200x, b) Visão da região de início da fratura, 400x, c) presença de duas regiões distintas, início e propagação da fratura, 400x e d) microcavidades com pequenos furos na região de propagação, 3200x.

A condição CP- ΔT - Δt , foi tratada em um tempo inferior ao da condição CP- ΔT + Δt e não apresenta patamar de tensão na curva tensão-deformação, e nos ensaios de fadiga apresenta um limite inferior ao da condição CP- ΔT + Δt . Segundo Eggeler *et al.* (2003), a transformação induzida por tensão limita a tensão, e a sua intensidade é o fator que conduz o crescimento da trinca, por esse motivo a condição CP- ΔT + Δt é mais tolerante a falha.

Temperaturas de tratamento térmico elevadas, provavelmente, geram superfícies passivas com maior proporção de defeitos, reduzindo o tempo de vida de sistemas submetidos à deformações cíclicas como é o caso de próteses endovasculares.

4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.2.1 Ensaios *in vitro*

Os Gráficos 10, 12, 14, 16, 18 e 20 mostram a variação do potencial de corrosão em função do tempo, e os Gráficos 11, 13, 15, 17, 19 e 21 as curvas de polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios tratados nas condições CP₀, CP- ΔT - Δt , CP, CP+ ΔT + Δt , CP+ ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt , respectivamente, em triplicata.

No Gráfico 22 são apresentados os potenciais de corrosão médios (E_{corr}) para as diferentes condições de tratamento térmico e no Gráfico 23 são apresentados os potenciais de transpassivação médios (E_b) em função do tratamento térmico aplicado aos fios de NiTi.

Potenciais de corrosão mais negativos indicam menor resistência do material ao ataque de elementos agressivos presentes no meio, entre eles, cloro, gerando dissolução da liga metálica. A condição CP₀ é a que apresenta o menor potencial de corrosão, ou seja, o filme nativo rico em oxigênio facilita a sua dissolução. As condições CP- ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt , tratadas a uma temperatura mais baixa, apresentam potenciais de corrosão menos negativos, sendo menos susceptíveis à dissolução. A condição CP apresenta um potencial de corrosão médio de -300 mV, sendo similar as condições CP+ ΔT + Δt e CP+ ΔT - Δt . Estatisticamente, o potencial de corrosão de CP- ΔT - Δt é igual a CP- ΔT + Δt , e o E_{corr} de CP+ ΔT + Δt é maior que CP+ ΔT - Δt .

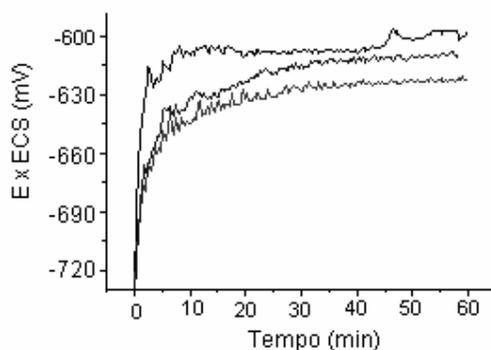


Gráfico 10: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP_0 .

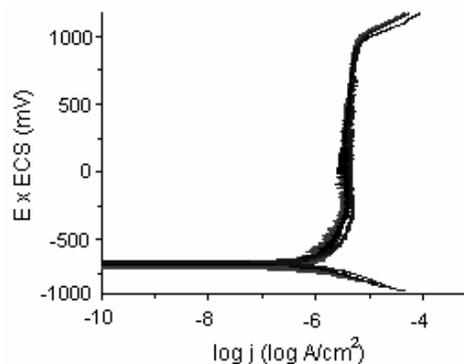


Gráfico 11: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP_0 .

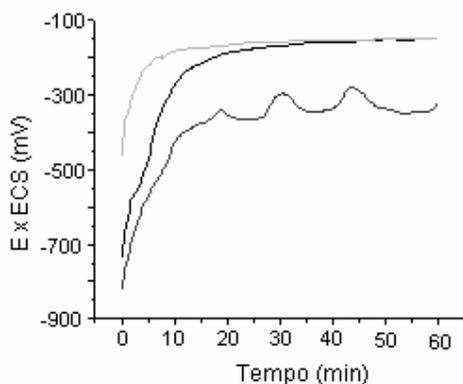


Gráfico 12: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição $CP-\Delta T-\Delta t$.

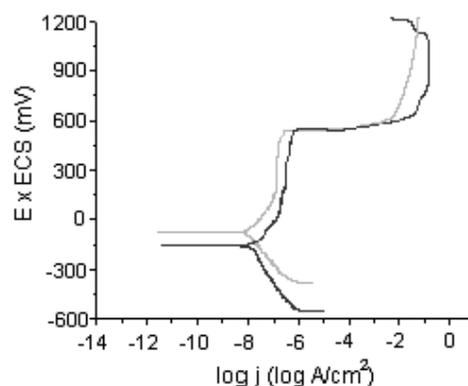


Gráfico 13: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição $CP-\Delta T-\Delta t$.

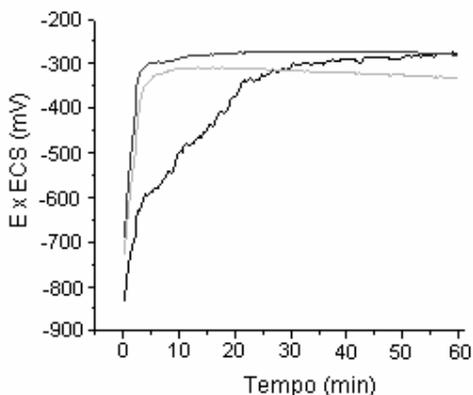


Gráfico 14: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP.

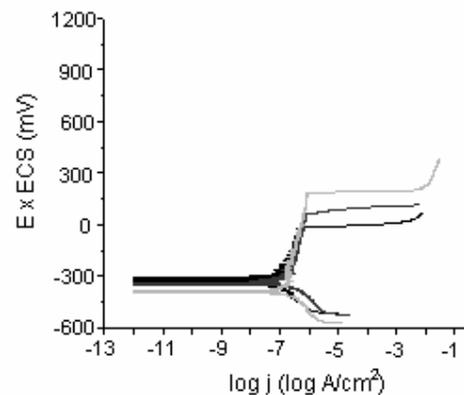


Gráfico 15: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP.

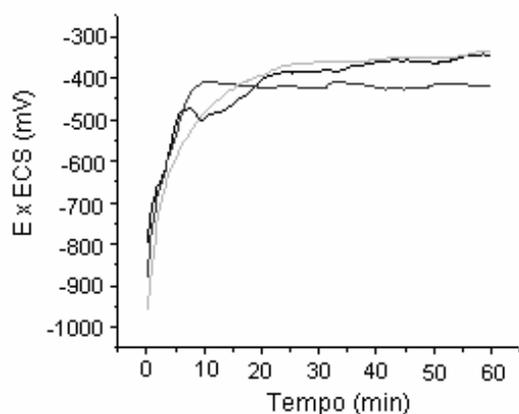


Gráfico 16: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP+ Δ T+ Δ t.

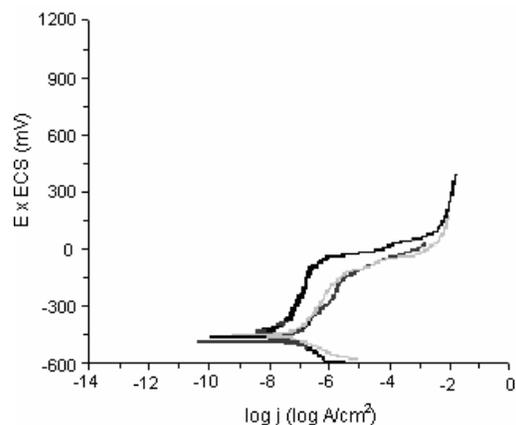


Gráfico 17: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP+ Δ T+ Δ t.

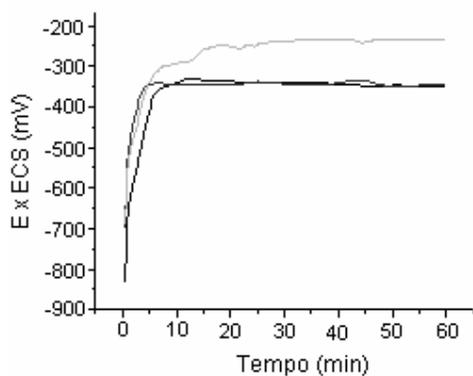


Gráfico 18: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP+ Δ T- Δ t.

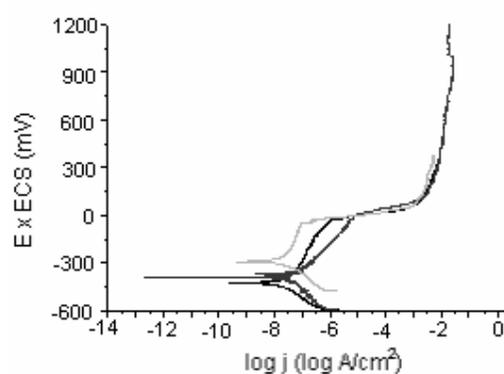


Gráfico 19: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP+ Δ T- Δ t.

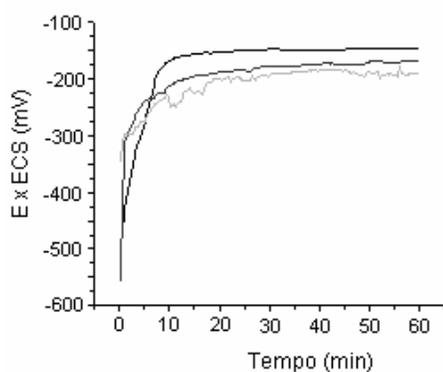


Gráfico 20: Variação do potencial de corrosão em função do tempo para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP- Δ T+ Δ t.

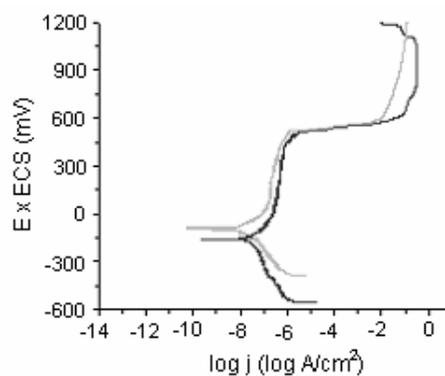


Gráfico 21: Polarização potenciodinâmica em saliva artificial AFNOR S90-70 para fios de NiTi após tratamento térmico na condição CP- Δ T+ Δ t.

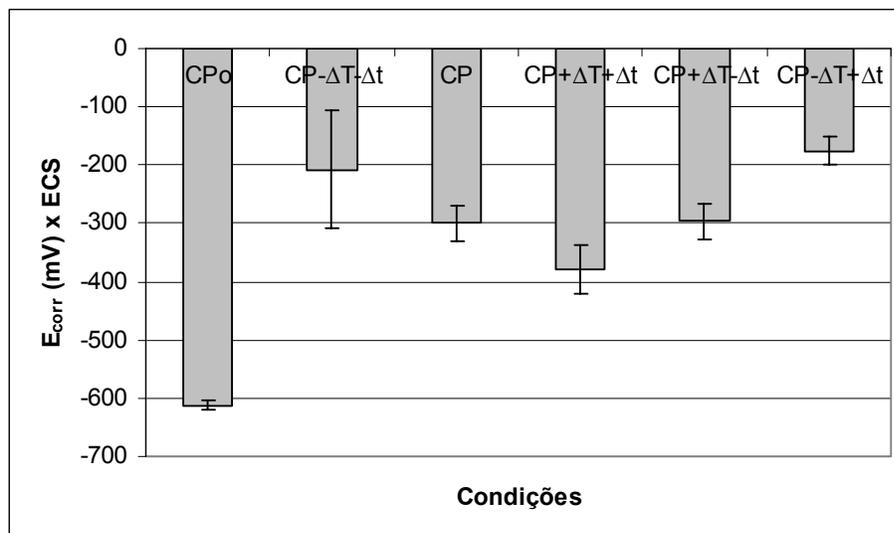


Gráfico 22: Potencial de corrosão (E_{corr}) médio em função das condições de tratamento térmico.

Através do Gráfico 23 pode-se notar que existe uma grande variação nos potenciais de transpassivação de acordo com as condições de tratamento térmico.

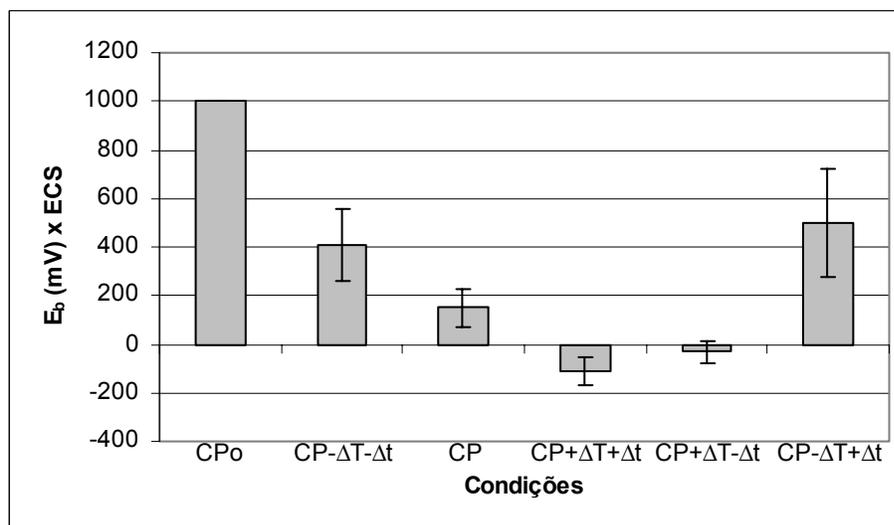


Gráfico 23: Variação do potencial de transpassivação (E_b) em função do tratamento térmico aplicado aos fios de NiTi.

Potenciais de transpassivação para fios tratados termicamente na temperatura mais elevada (CP+ ΔT + Δt e CP+ ΔT - Δt) são os menores (-110 e -30 mV respectivamente). Para as condições CP- ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt , onde a temperatura de tratamento térmico foi a menor, os potenciais de transpassivação foram superiores ficando entre 410 e 500 mV. A condição CP, com temperatura de tratamento intermediária, apresentou um potencial de transpassivação médio

de 150 mV. Entretanto para todas as condições de tratamento térmico analisadas, o desvio padrão das medidas de polarização potenciodinâmica foi elevado, indicando que o tratamento térmico não gera condições superficiais homogêneas.

Temperaturas elevadas durante tratamento térmico geram camadas óxidas mais espessas, propiciando a formação de falhas na camada passiva durante solicitações mecânicas. Para Trepanier *et al.* (1998), a uniformidade da camada de óxido, mais do que a sua espessura e composição é o fator predominante para melhorar a resistência à corrosão.

Na Figura 62, nota-se a alteração da condição superficial do material após o ensaio de polarização potenciodinâmica. O ensaio de corrosão acelerado, causa a formação de pontos de corrosão generalizados na superfície do fio tratado na condição CP, o que além de reduzir o tempo de vida do material, altera a biocompatibilidade devido à exposição de íons metálicos, em especial níquel.

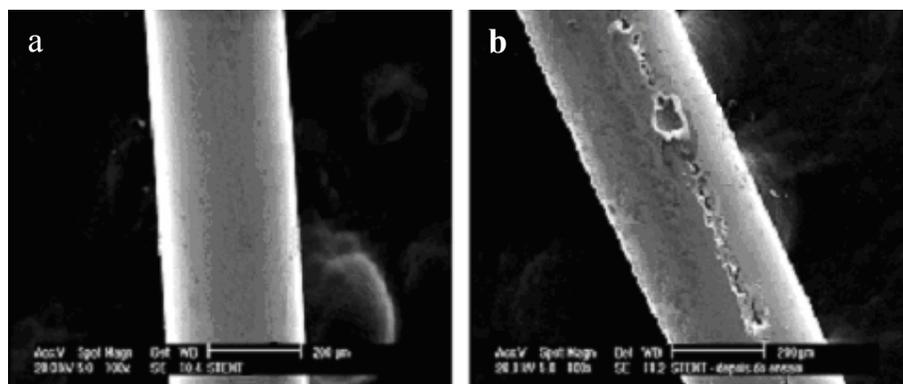


Figura 62: Análise da superfície de um fio tratado termicamente na condição CP (a) antes do ensaio de corrosão e (b) após o ensaio de corrosão. Aumento 100x.

4.2.2 Ensaio *in vivo*

4.2.2.1 Validação do dispositivo de medição

A validação do dispositivo foi realizada através de medidas *in vitro* do potencial de corrosão com potenciostato e através do sistema desenvolvido para aquisição de sinais. A comparação dos resultados deu origem à aprovação do sistema.

Com o intuito de validar o dispositivo desenvolvido para as medições *in vivo*, verificou-se a diferença de potencial entre o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e do

pseudo-eletrodo de referência de platina (Pt) e avaliou-se o comportamento dos pares ECS/Pt; ECS/NiTi e Pt/NiTi em diferentes simulações de ambiente biológico.

O procedimento de ensaio em circuito aberto foi bastante simplificado. Mergulhou-se o par de eletrodos ECS/Pt; ECS/NiTi e Pt/NiTi nas diferentes soluções e mediu-se a diferença de potencial entre os pares. Para o ensaio utilizou-se um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 263 A. A Figura 63 mostra um sistema similar ao utilizado.

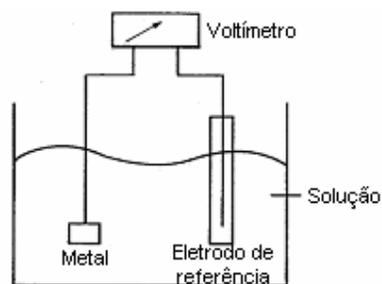


Figura 63: Medida de potencial de corrosão para um sistema metal/solução (adaptado de Princeton, 2005).

O Gráfico 24 mostra curva de potencial de corrosão para o sistema ECS/Pt monitorada em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 à temperatura ambiente. Neste caso, o eletrodo de platina foi usado como eletrodo de trabalho. Percebe-se um pequeno decréscimo do potencial medido nos primeiros instantes de imersão (cerca 20mV). Entre 7 e 10 minutos de medição, o potencial permaneceu praticamente constante em torno de 105 e 110 mV. Com base nestes dados, uma medida confiável do potencial de corrosão da liga NiTi pode ser monitorada cerca de 10 minutos depois que o eletrodo de platina estiver imerso no sistema (sangue). Assim, o eletrodo de Pt estará com um potencial estável e as modificações observadas corresponderão a modificações no potencial do fio de NiTi. O Gráfico 25 mostra as curvas de potencial de corrosão monitoradas para os sistemas ECS/NiTi e Pt/NiTi em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 após ter-se deixado o par de eletrodos mergulhado na solução por 12 minutos para estabilização do sistema (a) e a diferença entre as medidas dos dois sistemas (b).

Conforme os resultados (Gráfico 25a) mostrados, após 12 minutos de imersão, tanto o potencial da Pt quanto do fio de NiTi estão praticamente estáveis. Como percebido nas curvas, após este tempo de estabilização, o potencial de corrosão para os sistemas ECS/NiTi e Pt/NiTi foi monitorado a cada 3 minutos durante 30 minutos o que resultou em 11 medidas. As medidas foram consideradas constantes e um tratamento estatístico básico foi realizado

sobre os valores. A média e o desvio padrão das medidas para o sistema ECS/Pt (Tabela 8) foram feitos considerando-se os valores obtidos do 12º minuto até o 30º minuto, resultando em 7 medidas já que este sistema não está estabilizado antes do período mencionado (Gráfico 24).

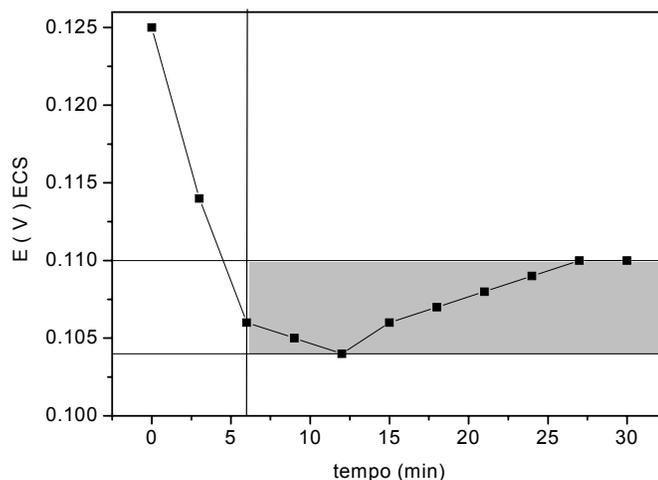


Gráfico 24: Curva de potencial de corrosão para o sistema ECS/Pt monitorada em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 à temperatura ambiente.

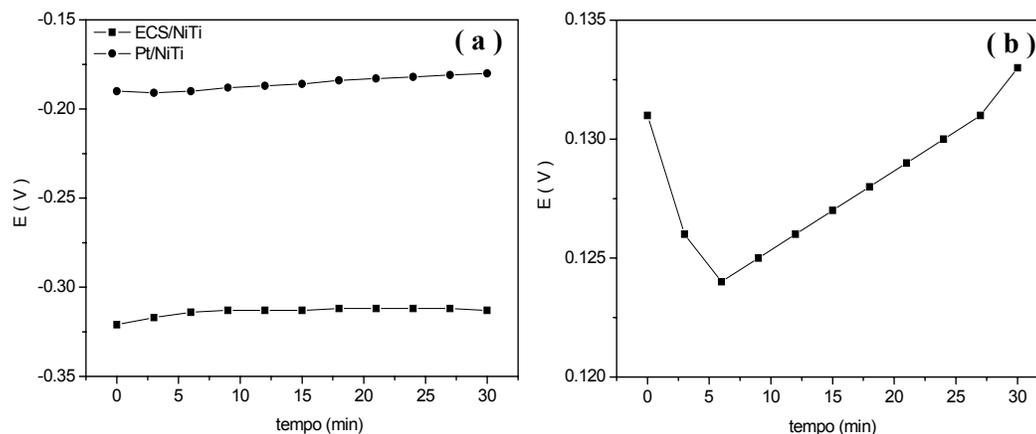


Gráfico 25: Curvas de potencial de corrosão monitoradas para os sistemas ECS/NiTi e Pt/NiTi em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 (a) após ter-se deixado o par de eletrodos mergulhado na solução por 12 minutos para estabilização do sistema e (b) diferença entre as medidas dos dois sistemas (ECS/Pt – Pt/NiTi).

Observa-se, na Tabela 8, que o sistema ECS/Pt apresenta uma diferença de potencial de 108 mV e que a diferença entre os sistemas ECS/NiTi – Pt/NiTi foi igual a 126 mV em AFNOR S90-701. Teoricamente, essa diferença deveria ser igual a 108 mV. Contudo, a diferença de

18 mV monitorada está dentro dos limites tolerados para este tipo de medida (em torno de 30 mV), atestando que o eletrodo de Pt pode ser usado como referência desde que respeitado o limite de estabilização de seu potencial.

Tabela 8: Diferença de potencial medida para os sistemas ECS/Pt; ECS/NiTi e Pt/NiTi em diferentes simulações de ambiente biológico, conforme legenda.

Solução/Sistema	ECS/Pt (mV)	ECS/NiTi (mV)	Pt/NiTi (mV)	ECS/NiTi – Pt/NiTi (mV)
AFNOR S90-701	108 ± 2	-187 ± 4	-313 ± 3	126 ± 3
Urina Artificial	97 ± 1	-255 ± 10	-334 ± 1	79 ± 10
Ringer	76 ± 1	-149 ± 16	-239 ± 7	90 ± 8

A confiabilidade da utilização do pseudo-eletrodo de platina também foi testada em outras soluções. A composição dos meios onde este foi testado assim como o pH estão mostrados na Tabela 9.

Observando o Gráfico 26, percebe-se uma diferença de potencial nas diferentes soluções para o sistema ECS/Pt. Essa diferença variou entre 76 e 108 mV (32 mV). Esta diferença não chega a ser tão relevante estando próxima do limite já comentado. Ainda, para os três sistemas, o valor de ECS/Pt e a diferença entre os dois sistemas ECS/NiTi e Pt/NiTi foram bastante próximos, não ultrapassando 18 mV. Estes testes aprovam o uso da Pt como pseudo-eletrodo de referência.

As diferenças observadas para os sistemas onde o eletrodo de NiTi está presente é normal, uma vez que este não é inerte e a sua superfície sofre modificações quanto a composição com modificações de pH, por exemplo. Percebe-se que os potenciais mais negativos são observados para a solução com menor pH, ou mais agressivas.

4.2.2.2 Medições *in vivo*

Os procedimentos para a realização dos testes *in vivo* foram definidos aleatoriamente de acordo com os casos selecionados para procedimento cirúrgico realizado pela equipe de cirurgia vascular do Hospital Universitário. Os pacientes e os procedimentos são qualificados na Tabela 10. No Gráfico 27 são apresentadas as curvas de potencial de corrosão medidas *in vivo*.

Tabela 9: Composição química de diferentes fluidos biológicos simulados.

Solução/ Eletrólitos presentes	AFNOR S90-701 (g/L)	Urina Artificial (g/L)	Ringer (g/L)
Na ₂ HPO ₄	0,26	-	-
NaH ₂ PO ₄	-	4,59	-
NaCl	6,70	6,17	8,6
KSCN	0,33	-	-
KH ₂ PO ₄	0,20	-	-
KCl	1,20	4,75	0,3
NaHCO ₃	1,50	-	-
MgSO ₄	-	0,46	-
Na ₂ SO ₄	-	2,41	-
CaCl ₂	-	0,64	0,33
Na ₂ C ₂ O ₄	-	0,04	-
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	-	0,94	-
pH	7,4	5,5	7,4

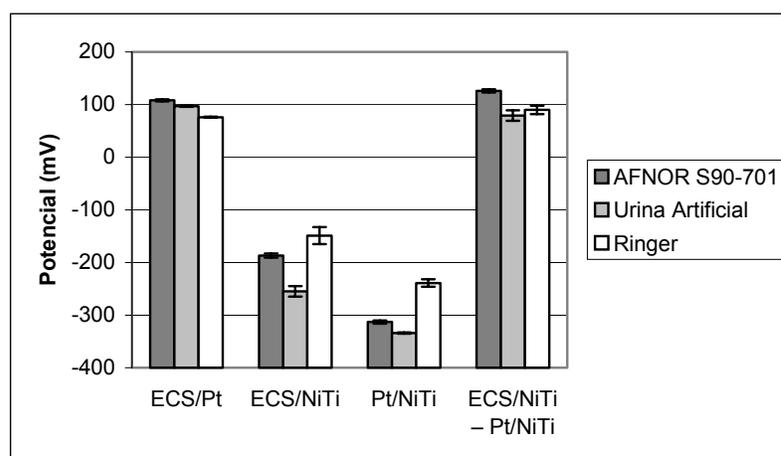


Gráfico 26: Média das medidas da diferença de potencial feitas para os pares de eletrodos ECS/Pt; ECS/NiTi; ECS/Pt e da diferença ECS/NiTi - ECS/Pt para diferentes simulações de ambiente biológico.

Tabela 10: Procedimentos nos quais foram realizadas medições de potencial de corrosão *in vivo*.

Paciente	Idade (anos)	Sexo	Procedimento	Local de punção	Data
1	68	M	<i>Bypass</i> ² aorto-femoral-profunda-poplíteo em membro inferior esquerdo	Aorta abdominal	28/07/2005
2	68	M	<i>Bypass</i> aorto-iliaco-femoral à esquerda + endarterectomia à esquerda	Artéria ilíaca comum	11/08/2005
3	28	F	<i>Bypass</i> fêmoro-femoral-com safena em membro inferior esquerdo	Artéria femoral	12/08/2005
4	49	M	<i>Bypass</i> ilíaco-femoral à direita	Artéria ilíaca	29/09/2005
5	60	M	<i>Bypass</i> fêmoro-fibular direito	Artéria femoral	03/11/2005
6	-	M	Aneurismectomia	Artéria ilíaca comum	01/12/2005
7	-	M	Aneurisma de aorta torácica associado a dissecação tipo III	Artéria femoral	01/12/2005
8	49	M	Endarterectomia por eversão da artéria femoral superficial com debridamento dos 1º e 5º pododáctilos	Artéria femoral	02/12/2005
9	69	M	Aneurismectomia com enxerto fêmoro-poplíteo em membro inferior direito	Artéria femoral	06/12/2005
10	66	M	<i>Bypass</i> aorto-biiliaco e fêmoro-poplíteo em membro inferior direito	Artéria femoral	08/12/2005

² *Bypass*: Procedimento cirúrgico destinado a aumentar o fluxo sanguíneo para um órgão ou extremidade que tem a artéria estreitada ou bloqueada. Alguns exemplos são: *bypass* da artéria coronária, substituição aórtica, *bypass* aorto-bi-iliaca, aorto-bi-femoral e femoral-poplíteo (Cleveland, 2005).

As curvas obtidas durante os procedimentos dos pacientes 1, 2, 7, 8, 9 e 10 foram utilizadas para se estabelecer o valor do potencial de corrosão *in vivo*. O valor de potencial de corrosão médio foi de -226 mV com um desvio padrão de ± 30 mV.

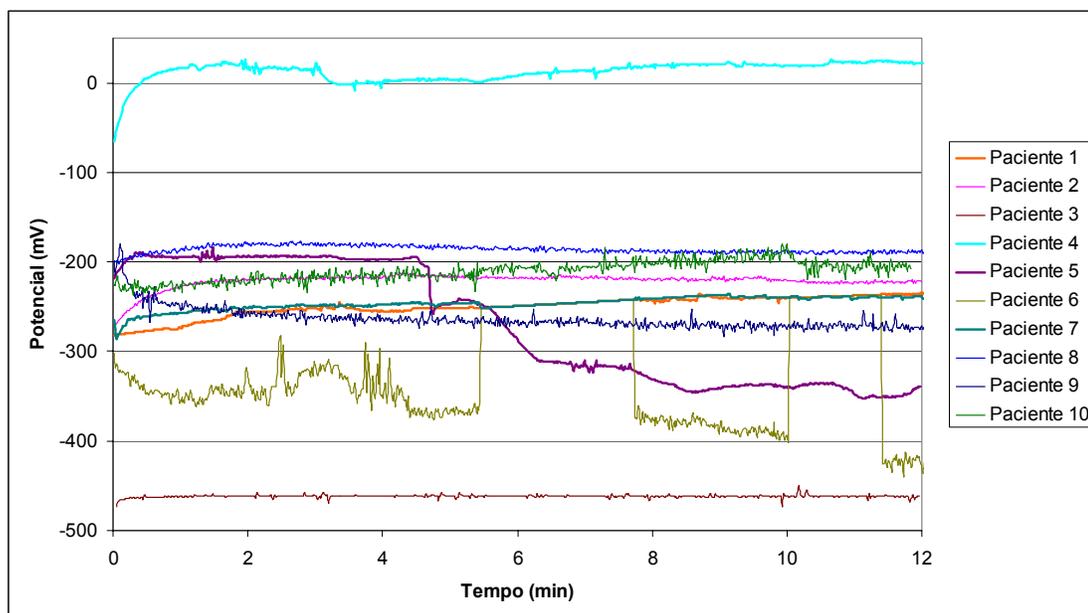


Gráfico 27: Curvas de potencial de corrosão (NiTi x Pt) medidas em sangue humano em circulação para pacientes distintos submetidos a procedimentos vasculares com exposição arterial, definidos de forma aleatória.

No paciente 3, houve um dano no eletrodo antes do procedimento, não sendo possível corrigi-lo de forma adequada para se realizar a medição corretamente. A medição realizada foi descartada para a análise dos resultados.

No paciente 4, o médico relatou a presença de estenose na região de inserção do eletrodo. As placas de gordura aderidas à parede da aorta geram uma região com isolamento elétrico, protegendo o material dos íons presentes no meio. O tempo de vida do material submetido a essa condição será, provavelmente, superior a de um material submetido à solução iônica, principalmente se na solução houver íons cloro. A presença das placas de ateroma justificam o potencial de aproximadamente 0 mV medido neste caso.

Durante os instantes iniciais no teste do paciente 5, por volta do terceiro minuto, houve a administração intravenosa de heparina (anticoagulante), o que causou a redução do potencial de corrosão em aproximadamente 150 mV. Sob o ponto de vista químico, a heparina é um mucopolissacarídeo sulfatado, como apresentado na Figura 64, com grande quantidade de

cargas elétricas negativas, sendo o mesmo o ácido macromolecular mais forte existente no organismo. Pode ser distinguida de outros polissacarídeos pela sua extrema acidez, decorrente da grande quantidade de radicais sulfatados na sua molécula (Casu, 1989). Durante procedimentos cirúrgicos com intervenção venosa, a heparina é administrada a cada 90 minutos.

Com o paciente 6, houve um problema, possivelmente, com o eletrodo de medição, não sendo possível utilizar a curva para análise do potencial de corrosão médio *in vivo*.

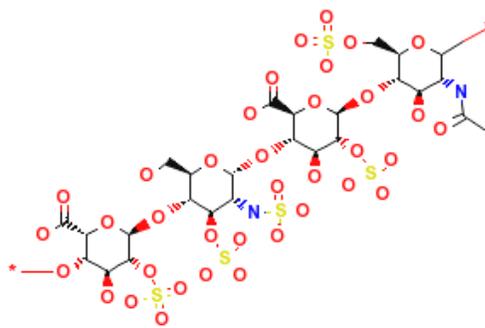


Figura 64: Fórmula química da heparina formada por partes iguais de D-glucosamina sulfatada e ácido D-glucurônico com radicais sulfatados (Pubchem, 2005).

Na Figura 65, são apresentadas fotos do primeiro ensaio *in vivo* realizado durante um procedimento de *bypass* aorto-femoral-profunda-poplíteo em membro inferior esquerdo.

Nem todos os procedimentos acompanhados permitiram a realização da medição *in vivo* devido às condições do paciente e do estado das suas artérias e fluxo sanguíneo. Um dos casos mais interessantes, um procedimento para revascularização dos membros inferiores através da eliminação de um aneurisma com trombose e inserção de enxerto Dacron e, *bypass* aorto-bifemoral e fêmoro-fibular em membro inferior esquerdo, não pode ser testado devido à baixa pulsação e presença de muitas regiões ateromatosas nas artérias. As imagens desse procedimento são apresentadas na Figura 66.

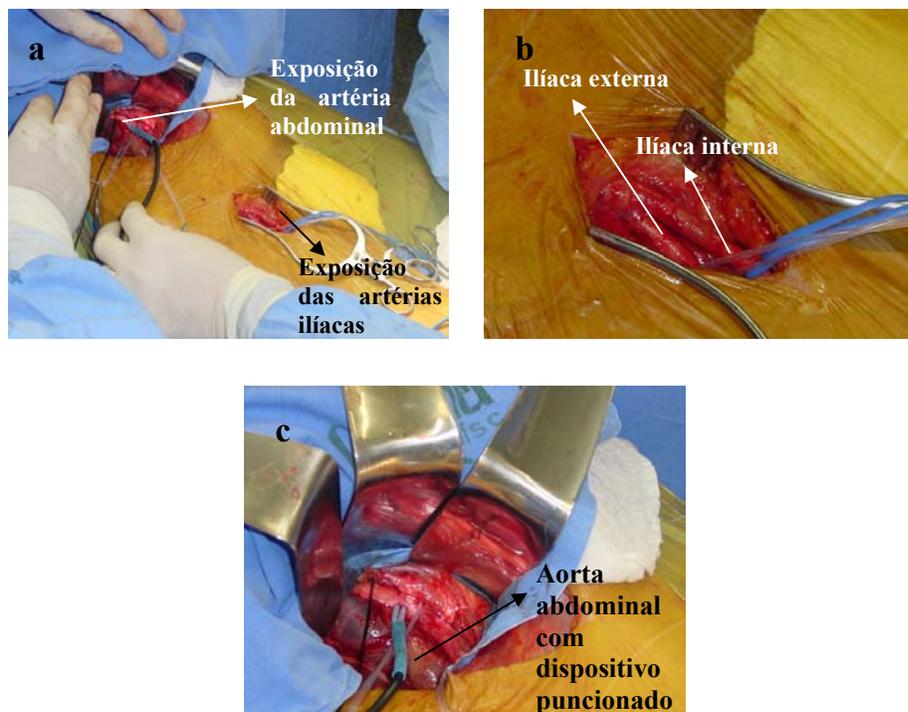


Figura 65: Paciente submetido a cirurgia vascular (a) *bypass* aorto-femoral-poplíteo: (b) artéria ilíaca interna e externa e (c) aorta abdominal, onde foi inserido o eletrodo neste procedimento.

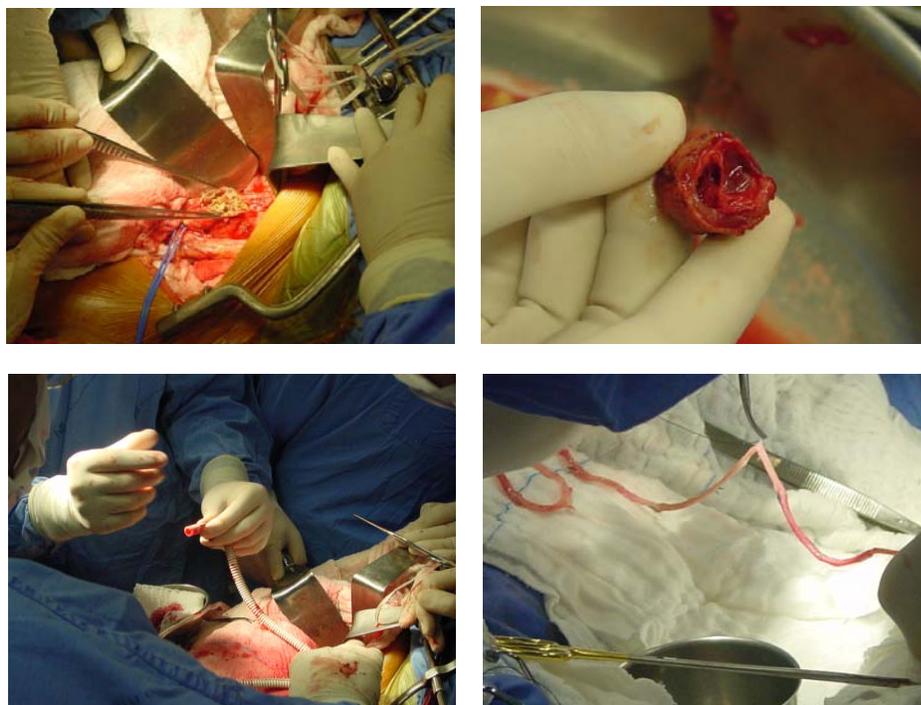


Figura 66: Procedimento para desobstrução da aorta e das artérias femoral (direita e esquerda) e fibular esquerda. a) aneurisma abdominal aberto com presença de ateromas e b) coágulos sanguíneos na região proximal do aneurisma. c) teste do enxerto *Dacron* após anastomose proximal e d) preparação da veia safena para *bypass* fêmoro-fibular.

5 CONCLUSÕES

Através das curvas tensão-deformação para as diferentes condições de tratamento térmico consegue-se definir quais condições apresentaram as transformações de fase que permitiram a propriedade de superelasticidade. A condição de tratamento térmico CP_0 apresentou uma curva típica de material encruado e a condição $CP-\Delta T-\Delta t$ apresentou uma deformação elástica média de 3,74% para uma tensão média de aproximadamente 580 MPa, não apresentando um patamar de tensão que indicasse a formação de martensita induzida por tensão.

A superelasticidade é caracterizada por um patamar de tensão que indica a transformação martensítica através de maclação e por esse motivo a deformação do material é reversível. O patamar de indução nas condições $CP+\Delta T+\Delta t$ e $CP+\Delta T-\Delta t$ apresentam valores baixos de tensão e de deformação, o que indicou a presença de outra propriedade, a memória de forma. As condições CP e $CP-\Delta T+\Delta t$ apresentaram valores de tensão e deformação, no final do patamar, mais interessantes em termos de superelasticidade. Para se definir qual é a melhor condição, utilizou-se o teste-t para análise dos dados (Anexo C). A tensão para indução da martensita é maior para $CP-\Delta T+\Delta t$ e a deformação no final do patamar de tensão é maior para CP . Para se definir qual é a melhor condição de tratamento térmico é necessário definir a intensidade das solicitações mecânicas que o produto sofrerá durante sua produção e aplicação. Através de análise de variância, pode-se dizer que o tratamento térmico influencia nos valores de tensão de indução de martensita (Anexo D) e deformação elástica (Anexo E) para as condições $CP-\Delta T-\Delta t$, $CP+\Delta T+\Delta t$, $CP+\Delta T-\Delta t$ e $CP-\Delta T+\Delta t$ e que existe interação entre tempo e temperatura para essas condições.

A curva de vida em fadiga obtida para os fios de NiTi submetido às condições de tratamento térmico $CP-\Delta T-\Delta t$, CP , $CP+\Delta T-\Delta t$ e $CP-\Delta T+\Delta t$, apresentaram limites de fadiga diferenciados e que, provavelmente, foram influenciados pela temperatura de tratamento térmico, devido à quantidade de defeitos presentes na camada passiva. A condição $CP-\Delta T+\Delta t$ foi a que apresentou o limite de vida em fadiga para a maior deformação, 1%.

As micrografias da superfície de fratura dos fios de NiTi rompidos por tração demonstraram fratura dúctil com redução de área e presença de microcavidades para todas as condições ensaiadas. A fratura dos fios rompidos por fadiga se deu de forma frágil e teve origem na superfície do material.

Eletroquimicamente, as condições tratadas termicamente na menor temperatura, CP- ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt , apresentam potenciais de corrosão menos negativos sendo assim, menos susceptíveis a agressões do meio, e potenciais de transpassivação acima de 400 mV. A condição CP gerou um potencial de transpassivação médio de 150 mV e a superfície do fio, após ensaio de polarização potenciodinâmica, apresentou pontos de corrosão generalizados sobre a superfície.

Através dos ensaios de potencial de corrosão medidos *in vivo*, estabelecidos para o fio de NiTi tratado termicamente na condição CP em relação a um eletrodo de platina, além de um potencial estável medido nos pacientes 1, 2, 7, 8, 9 e 10, as condições do meio alteraram a leitura do potencial para outros pacientes, propiciando algumas discussões sobre a influência de outras substâncias nas reações eletroquímicas. A presença de placas de ateroma, no paciente 4, gerou uma região isolada eletricamente, principalmente de íons agressivos como cloro, proporcionando uma barreira para a dissolução do metal. No paciente 5, a administração intravenosa de heparina causou, alguns minutos depois, a redução do potencial de corrosão do metal. A presença de radicais sulfatados na molécula desse mucopolissacarídeo aumenta a eletronegatividade do meio gerando uma redução do potencial de corrosão. Os potenciais de corrosão médios medidos *in vivo* em relação a um eletrodo de platina dos pacientes 1, 2, 7, 8, 9 e 10 (-226 ± 30 mV) são reproduzíveis *in vitro* (-300 ± 30 mV) através da solução AFNOR S90-70.

A temperatura de tratamento térmico da liga NiTi influencia nas suas propriedades mecânicas e eletroquímicas. Temperaturas elevadas geram microestruturas com tendência à memória de forma e camadas passivas mais espessas e com maior propensão à presença de falhas que influenciarão no tempo de vida do material, tanto mecânica quanto eletroquimicamente. O tempo de tratamento térmico também é um fator importante, pois pode gerar ou não microestruturas que dêem origem a maclas, forma de transformação responsável pela superelasticidade desejada.

SUGESTÕES

A continuação deste trabalho é de fundamental importância para o total conhecimento das propriedades da liga NiTi de forma a se conseguir condições ótimas de desempenho dos produtos que serão desenvolvidos a partir dela. Desta forma é importante refinar o mapeamento das propriedades mecânicas e eletroquímicas da liga para condições de tratamento térmico com menor intervalo de tempo e temperatura.

Estudos envolvendo análise e tratamento superficial, a fim de se conhecer e melhorar as condições da camada óxida superficial, precisam ser realizados para que seja possível proporcionar maior resistência à corrosão, e por consequência, maior tempo de vida do implante metálico.

Nos testes *in vivo*, através dos testes já realizados, pode-se perceber a necessidade de uma amostragem maior para que seja possível mapear mais variações dos potenciais de corrosão. É importante considerar a dificuldade de se realizar as medições *in vivo* tanto por questões técnicas (construção de dispositivos) quanto pela demanda de cirurgias do Hospital Universitário.

Os resultados obtidos neste trabalho, se referem ao material NiTi e não são aplicáveis à estruturas mais complexas, devido às condições de produção que envolvem deformações plásticas e regiões de solitação e geometria mais críticas. Testes específicos para condições estruturais diferentes devem ser realizados.

REFERÊNCIAS

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

AZEVEDO, C. R.F.; HIPPERT, E. **Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada.** Cad. Saúde Pública, v. 18, n.5, p.1347-58, out. 2002. Disponível em: <www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-11X2002000500028&lng=pt&nrm=isso> Acesso em: nov. 2004.

BARRET, R.D.; BISHARA S.E.; QUIRIN J.K. Biodegradation of orthodontic appliances. Part 1. Biodegradation of nickel and chromium *in vitro*. **Am J Orthod Dentofac Orthop.** 103:8-14. 1993.

BENTO, C. A. S. **Estudo da interface Ti-6 Al-4V/TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura.** Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, 2000.

BISHARA, S.E.; BARRET, R.D.; SELIM, M.I. Biodegradation of orthodontic appliances. Part II, Changes in the blood level of nickel. **Am J Orthod Dentofac Orthop**, 103:115-9. 19

BNM - Biblioteca Nacional de Medicina de EE.UU. Aneurisma Aórtico, **Enciclopédia Médica.** Disponível em: <[www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/ esp_imagepages/18072](http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/esp_imagepages/18072)>. Acesso em: 08 abr. 2003.

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

BRIEN, B.O.; CARROLL, W.M.; KELLY M.J. Passivation of NiTi wire for vascular implants: a demonstration of the benefits. **Biomaterials**, v.23, p.1739-48, 2002.

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

BRUN, O. F. **Angiologia Básica**. Fundo Editorial BYK. São Paulo. 1989.

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

CALLISTER, William C. **Materials science and engineering: an introduction**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

CASU, B. Methods of structural analysis. *In*: LANE, D.A.; LINSDAHL, V. **Heparin: chemical and biological properties, Clinical Applications**. C.R.C. Press, Boca Raton, 1989.

CISSÉ, O.; SAVADOGO, O.; WU, M.; YAHIA, L'H. Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hank's solution. **J. Biomed. Mater. Res.** v. 61, p. 339-45. 2002.

CLEVELAND, **Cleveland Clinical Heart Center**. Dictionary. Disponível em: www.clevelandclinic.org/heartcenter/pub/glossary/b.asp?activeDoc=B&firstCat=330 Acesso em: set. 2005.

CRAGG, A.H.; DE JONG, S.C.; BARNHART, W.H.; LANDAS, S.K.; SMITH, T.P. Nitinol intravascular stent: results of preclinical evaluation. **Radiology**, 189:775-78. 1993.

DEE, K.C.; PULEO, D.A.; BIZIOS, R. **Tissue-biomaterial interactions**. John Wiley&Sons, Inc. New Jersey. 2003.

DELLAGNELO, J.R. **Apresentação da empresa: Nano Endoluminal**, Documento Interno. Florianópolis, 1999. Apresentação da empresa. Fotocopiado.

DHAN, C.M; TRIGWELL, S.; DUERIG, T.W. **Oxidation of an NiTi alloy**. Surface and Interface Analysis, v.15, p.349, 1990.

DIDISHEIM, P.; WATSON, J.T. Cardiovascular applications. *In*: RATER, BLC.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E. **Biomaterials Science: An Introduction to materials in medicine**. Academic Press. New York, NY, 1996. p. 283-297.

DUERIG, T. W.; PELTON, A. R.; STÖCKEL D. Superelastic nitinol for medical devices. **Medical Plastics and Biomaterials Magazine**. Mar. 1997. Disponível em: www.devicelink.com/mpb/archive/97/03/003. Acesso em: 07 may, 2003.

DUERIG, T.W.; PELTON, A. R.; STOCKEL, D. The use of superelasticity in medicine. **Metallurgia**, v.50, p.569-74, 1996.

DUERIG, T.W.; PELTON, A.R. TiNi shape memory alloys. *Materials Properties Handbook: titanium alloys*. ASM International. 1994.

DUERIG, T.W.; ZADNO, R. An engineer's perspective of pseudoelasticity. *In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M Engineering aspects of shape memory alloys*. Tiptree:Butterworth-Heinemann, 1990. p. 369-393.

DUVAL, L.; SAADAT S.; NOORI, M. N.; DAVOODI, H.; HOU, Z. **A comprehensive characteristic study of NiTi behavior: quasi-static thermomechanical loading**. Center for Loss Prevention and Structural Integrity (CLPSI), Mechanical Engineering Department, Worcester Polytechnic Institute. Worcester, MA, USA. Disponível em: <me.wpi.edu/~clpsi/papers/p0020/paper.htm>. Acesso em: fev. 2000.

EGGELER, G.; HORNBONGEN, E.; YAWNY, A.;HECKMANN, A.; WAGNER, M. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 378, p. 24-33, 2003.

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

ENDOVASC. **Endovasc Inc.** Disponível em: <www.endovasc.com/images/graphics/stent.jpg>. Acesso em: 10 oct, 2005.

FIRSTOV, G.S.; VITCHEV, H.K.; BLANPAIN, B.; HUMBEECK J. V. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. **Biomaterials**. v. 23, p. 4863-71, 2002.

FONTANA, M.G. **Corrosion engineering: modern theory and applications**. 3 ed. New York: McGraw-Hill. Singapore. p.445-502, 1986.

FREIHERR, G. Shape-memory alloys offer untapped potential. **Medical Device & Diagnostic Industry Magazine**, Mar. 1998. Disponível em: <www.devicelink.com/mddi/archive>. Acesso em: 16 may 2001.

GUIDANT. **Aneurisma dell'aorta addominale: domande frequenti**. Disponível em: <www.guidant.it/consumer/condition/aaa/ask>. Acesso em: 17 mar. 2003.

GUYTON, A.C.; HALL, J.E. **Tratado de fisiologia médica**. 10 ed. Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, RJ. 2002. p. 136-65.

HANAWA, T. Titanium and its oxides film: a substrate for formation of apatite. In: DAVIS, J.E. **The bone-biomaterial interface**. University of Toronto press. Toronto. p. 46-61, 1991.

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

HANSON, S.; RATNER, B. Testing of blood-materials interactions. In: RATNER, B.; HOFFMAN, A.; SCHOEN, F.; LEMONS, J. **Biomaterials Science**. Academic Press, New York. p. 228-242. 1996.

HDS - HEMODINAMIA DEL SUR. **Lo que el paciente debe saber**. Disponível em: <www.guidant.it/consumer/condition/aaa/ask>. Acesso em: 17 mar. 2003.

HEINTZ, C.; RIEPE, G.; BIRKEN, L.; KAISER, E.; CHAKFÉ, N.; MORLOCK, M.; DELLING, G.; IMIG, H. Corroded nitinol wires in explanted aortic endografts: an important mechanism of failure? **Journal of Endovascular Therapy**. v.8, n. 3, p. 248–53, 2001.

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

HOAR, T.P.; MEARS, D.C. Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants. *Proc R Soc A*. v.294, p.486–510, 1966.

HODGSON, D.E.; WU, M.H.; BIERMAN, R.J. **Shape Memory Alloys**. Disponível em: <www.sma-inc.com/SMAPaper>. Acesso em: fev. 2000.

HOLTZ, R.L.; SADANANDA, K.; IMAN, M.A. Fatigue thresholds of Ni-Ti alloy near the shape memory transition temperature. **International Journal of Fatigue**, v.21, 1999. p.137-45.

HUMBEECK, J.V.; STALMANS, R.; CHANDRASEKARAN, M.; DELAEY, L. On shape memory alloys. In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M. **Engineering aspects of shape memory alloys**. Tiptree:Butterworth-Heinemann, 1990. p. 369-393.

INFACE, **Como começou o NiTi**. Disponível em: <www.inface.com.br/arcos_historico>. Acesso em: 16 out. 2002.

JOHNSON, A.D.; KRÄMER, J. **State-of-the-art of shape memory actuators**. 22 mar. 1998. Disponível em: <www.sma-mems.com/act98>. Acesso em: mar. 2000.

JOMED. **Jostent SelfX**. 3 figuras color. Disponível em: <www.jomed.com/.../selfx/productinfo/jostent-selfx-fre>. Acesso em: 13 nov. 2003.

JONES, D.A. **Principles and prevention of corrosion**. Macmillan Publishing Company. Englewood Cliffs, NJ. 1992.

KIM, Y.S.; MIYAZAKI, S. Fatigue properties of Ti-50,9at% Ni shape memory wires. In: PELTON, A.R.; HODGSON, D.; RUSSELL, S.M.; DUERIG, T., editors. **Proceedings 2nd International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST)**; Pacific Grove: MIAS, 1997: 473-7.

KRUGER, J. Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants. In: RUBIN, L.R. **Biomaterials in reconstructive surgery**, p. 145-57, Mosby, St. Louis, 1983.

LAGOUDAS, D.; REDINIOTIS, O.; KHAN, M. Applications of Shape Memory Alloys to Bioengineering and Biomedical Technology. In: **4th International Workshop on Scattering Theory and Biomedical Applications**, Perdika, Greece, 1999, p. 195-207.

LIU, Y. Detwinning process and its anisotropy in shape memory alloys. **Smart Materials. Proceedings of International Society for Optical Engineering**, v.4234, p.82-93. 2001.

LIU, Y.; ZELIANG X.; HUMBEECK, J. V.; DELAEY, L. Deformation of shape memory alloys associated with twinned domain re-configurations. **Materials Science and Engineering**, A237-275, 1999. p. 679-84.

McKELVEY, A.L.; RITCHIE, R.O. Fatigue-crack growth in the superelastic endovascular stent material NiTi. In: MRS Fall Meeting '98, 1998, Boston. **Proceedings...Berkeley**, 1998. Disponível em: <www.lbl.gov/Ritchie/Programs/NITI/MRSf98>. Acesso em: mar. 2000.

MELTON, K.N. NiTi based shape memory alloys. In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M. **Engineering aspects of shape memory alloys**. Tiptree: Butterworth-Heinemann, 1990. p. 21-35.

MERTMANN, M. NiTi: the new material for implants and instruments. Memory-Metalle, Weil am Rhein, Germany, 2000, **Technology & Services**, Disponível em: <www.memorymetalle.com.de>. Acesso em: 13 nov. 2002.

MIYAZAKI S. Thermal and stress cycling effects and fatigue properties of NiTi alloys. In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M. **Engineering aspects of shape memory alloys**. Tiptree: Butterworth-Heinemann, 1990, p. 394 – 413.

NAN, H.; PING, Y.; XUAN, C.; YONGXANG, L.; XIAOLAN, Z.; GUANGJUN, C.; ZIHONG, Z.; FENG, Z.; YUANRU, C.; XIANGHUI, L.; TINGFEI, X. Blood compatibility of amorphous titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition. **Biomaterials**. v. 19, p.771-76. 1998.

NDC - Nitinol Devices and Components. **Nitinol applications**. Disponível em: <www.nitinol.com/4applications>. Acesso em: 07 may, 2003.

NYGREN, H.; ERIKSON, C.; LAUSMA J. Adhesion and activation of platelets and polymorphonuclear granulocyte cells at TiO₂ surfaces. **J Lab Clin Med**. v.129, p.35-46, 1997.

ORFORD, J.L.; SELWYN, A.P. Atherosclerosis. **Emedicine**. Disponível em: <www.emedicine.com/med/topic182.htm>. Acesso em: 10 oct, 2005.

ORTHODONTIKA, **Damon system: características del sistema**. Disponível em: <www.orthodontika.com/damonsystem.html>. Acesso em: ago. 2005.

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

PARK, J.B.; LAKES, R.S. **Biomaterials: an introduction**. 2 ed. New York: Plenum Press, 79-114. 1992.

PAYER, J.H.; BOYD, W.K.; DIPPOLD, D.B.; FISHER, W.H. **Mater. Perform.**, may-nov., 1980.

PELTON, A.R.; DICELLO, J.; MIYAZAKI, S. Optimization of processing and properties of medical grade Nitinol wire. **Min Invas & Allied Technol**, v.9(1), p.107-118, 2000.

PERDESEN, O.M.; ASLAKSEN, A.; VIK-MO, H. Ultrasound measurement of the luminal diameter of the abdominal aorta and iliac arteries in patients without vascular disease. **Journal of Vascular Surgery**, v.17, n.3, p.596-601, mar.1993.

PERKINS, J.; HODGSON, D. The two-way shape memory effect. In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M. **Engineering aspects of shape memory alloys**. Tiptree: Butterworth-Heinemann. 1990. p.195-206.

POEHLER, O.E.M.; Degradation of metallic orthopedic implants. In: RUBIN, L.R. **Biomaterials in reconstructive surgery**, p.158-228, Mosby, St. Louis. 1983.

PRINCETON. Basics of corrosion measurements. Application Note Corr 1. **Princeton Applied Research: Applied Instruments Group**. Disponível em: <www.princetonappliedresearch.com/products/appnotes.cfm>. Acesso em: 10 ago. 2005.

PUBCHEM. National Library of Medicine - NLM. Disponível em: <pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?sid=3664> Acesso em: 18 out. 2005.

RAMOS, Luiz Augusto. **Aneurisma de aorta abdominal**. **ABC da Saúde**. 2001. Disponível em: <www.abcdasaude.com.br/artigo.php28>. Acesso em: 18 fev. 2003.

RITCHIE, R. O. Fatigue and fracture of pyrolytic carbon: a damage-tolerant approach to structural integrity and life prediction in ceramic heart-valve prostheses. **Journal of Heart Valve Disease**, v. 5, 1996.

ROCHER, P.; MEDAWAR, L. El; HORNEZ, J.-C.; TRAISNEL, M.; BREME, J.; HILDEBRAND, H.F. Biocorrosion and cytocompatibility assessment of NiTi shape memory alloys. **Escrepta Materialia**. *Article in press*. 2004.

RUSSEL, S.M. Nitinol melting and fabrication. **Nitinol Devices and Components**. 2001. Disponível em: <www.dsl-online.de/ndc2/pdf_files/russell.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2003.

RYHÄNEN, J.; NIEMI, E.; SERLO, W. Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behaviour in human cell cultures. **J Biomed Mater Res**. 35:451-7,1997.

RYHÄNEN, Jorma. **Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory alloy**. Oulu, 1999. 117p. Academic Dissertation, Faculty of Medicine, University of Oulu. Finland.

SBACV. Sociedade Brasileira de Angiologia e Cirurgia Vascular. **Arteriosclerose**. Disponível em: <www.sbacv-nac.org.br/publico/publico_arteriosclerose.htm> Acesso em: 10 out, 2005.

SCHWANINGER, B.; SARKAR, N. K. & FOSTER, B. E. Effect of long term immersion corrosion on the flexural properties of nitinol. **American Journal of Orthodontics**, v.81, p.45-9, 1992.

SHABALOVSKAYA, S.; RONDELLI, G.; ITIN, V.; ANDEREGG, J. Surface and corrosion aspects of NiTi alloys. *In: Third Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies*. Pacific Grove, CA, may 2000.

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

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

SHIH, C.C.; LIN, S.J.; CHUNG, K.H.; CHEN, Y.L.; SU, Y.Y. Increased corrosion resistance of stent materials by converting current surface film of polycrystalline oxide into amorphous oxide. **J Biomed Mater Res**. v. 52, p.323-32, 2000.

SHIMIZU K.; TADAKI, T. Shape memory effect mechanism. In: FUNAKUBO H. ed. **Shape memory alloys**, New York: Gordon and Breach Science Publishers, p. 1-60, 1984.

SHRIER, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, O.T. **Corrosion-metal/environment reactions**. 3 ed., Jordan Hill, Oxford:Butterworth-Heinemann, 2:3-2:164. 1995.

SPECK, K.; FRANKER, A. Anodic polarization behavior of NiTi and Ti-6Al-4V in simulated physiological solutions. **J Dent Res**, v.59, p.1590, 1980.

STIQUITO. **The Official Stiquito Homepage Answers, "What is Stiquito? "** Disponível em: <www.stiquito.com>. Acesso em: 20 set. 2005.

STÖCKEL, D. The shape memory effect: phenomenon, alloys, applications. **NDC, Nitinol Devices & Components**, Inc., Fremont, CA. 2000. Disponível em: <www.nitinol-europe.com/pdf/l5.pdf>. Acesso em: 14 apr. 2003.

- THIERRY, B.; MERHI, Y.; BILODEAU, L.; TREPANIER, C.; TABRIZIAN, M. Nitinol versus stainless steel stents: acute thrombogenicity study in an ex vivo porcine model. **Biomaterials**. v.23, p. 2997-3005, 2002.
- TOBUSHI, Hisaaki; HACHISUKA, Takashi; YAMADA, Sinya; LIN, Ping-Hua. Rotating-bending fatigue of a TiNi shape-memory alloy wire. **Mechanics of Materials**, v.26, p.35-42, 1997.
- TRÉPANIER, C.; TABRIZIAN, M.; YAHIA, L'H.; BILODEAU, L.; PIRON, D.L. Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance. **J Biomed Mater Res**. v. 43, p. 433-40, 1998.
- TRIGWELL, S.; SELVADURAY, G. Effects of surface finish on the corrosion of NiTi alloy for biomedical applications. In: HODGSON, D.; RUSSEL, S.M.; DUERIG, T.W. Shape memory and superelastic technologies. **Proceedings of SMST – 97**, Pacific Grove, CA, p.383-88, 1997.
- VENUGOPALAN, R.; TRÉPANIER, C. Assessing the corrosion behaviour of nitinol form minimally-invasive device design. **Min Invas Ther & Allied Technol**, 9(2), p.67-74, 2000.
- VILLERMAUX, F.; TABRIZIAN, M.; YAHIA, L.; CZEREMUSZKIN, G.; PIRON, D. L. Corrosion resistance improvement of NiTi osteosynthesis staples by plasma polymerized tetrafluoroethylene coating. **Biomed Mater Eng**, 6: 241-54. 1996.
- WAYMAN C.M.; DUERIG T.W. An introduction to martensite and shape memory alloy. In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M **Engineering aspects of shape memory alloys**. Butterworth-Heinemann. p.3-20, 1990.
- WEN, X.; ZHANG, N.; LI, X.; CAO, Z. Electrochemical and histomorphometric evaluation of the TiNiCu shape memory alloy. **Biomed Mater Eng** 7:1-11.1997.
- WEVER, D.J.; VELDHUIZEN, A.G.; VRIES, J.; BUSSCHER, H.J.; UGES, D.R.A; VAN HORN, J.R. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. **Biomaterials**. v. 19, p. 761-69, 1998.
- WILLIAMS, D.F.; WILLIAMS R. L. Degradative effects of the biological environment on metals and ceramics. In: RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; ACHOEN, F.J.; LEMONS, J.

E. **Biomaterials Science**; an introduction to materials in medicine, vol. 1. Academic Press, San Diego, p. 260-67, 1996.

ZHOU, J.G.; KOULAS S.; CHONG, P.L.G. Shape memory alloy activated high-pressure optical cell for biophysical studies. **Scientific Instruments**, v.71, n.11, p.4249-56, nov. 2000.

ANEXO A – RESUMO DO PROJETO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

RESUMO DO PROJETO DE PESQUISA PARA ANÁLISE PELO COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA COM SERES HUMANOS

A) INFORMAÇÃO GERAL

1) TÍTULO DO PROJETO: AVALIAÇÃO IN VIVO DO POTENCIAL DE
CORROSÃO DA LIGA DE NiTi EM SANGUE HUMANO

2) PESQUISADOR RESPONSÁVEL (ORIENTADOR): Prof. Dr. Pierre Galvagni
Silveira, MD, PhD

3) PESQUISADORA PRINCIPAL: Patrícia Montagner Soares Silva

4) Data proposta para início da coleta de dados: 10/09/04 Término previsto: 10/05/05

Indique onde a pesquisa será conduzida:

✓ Hospital Universitário da Universidade Federal de Santa Catarina;

✓ Empresa Nano Endoluminal S.A.

6) Este projeto já foi apreciado por outro Comitê de Ética? * SIM NÃO

Se sim, anexe uma cópia do parecer.

* Se o projeto origina-se em outro país (projeto internacional), a apresentação do parecer de Comitê de Ética do país de origem é fundamental para a avaliação por este Comitê.

7) Suporte financeiro (assinale apenas um): SIM NÃO

Patrocinador: Nano Endoluminal S.A.

Submetido Data ___/___/___

Financiamento recebido Data: 01/07/2004

Nenhum Data ___/___/___

Outros Data ___/___/___

Especifique (em caso de financiamento especifique a quantia): R\$5.888,00

B). DESCRIÇÃO RESUMIDA DA PESQUISA PROPOSTA E SEUS OBJETIVOS PARA QUE POSSA SER APRECIADA POR PESSOAS LEIGAS E PELO COMITÊ DE ÉTICA:

Breve introdução, justificativa.

O NiTi (liga metálica constituída de Níquel-Titânio) tem um comportamento diferenciado e propriedades incomuns quando comparado aos demais materiais utilizados em implantes, o que faz dele um material fascinante para aplicações cirúrgicas. Até o momento não há trabalhos e artigos suficientemente conclusivos para determinar a biocompatibilidade (habilidade de um material atuar respondendo apropriadamente a uma aplicação específica) e a viabilidade do NiTi in vivo. O estudo mostra-se de vital importância, uma vez que a biocompatibilidade do NiTi deve ser adequadamente conferida antes de sua utilização segura como um implante material no corpo humano.

Delineamento da pesquisa (por exemplo, retrospectiva, longitudinal, observacional, etc. Se randomizado ou, duplo-cego, descrever os procedimentos para randomização ou cegamento)

Tratar-se-á de um estudo observacional, analítico e transversal.

Objetivos

Existem dois fatores principais que determinam a biocompatibilidade de um material: o grande número de reações induzidas pelo material e a degradação deste no organismo in vivo. O objetivo desse trabalho é determinar a capacidade de resistência à corrosão da liga NiTi (esclarecer um dos aspectos de sua biocompatibilidade), em meio biológico, através da medida do potencial de corrosão do sangue circulante em humanos.

Tamanho da Amostra (indique como foi estabelecido)

Serão realizadas 10 observações, em 10 pacientes distintos, para rastrear da forma mais ampla possível os potenciais gerados pelo sistema circulatório. Isso se faz necessário já que cada indivíduo é único e, por conseguinte, cada sistema gera uma resposta às circunstâncias a que é submetido.

Participantes / Sujeitos (quem será o objeto da pesquisa)

Serão considerados participantes desta pesquisa pacientes que preencham todos os critérios de inclusão:

- ✓ Sexo masculino ou feminino;
- ✓ Ter no mínimo 18 anos de idade;
- ✓ Necessidade de submeter-se a cirurgias nas quais haverá exposição (dissecação) das artérias ilíaca e/ou femoral;
- ✓ Concordância em participar do estudo e assinatura do termo de consentimento informado.

Local onde se realizará a pesquisa (infra-estrutura, adequação do local)

- ✓ Hospital Universitário da Universidade Federal de Santa Catarina;
- ✓ Empresa Nano Endoluminal S.A.

Procedimentos / intervenções (de natureza ambiental, educacional, nutricional, farmacológica)

Este estudo experimental será realizado durante cirurgias que venham a expor (dissecar) as artérias femoral ou ilíaca. Utilizar-se-á o mesmo corte da cirurgia para a realização do estudo. Será inserido na aorta ilíaca ou femoral do paciente, após consentimento do mesmo, um fio de Pt, inerte, e um fio de NiTi biocompatível, através de um dispositivo puncionador previamente esterilizado. Esse dispositivo se baseia na diferença de potencial estabelecida entre o fio de NiTi e o fio de Pt, gerando uma corrente. A corrente é novamente convertida em potencial pelo sistema de aquisição de dados. Assim, será medido o potencial de corrosão do sangue circulante, objetivo desta pesquisa. Todo o procedimento terá um tempo de execução de aproximadamente 12 minutos.

Parâmetros avaliados (medidas, o que será utilizado como instrumento.)

Medida do potencial de corrosão do sangue circulante no trans-operatório.

“Outcomes” (o que se espera dos resultados da pesquisa)

Ao final do projeto pretende-se definir a faixa de potencial de corrosão do sangue circulante em humanos, e assim, estimar com maior precisão a aplicabilidade e a durabilidade dos implantes constituídos de material NiTi.

C). ESTIMATIVA DOS BENEFÍCIOS OU COMPENSAÇÕES DA PESQUISA PROPOSTA:

Quais são os benefícios potenciais aos participantes e/ou à comunidade científica e/ou à sociedade que justificariam convidar indivíduos a participarem desta pesquisa?

O uso da liga de NiTi possibilita aplicações que nenhum outro implante de material conseguiu oferecer antes. Essas aplicações incluem fios ortodônticos, filtros para veia cava, suturas de âncora para cirurgias ortopédicas, stents uretrais, esofágicos e intracoronários, além de próteses para aneurismas e alguns implantes ortopédicos. O conhecimento do comportamento corrosivo do NiTi dentro do corpo humano é muito limitado e até hoje pouco foi explorado. O estudo pretende, pois, esclarecer um aspecto importante da biocompatibilidade do NiTi para que sua utilização como um implante material no corpo humano seja de fato segura e viável, proporcionando, assim, à terapêutica endovascular do Aneurisma de Aorta (AA), e às demais utilizações dos implantes de NiTi uma visão integrada, abrangente e precisa de suas reais potencialidades e limitações.

Serão oferecidas vantagens ou compensações aos participantes? [] SIM [X] NÃO

Quais?

As despesas serão reembolsadas? [] SIM [X] NÃO

Se sim, forneça detalhes:

D) ESTIMATIVA DOS RISCOS DA PESQUISA PROPOSTA:

Tendo em vista que será utilizado o mesmo corte da cirurgia para a realização do trabalho, a duração do procedimento ser pequena (12min), e os dispositivos empregados previamente esterilizados e inertes ao organismo humano, não existe qualquer tipo de agressão ou riscos nessa metodologia que venha a trazer prejuízos de ordem física, psíquica, ou social ao paciente. Eventualmente, poderá acontecer um pequeno sangramento no local onde o dispositivo será introduzido no vaso sanguíneo do paciente; contudo, esta ocorrência é normal e será facilmente contornável pelos médicos.

E) PLANO PARA OBTER O CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO:

Descreva como os participantes serão recrutados incluindo modos de divulgação e quem irá obter o consentimento.

Serão recrutados, nas instituições hospitalares citadas, pacientes que sejam submetidos a cirurgias que exponham as artérias femoral e/ou ilíaca. A divulgação será feita pelo próprio orientador deste trabalho, Prof. Dr. Pierre Galvagni Silveira, médico-cirurgião vascular. Serão considerados participantes desta pesquisa pacientes que preencham todos os critérios de inclusão:

- ✓ Sexo masculino ou feminino;
- ✓ Ter no mínimo 18 anos de idade;
- ✓ Necessidade de submeter-se a cirurgias nas quais haverá exposição (dissecação) das artérias ilíaca e/ou femoral;
- ✓ Concordância em participar do estudo e assinatura do termo de consentimento informado.

E que estejam fora dos critérios de exclusão:

- ✓ Pacientes sabidamente grávidas;
- ✓ Pacientes hemodinamicamente instáveis, necessitando de intervenções cirúrgicas de urgência;
- ✓ Pacientes que se recusarem a participar do estudo e que não assinaram o consentimento informado.

Estão os participantes legalmente capacitados para assinar o consentimento?

SIM NÃO

Se não, descreva as alternativas para a obtenção do consentimento.

Quais os procedimentos que deverão ser seguidos pelos participantes/sujeitos se eles quiserem desistir em qualquer fase do estudo?

O paciente poderá desistir do seu consentimento a qualquer momento e deixar de participar sem pena alguma. Bastará apenas que ele entre em contato com o pesquisador responsável (orientador) ou o pesquisador principal para informar de sua desistência.

Caso os participantes não compareçam às visitas do estudo, serão contatados durante o estudo (por telefone ou por carta)?

SIM NÃO

F) PASSOS A SEREM TOMADOS PARA ASSEGURAR A CONFIDENCIALIDADE DOS DADOS**Onde e como os dados serão arquivados, quem supervisionará o acesso aos dados para assegurar sua confidencialidade?**

As únicas pessoas que saberão que o paciente está em estudo serão os membros da equipe de pesquisa, seus médicos e enfermeiros. Não será fornecida nenhuma informação que diga quem é o paciente a terceiros sem sua permissão por escrito. Quando os resultados da pesquisa forem publicados ou discutidos em reuniões, não serão incluídas informações que poderiam revelar quem é o paciente. Caso sejam usados vídeos ou fotografias suas para ensinar outras pessoas, sua identidade será protegida e disfarçada. Representantes autorizados do Patrocinador do estudo (Nano Endoluminal) poderão precisar revisar os registros dos pacientes que estão no estudo. Além disso, eles poderão ver o nome do paciente, mas estão comprometidos por lei a não revelar quem é o paciente a terceiros. Os parâmetros analisados em cada paciente serão registrados em uma base de dados elaborada no programa Microsoft Access® 2000 e no programa Microsoft Excel de computadores da empresa Nano Endoluminal. Somente terão acesso aos dados os membros da equipe de pesquisa da empresa,

e a pesquisadora principal, juntamente com o pesquisador responsável, supervisionará o acesso aos dados para assegurar a confidencialidade das informações referentes ao paciente.

ANEXO B – PARECER CONSUBSTANCIADO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA COM SERES HUMANOS
Parecer Consubstanciado Projeto nº 237 / 2004

I- Identificação

Título do Projeto: Avaliação *in vivo* do Potencial de Corrosão da Liga de NiTi em Sangue Humano
Pesquisador Responsável: Prof. Dr. Pierre Galvagni Silveira
Pesquisador Principal: Patrícia Montagner Soares Silva
Instituição onde se realizará: Hospital Universitário da UFSC / Empresa Nano Endoluminal S.A
Data de entrada no CEP: 09/ 08/ 2004

II- Objetivos

Determinar a capacidade de resistência à corrosão da liga NiTi (níquel-titânio), em meio biológico, através da medida do potencial de corrosão do sangue circulante em humanos.

III- Sumário do Projeto

Trata-se de um estudo observacional, experimental, analítico e transversal, onde: “Em dez pacientes submetidos à cirurgia arterial direta, onde a artéria femural seja exposta, antes da realização da arteriometria será realizada a obtenção da diferença de potencial através de um dispositivo temporário especialmente construído para este fim. Este dispositivo é constituído por duas agulhas, uma de NiTi e outra de platina, que permanecerão em contato com o sangue circulante durante um período de 12 minutos. Este dispositivo estará conectado a uma CPU que através de um programa de computador fará a leitura destes dados”. Após a inserção do dispositivo na artéria femural ou ilíaca, formar-se-á uma diferença de potencial entre o fio de níquel-titânio e o fio de platina, gerando uma corrente, novamente convertida em potencial pelo sistema de aquisição de dados.

Participarão do estudo pacientes de ambos os sexos, com idade mínima de 18 anos, com necessidade de submeter-se a cirurgias nas quais haverá exposição (dissecação) das artérias ilíacas e femural e que concordem em participar do estudo. Serão excluídos pacientes sabidamente grávidas, os hemodinamicamente instáveis e os que se recusarem a participar.

IV- Comentários

O estudo em questão constituir-se-á no Trabalho de Conclusão do Curso (TCC) de Medicina da acadêmica Patrícia Montagner Soares Silva. O projeto encontra-se bem redigido e fundamentado, os pesquisadores estão habilitados para o seu desenvolvimento, no entanto, para que o mesmo obedeça as exigências da legislação em vigor, questiona-se:

1. Falta o orçamento detalhado do projeto;
2. Como será ou o que será especificamente mensurado pelo aparelho a ser testado? Como será medido o potencial de corrosão?
3. Onde entra a participação da Nano Endoluminal S.A? A empresa é citada como Entidade Financiadora, em outro momento como Patrocinador, embora o projeto não apresente orçamento e esteja declarado que não haverá suporte financeiro.
4. O Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) apresenta um tópico denominado “Compensação”, onde está declarado que se o paciente for lesionado em decorrência do estudo, não haverá tratamento grátis ou pagamento, o que está em desacordo com a Resolução CNS 196/96, que em seu item IV.1 i) estabelece claramente o direito do participante em ser indenizado diante de eventuais danos decorrentes da pesquisa. Solicita-se a exclusão ou adequação do tópico em questão.
5. O projeto, em sua página de rosto, está colocado como “ Novos equipamentos, insumos e dispositivos”, mas não se esclarece adequadamente esta situação. Salienta-se que se

efetivamente o projeto se enquadrar nesta categoria, os pesquisadores devem aguardar o parecer da CONEP, para iniciar a coleta dos dados;

6. No item 9 da página de rosto, está colocado um número de sujeitos (4), em desacordo com o restante do projeto.

V- Parecer do CEP

- Aprovado
 Aprovado "ad referendum"
 Aprovado e encaminhado ao CONEP
 Com pendências
 Não Aprovado

Justificativa: Projeto e Termo de Consentimento (TCLE) inadequados.

VI- Data da Reunião

Florianópolis, 30 de agosto de 2004

Parecer Final: As pendências apontadas foram satisfatoriamente esclarecidas, portanto, recomenda-se a **Aprovação** do presente projeto de pesquisa, bom como do TCLE apresentado.

V- Parecer do CEP

- Aprovado
 Aprovado "ad referendum"
 Aprovado e encaminhado ao CONEP
 Com pendências
 Não aprovado

Justificativa: Projeto e TCLE adequados.

Florianópolis, 07 de outubro de 2004.



Vera Lúcia Bosco
Coordenadora

Obs: A resolução das Pendências deve ser encaminhada ao CEPESH em 60 dias.

Devem ser encaminhados relatórios parciais anuais e relatórios finais dos projetos Aprovados pelo CEPESH da UFSC.

Fonte: CONEP/ANVS - Resoluções 196/ 96 e 251/ 97 do CNS.

ANEXO C – TESTE T

Tensão para indução de fase martensítica:

Corpo de Prova	CP- Δ T- Δ t	CP	CP+ Δ T+ Δ t	CP+ Δ T- Δ t	CP- Δ T+ Δ t
1	552,55	569,23	61,92	261,98	540,65
2	574	428,70	73,83	188,15	559,70
3	597,81	385,83	40,49	309,62	523,98
4	554,93	438,23	33,34	238,17	574,00
5	562,08	309,62	71,45	235,8	576,38
6	590,66	419,18	76,22	307,23	576,38
7	593,05	447,76	64,31	331,05	574,00
8	578,75	466,82	97,65	245,32	566,85
9	626,4	426,33	66,69	221,52	526,36
10	585,9	390,60	73,83	257,23	569,23
Média	581,61	428,23	65,97	259,61	558,75
Desvio padrão	22,37	66,01	18,24	44,31	20,68

Teste t - Hipótese H0: tensão média de CP = CP- Δ T+ Δ t

Probabilidade 1,21E-05

t crítico 2,878442

t calculado 5,960464

Tensão média de CP é diferente de CP- Δ T+ Δ t

Defomação elástica:

Corpo de Prova	CP	CP+ Δ T+ Δ t	CP+ Δ T- Δ t	CP- Δ T+ Δ t
1	9,38	3,08	7,30	6,86
2	8,27		11,00	7,02
3	8,98	3,64	12,07	5,83
4	8,85	3,55	11,00	6,86
5	7,92	5,45	11,87	7,52
6	8,99	4,3	10,57	7,02
7	8,90	3,25	12,15	6,81
8	9,04	6,25	11,02	6,85
9	9,25	2,23	12,08	6,40
10	7,20	5,04	11,24	6,94
Média	8,67	4,08	11,03	6,81
Desvio padrão	0,67	1,28	1,42	0,44

Teste t - Hipótese H0: deformação média de CP = CP- Δ T+ Δ t

Probabilidade 1,87E-05

t crítico 2,87

t calculado 5,75

Deformação média de CP é diferente de CP- Δ T+ Δ t

ANEXO D – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA TENSÃO DE INDUÇÃO DE FASE MARTENSÍTICA

Análise de variância para os valores de tensão de indução de martensita obtidos no ensaio de tração das condições CP- ΔT - Δt , CP+ ΔT + Δt , CP+ ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt .

Anova: fator duplo sem repetição						
RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância		
Linha 1	10	5816,13	581,613	500,39809		
Linha 2	10	659,73	65,973	332,877579		
Linha 3	10	2596,07	259,607	1963,53253		
Linha 4	10	5587,53	558,753	427,641846		
Coluna 1	4	1417,1	354,275	56012,8098		
Coluna 2	4	1395,68	348,92	65536,9053		
Coluna 3	4	1471,9	367,975	62604,4728		
Coluna 4	4	1400,44	350,11	68317,2537		
Coluna 5	4	1445,71	361,4275	62111,7408		
Coluna 6	4	1550,49	387,6225	60096,0304		
Coluna 7	4	1562,41	390,6025	61544,3097		
Coluna 8	4	1488,57	372,1425	57342,5829		
Coluna 9	4	1440,97	360,2425	67950,6136		
Coluna 10	4	1486,19	371,5475	62243,1886		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	1849774,09	3	616591,364	774,12132	2,771E-26	4,60090632
Colunas	7514,42026	9	834,935584	1,04824925	0,42972182	3,1493812
Erro	21505,6302	27	796,504821			
Total	1878794,14	39				

ANEXO E – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA DEFORMAÇÃO ELÁSTICA

Análise de variância para os valores de deformação elástica obtidos no ensaio de tração para as condições CP- ΔT - Δt , CP+ ΔT + Δt , CP+ ΔT - Δt e CP- ΔT + Δt .

Anova: fator duplo sem repetição						
<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Linha 1	10	37,37	3,737	0,07291222		
Linha 2	10	6,25	0,625	0,10491667		
Linha 3	10	28,53	2,853	0,34169		
Linha 4	10	44,87	4,487	0,11800111		
Coluna 1	4	11,31	2,8275	2,338025		
Coluna 2	4	11,1	2,775	3,56096667		
Coluna 3	4	11,29	2,8225	2,92655833		
Coluna 4	4	11,1	2,775	3,30976667		
Coluna 5	4	11,95	2,9875	2,62409167		
Coluna 6	4	13,29	3,3225	3,03549167		
Coluna 7	4	12,81	3,2025	3,02015833		
Coluna 8	4	11,01	2,7525	3,98809167		
Coluna 9	4	11,43	2,8575	2,350425		
Coluna 10	4	11,73	2,9325	2,28915833		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	83,94371	3	27,9812367	172,310437	1,0296E-17	4,60090632
Colunas	1,35319	9	0,15035444	0,92589332	0,51865949	3,1493812
Erro	4,38449	27	0,16238852			
Total	89,68139	39				