

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**Estudo da camada de óxido obtida por tratamento térmico do NiTi e do comportamento eletroquímico do NiTi em diferentes eletrólitos que simulam o fluido corpóreo**

Alana Witt Hansen

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**Estudo da camada de óxido obtida por tratamento térmico do NiTi e do comportamento eletroquímico do NiTi em diferentes eletrólitos que simulam o fluido corpóreo**

Alana Witt Hansen

Biomédica

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2014

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Prof. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Co-orientadora: Prof. Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino

Banca examinadora:

Prof. Dr Hugo Marcelo Veit – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr Denis Jardim Villarinho - Universidade Feevale

Prof. Dr Roberto Moreira Schroeder – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho ao meu esposo Éverton Hansen e a família Witt, que me deram todo o apoio necessário durante o curso de mestrado.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realização do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

À professora Dra. Célia de Fraga Malfatti pela oportunidade concedida para realização do mestrado, pela orientação e pela confiança depositada.

À professora Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino pela co-orientação e pela dedicação.

À professora Dra. Cláudia Trindade Oliveira, ao professor Dr Fernando Dal Pont Morisso, e à Msc. Sandra Raquel Kunst pelo incentivo e apoio para a realização do mestrado.

Ao Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale pela colaboração e parceria com o LAPEC.

Ao professor Dr. Denis Jardim Villarinho, ao Msc. Leonardo Marasca Antonini e à Msc. Luciane Taís Führ pelo apoio e colaboração neste trabalho.

Ao professor Dr. Julio Cesar Klein das Neves e à Universidade Tecnológica do Paraná, pela realização das análises de difração de raios-X.

Aos alunos de iniciação científica Simone Vendruscolo Milesi, Matheus Espíndola de Souza, Karine Parise e Jordana Souza, que contribuíram para realização prática deste trabalho.

Aos amigos do LAPEC que me ajudaram com a realização das técnicas, com as interpretações de resultados, que me deram verdadeiras aulas, sorrisos e café, sem os quais não conseguiria finalizar este trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
3.1	Propriedades mecânicas do NiTi	20
3.2	Efeitos do níquel no organismo humano	21
3.3	Tratamentos de superfície do NiTi	22
<b>4</b>	<b>TRATAMENTO TÉRMICO</b>	<b>24</b>
4.1	Materiais e métodos	24
4.1.1	Descrição das amostras	25
4.1.2	Processo de tratamento térmico	25
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	25
4.1.4	Caracterização química da superfície	26
4.1.5	Caracterização morfológica e físico-química da superfície	26
4.2	Resultados e discussão	27
4.2.1	Espessura de camada de óxido sobre o NiTi	27
4.2.2	Caracterização química do óxido superficial	35
4.2.3	Características morfológicas e físico-químicas da superfície	37
4.3	Conclusões parciais	39
<b>5</b>	<b>EFEITO DOS DIFERENTES ELETRÓLITOS PARA SIMULAÇÃO DO FLUÍDO CORPÓREO NA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA</b>	<b>40</b>
5.1	Materiais e métodos	41
5.1.1	Preparação das amostras	42

5.1.2	Preparação dos eletrólitos.....	43
5.1.3	Caracterização eletroquímica.....	44
5.1.4	Caracterização superficial .....	45
5.2	Resultados e discussão .....	45
5.2.1	Caracterização eletroquímica.....	45
5.2.2	Caracterização superficial .....	51
5.3	Conclusões parciais.....	54
6	CONCLUSÕES.....	55
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
8	TRABALHOS PULICADOS .....	57
9	REFERÊNCIAS .....	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Fluxograma das práticas realizadas no estudo do tratamento térmico do NiTi .....	24
Figura 2 - Análise de MEV para verificação da espessura de camada de óxido formado nas amostras tratadas termicamente a 530 °C: (a) NiTi530F6', (b) NiTi530F20', (c) NiTi530F60', (d) NiTi530F240' e (e) NiTi530F480' .....	27
Figura 3 - Análise de MEV para verificação da espessura de camada de óxido formado nas amostras tratadas termicamente a 570 °C: (a) NiTi570F6', (b) NiTi570F20', (c) NiTi570F60', (d) NiTi570F240' e (e) NiTi570F480' .....	28
Figura 4 - Representação gráfica da espessura de camada do óxido de todas as amostras estudadas.....	29
Figura 5 - EDS em linha das amostras tratadas termicamente por 6 minutos: (a) NiTi530F6' e (b) NiTi570F6' .....	30
Figura 6 - EDS em linha das amostras tratadas termicamente por 20 minutos: (a) NiTi530F20' e (b) NiTi570F20' .....	31
Figura 7 - EDS em linha das amostras tratadas termicamente por 60 minutos: (a) NiTi530F60' e (b) NiTi570F60' .....	32
Figura 8- EDS em linha das amostras tratadas termicamente por 240 minutos: (a) NiTi530F240' e (b) NiTi570F240' .....	33
Figura 9 - EDS em linha das amostras tratadas termicamente por 480 minutos: (a) NiTi530F480' e (b) NiTi570F480' .....	34
Figura 10 - Padrão de DRX referente às amostras tratadas termicamente a 530 °C por 6, 20, 60, 240 e 480 minutos .....	35
Figura 11- Padrão de DRX referente às amostras tratadas termicamente a 570 °C por 6, 20, 60, 240 e 480 minutos .....	36
Figura 12- Rugosidade média (Ra) e ângulo de contato entre água e as amostras de NiTi tratadas termicamente .....	38
Figura 13 Fluxograma das práticas realizadas no estudo do efeito dos diferentes eletrólitos que simulam o fluido corpóreo no comportamento eletroquímico do NiTi.....	42
Figura 14 Representação esquemática das amostras de NiTi isoladas com Araldite® para ensaio eletroquímico.....	43
Figura 15 Representação gráfica da célula de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos .....	45

Figura 16- Potencial de circuito aberto (OCP) em diferentes fluídos corpóreos simulados a 37 °C, e em NaCl 0,9% a 25°C. ....	46
Figura 17 – Fotografia digital da amostra lixada e isolada (a) e após ensaio eletroquímico em solução de (b) Hanks, (c) HBSS, (d) SBF, (e) Ringer e (f) NaCl 0,9% .....	48
Figura 18 – Polarizações potenciodinâmicas do NiTi nas diferentes soluções estudadas a 37 °C (a) Hanks, (b) HBSS, (c) SBF, (d) Ringer, e a 25 °C (e) NaCl 0,9% .....	49
Figura 19–Gráfico comparativo das polarizações potenciodinâmicas realizadas nos diferentes fluídos corporais simulados a 37 °C e em solução de NaCl 0,9% a 25 °C .....	50
Figura 20 - Imagens do NiTi polido mecanicamente obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b).....	52
Figura 21 - Imagens do NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de Hanks a 37 °C, obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b) .....	52
Figura 22 - Imagens do NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de SBF a 37 °C, obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b).....	53
Figura 23 - Imagens do NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de HBSS a 37 °C, obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b).....	53
Figura 24 - Imagens do NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de Ringer a 37 °C, obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b) .....	53
Figura 25 - Imagens do NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de NaCl 0,9% a 25 °C, obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b) .....	54

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição dos parâmetros do processo de tratamento térmico de cada amostra estudada .....	25
Tabela 2 – Valores de <i>cut-off</i> para perfis não periódicos (Ra) [65] .....	26
Tabela 3 - Concentração de íons em diferentes soluções de fluido corpóreo simulado e em plasma humano. ....	43
Tabela 4 - Medidas de pH das soluções estudadas a 37 °C (Hanks, HBSS, SBF e Ringer) e a 25 °C (NaCl 0,9%) .....	44
Tabela 5 - Dados obtidos a partir da extrapolação da região de Tafel do NiTi em diferentes eletrólitos. ....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS

Af	<i>Austenite finish</i>
As	<i>Austenite start</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i>
DRX	Difração de raios-X
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	Energy Disperse X-ray
HA	Hidroxiapatita
HBSS	<i>Hank's balanced salt solution</i>
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Mf	<i>Martensite finish</i>
MO	Microscópio óptico
Ms	<i>Martensite start</i>
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
PBS	<i>Phosphate buffered solution</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
Ra	<i>Average roughness</i>
Rms	<i>Root mean square roughness</i>
Rt	<i>Total roughness</i>
SBF	<i>Saline Body Fluid</i>
SMA	<i>Shape Memory Alloy</i>
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## LISTA DE SÍMBOLOS E FÓRMULAS

°C	Graus Celsius
μm	Micrometro
A/cm <sup>2</sup>	Ampere por centímetro quadrado
Ca	Cálcio
Cl <sup>-</sup>	Cloreto
Cm <sup>2</sup>	Centímetro quadrado
Cr-Co	Liga de cromo e cobalto
E <sub>br</sub>	Potencial de <i>Breakdown</i>
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosão
g.L <sup>-1</sup>	Gramas por litro
H <sub>2</sub> O	Água
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Íon bicarbonato
HF	Ácido fluorídrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Íon hidrogenofosfato
i <sub>corr</sub>	Potencial de corrente de corrosão
K <sup>+</sup>	Íon potássio
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfato monopotássico
kV	Quilovolt
mA	Miliampère
Mg <sup>+2</sup>	Íon magnésio
mm	Milímetro
Mol	Molar
mV.s <sup>-1</sup>	Milivolts por segundo
Na <sup>+</sup>	Íon sódio
Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfato de sódio

NaCl	Cloreto de sódio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
Ni <sub>3</sub> Ti; Ni <sub>4</sub> Ti	Fases da liga níquel-titânio
NiO	Óxido de níquel
NiTi	Liga equiatômica níquel-titânio
P	Fósforo
SiC	Carbeto de silício
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Sulfato
Ti	Titânio
Ti6Al4V	Liga de titânio, alumínio e vanádio
TiN	Nitreto de titânio
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titânio
V	Volts
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs

## RESUMO

O NiTi é uma liga equiatômica de níquel-titânio amplamente utilizada como biomaterial devido às suas propriedades de memória de forma e superelasticidade. Vários estudos de tratamento superficial da liga NiTi têm sido desenvolvidos, visando melhorar a resistência à corrosão, e bloquear a saída do Ni para os tecidos adjacentes. O óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) pode ser formado na superfície do NiTi, durante o processo de tratamento térmico de memória de forma. A espessura da camada do óxido formado depende do tempo e da temperatura aplicada no tratamento térmico, e esta camada pode ser eficiente protegendo e melhorando a biocompatibilidade do material de base sem a utilização de outros tratamentos superficiais. Neste trabalho avaliou-se o efeito do tempo e da temperatura do tratamento térmico, no crescimento da camada de óxido, nas temperaturas utilizadas no processo de tratamento térmico para dar forma (530 e 570 °C) à liga de NiTi com memória de forma. Os resultados obtidos mostraram que é possível obter morfologias e características distintas para as camadas de TiO<sub>2</sub>, controlando os parâmetros tempo e temperatura, do processo de memória de forma. Outra questão importante na avaliação de superfícies para aplicação biomédica é a utilização de métodos e parâmetros adequados permitam a caracterização em condições que representem as situações mais próximas daquelas apresentadas pelo fluido corpóreo. No entanto, diferentes autores utilizam eletrólitos distintos para simular o fluido corpóreo em ensaios de caracterização eletroquímica, o que dificulta a correlação dos resultados encontrados nos artigos. No presente trabalho avaliou-se o comportamento eletroquímico de NiTi polido em diferentes soluções, utilizadas na literatura para simular o fluido corpóreo: solução de Hanks, solução de Hanks com sal balanceado (HBSS), solução salina de fluido corpóreo (SBF), solução de Ringer e solução de NaCl 0,9%. O comportamento eletroquímico do NiTi foi avaliado por ensaios de monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e voltametria cíclica. Os resultados obtidos demonstraram que a liga de NiTi apresenta o mesmo mecanismo de corrosão (corrosão por *pitting*) em todas as soluções estudadas. No entanto, o potencial de corrosão desenvolvido em cada eletrólito foi diferente, sendo que a liga de NiTi apresentou comportamento mais ativo na solução HBSS.

Palavras-chave: NiTi. Biomateriais. Tratamento térmico. Comportamento Eletroquímico.

## ABSTRACT

NiTi is an equiatomic nickel-titanium alloy widely used as biomaterials because of their shape memory and superelasticity properties. Several studies regarding superficial treatments of NiTi alloy have been developed, aiming to improve corrosion resistance, and to block Ni release to adjacent tissues. Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) can be formed on NiTi surface, during heat treatment of shape memory process. TiO<sub>2</sub> is largely studied because its increase corrosion resistance of the alloy. Thickness of oxide layer depends on the temperature that is applied and on the duration of the heat treatment, and this TiO<sub>2</sub> layer can be efficient in protecting and improving biocompatibility of the bulk metal without another superficial treatment. In this work it was evaluated the heat treatments duration effects in the oxide growth on the NiTi surface, at the main used temperatures used in the shape process (530 and 570 °C) of shape memory NiTi alloy. Obtained results showed it is possible to obtain distinct morphologies and characteristics of the TiO<sub>2</sub> layer by controlling shape memory parameters, as time and temperature. Another important issue in evaluation of surfaces for biomedical application is the use of appropriated parameters and methods that allows the characterization under conditions that represent the environment more similar to body fluid. However, different authors employ distinct electrolytes in electrochemical characterization tests, which makes difficult the correlation between article results. In present work it was evaluated the electrochemical behavior of mechanically polished NiTi in different solutions, used to simulated the body fluid: Hank's solution, Hank's balanced salt solution (HBSS), saline body fluid solution (SBF), Ringer's solution and 0.9% NaCl solution. Electrochemical behavior of NiTi was evaluated by open circuit potential (OCP) monitoring and cyclic voltammetry tests. Obtained results demonstrated that NiTi alloy presents the same corrosion mechanism (pitting corrosion) in all studied solutions. Although, corrosion potential obtained was different in each electrolyte, being the NiTi alloy presented most active behavior in HBSS solution.

Keywords: NiTi. Biomaterial. Heat treatment. Electrochemical Behavior.

## 1 INTRODUÇÃO

O NiTi é uma liga equiatômica níquel-titânio, que passou a ser amplamente utilizada quando sua propriedade de memória de forma foi descoberta, em 1962 [1]. A liga NiTi também é conhecida como Nitinol, cujo nome deriva da composição do material e do local do descobrimento: NiTi e Naval Ordnance Laboratory [2].

O NiTi é amplamente utilizado como biomaterial devido às suas características de memória de forma, superelasticidade e relativa biocompatibilidade [3]. Além disso, este material é adequado para utilização em implantes pois causa apenas artefatos insignificantes durante imagens de ressonância magnética, e desta forma não prejudica a eficiência deste exame para pacientes implantados com esta liga [4].

A indústria médica está voltada a criação de procedimentos cada vez menos invasivos, o que cria a demanda de novos dispositivos médicos, que não podem ser feitos com materiais convencionais [1]. Alguns exemplos de aplicações do NiTi na indústria médica são: cardiovascular [5], ortodôntica [6] e ortopédica [2,7].

A superelasticidade, também conhecida como pseudo-elasticidade, é definida como a capacidade da liga de sofrer grandes deformações, sem sair do regime elástico [8]. Esta propriedade é especialmente importante para a fabricação de arcos ortodônticos [9] e *stents* de NiTi [10].

Uma camada de  $\text{TiO}_2$  é naturalmente formada na superfície do NiTi, e o processo de memória de forma induz o espessamento dessa camada, devido à alta temperatura aplicada [11,12]. Este óxido é muitas vezes retirada anteriormente a um tratamento de superfície. No entanto, este óxido pode ser benéfico para a adesão e para o crescimento celular. Neste sentido, este trabalho visou caracterizar o óxido formado durante o tratamento térmico para obtenção de forma em NiTi com memória de forma, verificando também, a influência do tempo e da temperatura do processo na estrutura do óxido formado.

O uso de implantes por tempo prolongado nos pacientes, requerem considerações importantes quanto a sua biocompatibilidade. Estudos comparativos de biocompatibilidade entre ligas [13] mostraram que o níquel solubilizado pode resultar em várias reações adversas. Apesar de alguns autores reportarem ausência de citotoxicidade desta liga [14,15], um estudo de Filip *et al* [16] encontrou precipitados ricos em Ni em implantes ósseos de NiTi, passivados quimicamente com HF,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , após 300 dias de implantação.

A migração de metais de implantes orais para os tecidos adjacentes tem sido reportada por diversos autores [17,18]. Metais não são biodegradáveis, e sua liberação continuada pode produzir efeitos irreversíveis de toxicidade, devido a sua acumulação nos tecidos [19]. Além disso, na literatura de pesquisa em câncer há diversos relatos envolvendo a periculosidade de diversos íons metálicos, incluindo Ni [19–22].

A resistência à corrosão do NiTi é de suma importância para a sua biocompatibilidade, visto que a liberação do Ni é um fator que normalmente causa efeitos biológicos adversos. Neste sentido, diversos estudos têm sido feitos com objetivo de tratar o NiTi de forma a proteger sua superfície do fluido corpóreo, que é sabidamente um ambiente altamente corrosivo [23,24]. No entanto, os autores utilizam diferentes metodologias para simular o fluido corpóreo, e a alteração da composição pode resultar em distintos níveis de agressividade dos eletrólitos [25–28]. Portanto, este trabalho visou também, comparar o comportamento eletroquímico do NiTi em diferentes soluções de fluido corporal simulado.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O presente trabalho tem por objetivo a avaliação da camada de óxido ( $\text{TiO}_2$ ) formada a partir do tratamento térmico da liga de NiTi, nas principais temperaturas utilizadas para dar forma à liga de NiTi com memória de forma, visando à aplicação em implantes para humanos. Este trabalho também pretende avaliar o comportamento eletroquímico da liga de NiTi nas diversas soluções utilizadas para simular o fluído corpóreo, com o objetivo de verificar se a composição destas soluções afeta o resultado de resistência a corrosão desta liga.

### **2.2 Objetivos específicos**

Com este trabalho espera-se:

- Avaliar as características superficiais da liga de NiTi após o tratamento térmico para memória de forma em duas diferentes temperaturas, 530 e 570 °C, durante 6, 20, 60, 240 e 480 minutos;
- avaliar o comportamento eletroquímico da liga de NiTi polido em diferentes soluções, utilizadas na literatura para simular o fluído corpóreo: solução de Hanks, solução de Hanks com sal balanceado (HBSS), solução salina de fluído corpóreo (SBF), solução de Ringer e solução de NaCl 0,9%.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O NiTi é uma liga equiatômica de níquel-titânio, descoberta pelo Naval Ordnance Laboratory, amplamente estudada devido suas propriedades de memória de forma e superelasticidade [1,2]. Desde a década de 1980 a aplicação comercial da liga de NiTi tem se desenvolvido em muitas áreas devido à alta demanda de componentes mais leves e compactos, especialmente na indústria biomédica [8]. As características apresentadas pelo NiTi são especialmente interessantes para a área médica, pois possibilita a criação de diversos dispositivos, como arcos ortodônticos e *stents* coronários [29].

O arco ortodôntico feito de NiTi é maleável em temperaturas baixas (aproximadamente 5 °C) o que possibilita uma colocação facilitada, e apenas quando a temperatura corporal é atingida (aproximadamente 37 °C) a liga volta ao seu formato original, exercendo pressão sobre os dentes. Os *stents* coronários são pequenos tubos, feitos de uma trama de fios de NiTi, e são utilizados para desobstruir artérias, permitindo o fluxo sanguíneo, em casos de patologias como a aterosclerose. Neste caso, a memória de forma do NiTi permite que ele seja implantado frio e compactado, e ao atingir 37 °C ele recupere o formato original do *stent*.

Porém, quando se trata de implantes médicos, outra característica do metal torna-se muito importante: a biocompatibilidade. Biocompatibilidade pode ser definida como a habilidade de um material ser aceito pelo corpo humano [1]. Considerando que todos os materiais, quando implantados no corpo humano, geram uma reação de corpo estranho, o grau de biocompatibilidade está relacionado com a extensão desta reação [1]. Desta forma, os biomateriais são usualmente classificados como biotoleráveis, bioinertes, bioativo e absorvíveis [30,31].

Os materiais considerados biotoleráveis são aqueles que são apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes pela formação de uma camada fibrosa no seu entorno [31]. Quanto maior for a espessura desta camada, induzida pela liberação de partículas por parte do material implantado, menor é a tolerabilidade dos tecidos ao material. Polímeros sintéticos e a maioria dos metais estão inseridos neste grupo [31].

Alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio e carbono, quando implantados no organismo humano, provocam a formação de uma cada fibrosa muito pequena, pois libera apenas quantidades mínimas de componentes [31]. Portanto, estes materiais são classificados como bioinertes [31].

Quando o material implantado se liga quimicamente a um tecido, como por exemplo a hidroxiapatita se liga ao tecido ósseo, este é considerado bioativo [31]. Porém quando o material implantado é degradado, solubilizado, ou fagocitado (englobado por células do sistema imunológico) no organismo, este material é considerado absorvível, como é o caso do fosfato tricálcio e o poli(ácido láctico) [30].

No caso dos metais, a biocompatibilidade é diretamente relacionada a resistência a corrosão do material em uma solução específica, e da tendência da liga de liberar íons potencialmente tóxicos, visto que o fluido corpóreo é altamente corrosivo [1].

Um estudo feito por Kapanen *et al* [32], utilizando discos de NiTi polidos, demonstrou que a liga é bem tolerada pela linha de osteoblastos utilizadas em sua pesquisa (ROS-17/2.8). O número de células mortas encontradas, tanto no NiTi, quanto no Ti estudado foi baixo. O teste de apoptose demonstrou que o NiTi foi responsável por metade dos casos de apoptose celular, e o mesmo resultado foi encontrado para o Ti. Portanto, os testes demonstraram baixa citotoxicidade do NiTi em contato com células ósseas em formação.

### 3.1 Propriedades mecânicas do NiTi

Ligas com memória de forma são um grupo de ligas metálicas capazes de retornar ao seu formato inicial (forma ou tamanho) quando submetidas a um processo de memorização entre duas transformações de fase, dependentes da temperatura ou do campo magnético [8]. Estas ligas foram primeiramente descobertas por Arne Ölander em 1932, e o termo “memória de forma” foi utilizado por Vernon em 1941, para seu material dental polimérico [8].

A importância de materiais com memória de forma não foi reconhecida até que, em 1962, William Buehler e Frederick Wang revelaram o efeito de memória de forma numa liga de NiTi. A partir daí, a demanda de ligas com memória de forma para aplicações técnicas e de engenharia, tem aumentado em vários campos comerciais, como por exemplo: aplicações industriais, estruturas e compósitos, aeroespacial, sistemas micro-eletromecânicos, robótica, biomédico e até mesmo fashion [8].

As ligas com memória de forma, conhecidas como SMA (*shape memory alloy*) devem esta propriedade a existência de dois estados sólidos que mantêm estabilidade em duas temperaturas críticas. Quando um simples ciclo térmico é aplicado, através dessas temperaturas, ocorre uma transformação martensítica termo-elástica de uma fase para outra. Em altas temperaturas, a liga de NiTi apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (B2 austenita),

enquanto em baixas temperaturas a liga transforma sua estrutura em monoclnica (B19 martensita) [33,34].

Basicamente, as ligas com memria de forma podem existir em duas diferentes fases, com trs fases cristalinas (martensita geminada, martensita desgeminada e austenita) e seis possveis transformaes. A estrutura austenítica estvel em alta temperatura, e a estrutura martensítica estvel em baixa temperatura. A estrutura austenítica relativamente dura e possui mdulos de Young muito mais altos, enquanto a estrutura martensítica mais macia e pode ser facilmente malevel pela aplicao de uma fora externa. Quando uma liga com memria de forma aquecida, comea a transformao da fase martensita para austenita. A austenita inicial ( $A_s$ ) a temperatura onde a transformao comea e a austenita final ( $A_f$ ) a temperatura onde a transformao completa. Uma vez que a liga com memria de forma aquecida alm de  $A_s$  a estrutura comea a contrair e se transformar em austenítica, recuperando sua forma original. Essa transformao possvel mesmo com altas cargas aplicadas, e por isso resulta em altas densidades de energia de acionamento. Durante o processo de resfriamento, a transformao reversa para martensita comea na temperatura de incio da martensita ( $M_s$ ) e completa quando atinge a temperatura de fim da martensita ( $M_f$ ) [8].

O NiTi tambm apresenta a propriedade de superelasticidade (ou pseudo-elasticidade), que definida como a capacidade de recuperar totalmente a sua forma aps deformao, sem a ajuda de aquecimento. Essa propriedade envolve a transformao de fase martensítica, e ocorre quando a temperatura da deformao mais alta que a temperatura da  $A_f$  [35,36]. Esta caracterstica da liga muito utilizada na rea mdica para fabricao de *scaffolds* [37].

### **3.2 Efeitos do nquel no organismo humano**

Apesar do NiTi ser considerado uma liga com relativa biocompatibilidade, existe uma preocupao, quanto a liberao de Ni no organismo humano, visto que este ion sabidamente citotxico [13].

Os ions Ni so classificados como carcinogênico qumico [38]. Valores baixos, e crnicos de Ni, so capazes de alterar o metabolismo e a morfologia celular, alm de produzir inflamao e at mesmo instabilidade do DNA [39–43].

Estudos demonstram que, quando em contato com o endotélio, o íon Ni liberado induz stress oxidativo, o que pode resultar na quebra da função barreira do endotélio [44].

Já foi demonstrado que o Ni é capaz de induzir efeitos tóxicos e alergênicos em osteoblastos [45]. Um estudo *in vivo* demonstrou que o Ni causa uma diminuição no processo de osteogênese [46]. Mesmo em pessoas que não apresentavam sensibilidade, podem desenvolver sensibilidade ao Ni, devido a seu alto potencial alergênico.

### 3.3 Tratamentos de superfície do NiTi

Considerando que os fluídos corpóreos são extremamente corrosivos, é muito importante aumentar a resistência à corrosão da liga de NiTi através de tratamentos superficiais. Estes tratamentos também visam reduzir o Ni disponível na superfície da liga, evitando a interação do Ni com os fluídos corpóreos.

Várias metodologias já foram descritas na literatura com o propósito de criar uma barreira, impedindo a liberação do Ni, resultando num aumento da biocompatibilidade e da resistência à corrosão da liga de NiTi: anodização [47,48], tratamentos térmicos para oxidação superficial [49,50], *sputtering* [51,52], oxidação eletrolítica por plasma [53], implantação de íon por imersão em plasma [54], revestimento composto de hidroxiapatita/zircônia [23], revestimento de TiN [55], tecnologia sol-gel [56], fonte de vapor de metal por arco de plasma [24].

Na superfície do NiTi é formada preferencialmente uma camada de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), a outros óxidos de níquel e titânio [57]. A formação da camada passiva de TiO<sub>2</sub> favorece a biocompatibilidade, conforme o estudo de Casaletto *et al* [58] que demonstrou o aumento da adesão de osteoblastos em Ti com deposição de TiO<sub>2</sub> em comparação ao substrato sem recobrimento. No NiTi, a camada de óxido formada protege o substrato da corrosão aumentando a estabilidade da superfície, além de criar uma barreira física e química que impede a passagem do Ni para a superfície [59].

A adesão química de hidroxiapatita (HA) sobre a superfície, aumenta a biocompatibilidade do NiTi. Um estudo de Chen *et al* [2] demonstrou superfícies de NiTi quando recobertas com HA apresentam uma diminuição no tempo de reintegração do tecido ósseo, devido aos íons Ca e P, constituintes da HA, que podem ser utilizados no metabolismo ósseo, resultando em uma boa osteocondução. Outra importante observação feita por Chen *et al.* foi em relação a interação osso-implante, enquanto o NiTi com HA na superfície uma ótima

interação osso-implante, o NiTi sem tratamento superficial teve uma fraca interação osso-implante, com lacunas na interface. Os osteoblastos aderem a camada de HA penetrando suas projeções entre os cristais de HA e secretam fibras de colágeno ósseo, o que acelera a formação de um novo tecido ósseo [2,60].

## 4 TRATAMENTO TÉRMICO

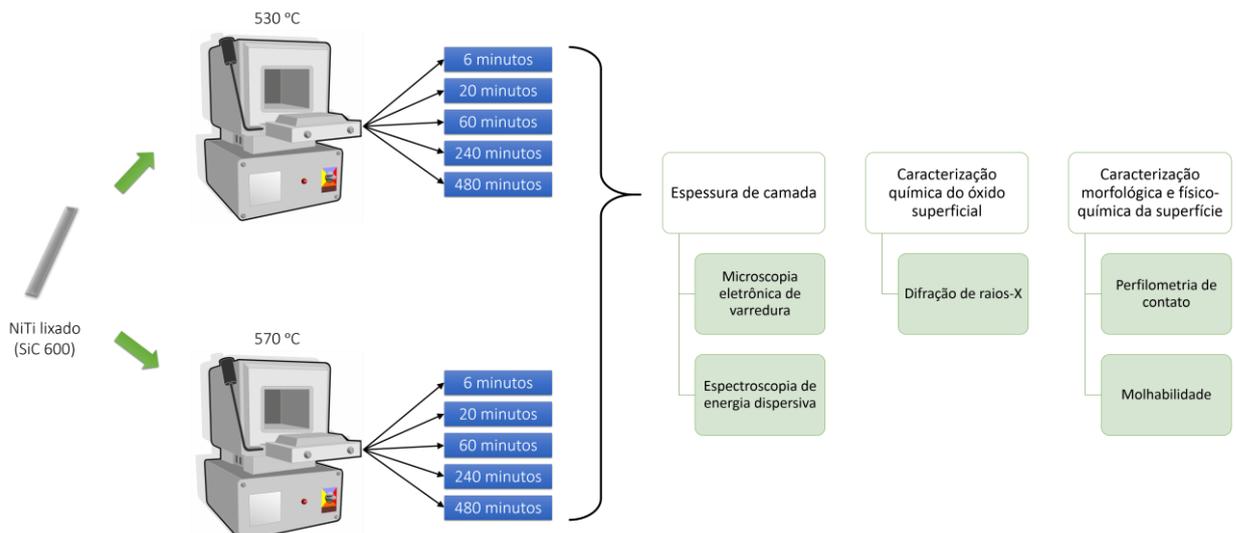
A oxidação do NiTi através de tratamento térmico é muito utilizada como tratamento de superfície [12,44,61–64], visto que ela cria uma camada protetora de  $\text{TiO}_2$  sobre a liga. O titânio oxida preferencialmente ao Ni devido à alta estabilidade termodinâmica do  $\text{TiO}_2$  em comparação com o NiO [50]. Alguns autores determinaram que a concentração de Ni na superfície pode ser diminuída através de processo de tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [44].

O processo de memória de forma do NiTi para aplicações biomédicas é normalmente realizado por um curto período, com temperaturas de  $530\text{ }^\circ\text{C}$  ou  $570\text{ }^\circ\text{C}$  [11,12]. A duração do processo de memória de forma normalmente varia entre 10-30 minutos [11,12,65,66]. Outros autores [63] estudaram a oxidação do NiTi em diferentes temperaturas, porém o período de aquecimento foi fixo (30 minutos). Eles verificaram a formação de uma zona livre de Ni em temperaturas entre 500 e  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [63]. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi caracterizar as camadas de óxido, formadas pelo tratamento térmico do NiTi durante 6-480 minutos. As temperaturas estudadas ( $530\text{ }^\circ\text{C}$  e  $570\text{ }^\circ\text{C}$ ) foram aquelas normalmente utilizadas para dar memória de forma a implantes de NiTi. É importante enfatizar que o tratamento de superfície utilizado no NiTi, não deve afetar o metal base, pois isso poderia impactar na perda de importantes propriedades do material. O tratamento térmico nas temperaturas propostas não afeta o metal base [29].

### 4.1 Materiais e métodos

Na Figura 1 está representado o fluxograma da metodologia empregada para o estudo.

**Figura 1 Fluxograma da metodologia empregada para o estudo do tratamento térmico do NiTi**



#### 4.1.1 Descrição das amostras

O material utilizado neste experimento foi NiTi comercial, com 55,8% em peso de Ni. As amostras foram cortadas de uma placa em um tamanho de 30 mm x 4 mm x 1 mm. Após, as amostras foram lixadas progressivamente com lixas de SiC de grana 180-600, para remover macro defeitos e contaminações.

#### 4.1.2 Processo de tratamento térmico

As amostras foram tratadas termicamente em forno mufla, ao ar, em diferentes tempos e temperaturas, conforme descrito na Tabela 1.

**Tabela 1 - Descrição dos parâmetros do processo de tratamento térmico de cada amostra estudada**

Amostra	Tempo (min)	Temperatura (°C)
NiTi530F6'	6	530
NiTi530F20'	20	530
NiTi530F60'	60	530
NiTi530F240'	240	530
NiTi530F480'	480	530
NiTi570F6'	6	570
NiTi570F20'	20	570
NiTi570F60'	60	570
NiTi570F240'	240	570
NiTi570F480'	480	570

#### 4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras tratadas termicamente foram embutidas e cortadas ao meio. O corte transversal foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM 6060, no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale, para estimar a espessura de camada. Em sequência, as amostras foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em linha, no mesmo equipamento. A voltagem do feixe em ambas as análises foi de 20 kV.

#### 4.1.4 Caracterização química da superfície

A composição química da superfície foi avaliada por difração de raios-X (DRX), em um equipamento Shimadzu XDR-7000. Foi utilizado radiação  $K\alpha$  do cobre, aplicando-se 40 kV de tensão e 25 mA de corrente ao tubo de raio-X, incidindo na superfície da amostra com uma inclinação de  $3^\circ$ . Estas análises foram realizadas no Laboratório de difração de raios-X da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

#### 4.1.5 Caracterização morfológica e físico-química da superfície

A rugosidade da superfície das amostras foi determinada por um perfilômetro CETR-PRO5003D. Foram analisadas amostras em duplicata, três áreas de cada, para determinar a rugosidade média (Ra). Para esse tipo de análise deve-se estabelecer alguns parâmetros geométricos, como o tamanho da amostragem, também conhecido como “*cut-off*”. Esses valores são determinados e recomendados pela norma ISO 4288 [67], conforme Tabela 2. As análises de rugosidade foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC/UFRGS).

**Tabela 2 – Valores de *cut-off* para perfis não periódicos (Ra) [67]**

Rugosidade Ra ( $\mu\text{m}$ )	<i>Cut-off</i> (mm)
Menor que 0,02	0,08
De 0,02 a 0,1	0,25
De 0,1 a 2	0,8
De 2 a 10	2,5
Maior que 10	8,0

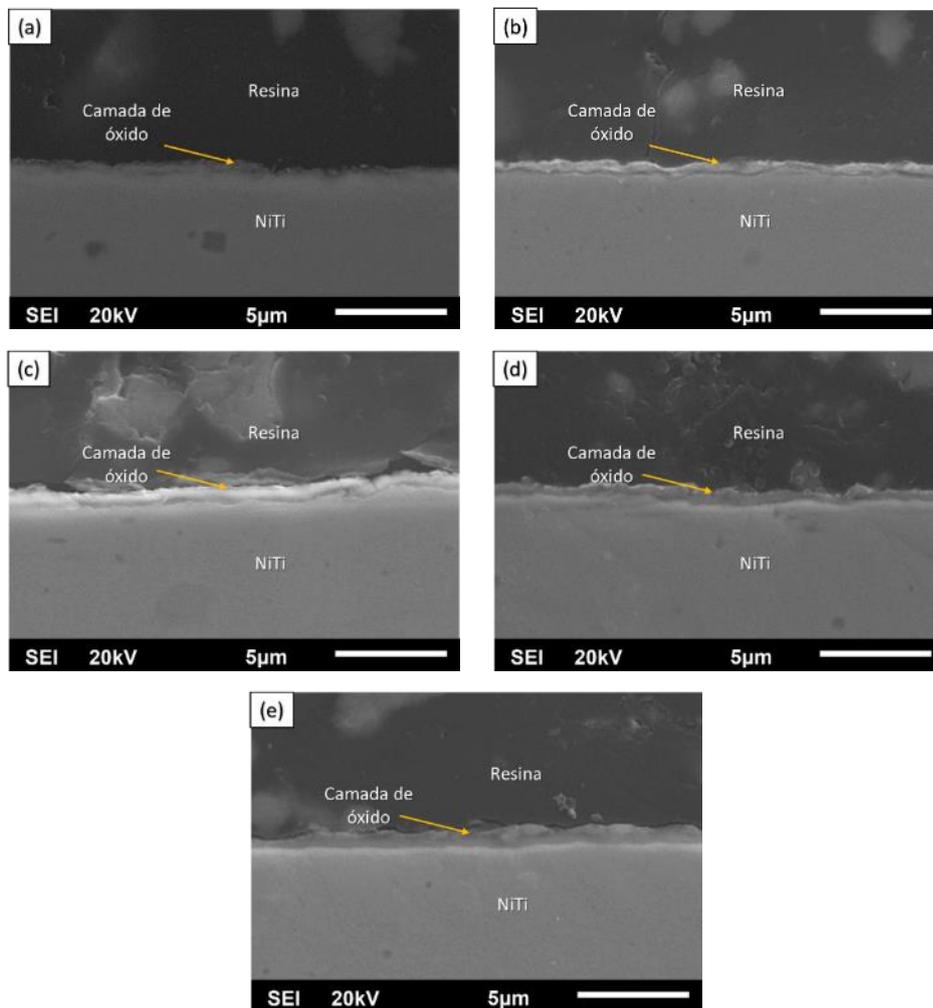
A molhabilidade foi medida, através do ângulo de contato formado entre a superfície da amostra e a gota de água, em equipamento desenvolvido pelo LAPEC. Quando o ângulo formado entre a superfície da amostra e a gota d’água é menor que  $90^\circ$  a superfície é considerada hidrofílica, ao passo que, quando este ângulo é maior que  $90^\circ$  a superfície é considerada hidrofóbica [68].

## 4.2 Resultados e discussão

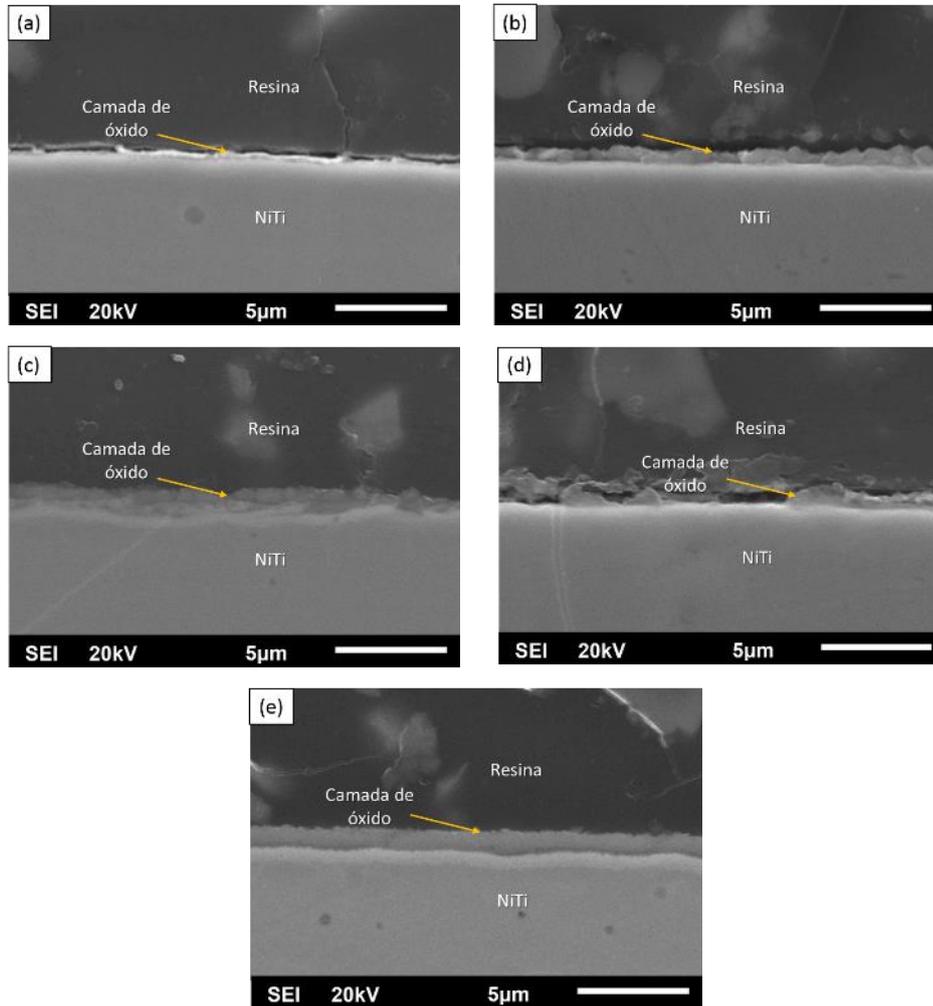
### 4.2.1 Espessura de camada de óxido sobre o NiTi

Na Figura 2 e na Figura 3 estão apresentadas as imagens de MEV, realizadas através do corte transversal das amostras tratadas termicamente, para verificar a espessura de camada do filme de óxido.

**Figura 2 - Análise de MEV para verificação da espessura de camada de óxido formado nas amostras tratadas termicamente a 530 °C: (a) NiTi530F6', (b) NiTi530F20', (c) NiTi530F60', (d) NiTi530F240' e (e) NiTi530F480'.**



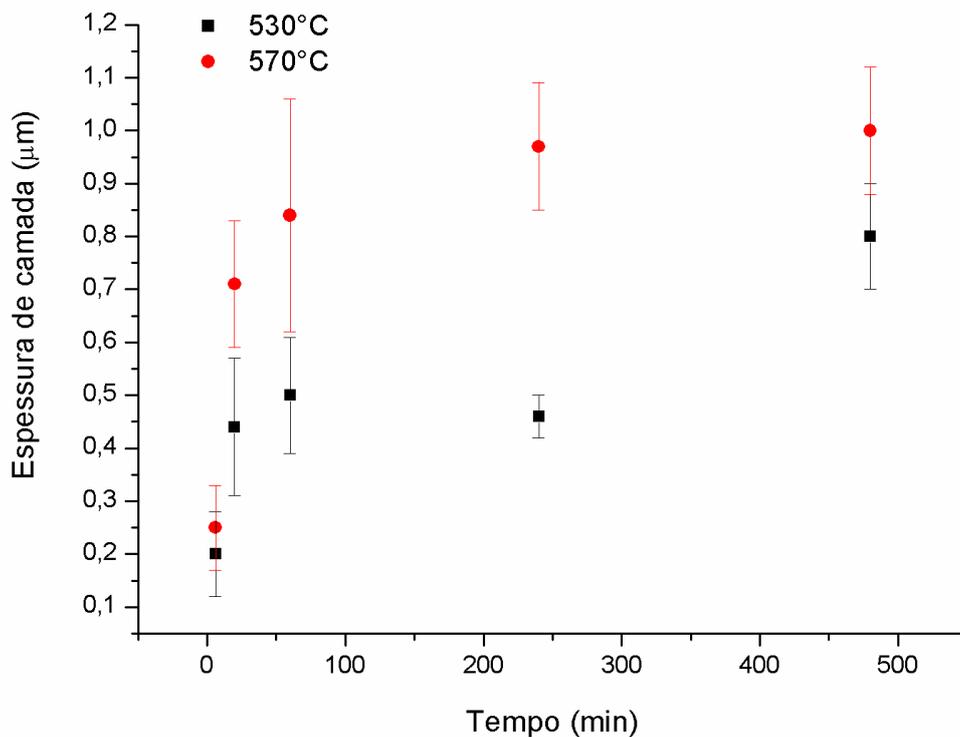
**Figura 3 - Análise de MEV para verificação da espessura de camada de óxido formado nas amostras tratadas termicamente a 570 °C: (a) NiTi570F6', (b) NiTi570F20', (c) NiTi570F60', (d) NiTi570F240' e (e) NiTi570F480'.**



A Figura 4 apresenta a média de valores de espessura de camada do óxido formado em cada amostra, a partir da avaliação das imagens geradas por MEV. Na Figura 4 é possível observar que até 60 minutos, em ambas as temperaturas, a tendência da taxa de crescimento do óxido é maior em relação a tendência observada após este período, e que o crescimento do óxido neste período é maior a 570 °C. Estes dados podem indicar que o aumento da temperatura acelera a reação de oxidação num primeiro momento, esses resultados são coerentes com os obtidos por outros autores que avaliaram o crescimento do  $\text{TiO}_2$  por deposição a laser, em diferentes temperaturas [69]. Entre 20 e 240 minutos, nota-se uma diminuição na taxa de crescimento do óxido em ambas as temperaturas, sendo que, considerando o desvio padrão, pode se dizer que as duas temperaturas de tratamento térmico promovem uma formação de camada muito irregular, dependendo do tempo de tratamento térmico (Figura 4). Inicialmente, a reação de oxidação ocorre na superfície da amostra, e após o esgotamento do Ti a reação passa

a ocorrer na interface óxido/metal [70], o que justifica o padrão de crescimento de óxido observado. Ou seja, a partir de 240 minutos (Figura 4), apesar de demonstrar uma menor tendência de crescimento, ainda é possível observar o aumento de espessura da camada a 530°C, enquanto a 570 °C a espessura de camada praticamente não evolui. A diminuição na velocidade de formação do óxido pode ser devido a diminuição na taxa de difusão do Ti, que é o íon responsável pela velocidade de reação, decorrente da formação de Ni<sub>3</sub>Ti, isso foi observado por outros autores [71].

**Figura 4 - Representação gráfica da espessura de camada do óxido de todas as amostras estudadas**



A liga de NiTi, quando exposta a temperatura ambiente, forma uma camada passiva de cerca de 20 nm na sua superfície [50]. Alguns autores demonstraram que um curto período de tratamento térmico, a 480 e 530 °C, utilizado para o processo de memória de forma, é capaz de aumentar a espessura da camada de óxido para 70 e 140 nm, respectivamente [50]. É possível

observar que mesmo o menor tempo de tratamento térmico estudado (6 minutos) é capaz de aumentar em 100 vezes (Figura 4) a camada de óxido formada espontaneamente ao ar.

A análise elementar por EDS em linha realizada no corte transversal das amostras tratadas termicamente a 530 e 570 °C estão representados na Figura 5 a Figura 9.

Figura 5 - EDS em linha das amostras tratadas termicamente por 6 minutos: (a) NiTi530F6' e (b) NiTi570F6'

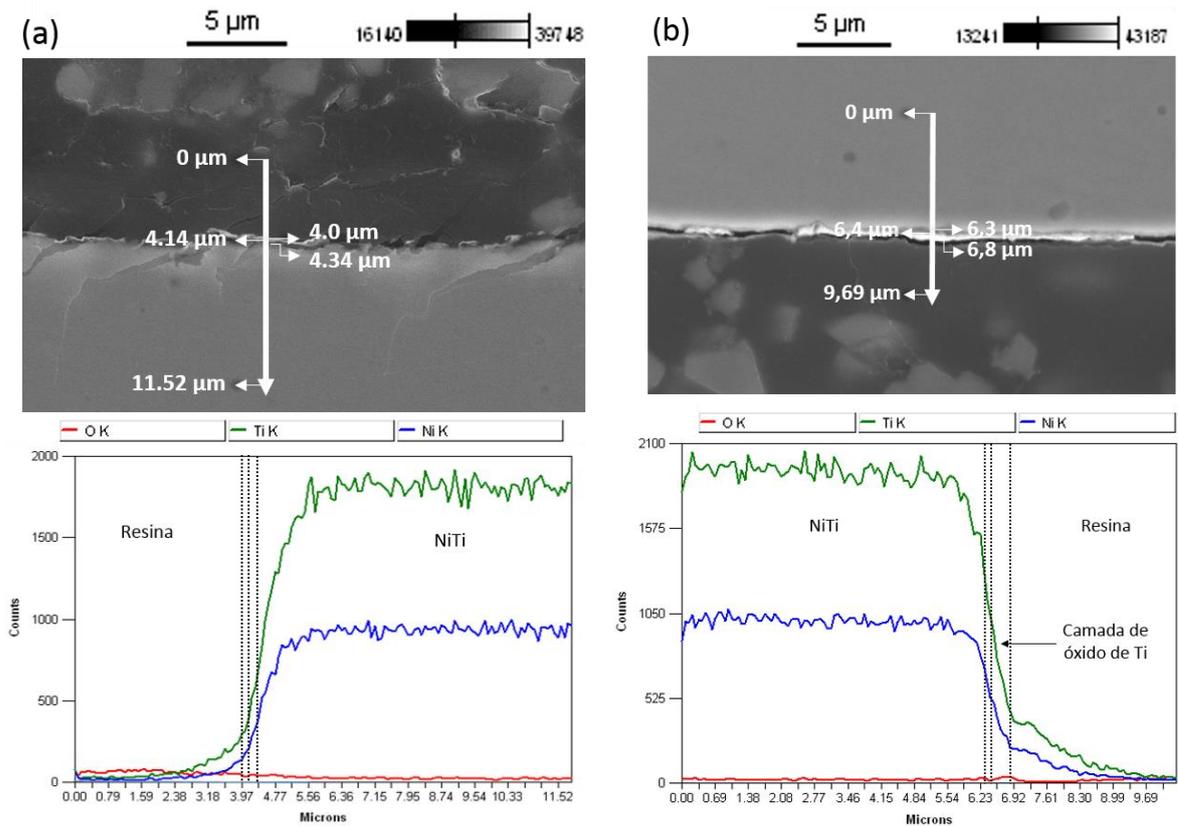


Figura 6 - EDS em linha das amostras tratadas termicamente por 20 minutos: (a) NiTi530F20' e (b) NiTi570F20'

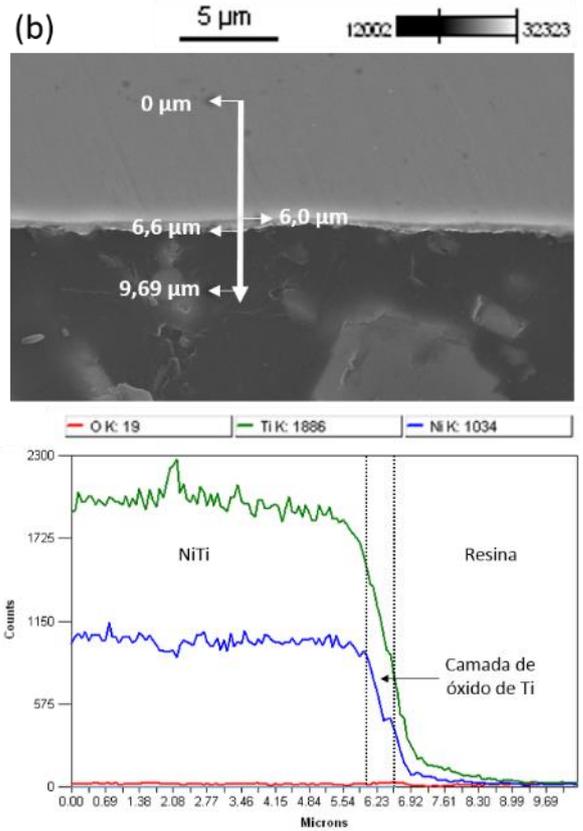
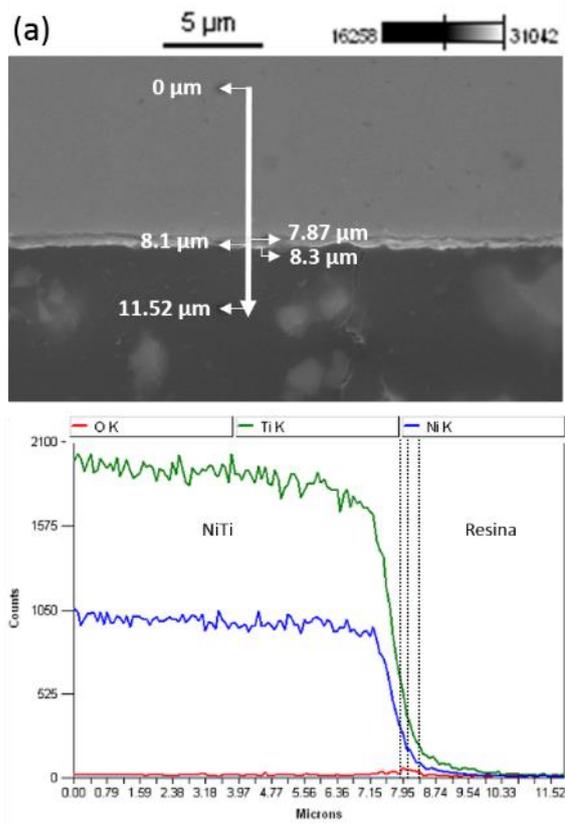


Figura 7 - EDS em linha das amostras tratadas termicamente por 60 minutos: (a) NiTi530F60' e (b) NiTi570F60'

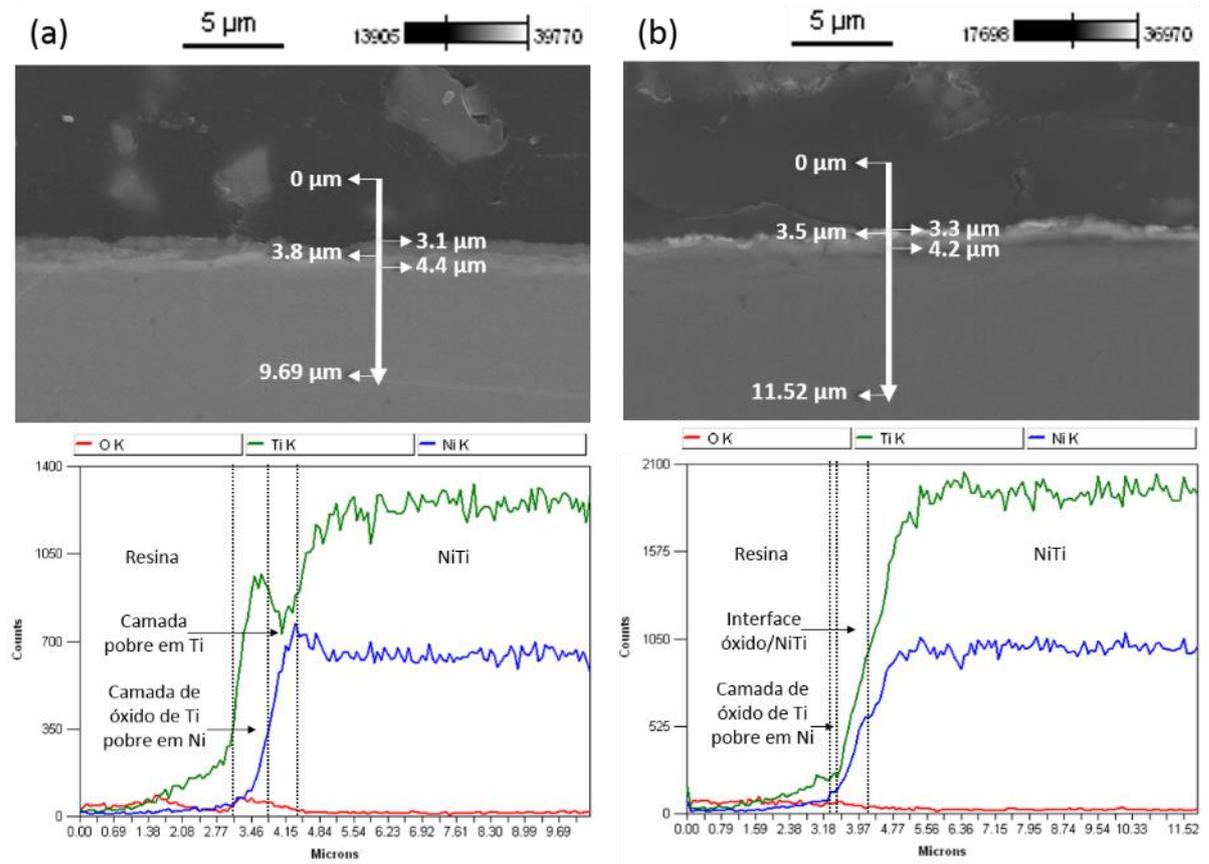


Figura 8- EDS em linha das amostras tratadas termicamente por 240 minutos: (a) NiTi530F240' e (b) NiTi570F240'

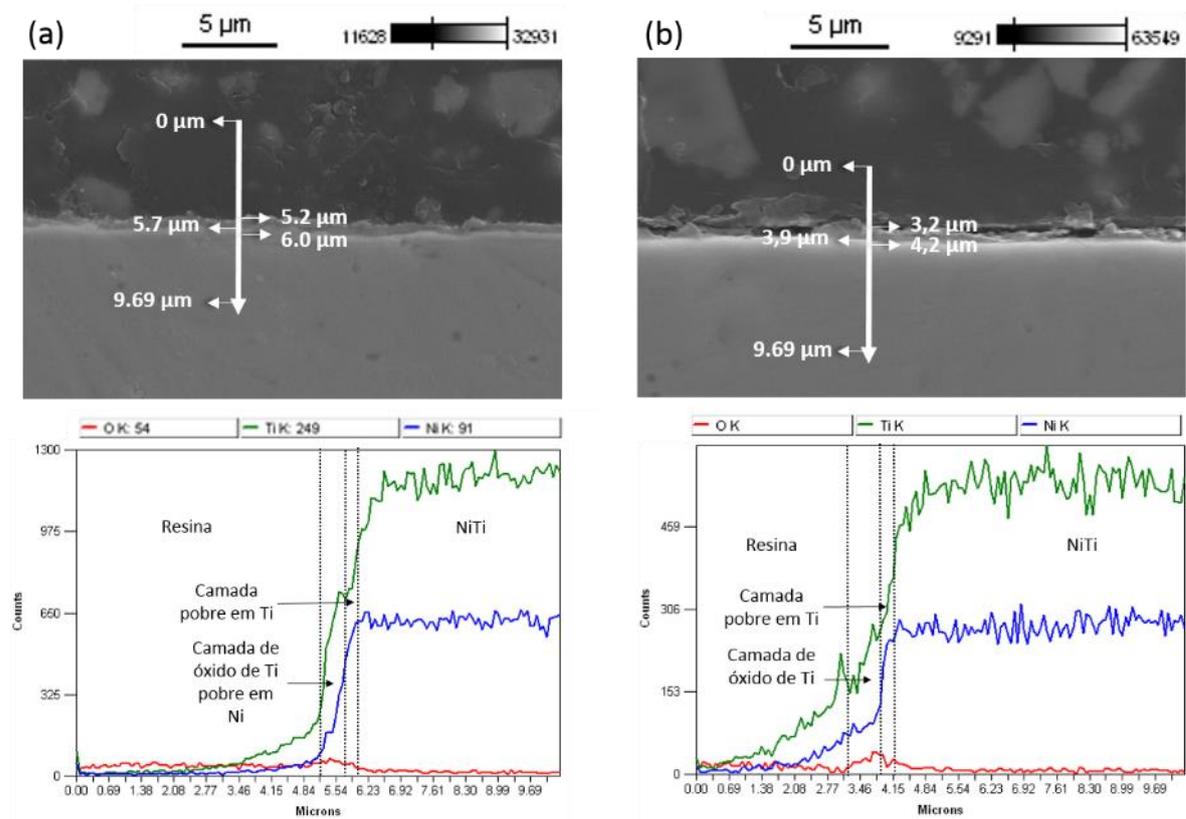
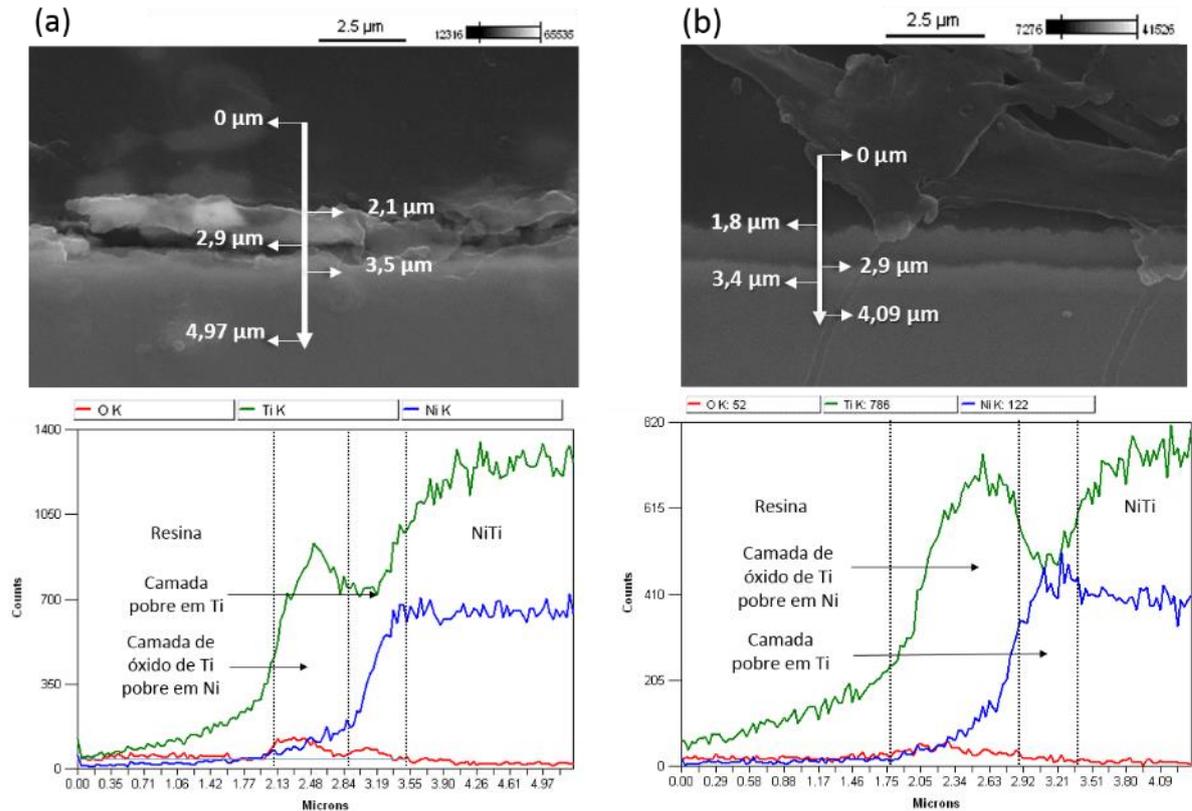


Figura 9 - EDS em linha das amostras tratadas termicamente por 480 minutos: (a) NiTi530F480' e (b) NiTi570F480'



A liberação de Ni, da liga de NiTi a longo prazo, é principalmente devido a uma camada rica em Ni formada abaixo da camada de óxido de titânio [72]. Portanto, é necessário aumentar a espessura da camada de  $\text{TiO}_2$ , formando uma barreira física que bloqueie a passagem do níquel para o corpo humano. O crescimento da camada de óxido, em temperaturas acima de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , ocorre na interface meio externo/óxido. Neste processo, uma camada intermediária, livre de níquel, é formada, e bloqueia efetivamente o transporte de níquel para a superfície e vice-versa [73]. Entretanto, para a superfície de  $\text{TiO}_2$  resultante do processo de anodização, uma espessura de camada de  $0,42\text{ }\mu\text{m}$  resulta em micro fissuras [74]. Anteriormente a colocação no paciente o médico, ou dentista no caso dos arcos ortodômicos, deve resfriar a peça de NiTi para que ela fique maleável e seja facilmente implantada. Este processo é considerado uma pré-deformação. Alguns autores demonstraram que as fissuras na camada de óxido causadas por esta pré-deformação, podem ter um forte impacto na quantidade e nas características da liberação do Ni a curto prazo (21 dias) [72]. A partir de 60 minutos de tratamento térmico, para as amostras tratadas a  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , nota-se a presença de uma região pobre em Ti, logo abaixo da camada de óxido, sendo que para as amostras tratadas termicamente a  $570\text{ }^\circ\text{C}$  este comportamento é observado a partir de 240 minutos.

#### 4.2.2 Caracterização química do óxido superficial

A fim de analisar as fases cristalinas presentes na superfície das amostras tratadas termicamente, na Figura 10 e na Figura 11 são apresentados os resultados de DRX das amostras tratadas termicamente. Como esperado, todas as amostras apresentaram picos de  $\text{TiO}_2$  (rutílio e anatásio), além de picos do substrato [75,76].

Figura 10 - Padrão de DRX referente às amostras tratadas termicamente a 530 °C por 6, 20, 60, 240 e 480 minutos

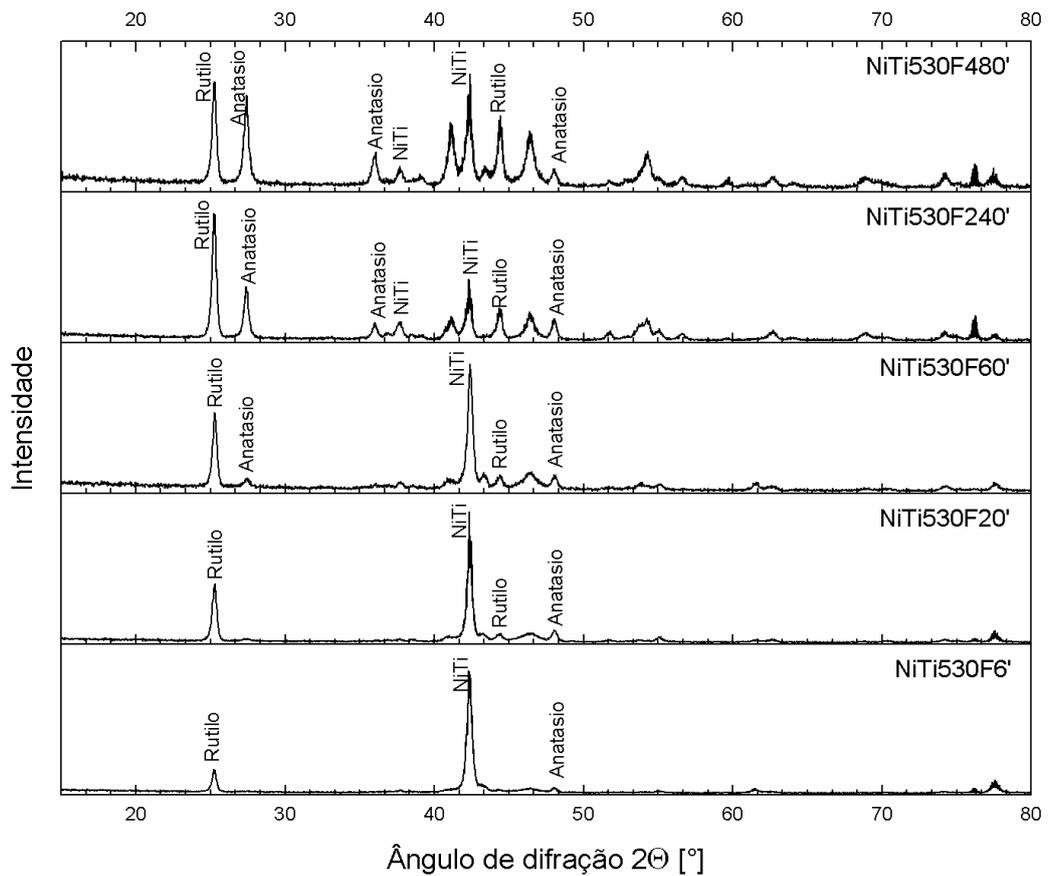
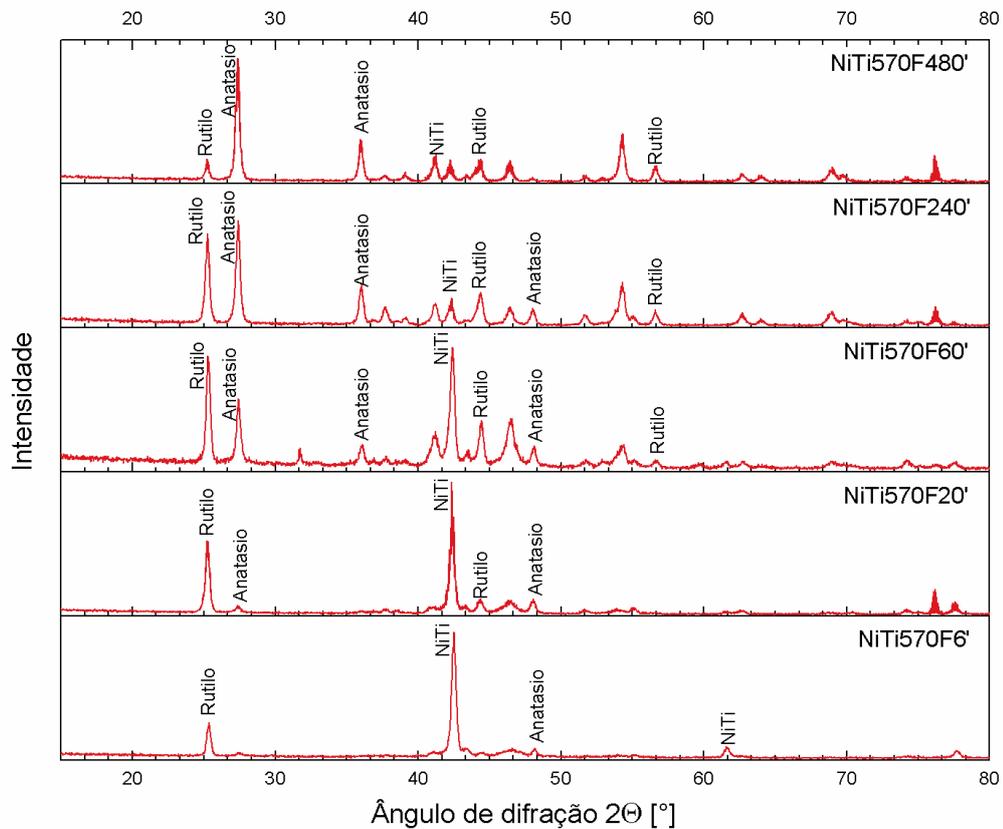


Figura 11- Padrão de DRX referente às amostras tratadas termicamente a 570 °C por 6, 20, 60, 240 e 480 minutos



A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a formação de NiO e TiO<sub>2</sub> é respectivamente: 147 e 759 kJ/mol [70]. Portanto, o TiO<sub>2</sub> é preferencialmente formado na superfície do NiTi. Devido ao desenvolvimento do TiO<sub>2</sub> na superfície das amostras, uma região rica em Ni é observada logo abaixo da superfície de óxido. Esta depleção de Ti facilita o desenvolvimento várias fases com composições Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>4</sub>Ti e até mesmo Ni puro [50,70].

Nos resultados obtidos por DRX (Figura 10 e 11) é possível observar uma diminuição do pico referente ao substrato, em relação aos picos relacionados ao óxido de titânio (rutílio e anatásio). Além disso, foi possível verificar que maiores tempos e temperaturas favorecem a formação de anatásio, que supera a intensidade dos picos de rutílio inicialmente observados. Estes dados estão de acordo com outros estudos que oxidaram a liga de NiTi a 480 e a 530 °C, durante 10 minutos, e foi detectado principalmente rutílio na superfície, e uma baixa contagem de Ni [50]. O aumento da temperatura é importante na formação de rutílio e anatásio na superfície da liga [77]. O TiO<sub>2</sub> rutílio tende a favorecer o processo de osseointegração, como foi demonstrado por outros autores [77]. Sabe-se que a formação cristalina do TiO<sub>2</sub> é benéfica para

a biocompatibilidade em relação à forma amorfa do óxido [78]. Além disso o  $\text{TiO}_2$  rutilo é um substrato ideal para o crescimento de hidroxiapatita, e por isso tem sido utilizado em várias aplicações biomédicas [77].

#### 4.2.3 Características morfológicas e físico-químicas da superfície

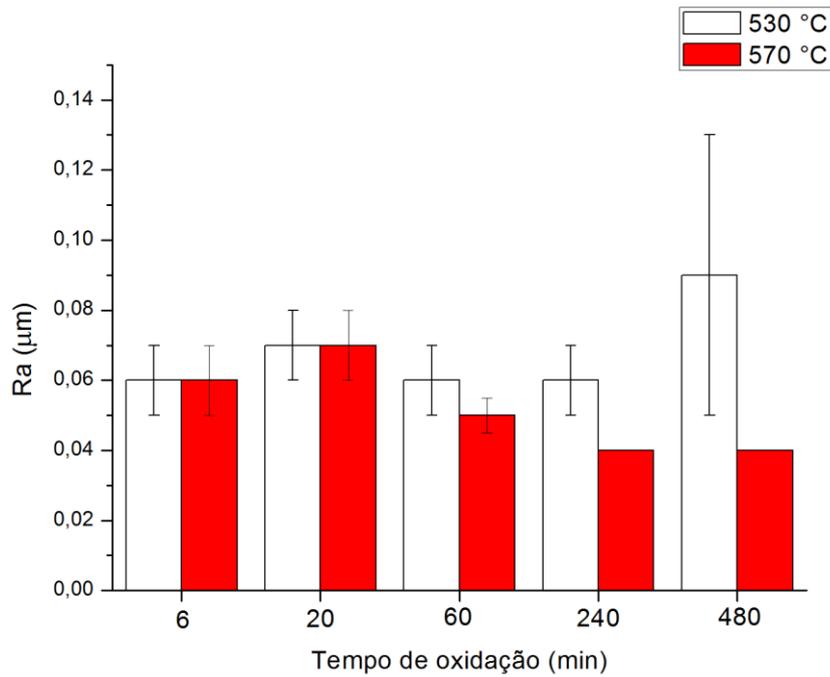
Os valores de rugosidade, obtidos por perfilometria de contato, estão apresentados graficamente na Figura 12, e os valores do ângulo de contato entre água e a superfície das amostras na Figura 13. Apesar das amostras apresentarem o mesmo tipo de óxido na superfície (Figura 10 e Figura 11), os resultados de molhabilidade foram distintos. A rugosidade da superfície pode influenciar o ângulo de contato, como outros autores já demonstraram [79]. A partir dos gráficos apresentados na Figura 12 e na Figura 13, é possível observar que, em menores tempos de tratamento térmico (6, 20 e 60 minutos), a molhabilidade acompanha inversamente o comportamento de Ra. Uma superfície mais rugosa, que é associada a uma maior energia superficial, aumenta o espalhamento da gota, e conseqüentemente diminui o ângulo de interação entre a água e a superfície da amostra [79]. O mesmo comportamento foi encontrado por outros autores para Ti comercialmente puro [80], liga de titânio (Ti6Al4V) e NiTi mecanicamente polido [81].

Estudos indicam que a adesão dos fibroblastos (tamanho original entre 10-15  $\mu\text{m}$  de diâmetro [82]) aumenta, quando a rugosidade micrométrica diminui (de Ra 0,15  $\mu\text{m}$  para 0,07  $\mu\text{m}$ ). Já os osteoblastos (tamanho original entre 10-20  $\mu\text{m}$  de diâmetro [82]), parecem não reagir a esta diferença de rugosidade [83]. Neste contexto, todos os parâmetros de tratamento térmico empregados nesse estudo permitiriam a obtenção de superfícies adequadas, quanto à rugosidade, para o crescimento celular (Figura 12). No entanto, mais estudos são necessários para verificar se uma diminuição para valores ainda menores de rugosidade (para Ra = 0,04  $\mu\text{m}$ ), resultaria em mais benefícios para a adesão celular. Além disso, a realização da caracterização quanto à rugosidade em escala nanométrica também é necessária, pois de acordo com alguns autores o aumento da rugosidade nanométrica [84] e a diminuição da rugosidade micrométrica [83], favorecem o crescimento celular.

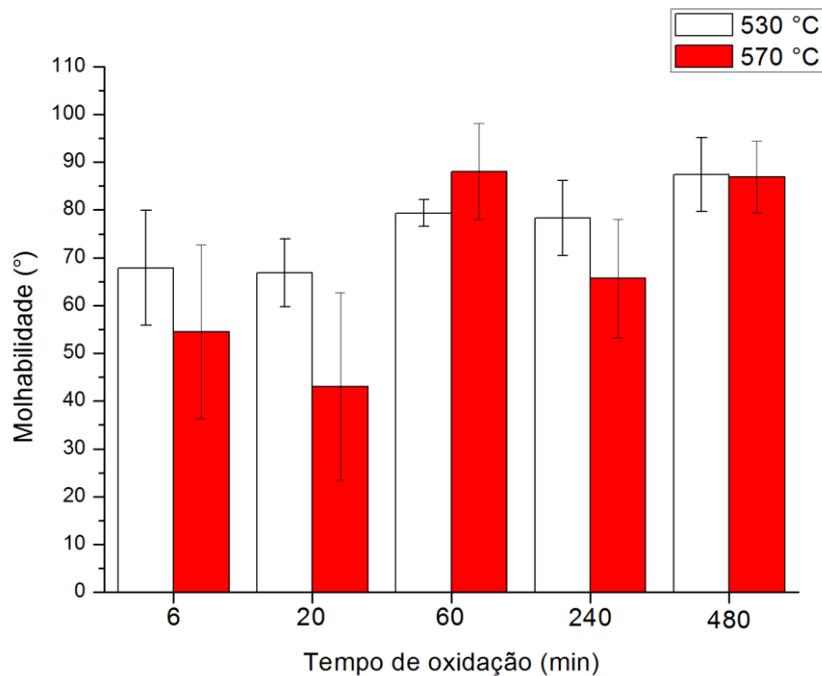
A oxidação do NiTi influencia a molhabilidade da superfície. Na Figura 13 estão apresentados os ângulos de contato em água obtidos. As amostras tratadas termicamente a 530  $^{\circ}\text{C}$  resultaram em menores valores de desvio padrão, em relação àquelas tratadas termicamente a 570  $^{\circ}\text{C}$ , possivelmente indicando que menores temperaturas resultam em superfícies mais

uniformes. A média dos ângulos de contato foi  $\leq 90^\circ$  para todas as amostras, portanto, o óxido de titânio formado na superfície tende a hidrofiliçidade.

**Figura 12 - Rugosidade média (Ra) das amostras de NiTi tratadas termicamente**



**Figura 13 - Ângulo de contato entre água e as amostras de NiTi tratadas termicamente**



O  $\text{TiO}_2$  formado na superfície, pelos tratamentos térmicos estudados, parecem beneficiar a biocompatibilidade da superfície, visto que resultam em superfícies molháveis (Figura 13). A adesão celular é principalmente determinada pela molhabilidade da superfície, e as células aderem bem às superfícies com ângulos de contato entre 40-60° [85]. Todas as superfícies obtidas, independentemente da temperatura ou tempo de tratamento térmico, apresentaram uma superfície hidrofílica, com ângulos de contato menores que 60° (Figura 13).

### 4.3 Conclusões parciais

O  $\text{TiO}_2$  formado na superfície do NiTi, para os diferentes parâmetros de tratamentos térmicos estudados, parecem beneficiar a biocompatibilidade da superfície, visto que diminuem a quantidade de Ni disponível na superfície, especialmente nas amostras tratadas a 570 °C por 480 minutos.

A 570 °C, as amostras apresentaram relativa estabilidade de espessura de camada do óxido a partir de 60 minutos, enquanto que a 530 °C o óxido continuou crescendo até o final do tempo estudado (480 minutos).

Abaixo da camada de  $\text{TiO}_2$ , identificada como rutilo e anatásio, formou-se uma camada rica em Ni, conforme foi observado nas análises de DRX.

A rugosidade micrométrica ( $R_a$ ) foi menor para as amostras tratadas termicamente a 570 °C, indicando que essa temperatura promoveria a obtenção de uma superfície mais favorável, de acordo com a literatura, para o processo de osseointegração.

Todas as superfícies obtidas, independentemente da temperatura ou tempo de tratamento térmico, apresentaram uma superfície hidrofílica, com ângulos de contato menores que 90°.

## 5 EFEITO DOS DIFERENTES ELETRÓLITOS PARA SIMULAÇÃO DO FLUÍDO CORPÓREO NA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A correlação dos resultados, relacionados à resistência a corrosão, obtidos por diferentes trabalhos de revestimento da superfície de NiTi, é complexa devido às diferentes soluções de fluido corporal simulado utilizadas como eletrólito. A norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), para determinar a susceptibilidade à corrosão de pequenos implantes, não especifica a formulação do eletrólito, apenas é mencionada uma faixa de concentração de íons [86]. No entanto, as diferentes composições dos eletrólitos podem resultar em diferentes mecanismos de corrosão e agressividades. Algumas das soluções mais utilizadas para simular o fluido corpóreo são: Ringer [87], Hanks [88,89], solução de Hanks com sal balanceado (HBSS) [25] e solução salina de fluido corpóreo (SBF) [90].

Qiu *et al* [23] utilizaram amostras de NiTi mecanicamente polidas e eletrodepositadas com hidroxiapatita/zirconia (HAP/ZrO<sub>2</sub>). O ensaio de corrosão eletroquímica foi realizado utilizando como eletrólito uma solução de SBF. Estes autores observaram uma densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) de  $3,98 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> nas amostras de NiTi sem tratamento superficial, e um valor quase 60 vezes mais baixo, de  $7,00 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> para as amostras eletrodepositadas com HAP/ZrO<sub>2</sub> [23]. Estes autores também relataram que o potencial de *breakdown* ( $E_{\text{br}}$ ) para as amostras de NiTi sem tratamento aparece por volta de 600 mV, enquanto amostras com HAP/ZrO<sub>2</sub> não apresentaram *breakdown* no intervalo de potenciais analisados [23]. Já Zhao *et al* [24] utilizaram amostras de uma liga comercial de NiTi polida, e polida com diferentes parâmetros de deposição de metal por arco de plasma (Nb-NiTi). Os testes eletroquímicos foram feitos em solução de Hanks. As amostras de Nb-NiTi exibiram valores muito mais altos de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) (- 396 mV) e de  $E_{\text{br}}$  (1094 mV) do que as amostras de NiTi não tratadas ( $E_{\text{corr}} = -478$  mV,  $E_{\text{br}} = 420$  mV). Os autores afirmam que o  $E_{\text{br}}$  é um indicativo que avalia a susceptibilidade à corrosão por *pitting*, valores maiores de  $E_{\text{br}}$  sugerem maior resistência à corrosão por *pitting* [24]. Os autores também encontraram valores bem menores de  $i_{\text{corr}}$  nas amostras de Nb-NiTi ( $1,07 \times 10^{-8}$ ), sugerindo uma taxa de erosão bem menor. Em ambos os estudos, o tratamento superficial melhorou a resistência à corrosão do NiTi. Apesar dos tratamentos superficiais com Nb terem desenvolvido menores densidades de corrente, é importante notar que as densidades de corrente encontradas por Zhao *et al* [24], para a liga de NiTi sem tratamento superficial, também foi menor que os valores encontrados por Qiu *et al* [23] para o mesmo tipo de amostra. Portanto, o mesmo substrato analisado em

diferentes eletrólitos pode resultar num problema de interpretação de resultados encontrados pelos autores.

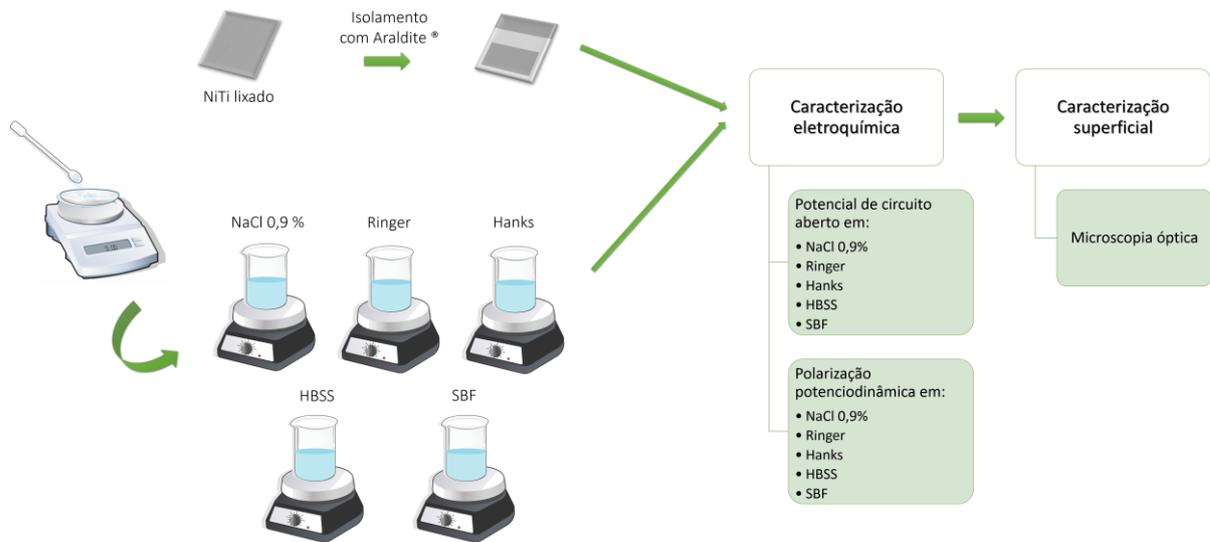
Shahrabi *et al* [52] estudaram o comportamento eletroquímico do NiTi mecanicamente polido em solução de Hanks e em solução de Ringer. Os autores observaram um  $E_{br}$  mais alto na solução de Ringer (747 mV). Na solução de Ringer, a região passiva do gráfico foi deslocada para direita (maiores densidades de corrente), em comparação com aquela obtida em solução de Hanks [52]. Outro trabalho, de Liang e Mou [91], estudou os efeitos dos diferentes eletrólitos, solução de Ringer, PBS (*phosphate buffered solution*) e Hanks, no comportamento eletroquímico de biomateriais metálicos (aço inoxidável SUS316L, liga Cr-Co e Ti6Al4V). Os resultados indicaram que a solução de Ringer é a mais corrosiva, seguida por PBS e, por último, solução de Hanks. Além disso, a diminuição do pH das soluções aumentam significativamente a taxa de corrosão e a susceptibilidade à corrosão localizada da liga Cr-Co e do aço SUS316L. No entanto, a liga Ti6Al4V exibiu estabilidade e apenas um ligeiro aumento da taxa de corrosão com a diminuição do pH [91].

Em geral, como já foi mencionado anteriormente, estudos envolvendo ligas metálicas utilizadas como biomateriais, já demonstraram que quando utilizados distintos eletrólitos para simular o fluido corpóreo, diferentes resultados eletroquímicos são encontrados, o que indica uma importante influência da composição do eletrólito. Além disto, diferentes ligas podem apresentar comportamentos distintos no mesmo eletrólito. Neste contexto, este trabalho comparou o comportamento eletroquímico da liga de NiTi exposta a diferentes eletrólitos utilizados para simular o fluido corpóreo. Para isso, foram selecionadas as soluções de Ringer, Hanks, HBSS e SBF. Adicionalmente, uma solução de 0,9% de NaCl foi utilizada, pois alguns autores sugerem que seu potencial de corrosão é similar ao do fluido corpóreo, devido à sua alta concentração de cloretos [3,92,93].

## 5.1 Materiais e métodos

Na Figura 14 está representado o fluxograma da metodologia empregada no estudo.

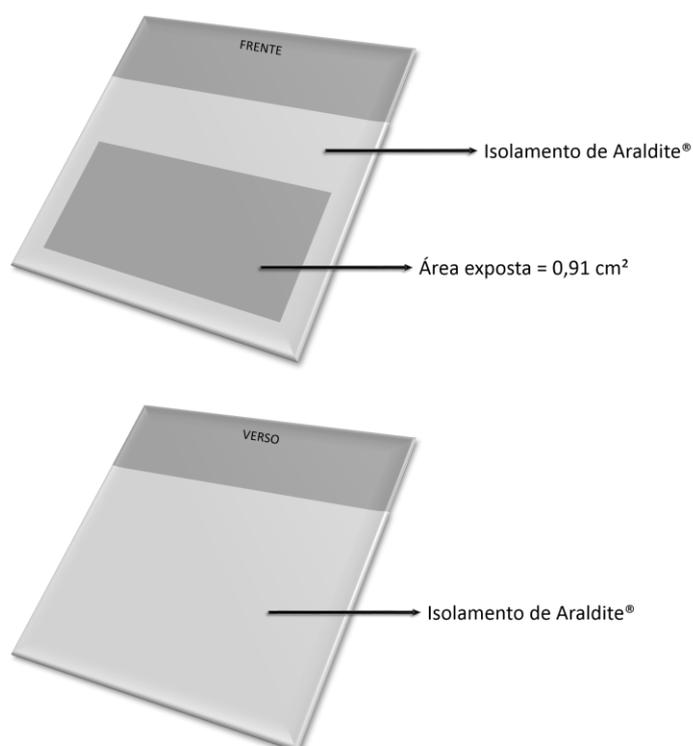
**Figura 14 Fluxograma da metodologia empregada no estudo do efeito dos diferentes eletrólitos que simulam o fluido corpóreo no comportamento eletroquímico do NiTi**



### 5.1.1 Preparação das amostras

Foi utilizada uma liga equiatômica e superelástica de NiTi (Ni 55,8% em peso). A placa de NiTi foi cortada em amostras de 15 mm x 15 mm x 1 mm por usinagem por descarga elétrica. Todas as amostras foram lixadas mecanicamente com lixa SiC até grana 600. Por fim, foram isoladas com Araldite®, deixando uma área exposta de 0,91 cm<sup>2</sup> para os ensaios eletroquímicos (Figura 15).

**Figura 15** Representação esquemática das amostras de NiTi isoladas com Araldite® para ensaio eletroquímico



### 5.1.2 Preparação dos eletrólitos

Os seguintes eletrólitos foram preparados, de acordo com artigos publicados: Ringer [26], Hanks[28], HBSS [25] e SBF [27]. Uma solução de  $9 \text{ g.L}^{-1}$  ( $153 \text{ mmol/L}$ ) de NaCl diluído em água destilada (NaCl 0,9%). A concentração de íons de cada uma das soluções está descrita na Tabela 3. Para comparação, a concentração de íons do plasma humano [28] está também demonstrada na Tabela 3.

**Tabela 3 - Concentração de íons em diferentes soluções de fluido corpóreo simulado e em plasma humano.**

Solução	Concentração de íons (mmol/L)							
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Hanks [28]	142,00	5,00	1,50	2,50	103,00	27,00	1,00	0,50
HBSS [25]	141,60	5,81	0,81	1,26	144,80	4,09	0,78	0,81
SBF [27]	142,00	5,00	1,50	2,50	147,80	4,20	1,00	0,50
Ringer [26]	113,60	1,88	-	1,08	115,30	2,38	-	-
NaCl 0.9%	153,00	-	-	-	153,00	-	-	-
Plasma [28]	142,00	5,00	1,50	2,50	103,00	27,00	1,00	0,50

As medidas de pH, descritas na Tabela 4, foram feitas em um equipamento Sanxin PHS-3D pHmeter a 37 °C para as soluções de Hanks, HBSS, SBF e Ringer, e a 25 °C para a solução de NaCl 0,9%.

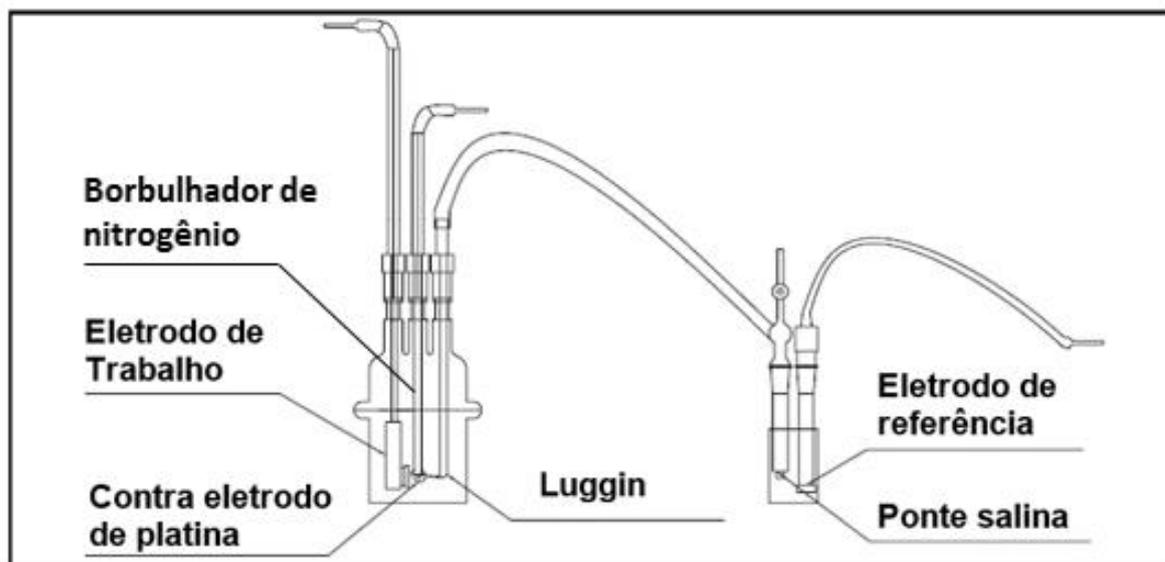
**Tabela 4 - Medidas de pH das soluções estudadas a 37 °C (Hanks, HBSS, SBF e Ringer) e a 25 °C (NaCl 0,9%)**

Solução	pH
Hanks	6,8
HBSS	7,4
SBF	7,5
Ringer	5,9
NaCl 0.9%	5,5

### 5.1.3 Caracterização eletroquímica

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram realizadas em triplicata, em atmosfera inerte (nitrogênio), em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N, de acordo com a norma ASTM F2129-08 [86]. A temperatura do ensaio foi de 25 °C, para a solução de NaCl 0,9% e de 37 °C para as soluções de fluido corporal simulado, e mantida à  $\pm 1$  °C por banho termostático. A solução de NaCl 0,9% foi realizada à temperatura ambiente para reproduzir a metodologia descrita por vários autores [3,92,93]. Os testes de corrosão foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos (Figura 16). As amostras de NiTi foram utilizadas como eletrodo de trabalho, como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina e como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (ECS). O potencial de circuito aberto (OCP) foi monitorado por 1 hora, período necessário para o sistema eletroquímico tender ao equilíbrio. A voltametria cíclica foi feita a partir do potencial de OCP até 2 V em relação ao ECS, com uma velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>. A extrapolação de Tafel foi realizada com auxílio do software Corr View.

Figura 16 Representação gráfica da célula de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos



#### 5.1.4 Caracterização superficial

A caracterização superficial foi feita antes e após os ensaios eletroquímicos, utilizando um microscópio óptico (MO) Olympus CX31.

### 5.2 Resultados e discussão

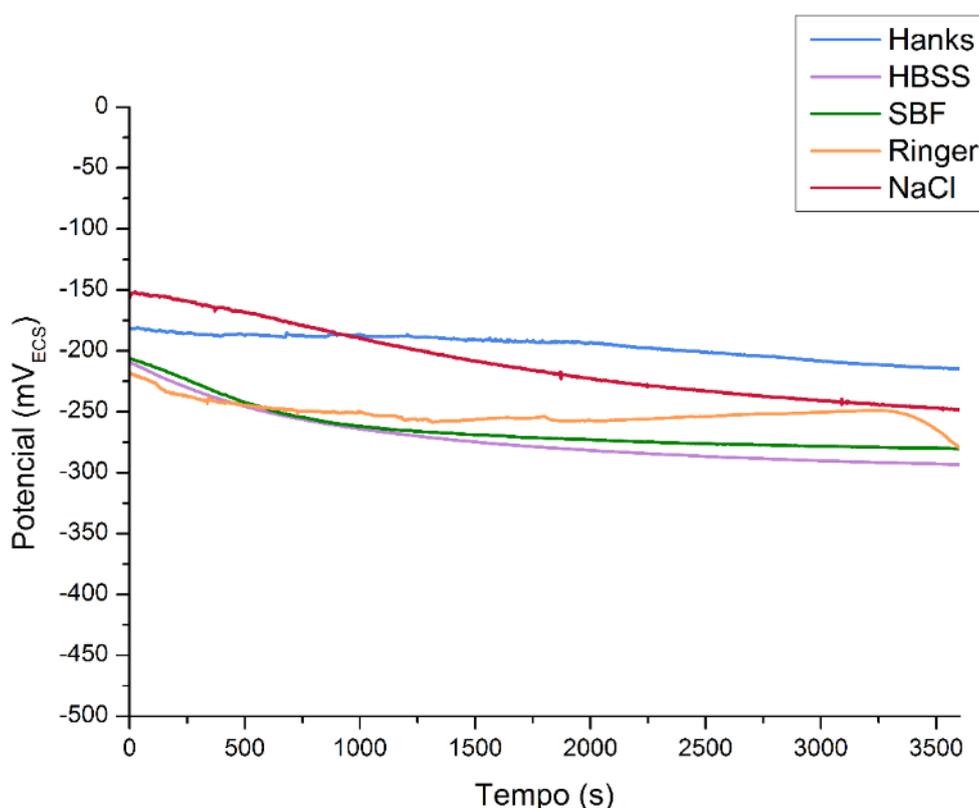
#### 5.2.1 Caracterização eletroquímica

Os valores de potencial de circuito aberto (OCP) obtidos estão representados na Figura 17. O menor valor de OCP, medido em 3600 segundos (- 291 mV), que corresponde ao potencial mais ativo, foi desenvolvido na solução de HBSS. Quanto mais ativo é o potencial, maior a tendência da liga de corroer naquela solução. Considerando os eletrólitos estudados a 37 °C, a agressividade das soluções de HBSS, SBF e Ringer parece estar associada a mais alta concentração de íons  $\text{Cl}^-$ , que possui alto poder corrosivo, presente nestes eletrólitos (Tabela 3). A liga de NiTi é susceptível a corrosão por *pitting* em soluções contendo cloretos. O ataque no NiTi pelo  $\text{Cl}^-$  resulta em Ni sendo liberado na solução, e diminuição da concentração local de Ni nos locais de *pitting* [94]. O Ti remanescente reage com o oxigênio dissolvido da solução, formando óxido de titânio nas áreas corroídas [94]. A camada de produto de corrosão se expande ao longo de toda a superfície e é composta por  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$  e é pobre em Ni [94]. Os poros formados durante corrosão são possivelmente bloqueados pelos óxidos de titânio formados no seu interior [94]. Como resultado, uma camada de óxido uniforme e densa é formada [94]. Depois que a camada de óxido de titânio é formada sobre a totalidade da

superfície do NiTi, esta servirá como uma película de passivação, que retarda o processo de corrosão [94]. De acordo com alguns autores [95], a susceptibilidade do NiTi à corrosão por *pitting* aumenta à medida que a concentração de cloretos é aumentada. Isto também explica o valor mais alto de OCP (- 214 mV) que foi verificado na solução de Hanks, indicando que nesta solução, a liga estudada possui o potencial menos ativo. Já na solução de NaCl 0,9%, o valor mais alto de OCP verificado está relacionado com a menor temperatura utilizada. Estes resultados demonstram a importância da utilização da temperatura idêntica a corporal no ensaio eletroquímico.

Relacionando os valores de OCP obtidos com o pH dos eletrólitos, é possível observar que as soluções com maiores valores de pH (Tabela 4), HBSS e SBF, apresentaram valores de potenciais mais ativo (Figura 17). O NiTi tende a apresentar comportamento menos nobre em soluções com pH mais baixo [96]. Porém um estudo desenvolvido em solução de Hanks, variando o pH de 1-9 demonstrou que a resistência à corrosão do NiTi não é significativamente afetado pelo valor de pH [97]. Este fato indica que, no caso das soluções estudadas, a composição do meio teve maior influência sobre o comportamento do NiTi que o valor de pH.

Figura 17- Potencial de circuito aberto (OCP) em diferentes fluidos corpóreos simulados a 37 °C, e em NaCl 0,9% a 25°C.



Não foi verificado o efeito de borda durante os ensaios eletroquímicos, conforme observa-se na Figura 18. Nas Figura 19 e 20 estão apresentados os voltamogramas do NiTi nas diferentes soluções estudadas. Na varredura anódica é possível observar um ligeiro aumento da densidade de corrente, que pode ser associada a pequenas irregularidades do óxido superficial, permitindo a passagem da corrente (conforme indicado pelas setas na Figura 19). Este fenômeno de dissolução anódica na superfície indica o início da desestabilização da camada de óxido (corrosão por *pitting*). A varredura é direcionada para o sentido catódico quando o potencial atinge 2,0 V, e para todos os sistemas, as densidades de corrente do potencial inverso são maiores (Figura 19). Este comportamento pode estar associado com a corrosão por *pitting* da liga de NiTi nas soluções estudadas [93].

Na solução de NaCl 0,9%, as amostras de NiTi apresentaram densidades de corrente cerca de uma ordem de magnitude menores que as outras soluções estudadas (Figura 20), indicando que a menor temperatura utilizada (25 °C), visto que a temperatura funciona como catalisador da corrosão por *pitting* causada por cloretos [98]. Outro estudo [97] investigou os efeitos da temperatura na resistência à corrosão do NiTi em temperaturas que variaram de 10-80 °C e mostraram que a capacidade do NiTi de repassar é significativamente reduzida pelo aumento da temperatura. Além disso, na solução de NaCl 0,9% uma ruptura da camada passiva somente é verificada quando o potencial atinge 757 mV (Figura 19e).

Estudos utilizando outras ligas demonstraram que o íon bicarbonato é capaz de induzir a corrosão por *pitting* [99]. Considerando as soluções de fluido corpóreo simulado, a solução de Hanks demonstrou as menores densidades de corrente na zona passiva da curva de polarização. Isto provavelmente está associado com a maior concentração de íons  $\text{HCO}_3^-$  presentes na solução de Hanks (Tabela 3).

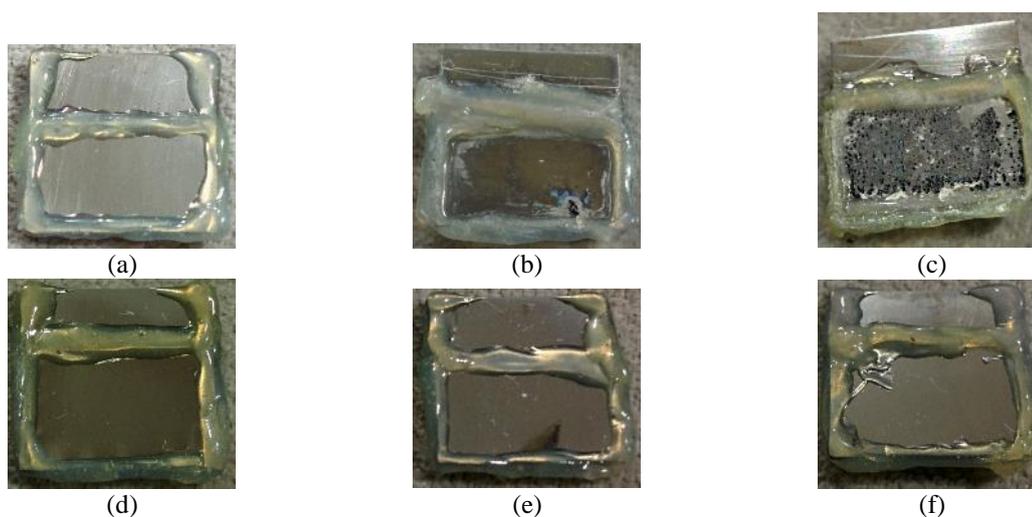
Na solução de Hanks, a camada de óxido sofreu a primeira ruptura quando o potencial aplicado alcançou 99 mV (com aumento de densidade de corrente de  $1,55 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  para  $8,72 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ), enquanto este valor foi de -78 mV (com aumento de densidade de corrente de  $3,20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  para  $1,17 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ) para a solução de Ringer, -119 mV (com aumento de densidade de corrente de  $2,80 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  para  $1,17 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ) para HBSS e -148 mV (com aumento de densidade de corrente de  $2,80 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  para  $1,39 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ) para SBF. Estes resultados demonstram uma menor tendência a corrosão do NiTi em solução de Hanks em comparação com as outras soluções estudadas, corroborando com os resultados obtidos em

condições espontâneas (Figura 17), onde o potencial de circuito aberto foi mais nobre em solução de Hanks.

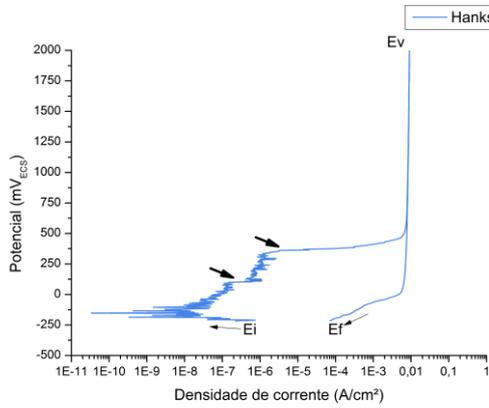
A alteração da zona passiva da curva de polarização, de outras ligas, devido a concentração de bicarbonato no eletrólito, foi descrita por outros autores [100]. Os íons bicarbonato promovem o crescimento do óxido na superfície, e como consequência, há aceleração das reações anódicas, resultando em menores densidades de corrente anódicas.

Apesar das curvas nas outras soluções apresentarem comportamentos similares (Figura 20), os potenciais em que ocorrem os aumentos súbitos de corrente variaram. Este fato sugere que não é possível comparar os resultados de estudos realizados em diferentes eletrólitos, mesmo se em ambos forem utilizados fluídos corporais simulados, pois poderia haver erro de interpretação quanto a resistência à corrosão por *pitting* da superfície estudada. Uma normatização de todos os parâmetros do teste de corrosão é importante para que se possa comparar estudos de diferentes autores referentes à proteção da superfície da liga de NiTi. É relevante observar que, de acordo com alguns autores [91], é difícil escolher uma solução ideal para simular o fluído corpóreo devido à complexidade do ambiente fisiológico humano. Outros autores sugerem ainda que os ácidos orgânicos encontrados no sangue também devem ser considerados na preparação dos fluídos corpóreos simulados [26]. Dentre as soluções estudadas neste trabalho, Hanks e HBSS demonstraram boa reprodutibilidade de resultados.

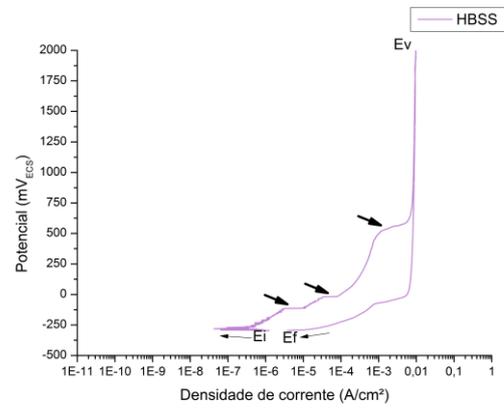
**Figura 18 – Fotografia digital da amostra lixada e isolada (a) e após ensaio eletroquímico em solução de (b) Hanks, (c) HBSS, (d) SBF, (e) Ringer e (f) NaCl 0,9%**



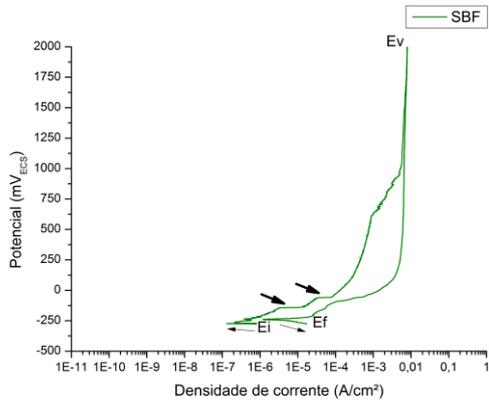
**Figura 19 – Polarizações potenciodinâmicas do NiTi nas diferentes soluções estudadas a 37 °C (a) Hanks, (b) HBSS, (c) SBF, (d) Ringer, e a 25 °C (e) NaCl 0,9%**



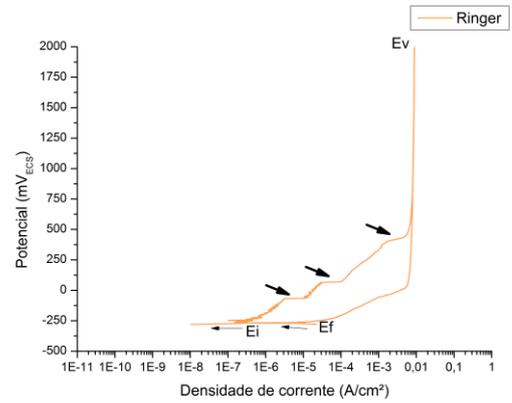
(a)



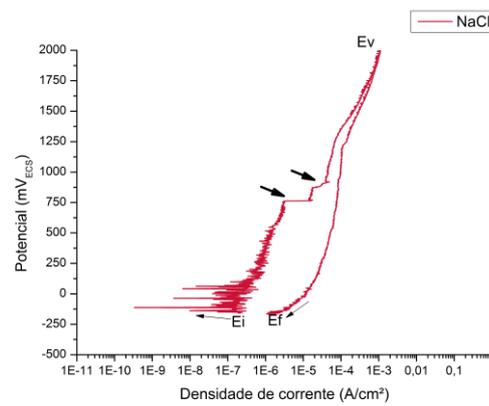
(b)



(c)

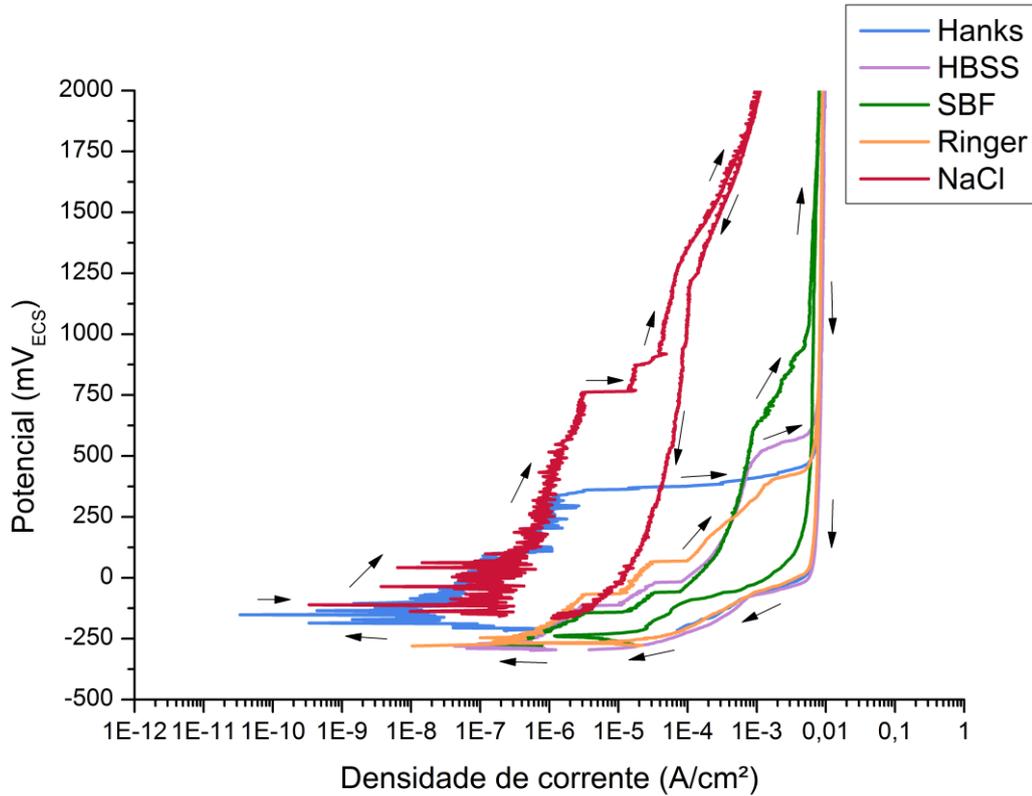


(d)



(e)

**Figura 20**–Gráfico comparativo das polarizações potenciodinâmicas realizadas nos diferentes fluidos corporais simulados a 37 °C e em solução de NaCl 0,9% a 25 °C



O potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) foram determinados por extrapolação das retas de Tafel, em software Corr View, usando ambas as ramificações, catódica e anódica, com um alcance de  $\pm 50$  mV a partir do OCP das curvas de polarização (Figura 20). O potencial de corrosão das amostras, considerando apenas os fluidos corporais simulados, variou de  $-291$  mV em solução de HBSS até  $-152$  mV na solução de Hanks (Tabela 5). Considerando que todas as amostras são constituídas do mesmo material e foram submetidas ao mesmo tratamento de superfície (polimento mecânico), e que os ensaios eletroquímicos foram executados com os mesmos parâmetros (temperatura, vedação e velocidade de varredura), a variação ocorrida no potencial de corrosão é provavelmente devida aos diferentes níveis de agressividade dos eletrólitos estudados. A solução de Hanks resultou numa menor agressividade em comparação com as outras soluções de fluido corporal simulado, o que é evidenciado pelo potencial de corrosão menos ativo e pelo desenvolvimento de menores densidades de corrente (Figura 20 e Tabela 5). Outros autores também demonstraram que a solução de Ringer é mais corrosiva que a solução de Hanks, e eles associaram esta variação à

presença de íons  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  na solução de Hanks, que beneficia a resistência a corrosão dos biomateriais metálicos, visto que os íons liberados  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  podem ser adsorvidos na superfície do material, formando um filme que restringe as ações anódicas [52,91]. É importante observar também, que a concentração de íons  $\text{Cl}^-$  é menor na solução de Hanks, quando comparado as outras soluções estudadas. Estudos indicam que a liga de NiTi é susceptível a corrosão por *pitting* em soluções contendo cloretos, e quando a concentração de cloretos é aumentada, o potencial em que ocorre o *pitting* é reduzido [95]. Na solução de HBSS, a liga de NiTi resultou em maiores densidades de corrente e potenciais mais ativos (Figura 20), o que era esperado devido aos resultados obtidos pelo OCP (Figura 17). Em condições de temperatura ambiente, na solução de NaCl 0,9% o potencial de corrosão identificado foi de  $-112$  mV (Tabela 5). Khalil-Allafi *et al* [26] encontraram resultados semelhantes quando compararam as soluções de NaCl 0,9% e de Ringer, o potencial de corrosão do NiTi mais alto foi medido no eletrólito de NaCl 0,9%. De acordo com o diagrama de Pourbaix, nas condições de pH estudadas, o mesmo fenômeno é esperado para todas as soluções: o Ni é dissolvido ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e o Ti é oxidado ( $\text{TiO}_2$ ) [101].

**Tabela 5 - Dados obtidos a partir da extrapolação da região de Tafel do NiTi em diferentes eletrólitos.**

Eletrólito	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (mV)
NaCl 0,9%	$1,91 \times 10^{-9}$	-112
Hanks	$7,01 \times 10^{-11}$	-214
Ringer	$1,20 \times 10^{-7}$	-245
SBF	$1,57 \times 10^{-7}$	-272
HBSS	$1,70 \times 10^{-7}$	-291

Os valores de  $i_{\text{corr}}$  obtidos (Tabela 5) também estão de acordo com outros estudos que analisaram NiTi polido e encontraram um menor valor de  $i_{\text{corr}}$  ( $1,07 \times 10^{-8}$ ) [24] na solução de Hanks, em comparação ao valor encontrado em estudo realizado na solução de SBF ( $3,98 \times 10^{-7}$ ) [23].

## 5.2.2 Caracterização superficial

Após os ensaios eletroquímicos, as amostras de NiTi foram analisadas por microscópio óptico, para relacionar com os resultados encontrados nos ensaios eletroquímicos. Um aumento das áreas irregulares foi observado em comparação com as amostras como recebidas (Figura 21-26). As áreas de corrosão por *pitting*, indicadas por setas (Figura 22-26), mostram o ataque

eletroquímico verificado nas curvas de polarização potenciodinâmicas (Figura 20). Alguns estudos demonstraram que a corrosão por *pitting* é influenciada fortemente por halogênios, principalmente cloretos [102–105]. As soluções estudadas apresentam altas concentrações de íons  $\text{Cl}^-$ , o que justifica, portanto, a corrosão por *pitting*. Pites são normalmente formados em metais e ligas auto passiváveis, através da formação de células ativa-passiva. Os íons  $\text{Cl}^-$  permeiam em alguns pontos da superfície, devido a sua mobilidade, e atravessam a camada passiva. Esta região se torna um sítio anódico, e inicia um processo de corrosão devido a característica catódica do restante da superfície. Adicionalmente, a presença de íons bicarbonato em soluções de fluido corporal simulado, justifica o aspecto altamente corroído da superfície das amostras, em relação àquela testada com solução de NaCl 0,9%, que não contém este íon.

Figura 21 - Imagens do NiTi polido mecanicamente obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b)

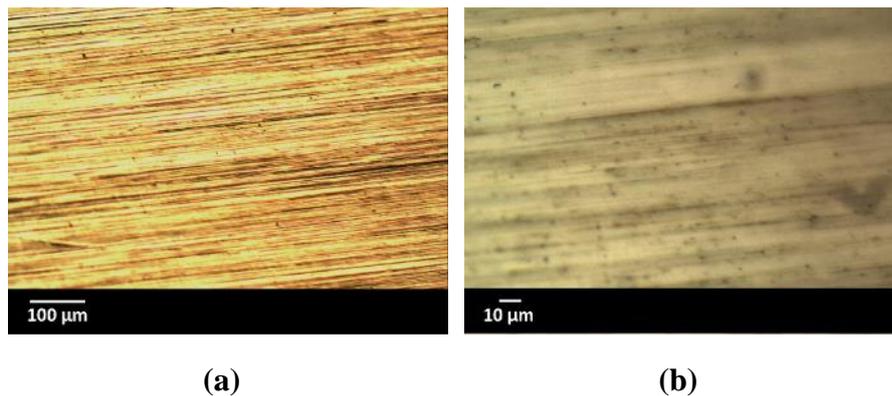


Figura 22 - Imagens do NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de Hanks a 37 °C, obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b)

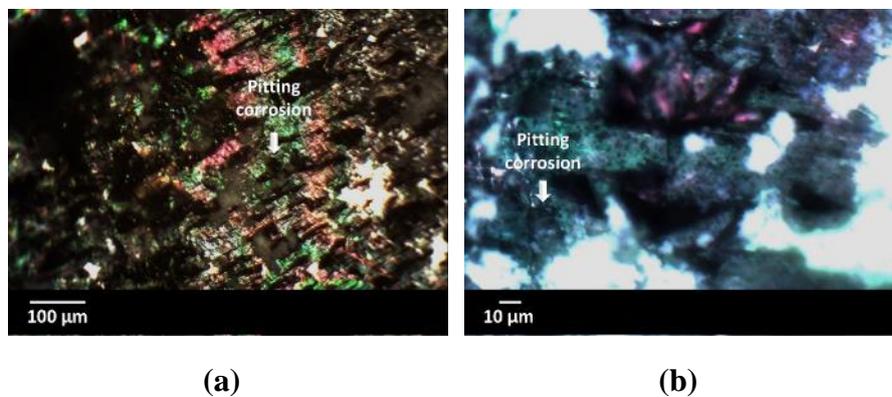


Figura 23 - Imagens do NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de SBF a 37 °C, obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b)

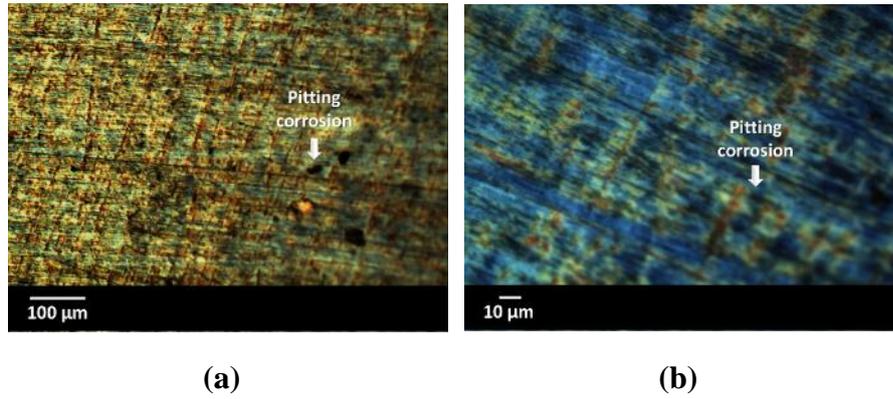


Figura 24 - Imagens do NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de HBSS a 37 °C, obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b)

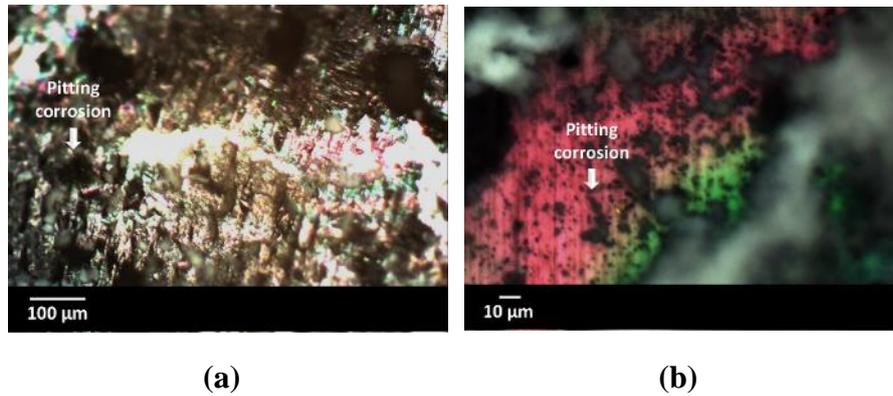


Figura 25 - Imagens do NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de Ringer a 37 °C, obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b)

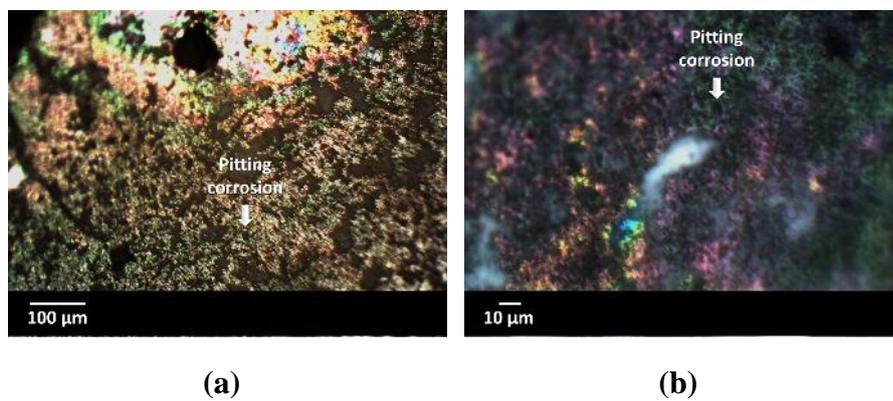
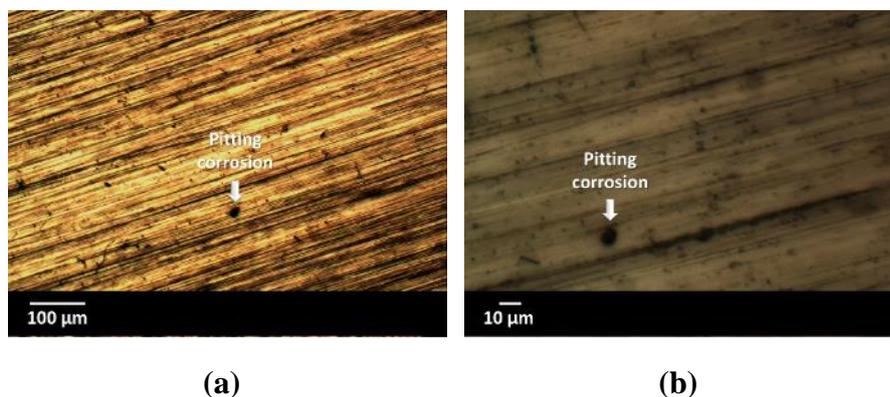


Figura 26 - Imagens do NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de NaCl 0,9% a 25 °C, obtidas por microscópio óptico (a) e detalhe (b)



### 5.3 Conclusões parciais

Tão importante quanto desenvolver tratamentos de superfície para a liga de NiTi, é avaliar o revestimento utilizando metodologia apropriada. Considerando que resistência à corrosão é uma das principais características que deve ser avaliada nesta liga, é de suma importância padronizar os parâmetros do ensaio eletroquímico, como o eletrólito, permitindo assim a comparação de revestimentos obtidos por diferentes autores.

Este estudo comparou os eletrólitos mais comumente utilizados para simular o fluido corpóreo: Hanks, HBSS, SBF e Ringer. Os resultados eletroquímicos e morfológicos demonstraram que o NiTi apresenta o mesmo mecanismo de corrosão (*pitting* induzido por  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ ) em todos os fluidos corporais simulados estudados. No entanto, a solução de Hanks demonstrou a menor agressividade quando comparada as outras soluções, o que é evidenciado pelo potencial de corrosão menos ativo e pelo desenvolvimento de menores valores de densidades de corrente. Este fato está provavelmente relacionado com a menor concentração de cloretos presente na solução de Hanks. Na solução de HBSS, o NiTi demonstrou os maiores valores de densidade de corrente, e o potencial mais ativo. Esta agressividade da solução está possivelmente relacionada com a alta concentração de íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , que apresentam alto potencial corrosivo. As soluções de Hanks e de HBSS apresentaram as melhores reprodutibilidades de resultados. Portanto, considerando que o HBSS representa o ambiente mais extremo, esta solução para ser a mais indicada para estudar o comportamento eletroquímico da superfície do NiTi.

## 6 CONCLUSÕES

O  $\text{TiO}_2$  formado na superfície do NiTi, pelos tratamentos térmicos de memória de forma, parecem beneficiar a biocompatibilidade da superfície, visto que diminuem a quantidade de Ni disponível na superfície, e resultam em superfícies molháveis. Tão importante quanto desenvolver tratamentos de superfície para a liga de NiTi, é avaliar o revestimento utilizando metodologia apropriada. Considerando que resistência a corrosão é uma das principais características que deve ser avaliada nesta liga, é de suma importância padronizar os parâmetros do ensaio eletroquímico, como o eletrólito, permitindo assim a comparação de revestimentos apresentados na literatura científica. Os resultados eletroquímicos e morfológicos indicaram que o NiTi apresenta o mesmo mecanismo de corrosão (*pitting* induzido por  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ ) em todos os fluidos corporais simulados estudados. No entanto, a agressividade das soluções estudadas foram distintas, e considerando que o HBSS representa um meio com condições mais agressivas, nestes ensaios considerados acelerados, esta solução pode ser indicada para a avaliação do comportamento eletroquímico da superfície do NiTi.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros:

- estudo eletroquímico em solução de HBSS para avaliar o comportamento eletroquímico da camada de  $\text{TiO}_2$  formada na superfície do NiTi por tratamento térmico;
- teste de *bending* para verificar a resistência a ruptura do óxido formado nas amostras de tratamento térmico;
- estudo *in vitro* e *in vivo* para avaliação da camada de  $\text{TiO}_2$  formada na superfície do NiTi por tratamento térmico.

## 8 TRABALHOS PULICADOS

A. R. S. Witt, L. M. Antonini, L. T. Führ, I. Savariz, D. J. Villarinho, C. E. B. Marino, C. F. Malfatti. The electrochemical behavior of anodized NiTi in SBF.(1217) Congresso EUROCORR, 2013.

L. T. Führ, A. R. S. Witt, L. M. Antonini, T. S. Souza, D. J. Villarinho, C. F. Malfatti. Efeito dos parâmetros operacionais do processo de eletropolimento sobre a morfologia e composição da superfície de Nitinol. (23075) Congresso ABM, 2013.

A. R. S. Witt, L. T. Führ, L. M. Antonini, S. V. Milesi, D. J. Villarinho, C. F. Malfatti. Caracterização eletroquímica de Nitinol anodizado. (23079) Congresso ABM, 2013.

A. W. Hansen, M. E. Souza, L. M. Antonini, D. J. Villarinho, J. C. K. Neves, C. E. B. Marino, C. F. Malfatti. Effects of oxidation time and temperature on oxide layer obtained on NiTi.(2B-35) Congresso COLAOB, 2014.

M. L. Gamba, D. B. Marcelo, F. R. Fernandes, L. M. Antonini, A. W. Hansen, C. F. Malfatti. Applications of neural networks for the study of Ti and TiO<sub>2</sub> surface treatment effect on the osseointegration process. (2F-4) Congresso COLAOB, 2014.

S. V. Milesi, A. R. S. Witt, C. A. S. Macedo, P. R. S. Sanches, L. M. Antonini, C. F. Malfatti. Surface characterization of Ti6Al4V hip prosthesis with inflammatory response. (2B-26)Congresso COLAOB, 2014.

A. W. Hansen, L. M. Antonini, L. T. Führ, C. E. B. Marino, C. F. Malfatti. The influence of electrolyte composition in electrochemical behavior of NiTi used as biomaterial.(7293) Congresso EUROCORR, 2014.

A. R. S. Witt, L. T. Führ, L. M. Antonini, C. E. B. Marino, L. V. R. Beltrami, C. F. Malfatti. Avaliação do comportamento eletroquímico do Nitinol em diferentes soluções fisiológicas. (190) Congresso INTERCORR, 2014.

A. W. Hansen, L. T. Führ, L. M. Antonini, D. J. Villarinho, C. E. B. Marino, C. F. Malfatti. The electrochemical behavior of NiTi in different simulated body fluids.(3056-14) (enviadoem 26/06/2014) Materials Research.

## 9 REFERÊNCIAS

- [1] T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel, An overview of nitinol medical applications, *Mater. Sci. Eng.* 273–275 (1999) 149–160. doi:10.1016/S0921-5093(99)00294-4.
- [2] M.F. Chen, X.J. Yang, R.X. Hu, Z.D. Cui, H.C. Man, Bioactive NiTi shape memory alloy used as bone bonding implants, *Mater. Sci. Eng. C.* 24 (2004) 497–502. doi:10.1016/j.msec.2003.11.001.
- [3] S.A. Shabalovskaya, G.C. Rondelli, A.L. Undisz, J.W. Anderegg, T.D. Burleigh, M.E. Rettenmayr, The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces, *Biomaterials.* 30 (2009) 3662–3671. doi:10.1016/j.biomaterials.2009.03.034.
- [4] A. Holton, E. Walsh, A. Anayiotos, G. Pohost, R. Venugopalan, Comparative MRI compatibility of 316 L stainless steel alloy and nickel-titanium alloy stents, *J. Cardiovasc. Magn. Reson. Off. J. Soc. Cardiovasc. Magn. Reson.* 4 (2002) 423–430.
- [5] A.L. Shao, Y. Cheng, Y. Zhou, M. Li, T.F. Xi, Y.F. Zheng, et al., Electrochemistry properties of multilayer TiN/Ti coatings on NiTi alloy for cardiac occluder application, *Surf. Coatings Technol.* 228, Supplement 1 (2013) S257–S261. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.05.129.
- [6] S.A. Fadlallah, N. El-Bagoury, S.M.F. Gad El-Rab, R.A. Ahmed, G. El-Ousamii, An overview of NiTi shape memory alloy: Corrosion resistance and antibacterial inhibition for dental application, *J. Alloys Compd.* 583 (2014) 455–464. doi:10.1016/j.jallcom.2013.08.029.
- [7] A. Nespoli, V. Dallolio, F. Stortiero, S. Besseghini, F. Passaretti, E. Villa, Design and thermo-mechanical analysis of a new NiTi shape memory alloy fixing clip, *Mater. Sci. Eng. C.* 37 (2014) 171–176. doi:10.1016/j.msec.2014.01.001.
- [8] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.* 56 (2014) 1078–1113. doi:10.1016/j.matdes.2013.11.084.
- [9] S.M. Toker, D. Canadinc, Evaluation of the biocompatibility of NiTi dental wires: A comparison of laboratory experiments and clinical conditions, *Mater. Sci. Eng. C.* 40 (2014) 142–147. doi:10.1016/j.msec.2014.03.060.
- [10] M. Frotscher, P. Nörtershäuser, C. Somsen, K. Neuking, R. Böckmann, G. Eggeler, Microstructure and structural fatigue of ultra-fine grained NiTi-stents, *Mater. Sci. Eng.* 503 (2009) 96–98. doi:10.1016/j.msea.2008.02.059.
- [11] F.A. Vechietti, Estudo das temperaturas de transformação de fases e da caracterização da superfície da liga NiTi submetida a diferentes tratamentos térmicos para aplicação em órtese metálica, UFRGS, 2012. <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/79840/000901254.pdf?sequence=1> (accessed June 24, 2014).
- [12] D. Vojtěch, M. Voděrová, J. Fojt, P. Novák, T. Kubásek, Surface structure and corrosion resistance of short-time heat-treated NiTi shape memory alloy, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1573–1582. doi:10.1016/j.apsusc.2010.08.097.
- [13] R.E. McMahon, J. Ma, S.V. Verkhoturov, D. Munoz-Pinto, I. Karaman, F. Rubitschek, et al., A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel–titanium and titanium–niobium shape memory alloys, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2863–2870. doi:10.1016/j.actbio.2012.03.034.
- [14] V.C. Dinca, S. Soare, A. Barbalat, C.Z. Dinu, A. Moldovan, I. Stoica, et al., Nickel–titanium alloy: Cytotoxicity evaluation on microorganism culture, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4619–4624. doi:10.1016/j.apsusc.2005.07.093.

- [15] D.J. Wever, A.G. Veldhuizen, M.M. Sanders, J.M. Schakenraad, J.R. van Horn, Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy, *Biomaterials*. 18 (1997) 1115–1120. doi:10.1016/S0142-9612(97)00041-0.
- [16] P. Filip, J. Lausmaa, J. Musialek, K. Mazanec, Structure and surface of TiNi human implants, *Biomaterials*. 22 (2001) 2131–2138. doi:10.1016/S0142-9612(00)00404-X.
- [17] F. Amini, A. Borzabadi Farahani, A. Jafari, M. Rabbani, In vivo study of metal content of oral mucosa cells in patients with and without fixed orthodontic appliances, *Orthod. Craniofac. Res.* 11 (2008) 51–56.
- [18] F. Faccioni, P. Franceschetti, M. Cerpelloni, M.E. Fracasso, In vivo study on metal release from fixed orthodontic appliances and DNA damage in oral mucosa cells, *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* 124 (2003) 687–693. doi:10.1016/j.ajodo.2003.09.010.
- [19] E. Rojas, L.A. Herrera, L.A. Poirier, P. Ostrosky-Wegman, Are metals dietary carcinogens?, *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 443 (1999) 157–181. doi:10.1016/S1383-5742(99)00018-6.
- [20] D. Beyersmann, A. Hartwig, Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms, *Arch. Toxicol.* 82 (2008) 493–512. doi:10.1007/s00204-008-0313-y.
- [21] B. Desoize, Cancer and Metals and Metal Compounds:: Part I—Carcinogenesis, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 42 (2002) 1–3. doi:10.1016/S1040-8428(02)00017-3.
- [22] H. Seiler, A. Sigel, H. Sigel, *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*, CRC Press, 1994.
- [23] D. Qiu, A. Wang, Y. Yin, Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite/zirconia composite coating on NiTi fabricated by electrochemical deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1774–1778. doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.014.
- [24] T. Zhao, Y. Li, Y. Xiang, X. Zhao, T. Zhang, Surface characteristics, nano-indentation and corrosion behavior of Nb implanted NiTi alloy, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 4404–4410. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.03.061.
- [25] W. Chrzanowski, E.A.A. Neel, D.A. Armitage, J.C. Knowles, Effect of surface treatment on the bioactivity of nickel–titanium, *Acta Biomater.* 4 (2008) 1969–1984. doi:10.1016/j.actbio.2008.05.010.
- [26] J. Khalil-Allafi, B. Amin-Ahmadi, M. Zare, Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications, *Mater. Sci. Eng. C*. 30 (2010) 1112–1117. doi:10.1016/j.msec.2010.06.007.
- [27] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*. 27 (2006) 2907–2915. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [28] H.T. Siu, H.C. Man, Fabrication of bioactive titania coating on nitinol by plasma electrolytic oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 274 (2013) 181–187. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.008.
- [29] D. Vojtěch, P. Novák, M. Novák, L. Joska, T. Fabián, J. Maixner, et al., Cyclic and isothermal oxidations of nitinol wire at moderate temperatures, *Intermetallics*. 16 (2008) 424–431. doi:10.1016/j.intermet.2007.12.006.
- [30] L.L. Hench, J. Wilson, INTRODUCTION, in: *Introd. Bioceram.*, WORLD SCIENTIFIC, 1993: pp. 1–24. [http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814317351\\_0001](http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814317351_0001) (accessed January 12, 2015).
- [31] J.F. Osborn, [Biomaterials and their application to implantation], *Schweiz. Monatsschrift Für Zahnheilkd. Rev. Mens. Suisse Odonto-Stomatol. SSO.* 89 (1979) 1138–1139.
- [32] A. Kapanen, J. Ilvesaro, A. Danilov, J. Ryhänen, P. Lehenkari, J. Tuukkanen, Behaviour of Nitinol in osteoblast-like ROS-17 cell cultures, *Biomaterials*. 23 (2002) 645–650. doi:10.1016/S0142-9612(01)00143-0.

- [33] H. Funakubo, *Shape Memory Alloys*, C R C Press LLC, 1987.
- [34] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 1999.
- [35] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 511–678. doi:10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.
- [36] Y. Zhong, K. Gall, T. Zhu, Atomistic characterization of pseudoelasticity and shape memory in NiTi nanopillars, *Acta Mater.* 60 (2012) 6301–6311. doi:10.1016/j.actamat.2012.08.004.
- [37] J.A. Shaw, D.S. Grummon, J. Foltz, Superelastic NiTi honeycombs: fabrication and experiments, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) S170–S178. doi:10.1088/0964-1726/16/1/S17.
- [38] I.A. for R. on C. IARC, ed., *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, (1990).
- [39] L. El Medawar, P. Rocher, J.-C. Hornez, M. Traisnel, J. Breme, H.F. Hildebrand, Electrochemical and cytocompatibility assessment of NiTiNOL memory shape alloy for orthodontic use, *Biomol. Eng.* 19 (2002) 153–160. doi:10.1016/S1389-0344(02)00041-2.
- [40] X. Lü, X. Bao, Y. Huang, Y. Qu, H. Lu, Z. Lu, Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles, *Biomaterials.* 30 (2009) 141–148. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.09.011.
- [41] M. Taira, M.S. Toguchi, Y. Hamada, M. Okazaki, J. Takahashi, R. Ito, et al., Studies on cytotoxicity of nickel ions using C3H10T1/2 fibroblast cells, *J. Oral Rehabil.* 27 (2000) 1068–1072. doi:10.1111/j.1365-2842.2000.00608.x.
- [42] D. Trombetta, M.R. Mondello, F. Cimino, M. Cristani, S. Pergolizzi, A. Saija, Toxic effect of nickel in an in vitro model of human oral epithelium, *Toxicol. Lett.* 159 (2005) 219–225. doi:10.1016/j.toxlet.2005.05.019.
- [43] J.C. Wataha, P.E. Lockwood, A. Schedle, M. Noda, S. Bouillaguet, Ag, Cu, Hg and Ni ions alter the metabolism of human monocytes during extended low-dose exposures, *J. Oral Rehabil.* 29 (2002) 133–139. doi:10.1046/j.1365-2842.2002.00845.x.
- [44] S. Plant, D. Grant, L. Leach, Behaviour of human endothelial cells on surface modified NiTi alloy, *Biomaterials.* 26 (2005) 5359–5367. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.01.067.
- [45] G.C. McKay, R. Macnair, C. MacDonald, M.H. Grant, Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line, *Biomaterials.* 17 (1996) 1339–1344. doi:10.1016/S0142-9612(96)80012-3.
- [46] M. Berger-Gorbet, B. Broxup, C. Rivard, L. Yahia, Biocompatibility testing of NiTi screws using immunohistochemistry on sections containing metallic implants, *J. Biomed. Mater. Res.* 32 (1996) 243–248. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199610)32:2<243::AID-JBM14>3.3.CO;2-5.
- [47] S.A. Bernard, V.K. Balla, N.M. Davies, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Bone cell–materials interactions and Ni ion release of anodized equiatomic NiTi alloy, *Acta Biomater.* 7 (2011) 1902–1912. doi:10.1016/j.actbio.2011.01.004.
- [48] Y. Horiuchi, M. Horiuchi, T. Hanawa, K. Soma, Effect of surface modification on the photocatalysis of Ti-Ni alloy in orthodontics, *Dent. Mater. J.* 26 (2007) 924–929.
- [49] S.R. Dhage, V.D. Choube, V. Samuel, V. Ravi, Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> at 100 °C, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2310–2313. doi:10.1016/j.matlet.2004.02.021.
- [50] D. Vojtech, L. Joska, J. Leitner, Influence of a controlled oxidation at moderate temperatures on the surface chemistry of nitinol wire, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5664–5669. doi:10.1016/j.apsusc.2008.03.014.
- [51] Y. Shen, G. Wang, L. Chen, H. Li, P. Yu, M. Bai, et al., Investigation of surface endothelialization on biomedical nitinol (NiTi) alloy: Effects of surface micropatterning combined with plasma nanocoatings, *Acta Biomater.* 5 (2009) 3593–3604. doi:10.1016/j.actbio.2009.05.021.

- [52] T. Shahrabi, S. Sanjabi, E. Saebnoori, Z.H. Barber, Extremely high pitting resistance of NiTi shape memory alloy thin film in simulated body fluids, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2791–2794. doi:10.1016/j.matlet.2008.01.052.
- [53] Z. Huan, L.E. Fratila-Apachitei, I. Apachitei, J. Duszczuk, Porous NiTi surfaces for biomedical applications, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5244–5249. doi:10.1016/j.apsusc.2012.02.002.
- [54] X.M. Liu, S.L. Wu, P.K. Chu, C.Y. Chung, C.L. Chu, K.W.K. Yeung, et al., Effects of water plasma immersion ion implantation on surface electrochemical behavior of NiTi shape memory alloys in simulated body fluids, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3154–3159. doi:10.1016/j.apsusc.2006.07.008.
- [55] Z. Lifeng, H. Yan, Y. Dayun, L. Xiaoying, X. Tingfei, Z. Deyuan, et al., The underlying biological mechanisms of biocompatibility differences between bare and TiN-coated NiTi alloys, *Biomed. Mater.* 6 (2011) 025012. doi:10.1088/1748-6041/6/2/025012.
- [56] R. Gupta, A. Kumar, Bioactive materials for biomedical applications using sol–gel technology, *Biomed. Mater.* 3 (2008) 034005. doi:10.1088/1748-6041/3/3/034005.
- [57] R. Nunes, J.H. Adams, M. Ammons, H.S. Avery, R.J. Barnhurst, J.C. Bean, et al., *Metals Handbook - Properties Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, United States of America, 1990.
- [58] M.P. Casaletto, G.M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandolfi, G. Scavia, Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 167–177. doi:10.1016/S0169-4332(00)00844-8.
- [59] M. Pohl, T. Glogowski, S. Kühn, C. Hessian, F. Unterumsberger, Formation of titanium oxide coatings on NiTi shape memory alloys by selective oxidation, *Mater. Sci. Eng.* 481–482 (2008) 123–126. doi:10.1016/j.msea.2007.02.151.
- [60] J. Katić, M. Metikoš-Huković, S.D. Škapin, M. Petravić, M. Varašanec, The potential-assisted deposition as valuable tool for producing functional apatite coatings on metallic materials, *Electrochimica Acta.* 127 (2014) 173–179. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.168.
- [61] T. Sun, M. Wang, W.-C. Lee, Surface characteristics, properties and in vitro biological assessment of a NiTi shape memory alloy after high temperature heat treatment or surface H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidation: A comparative study, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 45–58. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.05.003.
- [62] A. Undisz, R. Hanke, K.E. Freiberg, V. Hoffmann, M. Rettenmayr, The effect of heating rate on the surface chemistry of NiTi, *Acta Biomater.* (n.d.). doi:10.1016/j.actbio.2014.07.018.
- [63] G.S. Firstov, R.G. Vitchev, H. Kumar, B. Blanpain, J. Van Humbeeck, Surface oxidation of NiTi shape memory alloy, *Biomaterials.* 23 (2002) 4863–4871.
- [64] S. Barison, S. Cattarin, S. Daolio, M. Musiani, A. Tuissi, Characterisation of surface oxidation of nickel–titanium alloy by ion-beam and electrochemical techniques, *Electrochimica Acta.* 50 (2004) 11–18. doi:10.1016/j.electacta.2004.07.007.
- [65] H.-C. Kim, Y.-I. Yoo, J.-J. Lee, Development of a NiTi actuator using a two-way shape memory effect induced by compressive loading cycles, *Sensors Actuators Phys.* 148 (2008) 437–442. doi:10.1016/j.sna.2008.08.019.
- [66] M.S. Shakeri, H. Aghajani, Modeling of stress relaxation process, case study: Shape setting heat treatment of a Ni rich-NiTi alloy, *J. Alloys Compd.* 574 (2013) 119–123. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.284.
- [67] ISO 4288:1996 Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Rules and procedures for the assessment of surface texture., (1996).

- [68] X. Yu, Z. Wang, Y. Jiang, X. Zhang, Surface Gradient Material: From Superhydrophobicity to Superhydrophilicity, *Langmuir*. 22 (2006) 4483–4486. doi:10.1021/la053133c.
- [69] A.M. Selman, Z. Hassan, Influence of deposition temperature on the growth of rutile TiO<sub>2</sub> nanostructures by CBD method on seed layer prepared by RF magnetron sputtering, *Superlattices Microstruct.* 64 (2013) 27–36. doi:10.1016/j.spmi.2013.09.018.
- [70] Y.W. Gu, B.Y. Tay, C.S. Lim, M.S. Yong, Characterization of bioactive surface oxidation layer on NiTi alloy, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 2038–2049. doi:10.1016/j.apsusc.2005.03.207.
- [71] C.H. Xu, X.Q. Ma, S.Q. Shi, C.H. Woo, Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450–750 °C, *Mater. Sci. Eng.* 371 (2004) 45–50. doi:10.1016/S0921-5093(03)00287-9.
- [72] K.E. Freiberg, S. Bremer-Streck, M. Kiehntopf, M. Rettenmayr, A. Undisz, Effect of thermomechanical pre-treatment on short- and long-term Ni release from biomedical NiTi, *Acta Biomater.* 10 (2014) 2290–2295. doi:10.1016/j.actbio.2014.01.003.
- [73] A. Undisz, F. Schrempel, W. Wesch, M. Rettenmayr, Mechanism of oxide layer growth during annealing of NiTi, *J. Biomed. Mater. Res. A*. 100A (2012) 1743–1750. doi:10.1002/jbm.a.34133.
- [74] D.J. Villarinho, Caracterização de uma liga NiTi visando confecção e aplicação como material biomédico em órtese Grampo de Judet, (2010). <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/25054> (accessed July 31, 2014).
- [75] W. Tillmann, S. Momeni, Deposition of superelastic composite NiTi based films, *Vacuum*. 104 (2014) 41–46. doi:10.1016/j.vacuum.2013.12.010.
- [76] D. Yang, H.C. Jiang, M.J. Zhao, L.J. Rong, Microstructure and mechanical behaviors of electron beam welded NiTi shape memory alloys, *Mater. Des.* 57 (2014) 21–25. doi:10.1016/j.matdes.2013.12.039.
- [77] M. Svetina, L. Colombi Ciacchi, O. Sbaizero, S. Meriani, A. De Vita, Deposition of calcium ions on rutile (110): a first-principles investigation, *Acta Mater.* 49 (2001) 2169–2177.
- [78] A. Mazare, M. Dilea, D. Ionita, I. Titorencu, V. Trusca, E. Vasile, Changing bioperformance of TiO<sub>2</sub> amorphous nanotubes as an effect of inducing crystallinity, *Bioelectrochemistry*. 87 (2012) 124–131. doi:10.1016/j.bioelechem.2012.01.002.
- [79] V. Belaud, S. Valette, G. Stremdoerfer, M. Bigerelle, S. Benayoun, Wettability versus roughness: Multi-scales approach, *Tribol. Int.* (n.d.). doi:10.1016/j.triboint.2014.07.002.
- [80] Y.J. Lim, Y. Oshida, C.J. Andres, M.T. Barco, Surface characterizations of variously treated titanium materials, *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*. 16 (2001) 333–342.
- [81] L. Ponsonnet, K. Reybier, N. Jaffrezic, V. Comte, C. Lagneau, M. Lissac, et al., Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour, *Mater. Sci. Eng. C*. 23 (2003) 551–560. doi:10.1016/S0928-4931(03)00033-X.
- [82] R.A. Freitas, *Nanomedicine, Volume I: Basic Capabilities*, 1 edition, CRC Press, Austin, TX, 1999.
- [83] C. Wirth, V. Comte, C. Lagneau, P. Exbrayat, M. Lissac, N. Jaffrezic-Renault, et al., Nitinol surface roughness modulates in vitro cell response: a comparison between fibroblasts and osteoblasts, *Mater. Sci. Eng. C*. 25 (2005) 51–60. doi:10.1016/j.msec.2004.06.001.
- [84] W. Shen, K. Cai, Z. Yang, Y. Yan, W. Yang, P. Liu, Improved endothelialization of NiTi alloy by VEGF functionalized nanocoating, *Colloids Surf. B Biointerfaces*. 94 (2012) 347–353. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.02.009.

- [85] Y. Arima, H. Iwata, Effect of wettability and surface functional groups on protein adsorption and cell adhesion using well-defined mixed self-assembled monolayers, *Biomaterials*. 28 (2007) 3074–3082. doi:10.1016/j.biomaterials.2007.03.013.
- [86] F04 Committee, Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices, ASTM International, 2008. <http://www.astm.org/doiLink.cgi?F2129> (accessed December 5, 2013).
- [87] X.M. Liu, S.L. Wu, P.K. Chu, C.Y. Chung, C.L. Chu, Y.L. Chan, et al., In vitro corrosion behavior of TiN layer produced on orthopedic nickel–titanium shape memory alloy by nitrogen plasma immersion ion implantation using different frequencies, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 2463–2466. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.017.
- [88] N. Bayat, S. Sanjabi, Z.H. Barber, Improvement of corrosion resistance of NiTi sputtered thin films by anodization, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8493–8499. doi:10.1016/j.apsusc.2011.05.001.
- [89] P. Shi, F.T. Cheng, H.C. Man, Improvement in corrosion resistance of NiTi by anodization in acetic acid, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2385–2388. doi:10.1016/j.matlet.2006.09.020.
- [90] H.H. Park, I.S. Park, K.S. Kim, W.Y. Jeon, B.K. Park, H.S. Kim, et al., Bioactive and electrochemical characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium via anodic oxidation, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 6109–6114. doi:10.1016/j.electacta.2010.05.082.
- [91] C. hao Liang, Z. Mou, Effects of different simulated fluids on anticorrosion biometallic materials, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 11 (2001).
- [92] D.O. Flamini, M. Saugo, S.B. Saidman, Electrodeposition of polypyrrole on Nitinol alloy in the presence of inhibitor ions for corrosion protection, *Corros. Sci.* 81 (2014) 36–44. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.063.
- [93] A. Maho, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Electrochemical Investigation of Nitinol/Tantalum Hybrid Surfaces Modified by Alkylphosphonic Self-Assembled Monolayers, *Electrochimica Acta*. (n.d.). doi:10.1016/j.electacta.2013.11.008.
- [94] T. Hu, C. Chu, Y. Xin, S. Wu, K.W.K. Yeung, P.K. Chu, Corrosion products and mechanism on NiTi shape memory alloy in physiological environment, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 350–358. doi:10.1557/JMR.2010.0051.
- [95] X. Li, J. Wang, E. Han, W. Ke, Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires, *Acta Biomater.* 3 (2007) 807–815. doi:10.1016/j.actbio.2007.02.002.
- [96] H.-S. Ahn, M.-J. Kim, H.-J. Seol, J.-H. Lee, H.-I. Kim, Y.H. Kwon, Effect of pH and temperature on orthodontic NiTi wires immersed in acidic fluoride solution, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 79 (2006) 7–15. doi:10.1002/jbm.b.30505.
- [97] C. Trépanier, A.R. Pelton, Effect of temperature and pH on the corrosion resistance of Nitinol, in: *Med. Device Mater. II Proc. Mater. Process. Med. Devices Conf. 2004 August 25-27 2004 St Paul Minn., ASM International, 2005: p. 392.* [http://www.nitinol.com/media/reference-library/133\\_trepanier\\_pelton\\_2005.pdf](http://www.nitinol.com/media/reference-library/133_trepanier_pelton_2005.pdf) (accessed January 14, 2015).
- [98] J.O. Park, S. Matsch, H. Böhni, Effects of Temperature and Chloride Concentration on Pit Initiation and Early Pit Growth of Stainless Steel, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B34–B39. doi:10.1149/1.1430415.
- [99] J. Han, J. Zhang, J.W. Carey, Effect of bicarbonate on corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub> saturated brines, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 5 (2011) 1680–1683. doi:10.1016/j.ijggc.2011.08.003.

- [100] A. Torres-Islas, J.G. Gonzalez-Rodriguez, J. Uruchurtu, S. Serna, Stress corrosion cracking study of microalloyed pipeline steels in dilute NaHCO<sub>3</sub> solutions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2831–2839. doi:10.1016/j.corsci.2008.07.007.
- [101] N. Takeno, *Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, 2005.
- [102] E.E. Abd El Aal, On the pitting corrosion currents of zinc by chloride anions, *Corros. Sci.* 46 (2004) 37–49. doi:10.1016/S0010-938X(03)00110-0.
- [103] A. Boag, R.J. Taylor, T.H. Muster, N. Goodman, D. McCulloch, C. Ryan, et al., Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment, *Corros. Sci.* 52 (2010) 90–103. doi:10.1016/j.corsci.2009.08.043.
- [104] A. g. Muñoz, J.B. Bessone, Pitting of aluminium in non-aqueous chloride media, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1447–1463. doi:10.1016/S0010-938X(98)00199-1.
- [105] Y. Tan, Understanding the effects of electrode inhomogeneity and electrochemical heterogeneity on pitting corrosion initiation on bare electrode surfaces, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1845–1864. doi:10.1016/j.corsci.2011.02.002.