



**Grupo de Estudos
De Processos Eletroquímicos
e Eletroanalíticos**



COORDENADOR: Prof. Dr. Almir Spinelli

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CFM - CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

QMC - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**EFEITOS DO ELETROPOLIMENTO, pH e TRATAMENTO TÉRMICO
SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UMA LIGA DE NITINOL
UTILIZADA EM IMPLANTES ENDOVASCULARES**

Acadêmico: Anderson Garbuglio de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Florianópolis-SC

Novembro de 2004

*Aos meus pais Silene e Wanderley,
à minha avó Josepha
e à Aline e Patrícia,
pelo carinho e imensurável apoio.*

Este trabalho foi realizado no **GEPEEA** – Grupo de Estudos de **Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos**, situado no laboratório 310 do Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, o qual é coordenado pelo Prof. Dr. Almir Spinelli.

A Deus, que mostrou o caminho certo a ser seguido, que me orientou e iluminou em todos os momentos.

Aos meus pais, pela atenção integral, pelo apoio e incentivo que sempre me deram em todas as escolhas da minha vida.

Ao Prof. Dr. Almir Spinelli, por seu exemplo de orientação, sua valiosa amizade, sua dedicação e por se apresentar como uma grandiosa fonte de preciosos conselhos e ensinamentos.

Ao Sr. Ricardo Peres da empresa Nano Endoluminal, por sua confiança, amizade e suporte financeiro.

Aos amigos do GEPEEA: Fernando, Marco, Ana Karina, Cristine, Cristiano e Ivanise.

Aos amigos: Rafael, Edmar, Ricardo, Álvaro, Marcelo, Carlos Alberto, Isaías, Luana pelos bons momentos compartilhados.

Ao Capitão Laurenny Magalhães, que me mostrou que empenho e força de vontade são as bases para vencer na vida.

Aos inúmeros amigos aqui não mencionados, que de alguma forma participaram desta importante etapa da minha vida.

A todos os Professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, que ao meu ver colaboraram na soma dos conhecimentos adquiridos.

Ao Departamento de Química e à Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Índice

<i>1. Resumo</i>	<i>5</i>
<i>2. Introdução</i>	<i>6</i>
<i>3. Materiais e métodos</i>	<i>8</i>
<i>3.1 Materiais</i>	<i>8</i>
<i>3.2 Sistema eletroquímico</i>	<i>8</i>
<i>3.3 Análise de superfície</i>	<i>9</i>
<i>4. Resultados e discussão</i>	<i>10</i>
<i>4.1 Influência do Eletropolimento</i>	<i>10</i>
<i>4.2 Influência do pH</i>	<i>13</i>
<i>4.3 Influência do tratamento térmico</i>	<i>15</i>
<i>5. Conclusão</i>	<i>19</i>
<i>6. Referências bibliográficas</i>	<i>20</i>

1. Resumo

Foi estudado o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão de uma liga NiTi imersa em fluido biológico simulado AFNOR S90-701 (AFNOR - do francês Association Française de Normalisation) através de métodos eletroquímicos (medidas de potencial de circuito aberto (OCP – do inglês open circuit potential) em função do tempo e curvas de polarização potenciodinâmica), análise de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS – do inglês energy dispersive spectroscopy). As influências do eletropolimento, do pH da solução e do tratamento térmico aplicado à liga foram analisadas.

Os resultados mostraram que o eletropolimento realizado deixou a superfície da liga perfeitamente lisa, o que resultou em dados bastante precisos. Ao mesmo tempo, o perfil das curvas potenciodinâmicas e a composição superficial da liga metálica não foram afetados. Em fluido biológico simulado a liga apresentou potencial de corrosão (E_{corr}) de -613 ± 12 mV / ECS, densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) de $0,88 \pm 0,02$ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e potencial de transpassivação (E_{transp}) de 958 ± 40 mV / ECS. Uma grande região de passivação (aproximadamente 1300 mV) foi observada. O pH do meio mostrou ser bastante influente no comportamento eletroquímico da liga em estudo. Verificou-se que o potencial de corrosão é linearmente dependente do pH entre 2,0 e 7,4, com $\delta E_{\text{corr}} / \delta \text{pH} = -57$ mV.pH¹. Para pH superior a 7,4 o E_{corr} não variou significativamente. O tratamento térmico provocou uma diminuição da resistência à corrosão da liga. Isso foi percebido devido a: i) um aumento na densidade de corrente de corrosão; ii) uma diminuição no potencial de transpassivação e iii) um pequeno aumento na corrente de passivação.

Dados obtidos através de EDS apontaram a diminuição de 1,23% de Ti e 8,75% de Ni depois da imersão durante 60 minutos em solução de fluido biológico, e o surgimento de oxigênio sobre a superfície do eletrodo (5,27% – em porcentagem atômica) resultado característico da formação de um filme sobre a superfície do eletrodo.

Através de micrografias constatou-se que o polimento eletroquímico das ligas contribui para uma superfície mais homogênea (e portanto mais reprodutível) em comparação ao polimento mecânico. Em ambos os casos, porém, não há modificações significativas nas quantidades de Ni e Ti na superfície polida.

2. Introdução

Materiais biomédicos ou biomateriais são muito importantes na fabricação de uma grande variedade de aparelhos protéticos, os quais, dependendo do uso, são geralmente feitos de compostos metálicos, cerâmicos ou poliméricos. Dentre os materiais mais comuns utilizados para este fim, destacam-se o titânio e as ligas a base de titânio, especialmente a liga aproximadamente equiatômica de níquel e titânio (NiTi - nitinol). Devido a suas excelentes propriedades mecânicas [1,2], elevada resistência à corrosão em diferentes meios (alcalinos, ácidos e orgânicos) e biocompatibilidade, [3,4] estas ligas são amplamente usadas na fabricação de parafusos, aparelhos dentários e marca-passos [5]. As propriedades de memória de forma e de superelasticidade potencializam ainda o uso de ligas de nitinol em cirurgias minimamente invasivas [6,7] principalmente no campo de implantes endovasculares. Apesar das propriedades desejáveis para um biomaterial, a dissolução da camada de óxido formada espontaneamente sobre a superfície da liga constitui um mecanismo para a introdução de íons no corpo humano, o que pode afetar a biocompatibilidade e a integridade mecânica da prótese [8]. Além disso, as ligas em questão contêm uma grande quantidade do elemento níquel (55% em peso), o qual é conhecido por reações tóxicas, alérgicas e carcinogênicas quando em contato com tecidos vivos [9,10]. Ainda, este elemento é o causador mais comum de dermatites alérgicas e produz mais reações alérgicas do que todos os outros elementos combinados [11].

Pelos motivos apontados acima, entende-se que há a necessidade de um estudo detalhado destas ligas quanto a seu comportamento eletroquímico e resistência à corrosão em ambiente biológico simulado, assim como em ambientes mais agressivos, com variações significativas do pH nos quais estas ligas podem ser expostas. Outro parâmetro a ser considerado é o efeito que tratamentos térmicos podem produzir na resistência à corrosão e no comportamento anódico destas ligas metálicas. Sabe-se, por exemplo, que dependendo do tratamento térmico aplicado, ligas amorfas de $Mg_{18}\%Ni$ podem ter suas resistências à corrosão diminuídas devido à ação microgalvânica entre as fases cristalizadas de Mg e Mg_2Ni presentes [12]. Uma série de outras ligas metálicas amorfas também apresenta menor resistência à corrosão quando a elas são aplicados determinados processos de tratamento térmico [13-15].

** para maiores informações: [Microstructure and Surface Composition Effects on the Transpassivation of NiTi Wires for Implant Purposes](#)
Anderson Garbuglio de Oliveira, Fernando Carlos Giacomelli, Cristiano Giacomelli and Almir Spinelli
Published on the Web: JBCS, October 15, 2004.*

Levando-se em conta estas considerações, estudou-se o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão *in vitro* de uma liga nitinol em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 (AFNOR - do francês Association Française de Normalisation) com pH modificado, empregando-se para tal fim métodos eletroquímicos como curvas de potencial de circuito aberto (OCP – do inglês open circuit potential) em função do tempo e curvas de polarização potenciodinâmica, análise de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS – do inglês energy dispersive spectroscopy) e análise estrutural através de difração de raios-X (XRD – do inglês X ray diffraction). Além de estudos levando-se em conta o pH, este trabalho diz respeito a estudos da condição da superfície e de um processo de tratamento térmico aplicado à liga, essencial na confecção de próteses endovasculares.

3. Materiais e métodos

3.1 Materiais

Uma liga de NiTi aproximadamente equiatômica (Ni-50% Ti-50% - porcentagens atômicas) foi utilizada nos experimentos. Nos estudos de análise da superfície e do pH foi utilizada a liga metálica crua (não tratada termicamente). O processo de tratamento térmico aplicado, quando este foi estudado, compreendeu o aquecimento da liga metálica em 500 °C seguido de um banho de gelo. Fluido biológico simulado AFNOR S90-701 foi usado como solução de trabalho e preparada usando reagentes de grau analítico sem purificação prévia. Quando necessário, o pH das soluções foi ajustado utilizando-se soluções diluídas de NaOH ou H₃PO₄ usando-se um pHmetro Orion Modelo 720 A.

A composição do fluido biológico simulado AFNOR S90-701 utilizado nos experimentos é mostrado na tabela 1.

Tabela 1. Composição do fluido biológico simulado AFNOR S90-701 (g L⁻¹).

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

3.2 Sistema eletroquímico

As medidas eletroquímicas foram monitoradas usando-se um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 263A acoplado a um computador comercial contendo o software Soft Corr Corrosion Measurement Model 252/352 utilizado para aquisição e tratamento dos dados. A célula eletroquímica utilizada contém cinco aberturas: três são utilizadas para os eletrodos e duas para borbulhamento de nitrogênio no intuito de manter uma atmosfera inerte antes e durante os experimentos. O contra eletrodo (CE) foi um bastão de grafite e o eletrodo de referência (ER) foi o de calomelano saturado (ECS) conectado à célula através de um capilar de Luggin-Haber. Todos os potenciais

mencionados no texto se referem ao ECS. O eletrodo de trabalho (ET) foi um fio de nitinol de 10 mm de comprimento e 0,4 mm de diâmetro (área geométrica de 0,129 cm²), o qual foi confeccionado sobre um tubo de vidro usando-se resina epóxi. Antes dos experimentos a liga metálica foi polida mecanicamente com lixa e em seguida com alumina 1,0 µm e 0,05 µm ou polida eletroquimicamente usando-se uma solução contendo 10% HClO₄ e 90% CH₃COOH em volume, aplicando-se uma tensão de 23 V durante 5 segundos sobre o eletrodo. Em seguida, o eletrodo foi limpo em ultra-som, desengordurado com acetona, lavado com água desionizada e secado com jatos de ar quente. Os ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica foram realizados de acordo com a norma ASTM G5 [16] (ASTM – do inglês American Society for Testing and Materials) Os experimentos foram realizados após um processo de eletro-redução ($E_{\lambda,c} = -1,33$ V) com o intuito de reduzir os óxidos formados espontaneamente na superfície da liga metálica. A reprodutibilidade dos experimentos nestas condições é atingida com 5 minutos de redução potencioestática.

3.3 Análise de superfície

A morfologia da superfície das amostras antes e depois de submetidas aos experimentos eletroquímicos foi observada por meio de micrografias eletrônicas obtidas utilizando-se um microscópio Philips XL-30. A composição da superfície da liga metálica depois de ter sido imersa no meio agressivo foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os espectros foram obtidos utilizando-se um equipamento acoplado ao microscópio Philips XL-30. A análise estrutural de amostras do fio de nitinol cru tratado termicamente foi realizada por DRX (do inglês X Ray Diffraction) utilizando-se radiação monocromática Cu-K α . O valor de 2θ foi variado desde 20° até 120°.

4. Resultados e discussão

4.1 Influência do Eletropolimento

A figura 1 mostra o espectro de energia dispersiva (EDS) para a superfície de um fio de nitinol antes de ser submetido a ensaios eletroquímicos e polido de forma mecânica (A), a curva de potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para o material imerso em fluido biológico simulado (pH 7,4) (B) e o espectro EDS para o mesmo fio depois de ter sido submetido ao ensaio eletroquímico citado acima (C).

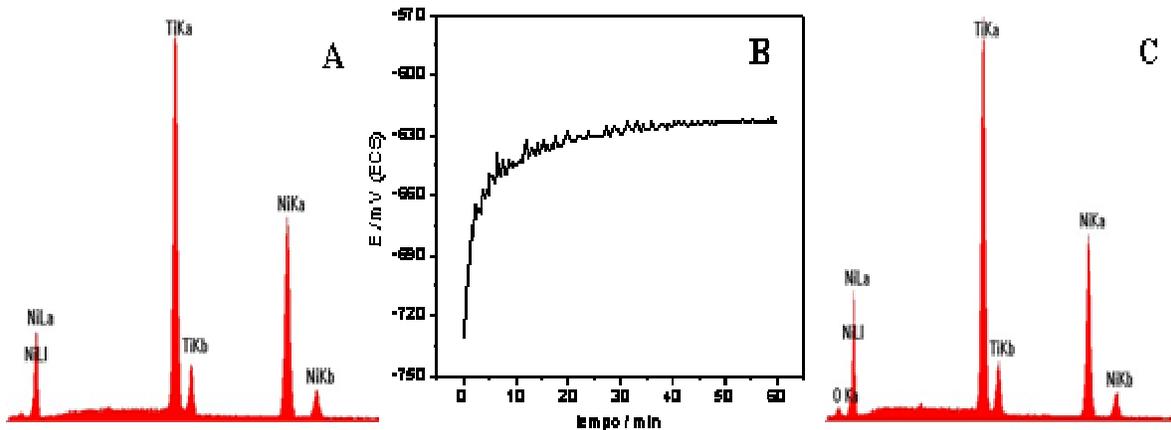


Figura 1: Espectro de energia dispersiva (EDS) para a superfície de um fio de nitinol antes de ser submetido a ensaios eletroquímicos, polido de forma mecânica (A); curva de potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para o material imerso em fluido biológico simulado AFNOR S90-701 (B) e espectro de energia dispersiva (EDS) para o mesmo fio depois de ter sido submetido ao ensaio eletroquímico (C).

Na figura 1A nota-se que estão presentes na superfície do eletrodo somente os elementos níquel e titânio. As porcentagens atômicas determinadas foram iguais a 53,7% e 46,3% respectivamente. Na figura 1B é observado um acréscimo acentuado no potencial nos primeiros minutos de imersão. Após cerca de 10 minutos, o potencial de corrosão medido permanece praticamente constante. Este comportamento é característico de metais que apresentam formação espontânea de um filme de óxidos sobre a superfície do eletrodo, o qual pode controlar e reduzir o processo de dissolução da liga metálica. Depois de 60 minutos de imersão, o valor do potencial de corrosão medido foi de -625 ± 32 mV. Dados quantitativos de EDS apontaram a presença de oxigênio sobre a superfície do eletrodo

(5,27% – em porcentagem atômica) depois da imersão por 60 minutos em solução de fluido biológico. A presença de oxigênio sobre a superfície do eletrodo pode ser observada qualitativamente na figura 1C. Este resultado é uma evidência clara da formação de um filme nativo sobre a superfície do eletrodo. Por outro lado, tanto a porcentagem de níquel quanto de titânio diminuíram. Entretanto, a porcentagem de titânio diminuiu apenas 1,23% enquanto que a porcentagem de níquel diminuiu 8,75% (porcentagens atômicas). Provavelmente, o filme nativo formado apresenta quantidades relevantes de óxido de titânio (TiO_2), o qual é responsável por tornar a liga biocompatível [17], recobrando a superfície da liga em condições naturais e conferindo a esta uma elevada resistência à dissolução, mesmo em potenciais elevados.

A figura 2A mostra a curva de polarização potenciodinâmica para um fio de nitinol obtida logo após o monitoramento de OCP em função do tempo mostrado na figura 1B e nas mesmas condições experimentais.

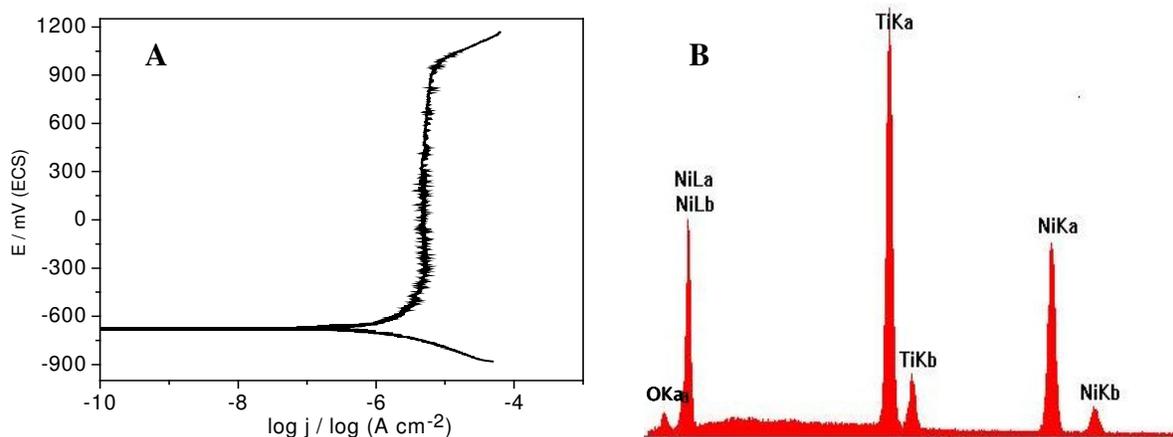


Figura 2: Curva de polarização potenciodinâmica para um fio de nitinol imerso em fluido biológico simulado AFNOR S90-701 (A) e espectro de energia dispersiva (B) para o mesmo fio obtido após o monitoramento da curva mostrada na figura 2A.

Observa-se que a liga metálica apresenta uma extensa faixa de passivação (aproximadamente 1300 mV), desde -400 mV até aproximadamente $+960$ mV. Para potenciais superiores, é verificado um acréscimo progressivo da densidade de corrente devido a transpassivação da liga metálica e ao desprendimento de oxigênio. A densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para a liga, determinada pelo método do Tafel, foi igual a $1,37 \pm$

0,32 $\mu\text{A cm}^{-2}$. O valor encontrado é bem inferior aos valores determinados para outras ligas metálicas utilizadas como biomateriais [18]. Segundo Hoar[19], os maiores valores de potencial que o metal titânio e suas ligas podem experimentar em condições *in vivo* variam entre 450-550 mV (ECS). O potencial de transpassivação da liga nas medidas variou entre 940 e 980 mV em ambiente biológico simulado (pH 7,4). De acordo com esta afirmação, a liga encontra-se imune à dissolução acelerada nas condições experimentadas no interior do corpo humano. O espectro EDS (figura 2B) realizado após o monitoramento da curva de polarização potenciodinâmica não apontou diferenças relevantes em comparação com o mostrado na figura 1C.

Foi avaliado o comportamento eletroquímico da liga em ambiente biológico simulado através das mesmas técnicas depois de submetido o material a um processo de eletropolimento em condições anteriormente mencionadas. Na figura 3 são mostradas as micrografias para um fio de nitinol antes de ser submetido a ensaios eletroquímicos, polido de forma mecânica (3A) e eletroquímica (3B), respectivamente. As figuras inseridas mostram as micrografias nas mesmas condições com aumento maior.

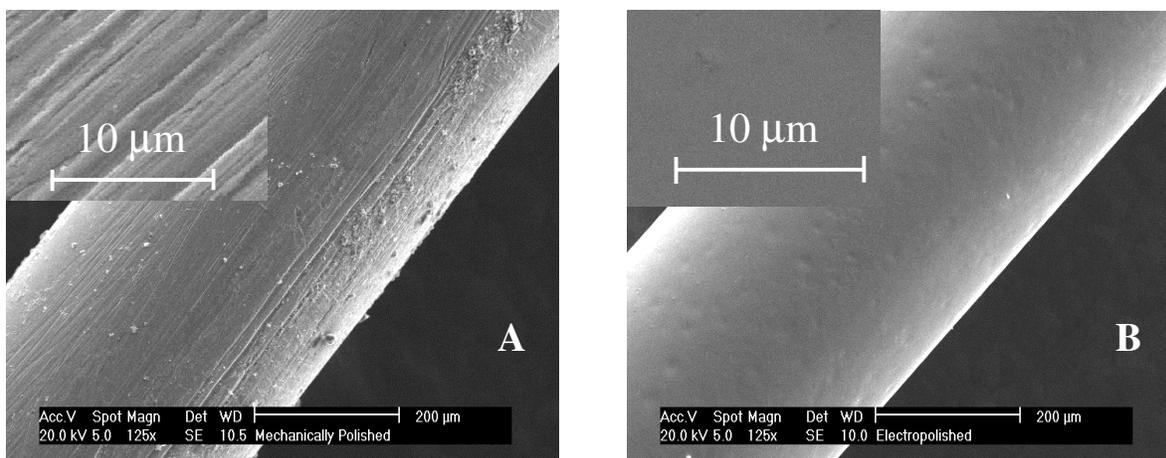


Figura 3: Micrografias eletrônicas da superfície de um fio de nitinol obtidas logo após a realização de um polimento mecânico (A) e eletroquímico (B).

Observa-se que o polimento eletroquímico deixa a superfície da liga completamente lisa. Por outro lado, riscos profundos são observados quando a liga é polida de maneira mecânica. Dependendo da solução eletrolítica usada no eletropolimento, o

mesmo pode proporcionar enriquecimento da superfície com um dos metais constituintes da liga, assim como contribuir para a diminuição ou até mesmo o aumento da rugosidade no material [20]. Como pode ser visto comparando-se as figuras 3A e 3B, a solução eletrolítica utilizada reduziu consideravelmente a rugosidade do material. Entretanto, a análise química da liga revelou que as quantidades dos elementos níquel e titânio permaneceram praticamente inalterados sobre a superfície do eletrodo e, por conseqüência, os resultados encontrados para a liga eletropolida foram praticamente os mesmos do que os encontrados para a liga polida de forma mecânica. Contudo, em estudos de corrosão e dissolução de metais, a reprodutibilidade dos experimentos é de relevância ímpar, de modo a garantir a credibilidade dos resultados. A condição da superfície da amostra é geralmente bastante influente na discrepância dos dados e a reprodutibilidade na obtenção das superfícies mostradas na figura 1 é dificilmente alcançada. A medida do potencial de circuito aberto para a liga polida mecanicamente apresentou um desvio padrão de 32 mV. O potencial de circuito aberto medido para a liga polida eletroquimicamente foi igual a -613 ± 12 mV. A densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para a liga polida eletroquimicamente, todavia, teve uma diminuição relevante. O valor determinado foi igual a $0,85 \pm 0,02 \mu A cm^{-2}$. Essa diminuição, provavelmente, é conseqüência da condição da superfície da liga metálica. O perfil da curva de polarização potenciodinâmica não foi alterado de maneira relevante pelo eletropolimento.

Com base nestes resultados e visando resultados mais precisos, os experimentos posteriores mostrados neste trabalho dizem respeito a uma liga de nitinol previamente eletropolida.

4.2 Influência do pH

A figura 4 mostra os valores de OCP medidos após de 60 minutos (A) e as curvas de polarização potenciodinâmica para um fio de nitinol imerso em fluido biológico simulado AFNOR S90-701 com diferentes valores de pH. O perfil das curvas de potencial de circuito aberto foi bastante similar ao mostrado na figura 1B para qualquer valor de pH. O resultado mostrado na figura 4A sugere que as espécies presentes na superfície do eletrodo são diferentes e termodinamicamente mais estáveis em pH ácidos. Como observado, o valor de OCP medido após 60 minutos de imersão é linearmente dependente do pH para $pH < 8,0$

com $\delta E/\delta pH = -57 \text{ mV/pH}$. Os desvios padrões para as médias raramente ultrapassaram 10 mV, sendo gradativamente maiores com o aumento do pH. O valor encontrado é praticamente idêntico aos de eletrodos indicadores de pH, característica que potencializa o uso desta liga no sensoriamento do pH do sangue humano, uma vez que em próteses endovasculares, a liga está em contato direto e permanente com o fluido biológico. O comportamento descrito acima é também citado para eletrodos de molibdênio em meio aquoso, os quais têm sido usados como sensores de pH em temperaturas elevadas [21]. O biomaterial Co-Cr-Mo também apresenta esta característica [18]. Contudo, não foram encontrados resultados descrevendo esse comportamento para os elementos níquel e titânio. Além disso, em nosso conhecimento, esta é a primeira vez que se observa um aumento do potencial de corrosão de ligas de titânio com a diminuição do pH da solução. Uma série de trabalhos citando o comportamento do titânio e suas ligas em meio aquosos em função do pH mostrou que o valor de OCP diminui com a diminuição do pH. Esse comportamento atípico permanece, até o momento, sem uma explicação, sendo, ao nosso entender, uma característica da liga de nitinol utilizada nos experimentos, já que o mesmo comportamento é verificado para a liga polida tanto de forma mecânica quanto eletroquímica. Para valores de pH acima de 8,0 não se conseguiu em nenhum momento reproduzir as curvas de forma adequada. Acredita-se que este fato se deva à formação de espécies solúveis principalmente de titânio [22]. Os desvios padrões para as medidas foram superiores a 70-80 mV.

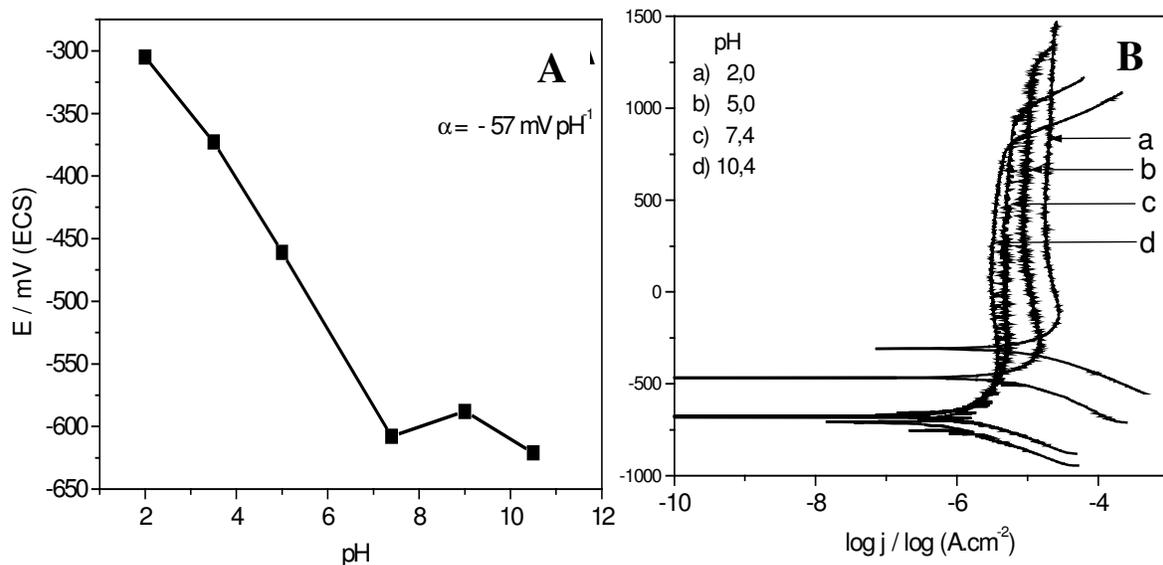


Figura 4. Valores de OCP medidos após de 60 minutos (A) e curvas de polarização potenciodinâmica (B) para um fio de nitinol imerso em fluido biológico simulado AFNOR S90-701 com diferentes valores de pH.

Na figura 4B nota-se, independentemente do pH, um longo intervalo de passivação (≈ 1300 mV). Para melhor visualização, estão mostradas as curvas somente em quatro condições experimentais. O potencial de transpassivação da liga em estudo apresentou-se mais elevado em pH ácidos. Entretanto, mesmo em pH bastante básico (9,0 e 10,4) o valor não ficou abaixo do limite inferior da faixa de 450-550 mV (valor ao qual a liga pode estar submetida *in vivo*). Por outro lado, tanto a densidade de corrente de passivação (j_{pass}) quanto de corrosão (j_{corr}) apresentaram valores maiores em pH ácidos, como pode ser observado também na tabela 2. Estes resultados estão de acordo com a agressividade do meio e com os diagramas de potencial-pH descritos por Pourbaix para os elementos níquel e titânio em meio aquoso [22].

Embora o limite superior de potencial (+1400 mV / ECS) na qual o eletrodo foi submetido pode não ser estendido a condições fisiológicas, um diagrama de potencial-pH ilustrando a complexidade das condições ambientais que podem ser experimentadas por um implante no interior do corpo humano apresentado por Black [23], genericamente mostra que os valores de potencial podem variar de -1000 até 1200 mV / ECS, considerando-se assim muito importante os resultados reportados.

Depois do monitoramento das curvas de polarização potenciodinâmica em diferentes valores de pH, a tentativa de determinação da quantidade de níquel liberado para a solução mãe foi realizada por espectroscopia de absorção atômica. Contudo, para o limite de detecção de 16 $\mu\text{g/mL}$ não foi possível perceber traços do elemento em solução em nenhuma condição. A análise de superfície por MEV também não revelou modificações morfológicas ou de composição na superfície da liga depois dos ensaios eletroquímicos.

4.3 Influência do tratamento térmico

Nesta etapa do trabalho avaliou-se o efeito do processo de tratamento térmico aplicado à liga metálica usada para confeccionar o suporte para o implante endovascular. Primeiramente, observou-se que o valor do potencial de corrosão da liga não foi afetado pelo processo de tratamento térmico. Para $\text{pH} < 8,0$ os resultados foram muito semelhantes aos obtidos para a liga crua. Somente para $\text{pH} > 8,0$ os resultados foram um pouco mais

discrepantes. Entretanto, como comentado anteriormente, os resultados para esses valores de pH não foram completamente reprodutíveis. Por outro lado, as curvas de polarização potenciodinâmica revelaram diferenças significativas e bastante relevantes quando comparadas com as obtidas para a liga crua. A figura 5 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para um fio de nitinol cru (a) e tratado termicamente (b) em diferentes condições de agressividade.

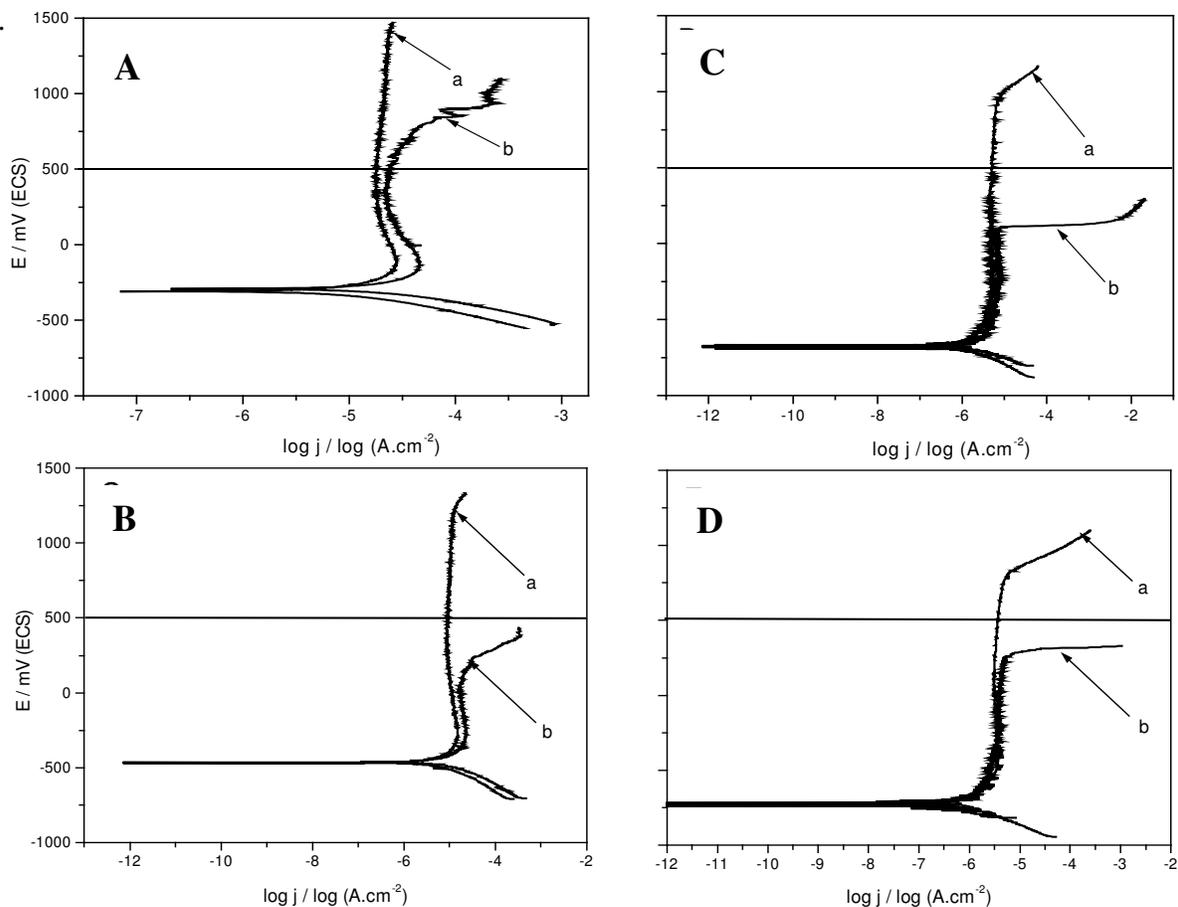


Figura 5: Curvas de polarização potenciodinâmica para um fio de nitinol cru (a) e tratado (b) imerso em fluido biológico simulado AFNOR S90-701 com pH 2,0 (A); 5,0 (B); 7,4 (C) e 10,4 (D).

Observa-se que para qualquer condição estudada, o potencial de transpassivação da liga é menor quando esta é submetida ao tratamento térmico. Ainda, para $\text{pH} \geq 5,0$ este potencial é menor que 400-450 mV, condição esta que a liga pode experimentar em situações *in vivo*. Nestas condições, os resultados mostraram que a liga pode sofrer processo de dissolução com correntes elevadas, liberando, assim, íons dos metais constituintes para os tecidos vizinhos ao implante. As densidades de corrente de corrosão

(j_{corr}) também foram sempre maiores para a liga submetida ao tratamento térmico. Os dados referentes a esta variável, assim como os valores de potencial de transpassivação medidos para as duas condições estudadas (fio de nitinol cru e tratado), são mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Valores da j_{corr} e potencial de transpassivação (E_{transp}) para um fio de nitinol cru e tratado termicamente submetido a diferentes condições de agressividade

condição	Cru		tratado	
	PH	$j_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{transp}} / \text{mV}$	$j_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$
2,0	6,34	> 1500	9,83	600
3,4	4,05	> 1500	6,46	700
5,0	3,85	1280	3,77	140
7,4	0,88	970	1,21	109
9,0	0,84	960	1,21	075
10,4	0,53	800	0,82	250

A figura 6 (A e B) mostra as micrografias eletrônicas para um fio de nitinol cru (A) e tratado termicamente (B) obtidas depois do monitoramento da curva de polarização potenciodinâmica em ambiente biológico simulado (pH 7,4)

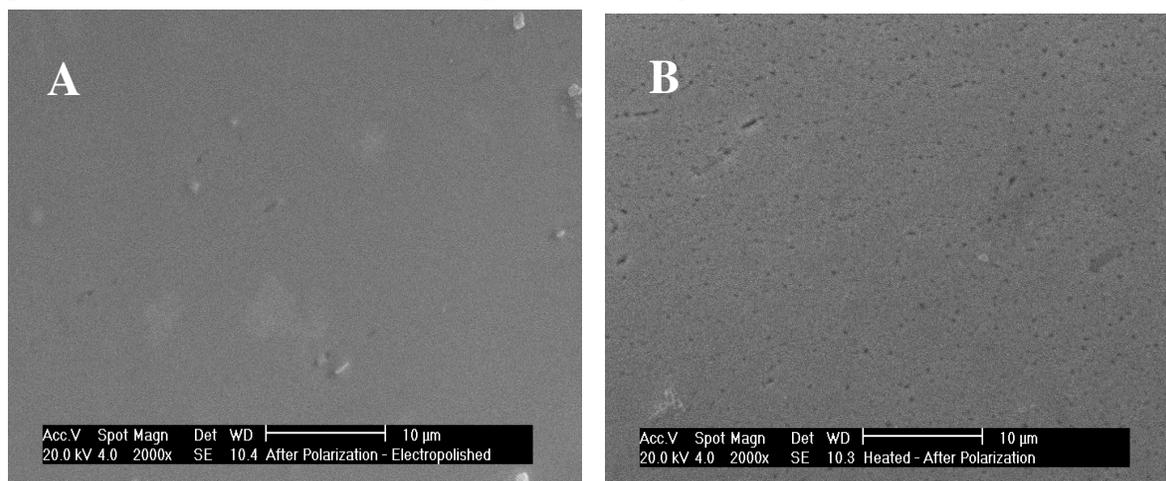


Figura 6: Micrografias eletrônicas da superfície de um fio de nitinol obtidas logo após a realização de um polimento mecânico (A) e eletroquímico (B).

Observa-se que para o fio de nitinol tratado termicamente a superfície do fio tornou-se bastante danificada depois do ensaio. Entretanto, a análise por EDS para as duas

condições, realizada antes e depois dos ensaios eletroquímicos, não mostrou diferenças significativas na composição superficial da liga. Esta evidência sugere que o empobrecimento na resistência a corrosão verificada pra a liga tratada termicamente não deve estar relacionado com a composição química superficial da liga. Acredita-se que as causas deste empobrecimento estejam relacionadas com modificações estruturais que ocorrem na liga metálica durante o processo de tratamento térmico. A figura 7 mostra os resultados de DRX para um fio de nitinol obtidos antes e depois deste ter sido submetido ao processo de tratamento térmico anteriormente descrito.

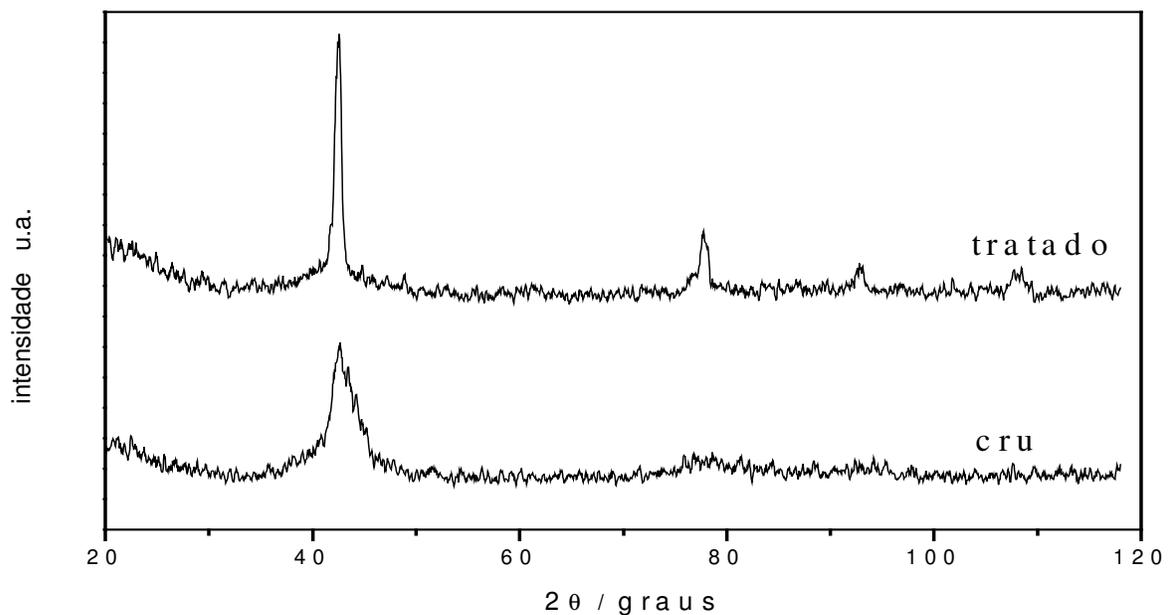


Figura 7: Espectros de difração de raios-X (XRD) para um fio de nitinol cru e tratado termicamente.

O espectro de difração de raios-X confirma que há diferenças na estrutura nas ligas de NiTi após o tratamento térmico. Enquanto as amostras cruas exibem uma estrutura altamente desordenada, indicada pelo pico largo em 42° (2θ), as ligas tratadas apresentam uma estrutura bem ordenada com picos distintos.

Com isso nota-se a dependência da disposição da microestrutura do NiTi com o valor potencial de transpassivação.

5. Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho empregando-se técnicas eletroquímicas, microscópicas e espectroscópicas mostraram o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão de uma liga NiTi imersa em fluido biológico simulado. A influência de eletropolimento, pH e tratamento térmico foram basicamente estudadas em termos de j_{corr} , E_{corr} , composição e morfologia da superfície da liga. O eletropolimento não modifica o comportamento eletroquímico da liga nem muda sua composição superficial. Este processo deixa, contudo, a liga bastante lisa em comparação com o polimento mecânico. O valor de E_{corr} característico da liga em ambiente biológico simulado é linearmente dependente do pH, não sendo afetado pelo tratamento térmico. O valor de j_{corr} foi consideravelmente afetado por variações no pH, o qual foi entendido considerando-se a agressividade do meio e os diagramas de potencial-pH reportados por Pourbaix para os componentes individuais da liga em solução aquosa. j_{corr} também é maior quando a liga é submetida ao tratamento térmico. Micrografias eletrônicas obtidas em diferentes condições experimentais mostraram que a liga submetida ao tratamento térmico é bastante danificada pelo processo potenciodinâmico, não se observando modificações morfológicas na liga crua.

De acordo com os ensaios realizados, o valor do potencial de ruptura do filme (transpassivação) não depende somente da camada de óxido que recobre o filme mas também da ordenação da microestrutura das ligas de NiTi, que foi comprovado com o auxílio de análises de difração de raios-X.

6. Referências bibliográficas

- [1] K. NIELSEN, **British Corrosion**. 22, 272 (1987)
- [2] R. L. WILLIAMS, S. A. Brown e K. Merritt, **Biomaterials** 9, 181 (1988)
- [3] H. ZITTER, H. PLENK, **Journal of the Biomedical Materials Res.** 21, 881 (1987)
- [4] R. STRIETZEL, A. HOSCH, H. KALBFLEISCH, D. BUCH, **Biomaterials** 19, 1495 (1998)
- [5] F. J. GIL, J. A. PLANELL, **Proceedings of the Institution Mechanical Engineers** 212, 473 (1998)
- [6] B. O'BRIEN, W. M. CARROLL, M. J. KELLY, **Biomaterials** 23, 1739 (2002)
- [7] T. W. DUERIG, A. R. PELTON, D. STOCKEL, **Biomedical Materials Engineering** 6, 255 (1996)
- [8] I. GURAPPA, **Materials Characterization** 49, 73 (2002)
- [9] L. PELTONEN, **Contact Dermatitis** 5, 27 (1979)
- [10] D. J. GAWKRODGER, **Contact Dermatitis**, 28, 257 (1993)
- [11] N. STAFFOLANI, F. DAMIANI, C. LILLI, M. GUERRA, N. J. STAFFOLANI, S. BELCASTRO E P. LOCCI, **Journal of Dentistry** 27, 449 (1999)
- [12] M. S. ONG, Y. LI, D. J. BLACKWOOD, S. C. NG E C. H. Kam, **Journal of Alloy Compounds** 279, 252 (1998)
- [13] S. M. GRAVANO, S. TORCHIO, E. ANGELINI, C. ANTONIONE E M. BARICCO, **Corrosion Science**. 32, 509 (1991)
- [14] M. S. ONG, Y. LI, D. J. BLACKWOOD E S. C. NG, **Materials Science and Engineering**. 304, 510 (2001)
- [15] Y. MASSIANI, P. GAS, J. CROUSIER E J. BERNARDINI, **Applications of Surface Science** 20, 132 (1984)
- [16] American Society for Testing and Materials. **Annual Book of ASTM Standard**, ASTM, Philadelphia, p.817 (1978)
- [17] S. A. SHABALOVSKAYA, **Biomedical Materials Engineering** 6, 267 (1996)
- [18] F. C. GIACOMELLI, C. GIACOMELLI, R. L BORTOLUZZI E A. SPINELLI in: **Livro de Resumos XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, (Cultura Acadêmica, Araraquara, 2002) p.623.

- [19] T. P. HOAR, D. C. MEARS, **Proceedings of the Royal Society A**, 294, 486 (1966)
- [20] S. TRIGWELL, R. D. HAYDEN, K. F. NELSON, G. SELVADURAY, **Surface and Interface Analysis** 26, 483 (1998)
- [21] W.A. BADAWEY, F.M. AL-HHARAFI, **Electrochimistry Acta** 44, 693 (1998)
- [22] M. Pourbaix, **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions** (Pergamon Press, London, 1996).
- [23] J. BLACK, **Biological performance of materials: fundamentals of biocompatibility** (Marcel Decker Inc, New York, 1992) p. 38.