

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 - PPGEM

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE LIGAS Ni-Ti:
ESTUDO E APLICAÇÕES**

Daniel Alves Dalla Corte

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2008

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 - PPGEM

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE LIGAS Ni-Ti:
ESTUDO E APLICAÇÕES**

Daniel Alves Dalla Corte
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (Eletrocorr – DEMET) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2008

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luis Frederico P. Dick

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Iduvirges Lourdes Müller

Prof. Dr. Gerhard Hans Knorschild

Prof. Dr. Elizabeth Obino Cirne-Lima

Prof. Dr. C. P. Bergmann
Coordenador do PPGEM

À minha amada Anna.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades e discernimento.

Aos meus familiares pelo constante incentivo.

A todos os amigos que fizeram parte desta jornada e contribuíram ao meu desenvolvimento e a realização deste trabalho:

Amigos do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão;

Amigos do Laboratório de Embriologia e Diferenciação Celular;

Amigos do Laboratório de Pesquisas em Corrosão;

Amigos do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais;

Amigos do Laboratório de Materiais Cerâmicos;

Amigos do Centro de Microscopia;

Amigos do Instituto de Física.

SUMÁRIO

Lista de figuras	viii
Lista de tabelas	xii
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xiii
Lista de trabalhos gerados	xiv
Resumo	xv
Abstract.....	xvi
Introdução.....	xvii
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1 Ligas Ni-Ti	1
Memória de forma	2
Superelasticidade	4
1.2 Aplicações	5
Biomédicas	5
Eletrólise.....	9
1.3 Níquel vs. Biocompatibilidade	14
1.4 Corrosão seletiva.....	25
Principais tipos	25
Teoria.....	27
Potencial crítico	29
Aplicabilidade.....	33
2. MATERIAIS	34
2.1 Amostras Metálicas.....	34
Nitinol.....	34
Níquel	35
Titânio.....	35
2.2 Eletrólitos estudados	36
Ácido sulfúrico	38
Ácido fosfórico	40
Ácido clorídrico.....	42
Sulfato de sódio	43
Solução contendo ácido fluorídrico.....	43
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	45
3.1 Técnicas eletroquímicas.....	45
Voltametrias	45
Polarização potencioestática	47
3.2 Técnicas eletroquímicas empregadas no estudo da eletrólise.....	49
Voltametrias catódicas.....	49
Impedância eletroquímica	54
3.3 Análises de biocompatibilidade	56
Testes <i>in vitro</i>	56
Técnicas eletroquímicas empregadas no estudo da biocompatibilidade	58
3.4 Técnicas de microscopia	61
Microscopia eletrônica de varredura e sonda EDS.....	61
Microscopia óptica	63

Microscopia de força atômica	64
3.5 Difração de raios-x.....	64
3.6 Espectroscopia de espalhamento Rutherford.....	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1 Comportamento eletroquímico dos materiais nos diferentes eletrólitos.....	71
4.2 Polarizações potencioestáticas.....	78
4.3 Morfologias.....	84
4.4 Espectroscopia de espalhamento Rutherford.....	89
4.5 Difração de raios-x.....	91
4.6 Microsonda EDS.....	93
4.7 Aplicações biomédicas	95
Testes <i>in vitro</i>	95
Efeitos da rugosidade	103
Solução de Hank.....	106
4.8 Aplicações em eletrólise.....	109
Caracterização eletroquímica	109
Mudanças químico-morfológicas	115
5. CONCLUSÕES	119
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
APÊNDICE	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

Lista de figuras

Fig. 1 – Diagrama de equilíbrio Ni-Ti [1].	2
Fig. 2 – Demonstração do uso de <i>stent</i> na desobstrução de artérias e possível restenose [1].	5
Fig. 3 – Representação esquemática de um ferimento arterial.	6
Fig. 4 – Taxas de reestenose em lesões arteriais tratadas com <i>stents</i> de estrutura fina (Thin group) e estrutura espessa (Thick group) [18].	7
Fig. 5 – Visualização por micrografia eletrônica de varredura da superfície dos eletrodos obtidos por eletrodeposição através de banho de Watts com a identificação por EDS da incorporação de partículas de Rutênio [26].	11
Fig. 6 – Visualização por micrografia eletrônica de varredura da superfície dos eletrodos obtidos por eletrodeposição de níquel em um banho contendo partículas de molibdênio [28].	12
Fig. 7 – Morfologia dos eletrodos Ni+Ti [27].	12
Fig. 8 – Morfologia dos eletrodos Ni+Ti [25].	13
Fig. 9 – Morfologia dos eletrodos Ni+Ti [24].	13
Fig. 10 – Representação esquemática das interações celulares com o níquel e	15
Fig. 11 - Modificações morfológicas em células devido à presença de níquel. Células cultivadas em um meio isento de Ni ²⁺ (A) e células cultivadas sob a presença de Ni ²⁺ após 18 horas de cultura (B) [36].	16
Fig. 12 – Ni-Ti tratado a laser após ensaio de corrosão em solução de Hank. Material tratado com laser de menor intensidade (esquerda) e com maior intensidade (direita) [52].	21
Fig. 13 - Comportamento eletroquímico de diferentes composições de uma liga A-B e respectivas morfologias esperadas [68].	27
Fig. 14 – Ligas corroídas seletivamente: a) Au32%-Ag68% at. e b) Au26%-Ag74% at [63].	30
Fig. 15 - Estrutura porosa de ouro simulada [63].	30
Fig. 16 - Simulação da formação de um pite em uma liga Au10%-Ag90% at. (a) Condição inicial (região não passivada), (b) após 1 segundo o pite penetrou algumas camadas atômicas, (c) após 10 segundos ocorre a nucleação de um cluster de ouro no centro do pite e (d) o pite se divide em múltiplos pites [63].	31
Fig. 17 - Diagramas de Pourbaix relativos ao comportamento eletroquímico do níquel (esquerda) e do titânio (direita). Zonas destacadas demonstram parâmetros comuns favoráveis à corrosão seletiva ou preferencial do níquel [74].	37
Fig. 18 - Polarizações potenciodinâmicas de titânio em H ₃ PO ₄ + NaH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄ [86].	42
Fig. 19 - Exemplo de voltametria de um metal com características de passivação.	46
Fig. 20 – Gráficos de transientes de corrente para diferentes valores de coeficientes cinéticos (k) e de transporte (D) [94].	48
Fig. 21 - Representação das retas de Tafel em uma polarização potenciodinâmica.	51
Fig. 22 - Exemplo de voltametria catódica utilizada na quantificação das propriedades catalíticas de eletrodos na produção de hidrogênio através da eletrolise [99].	53
Fig. 23 - Exemplo da aplicação da técnica de impedância eletroquímica na determinação de parâmetros relacionados à reação de desprendimento de hidrogênio [26].	55

Fig. 24 - Comportamento eletroquímico de diferentes materiais metálicos de uso biomédico em solução de Hank [105].....	60
Fig. 25 - Simulação das interações entre o feixe de elétrons e o material em um microscópio eletrônico de varredura (esquerda). Representação esquemática da origem das diferentes emissões atribuídas à ionização dos átomos do material atingido pelo feixe de elétrons (direita) [106].	63
Fig. 26 – Modelo de um espectro de RBS para uma amostra de sílica [111].	67
Fig. 27 – Representação esquemática da perda de energia do feixe incidente através do poder de freamento das diversas espécies de elementos contidos na amostra [111].	68
Fig. 28 – Espectro de RBS de um material contendo elementos (M e m) com número atômico de valores suficientemente diferentes para a sua diferenciação no espectro obtido (esquerda) e espectro de RBS de um material contendo elementos com número atômico de valores próximos (direita). Representação da amostra (a), distribuição dos elementos constituintes (b) e espectro correspondente (c) [111].....	69
Fig. 29 - Voltametrias das amostras metálicas em Na ₂ SO ₄ 1M, em detalhe a voltametria de Ni-Ti no mesmo eletrólito (em escala não logarítmica).	72
Fig. 30 - Voltametrias das amostras metálicas em solução contendo HF, em detalhe a voltametria de Ni-Ti no mesmo eletrólito (em escala não logarítmica sob diferentes intervalos de potencial).	74
Fig. 31 - Voltametrias das amostras metálicas em H ₂ SO ₄ 1M, em detalhe a voltametria de Ni-Ti no mesmo eletrólito (em escala não logarítmica).	75
Fig. 32 - Voltametrias das amostras metálicas em H ₃ PO ₄ 1M, em detalhe a voltametria de Ni-Ti no mesmo eletrólito (em escala não logarítmica).	76
Fig. 33 - Voltametrias das amostras metálicas em HCl 1M, em detalhe a voltametria de Ni-Ti no mesmo eletrólito (em escala não logarítmica).	77
Fig. 34 - Polarizações potencioestáticas em Na ₂ SO ₄ 1M por um período de 2 horas sob diferentes potenciais: a) 0,5 V; b) 1,0 V; c) 2,0 V; d) 2,6 V; e) 3,0 V (V _{ENH}).	80
Fig. 35 - Polarizações potencioestáticas em solução contendo HF por um período de 2 horas sob diferentes potenciais: a) 1,0 V; b) 1,8 V (V _{ENH}).	81
Fig. 36 - Polarizações potencioestáticas em H ₂ SO ₄ 1M por um período de 2 horas sob diferentes potenciais: a) 0,2 V; b) 0,8 V; c) 1,65 V; d) 1,85 V; e) 3,0 V (V _{ENH}).	82
Fig. 37 - Polarizações potencioestáticas em H ₃ PO ₄ 1M por um período de 2 horas sob diferentes potenciais: a) 0,5 V; b) 1,0 V; c) 2,0 V; d) 2,4 V; e) 3,0 V (V _{ENH}).	83
Fig. 38 - Polarizações potencioestáticas em HCl 1M por um período de 2 horas sob diferentes potenciais: a) 0,25 V; b) 0,75 V (V _{ENH}).	84
Fig. 39 – Morfologia encontrada em amostras de Ni-Ti polarizadas em solução contendo HF a 1,8 V _{NHE} , compostos intermetálicos.	85
Fig. 40 - Amostras de Ni-Ti polarizadas em H ₂ SO ₄ 1M a 3 V _{NHE} , detalhe mostrando intermetálico revelado pela dissolução da liga e estrutura rugosa da superfície do material (direita).	86
Fig. 41 – Amostras de Ni-Ti polarizadas em Na ₂ SO ₄ 1M a 3 V _{NHE} , vista de topo (superior) e vista em ângulo (inferior).	86
Fig. 42 - Amostras de Ni-Ti polarizadas em H ₃ PO ₄ 1M a 2,6 V _{NHE} , baixo aumento (esquerda) e detalhe de pontos de oxidação localizada (direita).	87

Fig. 43 - Morfologias das amostras de Ni-Ti analisadas por microscopia de força atômica. Ni-Ti tratado em Na ₂ SO ₄ 1M (a), Ni-Ti tratado em H ₃ PO ₄ 1M (b) e Ni-Ti sem tratamento (c).	88
Fig. 44 - Espectroscopia de espalhamento Rutherford (1 MeV) das amostras de Ni-Ti polarizadas nos diversos eletrólitos, com indicações das bordas de energia respectivas a cada elemento esperado no sistema.	89
Fig. 45 - Espectroscopia de espalhamento Rutherford (1 MeV) da liga Ni-Ti sem tratamento (-) eletroquímico, assim como seus constituintes, níquel (■) e titânio (□) puros.	90
Fig. 46 - Espectro de RBS (0,9 MeV) da liga Ni-Ti sem tratamento (-), tratada eletroquimicamente a 3 V _{ENH} em Na ₂ SO ₄ 1M (■) e H ₃ PO ₄ 1M (□).	91
Fig. 47 - Espectros de difração das amostras tratadas em H ₃ PO ₄ 1M, medida Theta-2Theta (superior) e medida 2Theta feita em ângulo rasante de 2° (inferior).	92
Fig. 48 - Espectros de difração das amostras tratadas em Na ₂ SO ₄ 1M, medida Theta-2Theta (superior) e medida 2Theta feita em ângulo rasante de 2° (inferior).	93
Fig. 49 - Análise por EDS da estrutura encontrada na liga Ni-Ti após polarização em solução contendo HF a 3 V _{ENH}	94
Fig. 50 - Análise por EDS das amostras de níquel.	95
Fig. 51 - Imagens de microscopia óptica evidenciando a borda das amostras submetidas à cultura de células durante o primeiro dia do teste <i>in vitro</i> . Níquel (a), titânio (b), Ni-Ti tratado em Na ₂ SO ₄ 1M (c), Ni-Ti tratado em H ₃ PO ₄ 1M (d) e Ni-Ti sem tratamento (e).	96
Fig. 52 - Imagens de microscopia óptica evidenciando a borda das amostras submetidas à cultura de células durante o segundo dia do teste <i>in vitro</i> . Níquel (a), titânio (b), Ni-Ti tratado em Na ₂ SO ₄ 1M (c), Ni-Ti tratado em H ₃ PO ₄ 1M (d) e Ni-Ti sem tratamento (e).	97
Fig. 53 - Imagens de microscopia óptica evidenciando a borda das amostras submetidas à cultura de células durante o terceiro dia do teste <i>in vitro</i> . Níquel (a), titânio (b), Ni-Ti tratado em Na ₂ SO ₄ 1M (c), Ni-Ti tratado em H ₃ PO ₄ 1M (d) e Ni-Ti sem tratamento (e).	98
Fig. 54 - Imagens demonstrando comportamento incomum em pontos isolados nas culturas verificados durante os ensaios <i>in vitro</i> . Amostras de níquel (superior) e amostras de Ni-Ti sem tratamento eletroquímico (inferior), todos após 72 horas em cultura.	99
Fig. 55 - Imagens de baixo aumento (150x) obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras metálicas após receberem a cultura de células. Níquel (a), titânio (b), Ni-Ti tratado em Na ₂ SO ₄ 1M (c), Ni-Ti tratado em H ₃ PO ₄ 1M (d) e Ni-Ti sem tratamento ¹ (e).	100
Fig. 56 - Imagens em maiores aumentos obtidas por microscopia eletrônica de varredura exibindo detalhes das amostras metálicas após receberem a cultura de células. Níquel (a), titânio (b), Ni-Ti tratado em Na ₂ SO ₄ 1M (c), Ni-Ti tratado em H ₃ PO ₄ 1M (d) e Ni-Ti sem tratamento (e).	102
Fig. 57 - Células em processo de apoptose sobre amostras de níquel (esquerda) e titânio (direita).	103
Fig. 58 - Cultura de células sobre amostras de Ni-Ti sem tratamento eletroquímico (aumento de 150x). Amostra de baixa rugosidade (esquerda) e amostra de alta rugosidade (direita).	104
Fig. 59 - Cultura de células sobre amostras de Ni-Ti sem tratamento eletroquímico (aumento de 450x), amostra de baixa rugosidade (esquerda) e amostra de alta rugosidade (direita).	104

Fig. 60 - Cultura de células sobre amostras de Ni-Ti tratada eletroquimicamente em H_3PO_4 1M (aumento de 450x), amostra de baixa rugosidade (esquerda) e amostra de alta rugosidade (direita).....	105
Fig. 61 - Cultura de células sobre amostras de titânio (aumento de 450x), amostra de baixa rugosidade (esquerda) e amostra de alta rugosidade (direita).	105
Fig. 62 - Células em processo de apoptose sobre amostras de Ni-Ti de alta rugosidade não tratadas eletroquimicamente.	105
Fig. 63 - Medidas de potencial de circuito aberto em solução de Hank. Ni-Ti sem tratamento eletroquímico (-), Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 1M (■) e Ni-Ti tratado em H_3PO_4 1M (□).....	107
Fig. 64 - Polarizações potenciodinâmicas em solução de Hank. Ni-Ti sem tratamento eletroquímico (*), Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 1M (■) e Ni-Ti tratado em H_3PO_4 1M (□).....	108
Fig. 65 - Polarizações potenciodinâmicas em NaOH 1M das diferentes amostras metálicas: Níquel (a); Titânio (b); Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 (c); Ni-Ti tratado em H_3PO_4 (d); Ni-Ti sem tratamento (e). Curvas representando as amostras antes (-) e após (-□-) o processo eletroquímico de ativação.....	111
Fig. 66 - Polarizações potenciodinâmicas em NaOH 1M das diferentes amostras metálicas: Níquel (a); Titânio (b); Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 (c); Ni-Ti tratado em H_3PO_4 (d); Ni-Ti sem tratamento (e). Curvas representando as amostras antes (-) e após (-□-) o processo eletroquímico de ativação.....	112
Fig. 67 - Espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras de Ni-Ti em NaOH 1M antes (■) e após (○) a ativação eletroquímica dos eletrodos. Simulação em circuito equivalente (-).....	113
Fig. 68 - Circuito proposto para a representação do sistema eletroquímico.	114
Fig. 69 - Amostras após polarização catódica por um período de 15 horas. Amostras de Ni-Ti anteriormente tratadas em H_3PO_4 1M (esquerda), tratada em Na_2SO_4 1M (direita) e sem tratamento eletroquímico.....	116
Fig. 70 - Amostra da liga Ni-Ti sem tratamento superficial após polarização catódica por um período de 15 horas.	117
Fig. 71 - Espectro de difração de raios-X em amostras de Ni-Ti sem tratamento após serem ativadas eletroquimicamente. Difração em ângulo rasante de 2° (superior), 8° (centro) e θ - 2θ (inferior).....	118

Lista de tabelas

Tabela 1 - Ligas que apresentam o efeito de memória de forma [3].	4
Tabela 2 - Efeitos biológicos observados em testes <i>in vitro</i> de acordo com a quantidade de níquel adicionada à cultura [34].	16
Tabela 3 - Características nominais da liga Ni-Ti utilizada.....	35
Tabela 4 - Classificação de pureza do Titânio [3].	36
Tabela 5 - Classificação dos eletrólitos utilizados no estudo do comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti.	38
Tabela 6 - Composição da solução fixadora utilizada.	58
Tabela 7 - Composição da solução de Hank utilizada em ensaios eletroquímicos.....	61
Tabela 8 - Características dos microscópios eletrônicos de varredura utilizados no trabalho.....	62
Tabela 9 - Características eletroquímicas das amostras testadas em solução de Hank.....	108
Tabela 10 - Características eletroquímicas dos materiais testados em NaOH 1M.	110
Tabela 11 - Características eletroquímicas dos materiais investigados em NaOH 1M obtidas por impedância eletroquímica.....	114

Lista de abreviaturas e símbolos

b	-	Inclinação da reta de Tafel;
η_{100}	-	Sobrepotencial necessário para o desenvolvimento de uma corrente catódica de 100 mA/cm ² ;
i_0	-	Corrente de troca;
i_A	-	Corrente anódica;
i_C	-	Corrente catódica;
V_{NHE}	-	Potencial em volts com relação ao eletrodo normal de hidrogênio;
V_{SCE}	-	Potencial em volts com relação ao eletrodo de calomelano saturado;
E_e	-	Potencial de equilíbrio eletroquímico;
E_{OCP}	-	Potencial de circuito aberto;
E_{CORR}	-	Potencial de corrosão;
E_{QP}	-	Potencial de quebra da passividade;
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura;
RBS	-	Espectroscopia de espalhamento Rutherford;
XRD	-	Difração de raios-x;
EDS	-	Espectroscopia de energia dispersiva;
XPS	-	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X;
AFM	-	Microscopia de força atômica;
R_{CT}	-	Resistência à transferência de carga;
R_s	-	Resistência à transferência de carga;
C_{DC}	-	Capacitância da dupla camada eletroquímica;
Φ	-	Reatância capacitiva.

Lista de trabalhos gerados

- 1) Dalla Corte, D. A. ; Dick, L. F. P. Dealloying and anodizing of the shape memory alloy Ni-Ti. V Brazilian MRS Meeting – Florianópolis, 2006.
- 2) Dalla Corte, D. A. ; Dick, L. F. P. Corrosão seletiva em ligas Ni-Ti. 16º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – Águas de Lindóia, 2007.
- 3) Dalla Corte, D. A. ; Dick, L. F. P. Selective dissolution of Ni from NITINOL for increasing the biocompatibility. 212th Electrochemical Society Meeting – Washington, 2007.
- 4) Dalla Corte, D. A. ; Dick, L. F. P. The hydrogen evolution reaction on surface modified nitinol (Ni-Ti). 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry – Foz do Iguaçu, 2008.
- 5) Dalla Corte, D. A. ; Dick, L. F. P. Selective dissolution of Ni from NITINOL for increasing the biocompatibility. ECS Transactions Vol. 11 (21) 2007.

Resumo

Tratamentos superficiais permitem aliar as características selecionadas do material base às características do revestimento a ser formado. Neste aspecto, fenômenos eletroquímicos como a corrosão e passividade foram explorados neste trabalho a fim de promover a modificação das ligas Ni-Ti com vistas a diminuir a quantidade de níquel presente na superfície deste material. Desta forma, o estudo do comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti, titânio e níquel foi realizado em diversos meios, sendo que, através da comparação dos resultados obtidos, tratamentos eletroquímicos foram propostos para a modificação superficial da liga Ni-Ti. Diversos métodos de análises foram utilizados na quantificação das modificações superficiais advindas dos tratamentos empregados, assim como na seleção de tratamentos a serem investigados em duas distintas aplicações: biomédicas – buscando aumentar a biocompatibilidade da liga Ni-Ti; e em eletrólise – buscando alcançar uma maior eficiência na produção de hidrogênio com o uso de eletrodos a base de Ni-Ti. Ensaio *in vitro* e em solução de Hank demonstram uma satisfatória biocompatibilidade da liga Ni-Ti mesmo sem a aplicação de tratamentos superficiais, também pôde ser verificada a influência negativa da rugosidade na biocompatibilidade dos materiais testados, a exceção do titânio. Os testes realizados utilizando a liga Ni-Ti como eletrodo na eletrólise de meios aquosos revelaram, através de parâmetros eletroquímicos, o efeito benéfico dos tratamentos superficiais utilizados, trazendo um ganho na eficiência de eletrólise sobre eletrodos Ni-Ti superficialmente modificados.

Abstract

Surface treatments allow the combination between selected characteristics of the bulk material and the coating to be created. In this aspect, electrochemical phenomena, as corrosion or passivity were investigated to induce surface modification over Ni-Ti alloys, aiming to reduce the nickel concentration present on the material's surface. For this reason, the study of the Ni-Ti alloy electrochemical behavior was carried out comparing the electrochemical behavior of the alloy with that of the pure elements (nickel and titanium) and the results were used to delimitate electrochemical treatments for Ni-Ti alloys. Different kind of analyses were used in the characterization of the surface modifications produced by the employed treatments. The surface treatments suggested in this work were tested in two different applications: biomedical – surface treatment to improve the biocompatibility of Ni-Ti alloys; and electrolysis – to develop catalytic activity for the hydrogen evolution reaction on Ni-Ti electrodes. The *in vitro* and Hank's solution experiments showed a satisfactory biocompatibility for Ni-Ti, even without the use of any surface treatment. The results also demonstrated the negative influence of the roughness on the biocompatibility for all the tested materials, excluding for titanium. The proposed Ni-Ti surface treatment also resulted in the improvement of the efficiency of hydrogen evolution reaction on this material.

Introdução

Os tratamentos superficiais têm geralmente como objetivo modificar as características da superfície de um dado material, permitindo a complementaridade entre as características mecânicas, delimitadas pelo material base e as características advindas do revestimento.

O uso de tratamentos superficiais é uma prática comum a todos os seguimentos manufatureiros que utilizam materiais metálicos. Seja através de processos de alto custo e complexidade, como os processos de implantação iônica, ou processos mais simples, como aplicação de pintura sobre uma peça.

Ao trabalharmos com materiais metálicos temos a distinta possibilidade do emprego de tratamentos eletroquímicos na modificação superficial destes. Práticas comuns relacionadas a este tipo de procedimento são verificadas em processos de eletrodeposição e anodização. Entretanto, independentemente do tipo de tratamento superficial a ser utilizado, o conhecimento dos materiais e das técnicas a serem empregadas é essencial para o alcance de resultados adequados de acordo com as aplicações esperadas. Desta forma, o conhecimento do comportamento eletroquímico do sistema a ser modificado é um fator limitante ao sucesso de tal processamento.

As ligas Ni-Ti apresentam características mecânicas incomuns dentro do espectro de possibilidades mecânicas atualmente exploradas pela indústria. No entanto, sua aplicação comercial ainda é limitada por suas características físico-químicas especialmente relacionadas à superfície deste material. Em aplicações biomédicas a presença de uma grande quantidade de níquel no material prejudica as características de biocompatibilidade dos componentes fabricados em Ni-Ti. O emprego de tratamentos que permitam a formação de condições superficiais condizentes com as atuais aplicações de componentes à base de Ni-Ti são atualmente objetos de estudo em diversos centros de pesquisa ao redor do mundo.

O fenômeno de corrosão seletiva é responsável pela modificação superficial de ligas binárias através do consumo preferencial de um dos seus elementos ou fases. Desta forma, através deste processo podemos modificar superficialmente uma liga metálica através da retirada de um de seus elementos constituintes, alterando suas características superficiais de forma a afetar minimamente as características mecânicas do material base. Porém, o desenvolvimento deste tipo de processo exige condições específicas, as quais serão detalhadas no decorrer deste trabalho.

Níquel é um elemento tipicamente utilizado como eletrodo para a produção de hidrogênio por meio de reações de eletrólise em meios aquosos. No entanto, estudos vêm demonstrando melhoras na eficiência da reação de evolução de hidrogênio ao utilizar-se ligas à base deste elemento. Deste ponto de vista, a liga Ni-Ti pode desempenhar um avanço significativo na produção deste gás por se tratar de uma liga a base de níquel, elemento considerado catalisador das reações envolvidas neste processo, além de conter titânio, elemento reconhecido pela sua grande estabilidade físico-química. Além disso, o emprego de tratamentos superficiais também pode ter efeitos benéficos às características da liga Ni-Ti empregada em tal aplicação.

Desta forma, o objetivo deste trabalho está comprometido com o estudo do comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti no intuito de desenvolvermos tratamentos superficiais à base de técnicas eletroquímicas que possam contribuir para a melhoria das características exigidas deste material em aplicações biomédicas e em eletrólise. Sendo assim, esperamos contemplar os seguintes itens:

- Identificar o comportamento eletroquímico dos materiais testados em diferentes meios, evidenciando parâmetros favoráveis à corrosão seletiva do níquel da liga Ni-Ti;
- Caracterizar as mudanças químicas superficiais decorrentes do emprego de tratamentos superficiais;
- Caracterizar as mudanças morfológicas decorrentes dos tratamentos superficiais utilizados;
- Identificar estruturas superficiais formadas a partir do uso de tratamentos eletroquímicos;
- Verificar o comportamento dos diversos materiais em estudo e as modificações superficiais propostas em aplicações biomédicas;
- Verificar a influência da rugosidade das amostras metálicas na biocompatibilidade das mesmas;

- Verificar o comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti e da liga tratada superficialmente em soluções simuladas de fluidos corpóreos;
- Estudar a aplicabilidade das ligas Ni-Ti e tratamentos superficiais propostos na produção de hidrogênio via eletrólise de meios aquosos.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Ligas Ni-Ti

Durante a década de 50 o Naval Ordnance Laboratory (EUA) esteve envolvido no desenvolvimento de ligas a base de titânio, dentre estas, as ligas Ni-Ti. O fato de este material possuir características físicas atípicas contribuiu para a sua popularização. As ligas Ni-Ti também são conhecidas pelo termo NITINOL, sigla oriunda da expressão Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory [1].

Embora a descoberta e aplicação das ligas Ni-Ti não seja algo recente do ponto de vista dos estudos e pesquisas baseadas neste material, ainda existem algumas informações não consolidadas a respeito da liga em questão. Tal como o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ni-Ti, principalmente no detalhamento das fases presentes em temperaturas abaixo de 630°C.

O diagrama de equilíbrio entre fases da liga Ni-Ti, representado na figura 1, demonstra um maior detalhamento dos possíveis equilíbrios em faixas de temperaturas mais baixas, fato pouco dominado com relação à liga em questão [2].

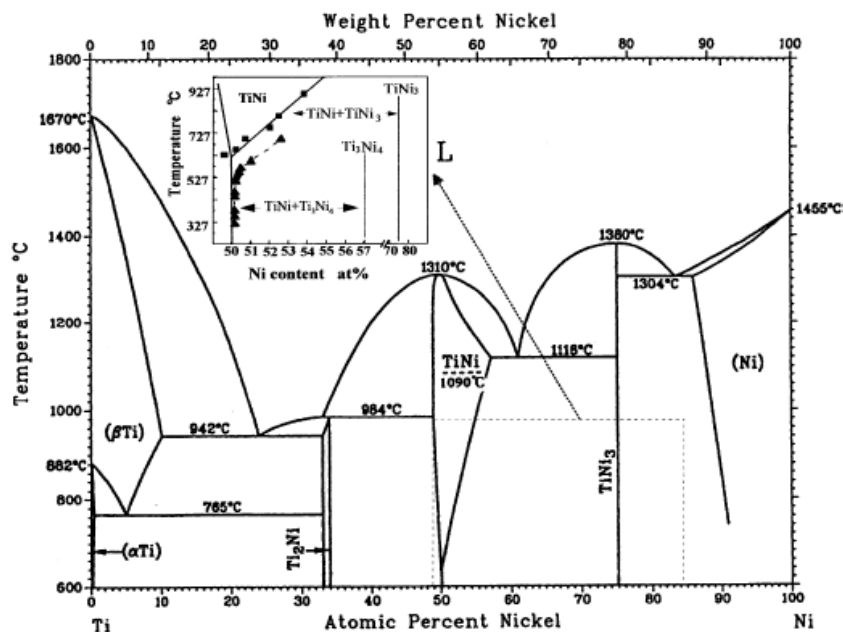


Fig. 1 – Diagrama de equilíbrio Ni-Ti [1].

Memória de forma

As ligas Ni-Ti contendo concentrações equiatômicas de níquel e titânio, ou valores próximos a estes, possuem a característica denominada como memória de forma. A propriedade de memória de forma se refere à capacidade de um material retomar um formato ou geometria previamente definido, quando sujeito a um ciclo térmico apropriado. Materiais com memória de forma podem ser deformados a temperaturas relativamente baixas, sendo que ao serem expostos a uma temperatura elevada retornam às suas dimensões originais [3].

O efeito de memória de forma pode ser classificado de duas maneiras, simples ou duplo. Denomina-se memória de forma simples (*one-way shape memory effect*) a característica de retomar a dimensão pré-estabelecida após o aquecimento a uma determinada temperatura, enquanto o termo memória de forma dupla (*two-way shape memory effect*) é designado a materiais que possuam a capacidade de assumirem dimensões distintas devido ao aquecimento e ao resfriamento [4, 5].

O mecanismo que possibilita a memorização de uma dada geometria está relacionado a mudanças na microestrutura do material, sendo estas induzidas por deformações ou pela temperatura. Os materiais com memória de forma também costumam ser constituídos por martensitas termoelásticas, as quais são caracterizadas por possuírem baixa energia de interface permitindo uma elevada mobilidade, quando

sujeitas a variações de temperatura. O termo termoelástico faz menção à capacidade de tais estruturas crescerem no reticulado cristalino quando expostas a temperaturas favoráveis, ao ponto que o mecanismo de crescimento possa ser interrompido e novamente restabelecido na medida em que a temperatura necessária à transformação esteja disponível. Assim, em baixas temperaturas a liga possui uma estrutura martensítica, caracterizada por apresentar estrutura monoclinica (B19'), sendo que nesta estrutura a sua forma é memorizada. Ao ser solicitada mecanicamente, a peça, em seu estado inicial, composto por uma estrutura martensítica, é induzida pela deformação a formar uma fase austenítica, a qual possui sistema cúbico de corpo centrado. Através do aumento da temperatura, a martensita termoelástica tem condições favoráveis de se estabelecer novamente dominando a estrutura do material e devolvendo a ele o formato original [6].

A memorização da forma pode ser feita através da obtenção da liga ou peça em um estado bruto de fusão, ou por tratamento térmico.

O efeito de memória das ligas Ni-Ti tem sido amplamente explorado pela comunidade científica em diversas aplicações, tornando-se o principal responsável pela popularização deste material. Os sistemas baseados no efeito de memória de forma das ligas Ni-Ti consistem em atuadores mecânicos termicamente controlados, seja para aplicações eletro-eletrônicas, como os atuadores comerciais MIGA [7], ou até mesmo para aplicações biomédicas, como o caso de próteses arteriais popularmente conhecidas como *Stents*. Entretanto, existem limites para a deformação do material visando manter a memória de forma, neste contexto deformações de até 10% podem ser revertidas pelo mecanismo descrito [8].

Existe atualmente uma grande quantidade de ligas metálicas que apresentam o efeito de memória de forma (vide tabela 1), porém, a maioria delas não apresenta características como faixa de temperatura de operação do efeito de memória de forma ou força de retorno à forma memorizada condizentes com as necessidades esperadas para uma aplicação comercial [3].

Tabela 1 - Ligas que apresentam o efeito de memória de forma [3].

Liga	Composição	Faixa de temperatura de transformação [°C]	Histerese de transformação [Δ°C]
Ag-Cd	44 - 49 % at.	-190 a -50	15
Au-Cd	46,5 - 50 % at.	30 a 100	15
Cu-Al-Ni	Al: 12 - 14,5 % massa	-140 a 100	35
	Ni: 3 - 4,5 % massa	-	-
Cu-Sn	15 % at.	-120 a 30	-
Cu-Zn	38,5 - 41,5 % at.	-180 a 10	10
Cu-Zn-Si	38,5 - 41,5 % at.	-180 a 200	10
Cu-Zn-Sn	38,5 - 41,5 % at.	-180 a 200	10
Cu-Zn-Al	38,5 - 41,5 % at.	-180 a 200	10
In-Ti	18 - 23 % at.	-60 a 100	4
Ni-Al	36 - 38 % at.	-180 a 100	10
Ni-Ti	49 - 51 % at.	-50 a 110	30
Fe-Pt	Pt: 25 % at.	-130	4
Fe-Mn-Si	Mn: 32 % massa	-200 a 150	100
	Si: 6 % massa	-	-

Superelasticidade

Associado às ligas Ni-Ti também está a propriedade de superelasticidade. O fenômeno de superelasticidade também está relacionado à mudança microestrutural, agora, porém, ocorrendo em um material que apresenta a fase austenítica estável na temperatura de trabalho. A fase austenítica (B2), que apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado, quando deformada induz a formação da fase martensítica, absorvendo grande parte da deformação que, somada à capacidade de deformação elástica da estrutura martensita possibilita uma grande quantidade de deformação total reversível do material. Após cessar a solitação mecânica a deformação elástica da martensita é recuperada retornando uma pequena parcela da deformação, sendo que em seguida a fase martensítica é novamente transformada em austenítica, devolvendo a deformação restante do sistema [6].

Através deste princípio podem ser obtidas deformações elásticas de até 12% no material [8]. Dentre as principais aplicações para as ligas Ni-Ti superelásticas esta a confecção de antenas de celular e de equipamentos cirúrgicos para endoscopia.

1.2 Aplicações

A existência de um material metálico com capacidade de memorizar uma dada forma geométrica possibilitou o emprego do NITINOL em diversos campos de aplicação. No entanto, o uso de um material não está somente relacionado à suas características mecânicas. Sendo assim, neste trabalho, nos detivemos também ao estudo da aplicação da liga Ni-Ti superficialmente modificada em duas distintas áreas da ciência: biomédica e eletroquímica.

Biomédicas

Doenças cardiovasculares são freqüentemente causadas por altos níveis de colesterol presentes no tecido sanguíneo. Este fato pode desencadear a formação de placas no interior de artérias restringindo o fluxo sanguíneo [9]. Diversas técnicas, como angioplastia coronária transluminal percutânea por cateter-balão e a aterectomia direcionada – rotacional ou a laser, são procedimentos cirúrgicos utilizados no tratamento desta enfermidade. Entretanto, 30 a 40% dos pacientes submetidos a este procedimento voltam a apresentar obstrução arterial em um período pós-operatório de até 6 meses [10,11]. Com base nesta problemática, na década de 60, foram desenvolvidos componentes que permitissem uma reestruturação arterial permanente, ou durante um período prolongado de tempo, pela imposição de pressão à parede arterial obstruída, criando-se assim o *Stent* (fig. 2).

Entretanto, o uso deste componente não evita por completo os problemas de reobstrução das artérias após o procedimento cirúrgico. Estudos indicam que 20 a 30% dos pacientes apresentaram reobstrução arterial após a aplicação de *stents* arteriais não recobertos [10,11].

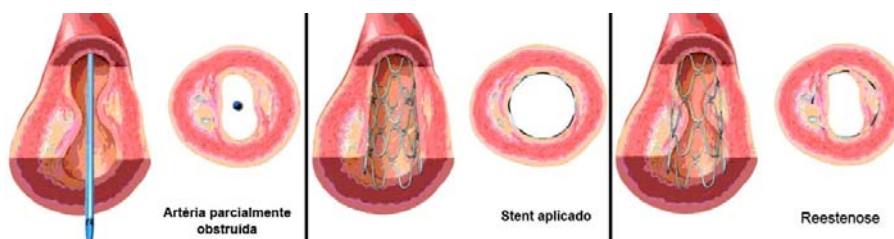


Fig. 2 – Demonstração do uso de *stent* na desobstrução de artérias e possível restenose [12].

O processo de reobstrução arterial, conhecido como reestenose, desenvolve-se fundamentalmente nos primeiros meses após a cirurgia, tendo um alto grau de desenvolvimento e incidência entre o 3º e o 6º mês [13]. Embora, no que tange a sua compreensão biológica, este fenômeno ainda possua características e mecanismos desconhecidos algumas associações fisiopatológicas são feitas. Em casos de reestenose pós-angioplastia, observa-se a redução do diâmetro luminal coronário. A diminuição do lúmen coronário acontece nos primeiros momentos pós-cirúrgicos (horas) e tem origem na retração elástica dos tecidos ou na formação de trombose mural [13]. Ferimentos provocados no tecido vascular também estão associados à ocorrência de reestenose. Neste caso, percebe-se uma proliferação de células musculares seguidas de uma expansão extracelular [14,15,16,17] (fig. 3).

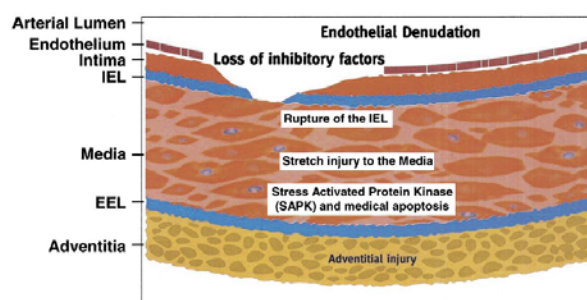


Fig. 3 – Representação esquemática de um ferimento arterial.
IEL: lâmina elástica interna. EEL: lâmina elástica externa [17].

Outra hipótese deve ser considerada no estudo da reestenose: A presença de um elemento estranho fixado às paredes arteriais exercendo estímulos mecânicos e químicos aos tecidos. Neste caso, a formação de reestenose pode estar, por exemplo, associada à arquitetura dos componentes. Briguori *et al.* compararam duas categorias de *Stents* com relação à incidência de reestenose, estes foram caracterizados como *Stents* espessos e delgados. Os autores concluíram que componentes confeccionados em estruturas delgadas, que possibilitam uma menor superfície de contato entre o tecido arterial e o material do *Stent*, possuem um desempenho melhor quanto à intensidade de reestenose [18], como indica a figura 4.

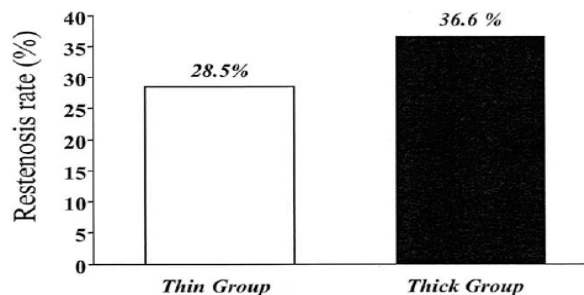


Fig. 4 – Taxas de reestenose em lesões arteriais tratadas com *stents* de estrutura fina (Thin group) e estrutura espessa (Thick group) [18].

O advento dos *Stents* trouxe uma nova perspectiva ao tratamento de doenças vasculares, entretanto, a eficácia desta técnica, em grande parte devido a características dos componentes, demonstra uma necessidade de aperfeiçoamento. Desta forma, uma quantidade crescente de pesquisadores vêm se empenhando no desenvolvimento de novos componentes ou tratamentos superficiais que permitam uma melhor interação entre os sistemas mecânico e biológico.

Na busca tecnológica para a confecção de *Stents* que apresentem resultados mais eficazes à permanente reestruturação arterial, as pesquisas voltam-se em grande parte às variáveis: Material, tratamento superficial e design. Muitos pesquisadores definiram as características abaixo como as principais almejadas em um *Stent* ideal [17]:

- Perfil diminuto: Causando a mínima intervenção necessária ao restabelecimento das dimensões arteriais, porém, que possibilite a sua fixação nos instrumentos de aplicação;
- Boa expansibilidade: Deve permitir ser expandido de modo a assumir o formato da artéria a qual esta sendo aplicado;
- Resistência à tensão radial: Deve sustentar as tensões provenientes das paredes da artéria;
- Flexibilidade: Flexibilidade que permita o seu deslocamento através das artérias até o local de aplicação;
- Radiopaco ou compatível com ressonância magnética: Que permita o seu monitoramento *in vivo*;
- Resistente à trombose: Compatível com o tecido sanguíneo e que não modifique o fluxo deste;
- Possibilite a liberação de drogas ao organismo.

As características mecânicas apresentadas pelas ligas Ni-Ti, aliadas a uma grande presença de titânio, comumente 50%, têm particular aplicação no desenvolvimento de *Stents*. A memória de forma do material permite que este seja adaptado aos instrumentos de implantação e, pela temperatura do corpo do paciente, adquira o formato necessário à reestruturação arterial desejada. Ou então, utilizando a liga em sua forma superelástica, o componente pode ser extremamente deformado elasticamente facilitando a sua aplicação e retomando as dimensões originais ao ser implantado na artéria.

Além de aplicações biomédicas relacionadas a problemas cardiovasculares, existem pesquisas sobre o uso do NITINOL na confecção de órteses torácicas, também conhecidas como grampo de Judet. Estes mecanismos são utilizados no tratamento de lesões graves do tórax, onde o paciente apresenta o rompimento de arcos costais, tendo a função de unir os arcos rompidos favorecendo a regeneração do tecido. Adami *et. al* estudam a substituição dos componentes, atualmente fabricados em aço inoxidável, por uma liga de NITINOL com memória de forma. Os autores afirmam que a característica de memória de forma poderá trazer facilidades ao procedimento cirúrgico resultando em uma rápida recuperação do organismo debilitado [19].

O tratamento de desvios da coluna cervical também está se beneficiando das propriedades atípicas das ligas Ni-Ti. O método mais aceito pela comunidade médica para o tratamento da escoliose, intitulado procedimento Harrington, é realizado através de intervenção cirúrgica e possui baixos índices de eficiência. O motivo de tal ineficiência se deve ao fato dos ossos que compõem a espinha, onde são fixadas as próteses, possuem certa viscosidade e acabam cedendo às tensões impostas ao sistema a ser corrigido. Estudos mostram que cerca de 20% destas tensões são perdidas nos primeiros 30 minutos após a intervenção e 70% após duas semanas [20]. Tal comportamento obriga o uso de novas intervenções para a completa correção do problema. A técnica estudada por Veldhuizen *et. al* sugere, baseado nas propriedades de memória de forma das ligas Ni-Ti, a confecção de um mecanismo capaz de aplicar cargas ao sistema espinhal através da mudança de temperatura dos componentes feitos de NITINOL [21].

Outra demanda por produtos confeccionados em Ni-Ti é a área odontológica, na qual o emprego do NITINOL na confecção de fios para tratamentos ortodônticos possui uma grande aceitação. Este fato é justificado pela facilidade de manuseio e implantação, devido à superelasticidade e pela possibilidade de fornecer tensões ao sistema

ortodôntico durante o tratamento, através de sua característica de memória de forma [22].

Eletrólise

Avanços tecnológicos têm permitido o desenvolvimento de fontes de energia limpa, contribuindo para a preservação ambiental. Neste ponto de vista, o hidrogênio tem sido utilizado como um importante vetor energético, principalmente relacionado a avanços na sua utilização em células de combustível. Entretanto, mesmo sob os atuais aspectos ambientais, a produção de hidrogênio está, em grande parte, baseada no uso de matérias-primas derivadas de combustíveis fósseis. Isto se deve a fatores políticos, tecnológicos, mas principalmente econômicos. Técnicas como o craqueamento do petróleo ou gás natural é, atualmente, a principal técnica utilizada na obtenção de hidrogênio [23].

No entanto, outros processos podem ser utilizados na obtenção deste gás combustível como, por exemplo, a eletrólise de meios aquosos. A eletrólise é o processo de quebra, ou separação dos íons que compõem a molécula d'água através do uso de uma corrente elétrica. Neste procedimento faz-se uso de uma fonte de corrente contínua que, entre dois eletrodos promove a formação dos cátions H^+ e dos ânions O^{2-} , obedecendo às devidas proporções estequiométricas. Uma vez formados, os íons agrupam-se formando moléculas de oxigênio (O_2) no ânodo da célula eletroquímica e, hidrogênio (H_2) no cátodo desta mesma célula. A reação eletroquímica que descreve a produção de hidrogênio, demonstrada abaixo, também é conhecida como reação de desprendimento de hidrogênio.



Entretanto, segundo Shervedani *et al.*, apesar da possibilidade de se obter hidrogênio de alta pureza pelo método eletroquímico, esta técnica ainda necessita de avanços tecnológicos que permitam maiores produções as custas de menores potências. Neste caso, a principal barreira a ser vencida para a viabilização da reação de

desprendimento de hidrogênio, frente às usuais técnicas de obtenção de hidrogênio adotadas industrialmente é a redução do sobrepotencial necessário à reação [24].

Pesquisas voltadas a obtenção de hidrogênio a partir da eletrólise de meios aquosos em grande parte se detêm a otimizar a reação de desprendimento de hidrogênio pela confecção de eletrodos catalíticos a tal reação e com elevada durabilidade. Para tanto, são empregadas as mais diversas técnicas de construção ou modificação dos mesmos.

De uma forma geral, a busca por uma maior eficiência em sistemas eletroquímicos está intimamente relacionada com o aumento da eficácia das reações presentes nesse sistema. Deste modo, a catálise de reações eletroquímicas, como a reação de desprendimento de hidrogênio é de fundamental interesse na obtenção deste elemento tão em voga no ascendente emprego de energias renováveis.

A atividade eletroquímica de um material pode estar associada a propriedades químicas ou morfológicas do componente. Modificações na estrutura superficial de um eletrodo, acarretando um aumento de sua área superficial, a incorporação de óxidos de metais de transição, assim como a oxidação superficial do níquel presente na maioria dos componentes com esta finalidade, costuma acarretar aumento da intensidade da reação de desprendimento de hidrogênio [25].

Modificações químicas e morfológicas superficiais podem ser obtidas através de métodos eletroquímicos, tais como a oxidação eletroquímica. Esta técnica permite a formação de uma camada de óxido sobre a superfície do material, ao mesmo tempo em que modifica a sua morfologia por meio de mudanças na rugosidade. Desta forma, o estudo do comportamento eletroquímico do NITINOL em diferentes eletrólitos, realizado neste trabalho, pode ser também utilizado como base para o desenvolvimento de um tratamento superficial de eletrodos a fim de promover a catálise da reação de desprendimento de hidrogênio sobre estes.

A literatura demonstra que o uso de métodos eletroquímicos se faz presente principalmente na confecção e caracterização de eletrodos. No ponto de vista da confecção destes componentes a eletrodeposição é extremamente requisitada, pois, permite a fabricação de componentes à base de uma ampla gama de elementos [24, 25, 26, 27]. Neste contexto, o níquel é um elemento amplamente empregado na confecção de eletrodos, isto se deve principalmente a sua alta resistência à corrosão e ao seu efeito catalítico para a reação em questão. Estudos demonstram que o uso de ligas que

tenham níquel em sua composição apresenta uma grande possibilidade de emprego na produção de hidrogênio [27].

Modificações da atividade catalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio em eletrodos têm sido propostas através do uso de tais técnicas. Tavares *et al.* utilizaram partículas de RuO₂ co-depositadas com níquel na catalise da reação em questão [26]. Os eletrodos foram produzidos com banhos contendo cloreto de níquel ou banho contendo tiosulfato de níquel, ambos com adição de óxido de Rutênio. O resultado foi a produção de eletrodos com elevada rugosidade assim como a incorporação de partículas de RuO₂ ao substrato, conforme a figura 5.

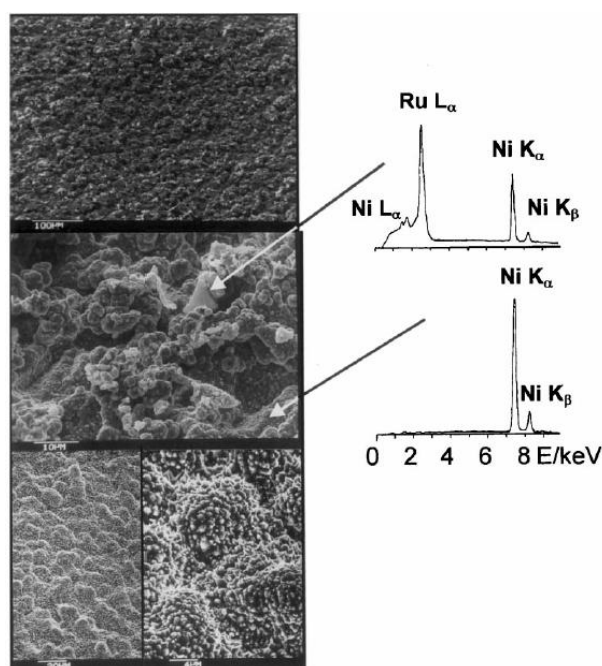


Fig. 5 – Visualização por micrografia eletrônica de varredura da superfície dos eletrodos obtidos por eletrodeposição através de banho de Watts com a identificação por EDS da incorporação de partículas de Rutênio [26].

De forma semelhante, Kubstsztal *et al.* utilizaram técnicas eletroquímicas na confecção de eletrodos contendo partículas de molibdênio. Tal procedimento resultou na formação de uma superfície altamente rugosa, o que aliado a propriedades eletroquímicas das partículas de molibdênio, contribuiu para a catalise da reação de desprendimento de hidrogênio sobre tal eletrodo [28].

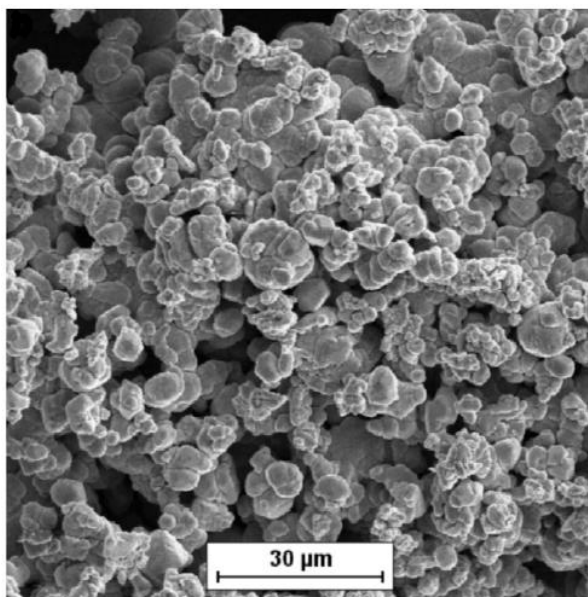


Fig. 6 – Visualização por micrografia eletrônica de varredura da superfície dos eletrodos obtidos por eletrodeposição de níquel em um banho contendo partículas de molibdênio [28].

O emprego de titânio e seus óxidos na confecção de eletrodos com a finalidade de promoverem a produção de hidrogênio através da eletrólise costumam também ser alvo de estudos [25, 27]. Panek *et al.* estudaram o uso de eletrodos formados a partir da co-deposição de níquel e partículas de titânio na reação de evolução de hidrogênio. Segundo os autores, conhecidas propriedades catalíticas e de armazenamento de hidrogênio do titânio seriam indícios de uma associação promissora na confecção de eletrodos mais eficientes para a produção de hidrogênio. A figura 7 mostra a morfologia dos eletrodos formados [27].

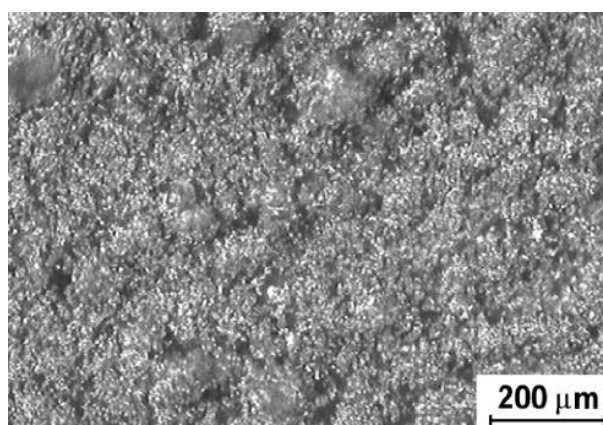


Fig. 7 – Morfologia dos eletrodos Ni+Ti [27].

Losiewicz *et al.* utilizaram partículas de TiO_2 na forma cristalina anatásio co-depositadas com níquel na confecção de eletrodos compósitos Ni-P+ TiO_2 para uso na produção de hidrogênio. Os componentes resultantes demonstraram uma grande

rugosidade devido à formação dendritas de níquel, as quais contribuíram para o aprisionamento de partículas de TiO_2 , conforme demonstra a figura 8 [25].

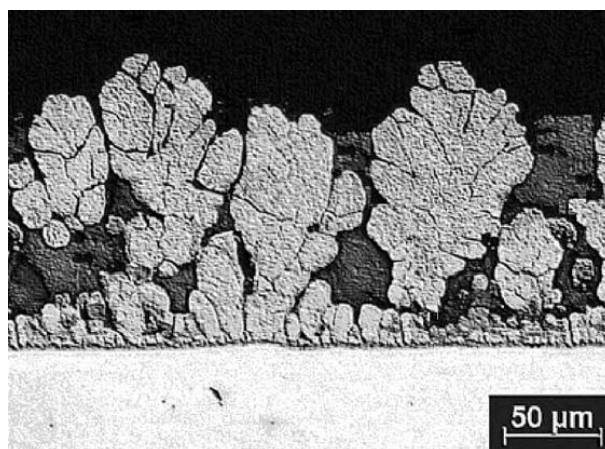


Fig. 8 – Morfologia dos eletrodos Ni+Ti [25].

Dentro deste mesmo conceito de produção de eletrodos através de métodos eletroquímicos, Shervedani *et al.* utilizaram a eletrodeposição por uma seqüência de banhos eletroquímicos na confecção de eletrodos multicamadas contendo Ni-Fe-C em um substrato de cobre. Verificou-se que componentes produzidos possuíam uma grande área superficial devido a estruturas globulares de escala nanométrica compostas por carbono que recobriam a superfície dos eletrodos, conforme mostra a figura 9. Tais componentes possuem um melhor desempenho da reação de desprendimento de hidrogênio, tanto comparados com eletrodos confeccionados em níquel puro, como com eletrodos Ni-Fe sem a eletrodeposição de carbono [24].

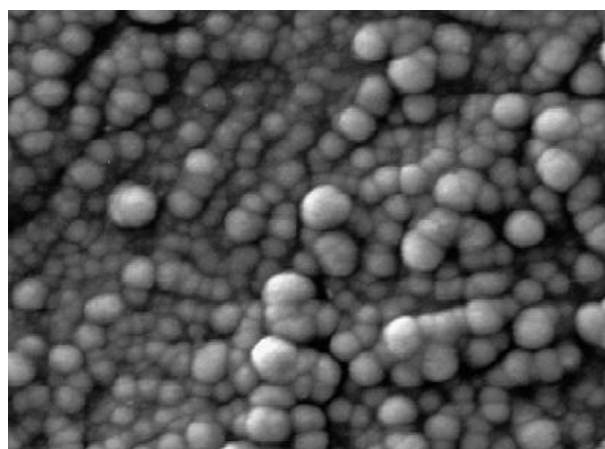


Fig. 9 – Morfologia dos eletrodos Ni+Ti [24].

Como visto, as técnicas descritas são amplamente utilizadas na busca por melhor desempenho na produção de hidrogênio, pois costumam promover o aumento da área superficial, além de proporcionarem o controle das espécies químicas presentes na superfície dos eletrodos. No decorrer deste estudo, mais especificamente no capítulo 3.2 (Técnicas eletroquímicas empregadas no estudo da eletrólise) será discutido o uso de técnicas eletroquímicas na caracterização dos eletrodos modificados/confeccionados neste trabalho.

1.3 Níquel vs. Biocompatibilidade

O níquel é um elemento comum a várias ligas de uso biomédico, tais como os diversos aços inoxidáveis e o NITINOL. Sua presença confere características mecânicas valiosas a estes materiais, tais como a resistência mecânica dos aços inoxidáveis e a memória de forma e superelasticidade do NITINOL. Além disto, o níquel modifica as características eletroquímicas dos materiais devido ao seu elevado potencial de oxidação, melhorando também a resistência à corrosão.

Embora a utilização do níquel tenha contribuições mecânicas e eletroquímicas apreciáveis aos materiais, este elemento apresenta uma grande periculosidade ao organismo receptor. A presença de níquel no organismo pode causar diversos efeitos nocivos a este, sendo que os implantes constituem uma porta de entrada deste elemento no organismo.

Neste ponto de vista, inúmeras pesquisas vindo sendo realizadas no intuito de atestar os efeitos deste elemento no organismo receptor. Muitos pesquisadores investigam a biocompatibilidade de ligas de aplicações biomédicas como ligas Ni-Ti através de técnicas *in vitro*. Estudos realizados por Plant *et al.* demonstraram um grande prejuízo patológico às células cultivadas sobre a presença de NITINOL mecanicamente polido. Nesse estudo, os autores associaram os efeitos nocivos verificados à presença de Ni^{2+} oriundo do material e consideraram tal espécie como sendo um agente oxidante celular [29].

A investigação da biocompatibilidade do NITINOL também foi analisada em estudos *in vivo*. Neste caso, Li *et al.* verificaram uma grande liberação de níquel amostras de Ni-Ti implantadas em coelhos e dificuldades na formação de tecido ósseo, pelo do aumento do tempo de maturação. A formação de estruturas pouco compactas

deste tecido, foi atribuída à presença do níquel [30]. Matsumoto *et al.* [31] e Ryhanen *et al.* [32] também verificaram, por meio da análise química de tecidos oriundos de animais receptores de implantes de Ni-Ti, uma grande liberação de níquel no organismo receptor. Quantidades até 10 vezes superiores às concentrações normais de níquel foram detectadas.

Kasprzak *et al.* reuniram em seu trabalho [33] informações referentes ao efeito carcinogênico do níquel contraído de diferentes formas. Os autores destacam o efeito genotóxico e mutagênico do Ni^{2+} , sobretudo devido às altas dosagens no organismo receptor. O níquel, quando em contato com elementos intracelulares, pela fagocitação de fragmentos contendo o elemento, causa danos ao DNA da célula que inibem o seu reparo [33], conforme mostra a figura 10.

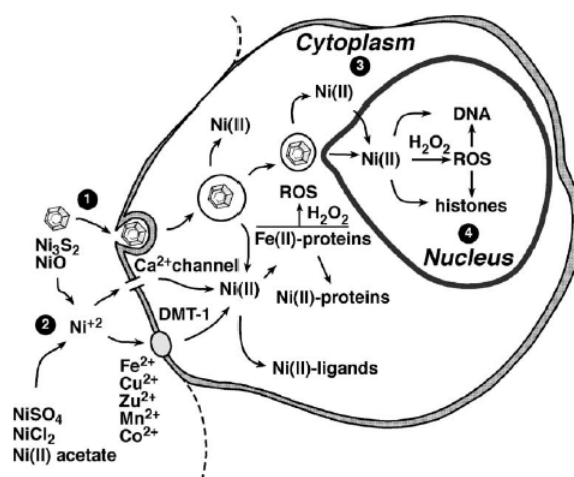


Fig. 10 – Representação esquemática das interações celulares com o níquel e outros contaminantes metálicos [33]

A presença de níquel no organismo receptor, sobretudo na forma de íons Ni^{2+} , é responsável por induzir uma série de modificações celulares favoráveis a sua degradação. Pulido *et al.* agruparam em seus estudos os resultados genotóxicos observados por diversos autores relacionando-os com a quantidade de Ni^{2+} empregada em ensaios *in vitro*, conforme mostrado na tabela 2 [34].

Tabela 2 - Efeitos biológicos observados em testes *in vitro* de acordo com a quantidade de níquel adicionada à cultura [34].

Concentração de Ni ²⁺ [μM]	Efeito biológico
De 100 a 250	Redução do poder de reparo de lesões no DNA
De 160 a 640	Indução à fragmentação do DNA
240	Apoptose
320	Apoptose

Segundo o autor, a oxidação de lipídios pertencentes ao sistema biológico é dada através de radicais mediados pela presença de níquel. Íons Ni²⁺ são responsáveis por ativarem um fator de transcrição celular, o qual possui propriedades pró e anti-apoptóticas (NF-κB). Este fator de transcrição é sensível ao *stress* oxidante induzido pelo metal, podendo ser ativado através deste [34].

O termo apoptose se refere a uma série de mudanças morfológicas, as quais ocorrem durante a morte programada de uma célula. Este é um processo natural que ocorre em tecidos normais, em sua renovação ou remodelação. Porém, mudanças na frequência de ocorrência deste fenômeno podem ter um impacto significativo ao organismo [35]. Desta forma, a identificação e quantificação de tal fenômeno pode ser um indicio da qualidade de biocompatibilidade de um dado material.

Kim *et al.* [36] estudaram a ocorrência de apoptose induzida pela presença de níquel em experimentos *in vitro*. Segundo os autores, células tratadas em meios contendo Ni²⁺ demonstraram uma grande frequência de apoptose (até 40% das células em cultura). Morfológicamente, as células apoptóticas apresentaram estruturas como as apresentadas na figura 11.

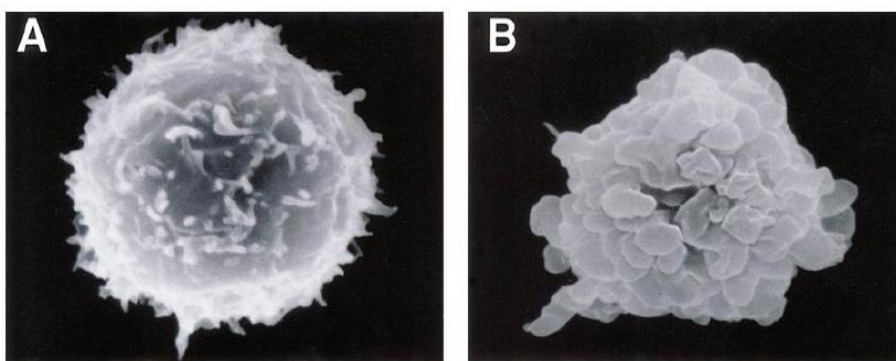


Fig. 11 - Modificações morfológicas em células devido à presença de níquel. Células cultivadas em um meio isento de Ni²⁺ (A) e células cultivadas sob a presença de Ni²⁺ após 18 horas de cultura (B) [36].

A ameaça à saúde do organismo receptor de implantes contendo níquel é um fator limitante à utilização destes materiais. Apesar de o níquel ser encontrado em altas concentrações em ligas de uso consagrado na confecção de implantes e instrumentos cirúrgicos, como aços inoxidáveis, as ligas Ni-Ti ainda representam uma classe nova de materiais principalmente no que tange a aplicação em medicina. Tal fato torna necessário a compreensão e o consentimento da comunidade científica a respeito das conseqüências do uso deste tipo de material em aplicações biomédicas, justificando assim estudos como os desenvolvidos neste trabalho.

As limitações de biocompatibilidade demonstradas em diversas pesquisas têm contribuído para o desenvolvimento e criação de novas tecnologias envolvendo a busca de materiais que atendam às características mecânicas e de biocompatibilidade necessárias à substituição de ligas a base de níquel em aplicações biomédicas. Enquanto parte das pesquisas são dedicadas à busca de novos materiais, muitos pesquisadores se atentam também a possibilidade de modificarmos superficialmente materiais de aplicação menos usuais buscando diminuir os riscos que estes oferecem ao organismo.

O uso de revestimentos em implantes metálicos é uma prática eficaz na associação de propriedades mecânicas provenientes do substrato e biocompatíveis ou funcionais advindas do revestimento [17]. Os revestimentos possibilitam a modificação das características superficiais do componente, tais como energia superficial, textura, potencial superficial e estabilidade química, buscando uma melhor interação entre o componente e os tecidos receptores. Sendo assim, materiais para aplicação biomédica podem ser revestidos por uma vasta quantidade de materiais possibilitando a associação de diferentes características.

No caso de próteses vasculares (*Stents*), caso mais difundido de aplicação biomédica de ligas Ni-Ti, existem estudos de aplicações de diversos tipos de materiais como revestimentos, tais como polímeros, revestimentos inorgânicos e obtidos por tratamento superficial.

Revestimentos poliméricos, utilizados neste tipo de aplicação, compreendem diversas classes de polímeros:

- PET (politereftalato de etila): Demonstrou possuir boas propriedades mecânicas além de possuir antecedentes de sucesso no seu emprego em componentes cardiovasculares. Embora estudos confirmem a melhor biocompatibilidade deste material, reações inflamatórias em artérias

coronárias foram associadas à utilização do mesmo [37]. Além de dúvidas em sua utilização na confecção de *Stents* o PET não apresenta radiopacidade.

- Polímeros degradáveis como o PLLA (ácido poli-L-láctico): O uso destes materiais promoveu uma extensiva proliferação de tecido fibromuscular, formação de células gigantes, entre outros processos indesejados, após serem implantados em animais [9]. Estudos também revelaram diferentes respostas do organismo ao peso molecular do PLLA, demonstrando uma melhor aceitabilidade ao polímero de mais alto peso molecular [38].
- Polímeros naturais como o PC (fosfolípido): Estudos revelaram que o uso de PC no recobrimento de *Stents* metálicos demonstrou uma grande diminuição na incidência de reestenose [39]. Estas características, aliadas à possibilidade de portar fármacos, tornam este um material muito atrativo.
- Copolímeros como PEO/PBTP (polióxido etileno/ polibutireno teraftalato) [40]

Dentro da classe de revestimentos inorgânicos foram considerados os seguintes revestimentos testados:

- Recobrimento a base de ouro: Revestimentos utilizando ouro possibilitam uma grande melhora na radiopacidade de *Stents*, principalmente em componentes de pequenas dimensões. Estudos revelaram que revestimentos em ouro termicamente tratados possibilitaram uma melhor biocompatibilidade, verificada por reações inflamatórias menos intensas do que as ocasionadas por componentes não tratados termicamente [41]. Entretanto, os testes realizados em humanos não tiveram bom desempenho. Os pacientes que receberam *Stents* recobertos com ouro, em sua totalidade sofreram reestenose [42].
- Deposição de óxido de titânio obtido pelo método de sol-gel: A técnica sol-gel é largamente utilizada na produção de revestimentos, principalmente envolvendo o elemento titânio. A formação de camadas de óxido de titânio é dificultada pela sua reatividade, fator que limita a sua produção por técnicas

como eletrodeposição ou pela fusão deste elemento. Chui *et al.* obtiveram camadas de 750 nm, com baixa rugosidade e boa aderência sobre ligas Ni-Ti utilizando $Ti(C_4H_9O)_4$ como precursor. Os autores também observaram melhoras na resistência à corrosão advindas da utilização deste revestimento [43].

- Carbetto de silício (SiC): Carbetto de silício amorfo e hidrogenado possui propriedades que inibem a formação de trombose pela da redução da quantidade de plaquetas, leucócitos e monócitos fixos neste material. Contudo, o uso de *Stents* recobertos com carbetto de silício em humanos demonstrou resultados não condizentes com as informações a respeito do material [17]
- Carbono: A utilização de carbono no revestimento de *Stents* metálicos é feito através de dois tipos principais, DLC (*Diamond Like Carbon*) e pirolítico. *Stents* revestidos com carbono (DLC) costumam ser considerados quimicamente inertes e com boas características de biocompatibilidade [44, 45]. Estudos têm demonstrado esta boa biocompatibilidade por meio de índices de reestenose na faixa de 11% [46]. Sui *et al.* utilizaram um revestimento de carbono, na forma de DLC, para revestir *Stents* de Ni-Ti utilizando a técnica de Imersão a Plasma, Implantação e Deposição Iônica (PIIID). Os resultados verificados pelos autores demonstram uma melhora na compatibilidade sanguínea obtida pelo uso do revestimento, indicadas pelo aumento na quantidade de proteínas fixas aos componentes revestidos [47].

O revestimento de carbono sobre *Stents* de Ni-Ti também possibilita uma maior resistência à corrosão do componente [48]. Entretanto, a resistência à corrosão do material revestido mostrou-se inversamente dependente da pressão utilizada na confecção do revestimento. Para revestimentos produzidos sob maiores pressões foi detectada uma menor resistência à corrosão, devido às modificações estruturais causadas pela alteração deste parâmetro do processo [49].

Os processos de oxidação superficial de materiais metálicos costumam utilizar altas temperaturas. Isto pode ter conseqüências indesejáveis às características mecânicas

dos componentes produzidos. No caso de componentes confeccionados em Ni-Ti, o uso de altas temperaturas afeta as características de memória de forma e superelasticidade do material [50], características as quais justificam em grande parte a sua aplicação, devendo assim ser cuidadosamente preservadas.

Neste caso, diversas pesquisas estão sendo conduzidas no intuito de promover a oxidação superficial destes materiais sem prejudicar suas características mecânicas, além de gerar uma região livre de elementos prejudiciais à biocompatibilidade:

- Oxidação hidrotérmica: A oxidação hidrotérmica é uma das possibilidades estudadas para a oxidação superficial de ligas Ni-Ti evitando o uso de altas temperaturas.

O procedimento é realizado em água deionizada utilizando uma câmara hiperbárica de aço inoxidável. A temperatura do processo varia entre 100 e 200 °C. O tratamento promove a oxidação do material com a formação de uma grande quantidade de óxidos e uma pequena quantidade de hidróxidos. Análises indicaram a formação de uma camada sobre a superfície do material de aproximadamente 50 nm, contendo baixas quantidades de níquel. O tratamento ainda não foi testado *in vitro* ou *in vivo*, entretanto, ensaios eletroquímicos realizados em solução de Hank demonstraram uma melhora da resistência à corrosão do material [51].

- Oxidação a laser: O uso de equipamentos a laser é comumente empregado na confecção de *Stents* metálicos. Neste caso, o feixe é utilizado para promover o corte do material possibilitando a construção de estruturas delgadas e de ótimo acabamento.

A formação de uma camada de óxido superficial sobre Ni-Ti é possível através da alta elevação da temperatura do material em uma atmosfera oxidante. Sendo assim, estudos estão sendo feitos no intuito de utilizar o feixe de laser na oxidação superficial do material ou na fusão desta superfície, ambos com o intuito de melhorar as propriedades de biocompatibilidade dos componentes.

Wong *et al.* utilizaram um feixe de laser para promover a oxidação superficial do material em atmosfera não controlada (ao ar). Os autores afirmam que o uso de um feixe desfocado de baixa energia e frequência de

aplicação, mesmo com uma velocidade de varredura lenta (0,1 mm/s) evita grandes prejuízos às características mecânicas do material. Durante o procedimento foi verificado um aumento na temperatura do substrato de no máximo 20°C. Neste estudo os materiais submetidos ao tratamento a laser tiveram suas características eletroquímicas testadas com relação a uma amostra não tratada. Ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de Hank revelaram uma melhora da resistência à corrosão do Ni-Ti tratado com laser de baixa energia (500 mJ), enquanto o material tratado nas mesmas condições, porém com uma maior energia (600 mJ), demonstrou uma grande deterioração da resistência à corrosão [52], como mostra a figura 12.

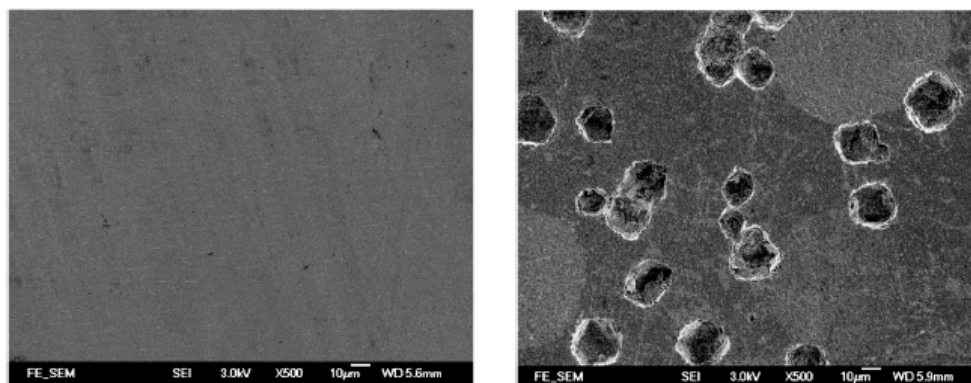


Fig. 12 – Ni-Ti tratado a laser após ensaio de corrosão em solução de Hank. Material tratado com laser de menor intensidade (esquerda) e com maior intensidade (direita) [52].

Cui *et al.* utilizaram laser de maior potência (até 1500 W) para promover a fusão superficial do material, entretanto, mesmo utilizando uma atmosfera inerte (argônio) foi verificada a oxidação superficial do Ni-Ti. O tratamento superficial proposto demonstrou ter resultados benéficos à biocompatibilidade do material devido à melhora da resistência à corrosão juntamente com a diminuição da quantidade de níquel liberado pelo material, ambos em solução de Hank [53].

- Oxidação por tratamento térmico: O processo de oxidação térmica de Ni-Ti em atmosfera não controlada (ao ar) foi estudado por Firstov *et al.* [54]. Os experimentos realizados demonstraram uma temperatura crítica de oxidação, em torno de 500°C, na qual é possível obter uma camada de óxido livre de níquel. Entretanto, o autor também destaca a possível deterioração das

características mecânicas do material, pelo menos nas adjacências da camada óxida formada.

De forma semelhante Gu *et al.* promoveram a oxidação superficial de Ni-Ti em faixas de temperatura de 300 a 800°C. A camada óxida obtida neste trabalho demonstrou ser rica em óxido de titânio, anatásio e rutilo, sendo que o tratamento realizado a 600°C originou uma camada de óxido com menores concentrações de níquel e, supostamente, melhores condições de biocompatibilidade [55].

Resultados semelhantes aos encontrados por Firstov e Gu também foram encontrados por Plant *et al.* [29], ou seja, tratamentos térmicos a 600°C são capazes de promover uma grande diminuição da quantidade de níquel presente na camada óxida superficial do material. Entretanto, neste mesmo trabalho, Plant *et al.* investigaram as conseqüências que as camadas de óxidos formadas durante o tratamento térmico trazem as células endoteliais. Através testes *in vitro* os autores verificaram o prejuízo de componentes associados à formação de tecido endotelial.

- Oxidação eletroquímica: Dentro das possibilidades de oxidação superficial de Ni-Ti, a oxidação eletroquímica merece destaque devido à possibilidade de realizar tal tarefa sem o emprego de altas temperaturas e os inconvenientes associados a esta.

Cheng *et al.* se dedicaram à oxidação superficial de Ni-Ti utilizando técnicas eletroquímicas em metanol [56]. As pesquisas realizadas em metanol revelaram a possibilidade da formação de uma espessa camada de óxido sobre a superfície do material, cerca de 10 µm em 3 horas de tratamento. Embora, os estudos tenham revelado se tratar de uma camada rica em óxido de titânio, esta também contém uma quantidade significativa de níquel metálico, óxidos de níquel e níquel-titânio. Apesar da uma grande espessura de camada representar uma grande barreira entre o substrato e o meio, fenômeno o qual se procura evitar devido à grande concentração de níquel no substrato, camadas espessas costumam apresentar problemas de fixação ao substrato, desprendendo-se com facilidade. Este fato também foi evidenciado pelos autores [56]. Além de não apresentarem uma boa resistência mecânica devido à natureza frágil do revestimento produzido,

análises químicas realizadas no revestimento demonstraram a presença de níquel metálico, o que acarreta risco à biocompatibilidade do material.

A oxidação eletroquímica do NITINOL também foi alvo de investigação por Shi *et al.* [57]. Em seu trabalho os autores promoveram a formação de uma fina camada de óxido sobre o material, aproximadamente 25 nm, pela polarização do material em ácido acético. O tratamento levou a um aumento da rugosidade, assim como a um aumento da resistência à corrosão do material em solução de Hank. A relação da quantidade superficial Ni/Ti detectada por medidas de XPS decaiu aproximadamente dez vezes com a aplicação do tratamento proposto, fato que pode ser considerado um bom argumento à melhora da biocompatibilidade do material.

Entre os diversos tipos de tratamentos superficiais mostrados até então, a maioria busca conter a liberação de elementos do substrato metálico pelo uso de revestimentos sobre o material a ser implantado. Muitos destes utilizam a formação de uma camada de óxido dos elementos do substrato, com tal finalidade. Neste caso deve-se atentar à provável oxidação de todo o substrato metálico, promovendo a formação de uma camada de óxido rica nos elementos do substrato, inclusive os indesejados.

No caso do uso de tais técnicas aplicadas ao tratamento superficial de ligas Ni-Ti, desejamos que a camada óxida formada sobre o componente seja composta somente por óxidos de titânio, entretanto, embora possível termodinamicamente, a oxidação preferencial deste componente é de difícil obtenção prática. No entanto, mesmo que não se consiga oxidar preferencialmente um determinado elemento pertencente a uma liga metálica, o estado oxidado dos elementos costuma apresentar uma melhor biocompatibilidade devido a sua alta estabilidade química e eletroquímica.

Em casos de materiais metálicos, a biocompatibilidade está intimamente associada à passividade deste material em meio ao tecido sanguíneo, pois neste caso, tais materiais devem suportar as condições características encontradas no corpo humano. Ao ser implantada no paciente, a prótese metálica deve se manter estável quimicamente, evitando a liberação de íons metálicos no organismo e sem sofrer processos de corrosão.

Alguns metais possuem a capacidade de se passivar, quando expostos a um determinado meio. Por exemplo, o ferro se passiva em ácido nítrico concentrado, tornando-se mais nobre, a ponto de não permitir a redução, quando exposto a uma

solução composta por íons de um metal mais nobre. Este fenômeno ocorre, por exemplo, na formação de uma camada de cobre sobre o ferro pelo processo *Electroless*.

Tal comportamento é geralmente alcançado pela formação de uma fina película de óxido sobre o metal passivo, mudando o comportamento do material até mesmo em meios onde termodinamicamente seria favorável a transformação do metal em produtos de corrosão. Em alguns metais esta camada pode ser extremamente frágil e conferir ao material uma proteção fugaz. Porém, em certos metais a passivação gera uma camada altamente protetora, resistente e capaz de sofrer regeneração quando danificada. Como exemplo mais clássico desta capacidade regenerativa têm-se os aços inoxidáveis, em meios que ofereçam quantidades suficientes de oxigênio para tal reparo.

A passivação melhora a resistência à corrosão dos metais e pode ser obtida através de técnicas que permitam a oxidação controlada do material, seja pelo uso de meios agressivos (via química) ou pela imposição de uma força eletromotriz para a oxidação (via eletroquímica). Porém, a condição passiva pode ser desfeita por meio de substâncias redutoras, reduções catódicas e íons halogenetos, principalmente cloretos [62].

A biocompatibilidade do titânio é em grande parte, devido à formação de um filme de óxido nativo sobre a sua superfície, conferindo ao metal uma boa resistência à corrosão em eletrólitos aquosos [58]. Além de já possuir a propriedade de formar uma camada de óxido sobre a superfície é frequente o uso de técnicas eletroquímicas, como a polarização anódica, no espessamento do óxido que recobre este metal [59].

Shabalovskaya *et al.* acreditam que o NITINOL apresente uma biocompatibilidade similar à do titânio puro, por conter um grande percentual deste elemento [60]. Estudos realizados por vários autores, entre eles Shaychenko, mostraram a predominância de óxido de titânio na superfície de ligas de Ni-Ti [61].

Ao desenvolvermos um novo material para uma determinada aplicação devemos estar atentos às necessidades exigidas pela funcionalidade dos componentes a serem fabricados. No caso de ligas para uso em implantes o cuidado com a biocompatibilidade e respostas dos tecidos ao convívio com um objeto metálico é algo que exige mais que uma simples escolha de materiais. Em geral, as matérias-primas e os componentes fabricados com esta finalidade fazem uso de técnicas *in vitro* ou *in vivo* na verificação da biocompatibilidade de tais materiais.

1.4 Corrosão seletiva

Algumas ligas metálicas, como as ligas à base de zinco, cobre, níquel e alumínio, são suscetíveis à deterioração preferencial de um dos seus componentes, sendo que os demais continuam intactos ou são poucos afetados pela corrosão. Para este processo de deterioração preferencial de um componente em uma liga denomina-se corrosão seletiva ou preferencial [62].

Principais tipos

O exemplo mais difundido do estudo da corrosão seletiva é o verificado no processo de corrosão denominada grafítica. Este fenômeno ocorre especialmente em ferros fundidos cinzentos em condições de temperatura ambiente. Neste processo verifica-se a corrosão da matriz ferrítica, a qual constitui o ânodo da célula eletroquímica formada entre esta e as lamelas de grafite. Como condutor eletrônico tem-se o contato entre cada fase no interior do material, enquanto que a condução dos íons relativos ao processo é realizada em um meio aquoso no qual o material necessariamente deve estar situado. O resultado da corrosão grafítica é a formação de uma camada superficial composta por flocos residuais de grafite [62].

A corrosão seletiva em latões, ligas cobre-zinco, também é conhecida como deszinificação e ocorre preferencialmente em soluções salinas estagnadas, ou em soluções ligeiramente ácidas. Neste sistema, o zinco, metal mais ativo eletroquimicamente, tende a se oxidar preferencialmente. Tal fenômeno pode ocorrer em locais preferenciais de uma peça metálica produzida deste material ou de forma generalizada. De qualquer forma, a região afetada por este processo tende a acumular o produto de corrosão do zinco, sendo que este possui uma coloração branca, ou tende a exibir o cobre metálico, constituinte não deteriorado pela corrosão seletiva, cuja coloração característica tende a tornar a peça avermelhada.

Em ambos os exemplos citados se pode identificar a corrosão seletiva pela mudança da coloração do metal base. No entanto, além de uma mudança de coloração, a corrosão seletiva gera uma matriz altamente porosa rica nos elementos mais nobres da liga deteriorada [62].

A diferença existente entre os potenciais de equilíbrio dos elementos constituintes da liga é a principal explicação para o fenômeno descrito, porém os mecanismos de formação de uma estrutura porosa, como resultado de tal processo,

continuam sendo explorados [63]. Neste caso, a teoria mais aceita para explicar a formação dos poros nas ligas cobre-zinco versa sobre uma corrosão generalizada de todos os elementos constituintes da liga e uma posterior redeposição do cobre [62].

Os casos de corrosão seletiva de materiais metálicos não estão relacionados somente a ligas de composições binárias favoráveis a tal processo. Na prática, este fenômeno pode ser evidenciado inclusive em aços contendo uma gama ampla de elementos de liga, como por exemplo, o aço ABNT M2. Este material é considerado um aço rápido e de difícil usinabilidade por processos tradicionais e seu emprego como matéria-prima na fabricação de moldes e matrizes costuma ser antecedido por etapas de usinagem eletroquímica, capazes de gerar uma superfície de grande acabamento sem o emprego de tensões mecânicas. Neste aspecto, Neto *et. al* estudaram a rugosidade de peças confeccionadas por usinagem eletroquímica neste material e verificaram a presença de corrosão seletiva em locais específicos da peça. O processo de usinagem utilizado conduziu à corrosão seletiva das peças gerando um aumento da rugosidade destas [64].

Outros casos de corrosão seletiva foram investigados em aços do tipo duplex, UNS S31803 e SAE 2205. Este tipo de material é usualmente utilizado na confecção de evaporadores industriais de água, tubos de circuitos hidráulicos e tanques para transportes marítimos. O estudo realizado por Magnabosco *et. al* relacionou características como o envelhecimento isotérmico, ciclos de tratamentos térmicos e soldagem à microestrutura e ao comportamento eletroquímico destes materiais. Foi verificado que a exposição do material a altas temperaturas (850°C) acarretou modificação de sua microestrutura, trazendo prejuízos à resistência a corrosão por corrosão seletiva de determinadas fases metálicas [65].

Menos freqüente, tem-se os casos de corrosão seletiva de níquel em ligas cobre-níquel, geralmente associados a meios úmidos e a altas temperaturas, assim como a corrosão seletiva do alumínio em ligas cobre-estanho-alumínio em meios ácidos contendo cloretos ou fluoretos [62].

As conseqüências para a integridade físico-química de peças sujeitas ao processo de corrosão seletiva podem ser tão onerosas quanto as geradas pelo processo de corrosão convencional. Estudos realizados por diversos autores, mencionados anteriormente neste trabalho retratam casos onde a corrosão seletiva se fez presente, alterando as características de materiais e componentes. Estes são agravantes a serem considerados em suas especificações e cálculos de projetos.

O processo de corrosão seletiva leva a modificação das características físico-químicas do material atacado. As zonas do substrato metálico corroídas preferencialmente tornam-se pontos concentradores de defeitos e como tais podem acarretar a concentração de tensões em componentes expostos a esforços cíclicos, por exemplo.

Teoria

A teoria mais aceita para a explicação do processo da corrosão seletiva em ligas metálicas foi fundamentada por Bengough *et al.* [66] e Tammann *et al.* [67] e versa sobre a diferença entre os potenciais de corrosão dos elementos constituintes de uma liga como força motriz ao processo de corrosão seletiva ou preferencial. De posse destes fundamentos, Pickering *et al.* demonstram as possíveis morfologias geradas por este processo de corrosão [68], como mostra a figura 13.

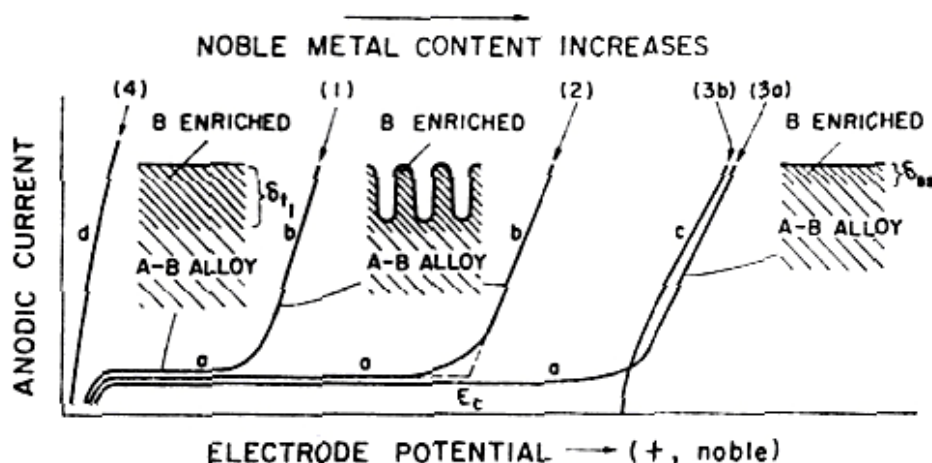


Fig. 13 - Comportamento eletroquímico de diferentes composições de uma liga A-B e respectivas morfologias esperadas [68].

O comportamento eletroquímico de uma liga binária geralmente se relaciona com o comportamento de seus elementos. Neste caso, as diversas morfologias possíveis de serem obtidas pelo processo de corrosão seletiva são geradas de acordo com a diferença de potencial de corrosão dos elementos em estado puro. Porém, o autor alerta que tal comportamento, em certos casos, pode ser mascarado por outras reações, como a redução do hidrogênio e a oxidação da água [68].

Além disto, a passivação exerce influência no processo de corrosão seletiva, pois, as camadas mais externas do material são corroídas seletivamente até a formação de uma camada de óxido em toda a superfície. Quando isto ocorre o processo de corrosão seletiva torna-se dependente do comportamento de corrosão específico de cada componente da liga, intimamente associado a características do óxido formado por cada elemento e sua solubilidade no meio.

Como já mencionado neste trabalho, o processo de corrosão seletiva leva à formação de uma camada superficial rica no elemento mais nobre do sistema metálico. À medida que a superfície se enriquece em elementos nobres, esta diferença entre os potenciais individuais de corrosão de cada elemento torna-se cada vez menor e o processo tende a se extinguir. A passivação do metal é geralmente adquirida após esta extinção acontecer. Idéias equivocadas consideravam a porosidade, revelada pela corrosão seletiva, um tipo de microestrutura escondida sobre a superfície do material. Somente através de experiências de difração é que este fenômeno pode ser confirmado [63].

Como demonstrado na figura 13, a formação de uma camada superficial rica em elementos nobres é possível mesmo sob baixas densidades de corrente, a qual está associada à dissolução do elemento mais ativo encontrado nas primeiras camadas do material. Ao variarmos os potencial, dentro de uma faixa que se estende desde o potencial de corrosão do elemento mais ativo até o do elemento mais nobre, influencia-se a quantidade de camadas atômicas necessárias para suprimir o processo de corrosão, ou seja, a espessura da camada seletivamente corroída.

É proposto no trabalho de Pickering *et al.* [68] que os átomos do metal mais nobre pertencente à liga são transportados por difusão através de camadas sub-superficiais até a superfície. Já para formações que ocorrem em condições de mais alta densidade de corrente, na tentativa de explicar o surgimento de pontos de dissolução localizada, o mecanismo proposto para a formação da camada corroída seletivamente se baseia na difusão superficial de átomos do elemento mais nobre da liga.

Independente da formação esperada, o processo de corrosão seletiva depende da difusão e, portanto, um processo lento nas temperaturas usuais de trabalho, ou seja, temperaturas inferiores a 100°C, devido ao uso de soluções aquosas [68].

Potencial crítico

A expressão potencial crítico é comumente empregada no estudo de sistemas suscetíveis à corrosão seletiva; neste caso, esta expressão se refere ao potencial que delimita uma mudança acentuada na intensidade de corrente verificada no sistema durante uma polarização potenciodinâmica. A este potencial geralmente se credita o limiar entre os potenciais necessários à formação pelo processo de corrosão seletiva de dois tipos distintos de morfologia. Em casos onde a aplicação de potenciais resulta em densidades mais baixas de corrente a condição superficial esperada é de uma superfície plana rica em elementos mais nobres. No entanto, quando o potencial aplicado origina densidades maiores de corrente, a condição superficial esperada é de uma estrutura porosa formada pelo elemento mais nobre pertencente à liga.

O potencial crítico é definido pela competição cinética entre a dissolução e a difusão de átomos da superfície do material, sendo assim, depende da taxa com que estes processos se desencadeiem no material. Desta forma, outros fatores também acabam intercedendo no sistema e influenciando no valor do potencial crítico de um determinado sistema, tais como:

- Natureza do material: Elementos que constituem o material e sua conjugação;
- Estado do material: Estrutura cristalina na qual o material está configurado;
- Temperatura do processo: Influencia diretamente as taxas de difusão;
- Natureza do eletrólito: A interação entre os componentes do eletrólito e o material influenciam a dissolução do metal e dos possíveis produtos de corrosão a serem formados.

O potencial crítico pode ser definido pelo ponto onde a superfície plana, formada através da difusão superficial do metal mais nobre, altera sua condição, pela dissolução acentuada do metal menos nobre, formando uma superfície porosa. Durante este processo, um ou mais metais da liga podem se passivar, dificultando a continuidade dos mecanismos necessários à corrosão seletiva [69].

Abaixo do potencial crítico o sistema pode admitir transientes de corrente relativamente baixos, dependentes do potencial aplicado e seguindo a lei de decaimento.

Assim como Pickering *et al.* [68], outros pesquisadores estudaram a corrosão seletiva utilizando ligas binárias em sistemas extremamente favoráveis à corrosão seletiva. Erlebacher *et al.* [63] dedicaram-se ao estudo da corrosão seletiva em ligas Au-Ag. Para tanto os autores utilizaram eletrólitos contendo ácido nítrico na obtenção de

estruturas porosas constituídas pelo elemento mais nobre pertencente ao sistema metálico, como exibido na figura 14.

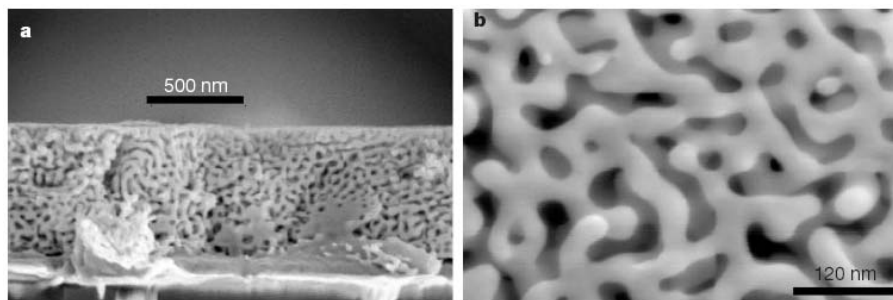


Fig. 14 – Ligas corroídas seletivamente: a) Au32%-Ag68% at. e b) Au26%-Ag74% at [63].

Em seus estudos, Erlebacher *et al.* propõem variáveis à formação da camada porosa e as testa de modo eficaz em um modelo cinético. Pelo modelo criado, o autor previu potenciais críticos para diferentes composições de ligas, além de recriar de forma quantitativa o mecanismo de formação dos poros proposto por ele. Os resultados alcançados através de simulação computacional foram confirmados experimentalmente com grande exatidão. A figura 15 exhibe a estrutura porosa formada em ouro de uma liga Au-Ag simulada por Erlebacher *et al.* [63].

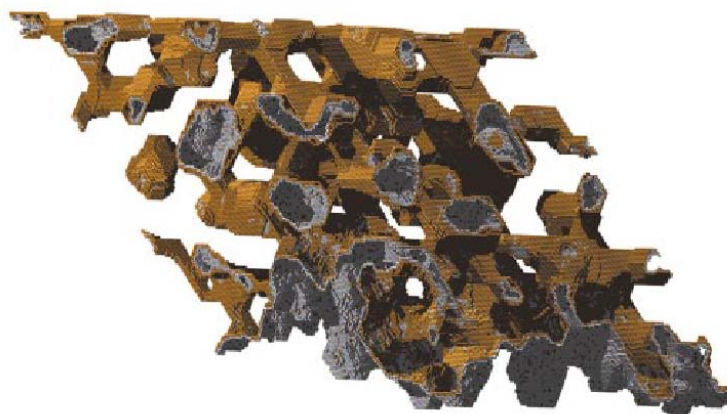


Fig. 15 - Estrutura porosa de ouro simulada [63].

O modelo computacional criado por Erlebacher *et al.* permite elucubrações a respeito dos fenômenos ocorridos nos primeiros instantes do processo. Neste caso, a figura 16 demonstra o consumo de átomos durante as etapas iniciais do processo de corrosão seletiva, o qual, segundo o autor, se inicia através de pontos de corrosão localizada evoluindo para uma etapa onde ocorre a aglomeração de átomos do metal

mais nobre pela difusão superficial, dando início as estruturas porosas encontradas experimentalmente, como mostra a figura 16.

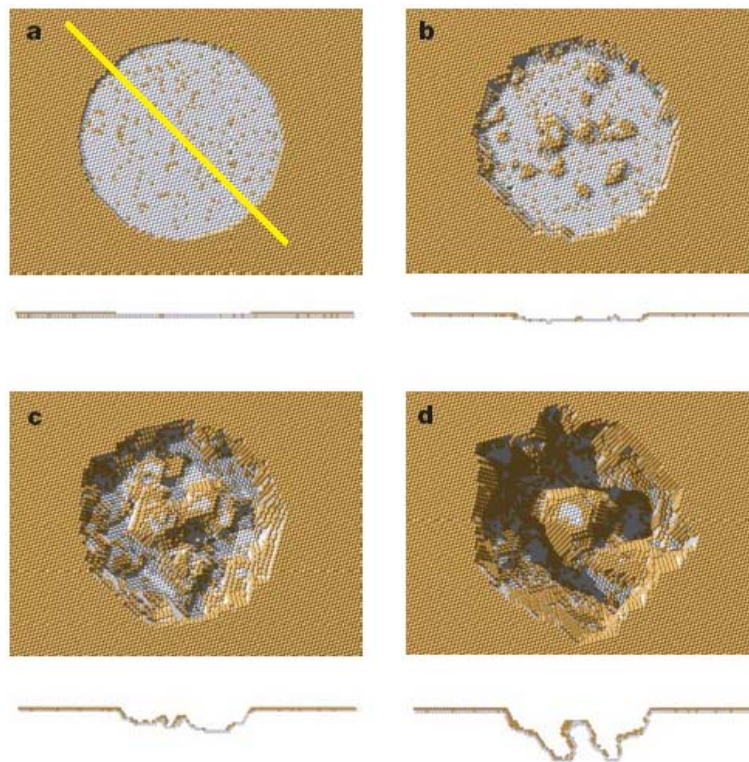


Fig. 16 - Simulação da formação de um pite em uma liga Au10%-Ag90% at. (a) Condição inicial (região não passivada), (b) após 1 segundo o pite penetrou algumas camadas atômicas, (c) após 10 segundos ocorre a nucleação de um cluster de ouro no centro do pite e (d) o pite se divide em múltiplos pites [63].

Durante a realização deste trabalho nos deparamos com dois conceitos conflitantes: O potencial crítico utilizado em fenômenos de corrosão seletiva e o potencial de transpassividade, ou quebra da passividade, utilizado em sistemas passivos. Este trabalho tem como objetivo analisar o comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti e de seus componentes isoladamente em diferentes eletrólitos e, assim, buscar parâmetros que permitam a remoção de uma expressiva quantidade de níquel da superfície da liga. Os dois conceitos em destaque, neste caso, nos posicionam com relação ao mecanismo empregado para tal finalidade. Sob o ponto de vista da corrosão seletiva a passivação do material é deixada de lado e os modelos propostos se baseiam na difusão de vacâncias ou átomos através de finas camadas de material ou mesmo superficialmente a este, sempre em ligas consideradas extremamente susceptíveis à corrosão seletiva [63,69,70,71,72]. Estes modelos também estão baseados em preceitos termodinâmicos, como a energia livre de Gibbs para a reação de oxidação de um dos constituintes da liga ser favorável, enquanto para os demais constituintes não, fato que

pode ser alterado através da aplicação de potenciais e modificação do equilíbrio termodinâmico existente entre a composição dos constituintes [70]. No entanto, o sistema que estudamos e os resultados que almejamos vão de encontro aos preceitos termodinâmicos que prevêm a oxidação preferencial do titânio frente ao níquel, fato que pode ser transcrito por valores de potencial:

Potenciais-padrões de redução:

$$E^0(Ni^{2+} \rightarrow Ni^0) = -0,25 V$$

$$E^0(Ti^{2+} \rightarrow Ti^0) = -1,63 V$$

$$E^0(TiO^{2+} \rightarrow Ti^0) = -0,89 V$$

$$E^0(Ti^{3+} \rightarrow Ti^0) = -0,37 V$$

Potencial padrão das reações:

$$\Delta E = E_{Ni^{2+}}^0 - E_{Ti^{2+}}^0 = +1,38 V \quad \rightarrow \text{Oxidação preferencial de titânio}$$

$$\Delta E = E_{Ni^{2+}}^0 - E_{TiO^{2+}}^0 = +0,64 V \quad \rightarrow \text{Oxidação preferencial de titânio}$$

$$\Delta E = E_{Ni^{2+}}^0 - E_{Ti^{3+}}^0 = +0,12 V \quad \rightarrow \text{Oxidação preferencial de titânio}$$

Esta análise nos mostra o ponto de vista termodinâmico do feito almejado por este estudo, porém, da mesma forma que a natureza permite uma maior força motriz para a oxidação do elemento mais ativo, ao oxidar este passa a uma condição diferenciada, assumindo um caráter eletroquimicamente nobre. Sendo assim, passamos a apostar no mecanismo de dissolução deste novo elemento, tentando buscar condições para sua estabilidade frente à estabilidade do óxido do metal mais nobre, fato que poderá permitir a dissolução preferencial do níquel no sistema em questão.

$$E^0(Ni^{2+} \rightarrow Ni^0) = -0,25 V$$

$$E^0(TiO^{2+} \rightarrow Ti^{3+}) = +0,1 V$$

$$\Delta E = E_{Ni^{2+}}^0 - E_{TiO^{2+}}^0 = -0,15 V \quad \rightarrow \text{Oxidação preferencial do níquel}$$

Aplicabilidade

Como descrito ao longo deste trabalho, os componentes produzidos em ligas Ni-Ti possuem um grande potencial de aplicabilidade em diversas áreas da medicina. Neste caso, as características de memória de forma, superelasticidade e biocompatibilidade permitem a sua utilização em procedimentos convencionais ou em novas aplicações. Porém, ainda é intenso o estudo sobre a biocompatibilidade deste material, especialmente no que se refere à liberação de níquel para os organismos receptores e os efeitos nocivos que estes trazem ao desempenho de implantes. No entanto, as características mecânicas atípicas exibidas por esta liga só são possíveis graças a sua composição química, onde se faz necessário uma grande quantidade de níquel.

Entretanto, devemos avaliar que para efeitos de biocompatibilidade somente as camadas atômicas mais superficiais do metal interagem com o meio, ao mesmo tempo em que tais porções do material contribuem de maneira ínfima às características mecânicas exibidas pelo todo. Este fato justifica o sacrifício desta porção do material, através da modificação de sua composição química e provável perda das propriedades mecânicas, em função de um ganho em biocompatibilidade.

A literatura mostra casos onde a corrosão seletiva pode alterar a quantidade de elementos presentes em uma determinada região da liga. O uso de tal subsídio para a confecção de camadas finas superficiais empobrecidas em níquel sobre ligas Ni-Ti é um recurso a ser explorado na busca da melhoria da biocompatibilidade deste material, com o mínimo prejuízo às suas características mecânicas.

Em outro espectro de aplicabilidade de ligas metálicas o níquel possui uma consolidada utilização no favorecimento de reações eletroquímicas, como a eletrólise de meios aquosos. No entanto, estudos indicam que seu desempenho pode ser melhorado pela associação a outros materiais ou em função de tratamentos superficiais. Desta forma, as ligas Ni-Ti apresentam condições favoráveis a um melhor desempenho relacionadas a este tipo de aplicação. Além disto, tratamentos de superfícies, como os buscados por este trabalho por meio de métodos eletroquímicos, além de promover a modificação química da superfície do material têm a capacidade de alterar a sua morfologia, modificações as quais podem propiciar condições favoráveis ao uso de tais materiais na produção eletrolítica de hidrogênio com uma maior eficiência do que eletrodos compostos unicamente por níquel.

2. MATERIAIS

2.1 Amostras Metálicas

Conforme já mencionado, o objetivo deste trabalho não se baseia somente no estudo do comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti, mas também na comparação com o comportamento dos elementos que a compõem, buscando identificar a influência destes no comportamento da liga em questão. Para tanto, neste trabalho foram estudados vários tipos de amostras metálicas submetidas aos diversos eletrólitos testados.

Os materiais descritos neste capítulo foram utilizados neste trabalho na forma de chapas retangulares de área aproximadamente de $0,8 \text{ cm}^2$, lixados e polidos com pasta de diamante ($1\mu\text{m}$). Utilizaram-se fios de cobre para o estabelecimento do contato elétrico destas amostras nos ensaios eletroquímicos, tomando cuidado em manter o cobre isolado do eletrólito e a área exposta devidamente delimitada. Para tanto se utilizou resina epóxi sobreposta por teflon e ambos sobrepostos por tinta isolante.

Nitinol

A liga de Ni-Ti, objeto de estudo deste trabalho, foi fabricada pela empresa Nitinol Devices and Components (Canadá) e doada ao Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (Eletrocorr – UFRGS). O material recebido apresenta-se na forma de chapa e possui as características demonstradas na tabela abaixo, conforme especificação do fabricante.

Tabela 3 - Características nominais da liga Ni-Ti utilizada.

Ponto de fusão	1310°C
Densidade	6,5 g/cm ³
Tensão de ruptura (mín.)	1,1 GPa
Elongação total (mín.)	10%
Composição [% massa]	53,14 (Ni) / 46,86 (Ti)
Composição [% at.]	51,95 (Ni) / 48,05 (Ti)

Níquel

O níquel é um metal muito utilizado industrialmente, sendo encontrado desde o processo produtivo de baterias até na cunhagem de moedas. Na metalurgia, é largamente utilizado na produção de aços inoxidáveis, superligas metálicas, revestimentos protetores e em fundição.

No desenvolvimento deste trabalho foi utilizada uma peça de níquel eletroliticamente depositado, de onde foram extraídas as amostras estudadas. Análises por microsonda de EDS foram utilizadas na determinação da composição química deste material, conforme demonstrado no item 4.6 deste trabalho.

Titânio

O titânio é um elemento metálico muito conhecido por sua excelente resistência à corrosão e resistência mecânica aliados a uma baixa densidade, 4,5 g/cm³. Possui dois óxidos característicos, o rutilo e o anatásio, com densidades de 4,1 g/cm³ e 3,9 g/cm³, respectivamente. Este elemento, como metal válvula, possui a característica de ser extremamente passivável em eletrólitos não complexantes, meio pelo qual atinge propriedades de biocompatibilidade e proteção contra a corrosão muito interessantes.

A AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS classifica o titânio comercialmente puro, geralmente utilizado para fins biomédicos, de acordo com quatro graus diferentes de pureza, conforme demonstrado na tabela a seguir [73].

Tabela 4 - Classificação de pureza do Titânio [3].

Elemento [% massa]	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
N	0,03	0,03	0,05	0,05
C	0,1	0,1	0,1	0,1
H	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
Fe	0,2	0,3	0,3	0,5
O	0,18	0,25	0,35	0,4

Neste estudo foram utilizadas amostras metálicas de titânio comercialmente puro de grau 1, obtidas da empresa CAMACAM.

2.2 Eletrólitos estudados

O desenvolvimento deste trabalho está intimamente relacionado com a escolha dos eletrólitos a serem testados, desta forma foi feito um levantamento a respeito do comportamento eletroquímico dos materiais a serem estudados nos eletrólitos a serem utilizados.

A escolha dos eletrólitos para a realização do estudo do comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti teve como princípio a análise de condições favoráveis à oxidação seletiva ou preferencial do elemento níquel frente à degradação do elemento titânio. Neste ponto de vista a análise de diagramas de Pourbaix dos elementos constituintes da liga Ni-Ti foi uma das técnicas adotadas para estipulação de alguns eletrólitos a serem testados.

Os diagramas de Pourbaix indicam o comportamento eletroquímico de um determinado metal com relação a sua reação em meio aquoso a 25°C, sob pressão padrão de 1 atm, em diferentes pHs e potenciais. Tais diagramas expressam o equilíbrio eletroquímico do sistema como retas em um gráfico pH versus potencial. Exibindo neste, zonas caracterizadas pela passivação, corrosão ou imunidade do metal no meio. As reações que somente dependem do pH são indicadas por retas paralelas ao eixo das ordenadas, assim como, as reações que dependem do potencial são indicadas por retas paralelas ao eixo das abscissas. Reações eletroquímicas são identificadas por retas inclinadas do diagrama.

Para o cálculo de um diagrama de Pourbaix é necessário termos acesso a informações referentes às possíveis reações entre o metal e o meio. Os valores de

atividades para um mesmo elemento podem variar de acordo com a sua condição, em uma liga ou como um elemento puro. Devido à inexistência de um diagrama de Pourbaix específico para a liga NITINOL, por não possuímos dados suficientes para confeccionar tal diagrama e por não se tratar do objetivo deste trabalho, buscaram-se diagramas de Pourbaix que indicassem o comportamento eletroquímico dos metais constituintes da liga de trabalho.

Nos diagramas calculados por Pourbaix [74] para o níquel e para o titânio buscou-se identificar zonas comuns, onde o pH e potenciais verificados fossem favoráveis à corrosão do níquel, enquanto os mesmos favorecessem a passivação do titânio, tais condições podem ser evidenciadas na figura 17.

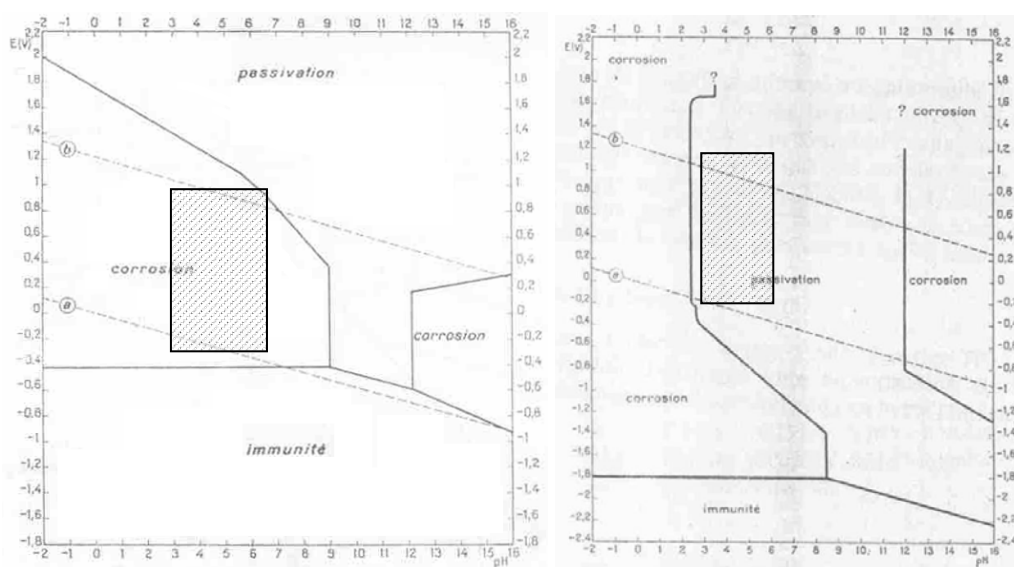


Fig. 17 - Diagramas de Pourbaix relativos ao comportamento eletroquímico do níquel (esquerda) e do titânio (direita). Zonas destacadas demonstram parâmetros comuns favoráveis à corrosão seletiva ou preferencial do níquel [74].

Outra análise adotada na escolha dos eletrólitos consistiu na utilização de eletrólitos de alta agressividade. A intenção, neste caso, é que a alta agressividade dos eletrólitos possa gerar taxas de dissolução diferentes para cada elemento ou que possibilitassem a degradação do níquel enquanto favorecesse a passivação do titânio, criando assim, condições para um processo de corrosão seletiva ou preferencial.

Partindo deste tipo de análise os eletrólitos selecionados para o estudo foram divididos em duas categorias como mostra a tabela 5:

Tabela 5 - Classificação dos eletrólitos utilizados no estudo do comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti.

Classificação segundo análise	Eletrólito	pH
Diagramas de Pourbaix	Na ₂ SO ₄ 1M	5,6
	HF+NH ₄ F+(NH ₄) ₂ SO ₄	4
Meio agressivo	H ₂ SO ₄ 1M	0
	H ₃ PO ₄ 1M	1
	HCl 1M	0,4

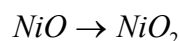
Ácido sulfúrico

O estudo do comportamento de ligas Ti-Ni e de titânio puro em ácido sulfúrico têm sido objeto de estudo por parte da comunidade científica. Asami *et al.* estudaram a modificação superficial induzida por polarizações em H₂SO₄ 0,5M de ligas Ti-Ni, (Ti-60Ni) e titânio puro. Os autores verificaram, por meio de medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), a formação de uma camada superficial de óxido hidratado, contendo incorporações dos elementos presentes no eletrólito. Conforme este estudo os óxidos apresentaram a seguinte composição: Ti_{0,8}Ni_{0,2}(SO₄)_{0,014}O_{1,26}.0,034H₂O [75]. Neste estudo também foi demonstrada a incorporação preferencial de enxofre na superfície das camadas de óxido obtidas quando utilizados potenciais maiores que 1,4V_{SCE} no tratamento do material.

Estudos relacionados ao comportamento eletroquímico de níquel puro em ácido sulfúrico foram conduzidos por diversos pesquisadores. Epelboin *et al.* identificaram a presença de três picos de alta densidade de corrente em voltametrias realizadas sobre níquel puro em eletrólitos contendo ácido sulfúrico. O estudo deste fenômeno revelou que os primeiros dois picos estão relacionados à passivação do material, enquanto o terceiro pico, encontrado a potenciais próximos ao potencial de desprendimento de oxigênio, demonstra a transpassividade do elemento. Este estudo também demonstrou que mudanças no pH influenciam diretamente o potencial onde ocorre a transpassividade deste metal, sendo que para valores mais baixos de pH ocorre o deslocamento do potencial de transpassividade (E_{TR}) para valores mais positivos.

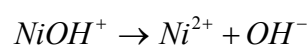
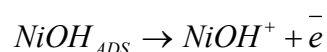
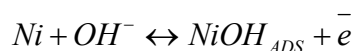
Entretanto, os autores também verificaram que a concentração de SO_4^{2-} no eletrólito não tem efeitos sobre o potencial onde ocorre a transpassividade do material [76].

Feller *et al.* também se dedicaram ao estudo do comportamento eletroquímico do níquel em H_2SO_4 . Neste caso, os autores associaram a presença de um pico de transpassividade, demonstrado através de voltametrias, à oxidação do filme passivo originado em baixos potenciais [77]:



Itagaki *et al.* associaram o estudo do comportamento eletroquímico do níquel, obtido por eletrodeposição em um eletrólito do tipo Watts, a medidas de perda de massa verificadas utilizando uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo. Neste estudo foram verificadas quatro regiões distintas no voltamograma obtido para o níquel em H_2SO_4 , identificadas pelos autores como: região ativa, região pré-passiva, região passiva e transpassiva. Análises do transiente de corrente associadas à perda de massa medidas durante ensaios de polarização potencioestática permitiram a identificação de Ni^{2+} como produto final das reações de dissolução na região ativa e pré-passiva. Os transientes de corrente também revelaram um mecanismo duradouro de dissolução do níquel em potenciais pertencentes à região ativa, demonstrado pelo sistema estacionário de corrente e taxa de dissolução apresentado pelo material quando polarizado sob tais potenciais. Em contraste, quando potenciais dentro da região pré-passiva foram utilizados em ensaios de polarizações potencioestáticas, resultaram em um transiente de corrente com altos valores de corrente em um período inicial, sofrendo um grande decaimento de corrente a partir de um determinado intervalo de tempo, assumindo assim, um comportamento passivo com densidades de correntes tendendo a valores baixos [78].

O modelo de dissolução do níquel em potenciais dentro da região ativa proposto por Itagaki *et al.* tem como base modelos de dissolução do ferro propostos por Bockris *et al.* [79]:



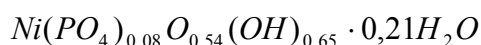
Já o modelo proposto para a dissolução do níquel na região transpassiva reforça o modelo proposto por Keddam *et al.* [80], supondo a formação de Ni^{3+} nestes potenciais:



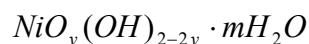
O uso de eletrólitos contendo ácido sulfúrico na produção ou espessamento da camada de óxido que recobre o titânio não é um procedimento comum, no entanto Xia et al. demonstraram a passivação deste material em H₂SO₄ 0,1M, mesmo utilizando valores extremamente baixos de potenciais. Medidas de XPS revelaram a formação de uma camada passiva de titânio contendo em sua maior parte Ti⁴⁺. A composição da camada passiva desenvolvida, no que se refere à incorporação de enxofre, se mostrou independente do potencial e do tempo de tratamento utilizados. Entretanto, a presença de OH⁻ na camada de óxido demonstrou diminuir com o aumento de potencial de anodização, ao mesmo tempo em que as quantidades de H₂O e O²⁻ demonstraram ser menos afetadas por esses parâmetros. Para tratamentos utilizando potenciais menores, cerca de 200 mV (Ag/AgCl), se obteve a maior de quantidade de OH⁻ no óxido formado, enquanto em tratamentos utilizando 9,0 V (Ag/AgCl) menores concentrações de OH⁻ foram encontradas pelos autores [81].

Ácido fosfórico

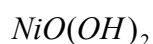
Kawashima *et al.* estudaram a composição química das camadas de óxido formadas sobre níquel comercialmente puro em diferentes eletrólitos [82]. Medidas de XPS revelaram que, por de polarizações potencioestáticas, a 0,5 V_{SCE} em H₃PO₄ 0,33 M, forma-se uma camada com a seguinte composição:



Os autores enfatizam que os principais constituintes dos filmes passivos sobre níquel são oxi-hidróxidos hidratados de níquel com composição do tipo:



Entretanto, os filmes formados em potenciais pertencentes à zona ativa do material podem ser considerados como hidróxidos de níquel do tipo:



Betova *et al.* estudaram a oxidação de níquel em potenciais transpassivos. Os óxidos produzidos em tais condições foram considerados como óxidos hidratados de

níquel com incorporações de fosfatos. Os autores afirmam que a presença de tais ânions contribui para a dissolução transpassiva do metal [83].

Ácido fosfórico é um eletrólito comumente utilizado no tratamento eletroquímico de titânio, geralmente por meio de oxidação anódica. A este fato, e também devido ao grande interesse tecnológico depositado nas possíveis aplicações dos óxidos deste material, se justifica a grande quantidade de estudos realizados sobre este tema.

Marino *et al.* [86] estudaram a estabilidade de filmes anódicos potenciostaticamente crescidos sobre titânio em H_3PO_4 contendo adições de NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 . Em ensaios de polarização potenciodinâmica (-1 a 5 V_{SCE}), conforme mostra a figura 18, os autores observaram a formação de dois picos anódicos. O primeiro, observado em potenciais próximos ao potencial de corrosão, foi associada ao estado ativo do titânio, zona onde inicia a formação de um filme uniforme sobre a superfície. A segunda zona identificada é caracterizada pela diminuição na densidade de corrente catódica assim como a ocorrência de um pico de corrente anódica. A este fenômeno, que também é verificado em outros metais-válvula, são relacionadas várias teorias, que versam sobre a possibilidade de um aumento no desprendimento de oxigênio [84], diferentes taxas de crescimento de óxidos [85] e transformação de fases entre óxidos [86]. Marino et al. verificaram, através de técnicas de difração de raios-x, a formação de diferentes espécies de óxidos em função dos potenciais aplicados. O uso de potenciais mais baixos, em torno de 1,5 V_{SCE} permitiu a formação de um filme contendo em sua maioria óxidos do tipo TiO_2 , sendo que ao experimentarem potenciais mais positivos foi identificado o surgimento de óxidos do tipo Ti_3O_5 associados ao TiO_2 [86].

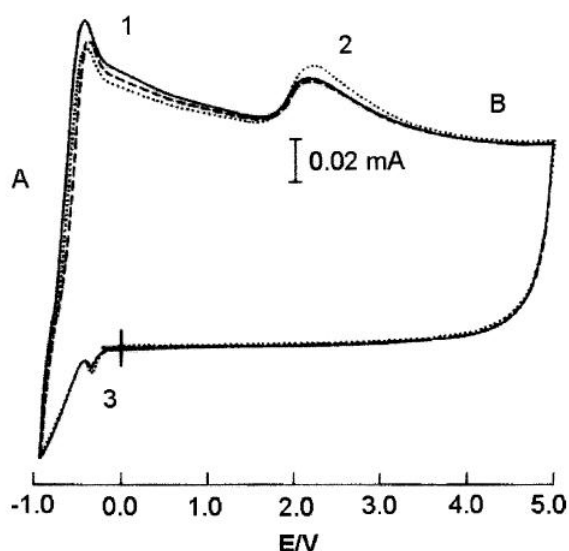
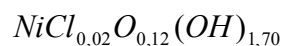


Fig. 18 - Polarizações potenciodinâmicas de titânio em $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ [86].

Ácido clorídrico

Através de polarizações potencioestáticas em HCl 1M realizadas sobre amostras de níquel comercialmente puro, Kawashima *et al.* detectaram, utilizando técnicas de XPS, a formação de camadas passivas com a seguinte composição:



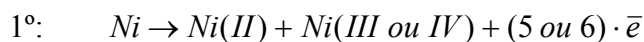
Embora este material tenha apresentado densidades de corrente muito superiores às verificadas em outros eletrólitos os autores afirmam que as camadas passivas obtidas utilizando polarizações, em potenciais pertencentes à região passiva, apresentam espessuras similares. A proposta de constituição principal da camada de óxido formada em HCl é a mesma proposta pelos autores para outros eletrólitos, como o caso dos óxidos formados em H_3PO_4 0,33 M citado anteriormente.

Azumi *et al.* verificaram em seus estudos a influência de adições de HCl na quebra da passividade do titânio, levando a corrosão deste material [87]. Os autores verificaram que mesmo com pequenas adições, cerca de 1 mM de HCl, foram suficientes para causar o distúrbio das propriedades passivas deste material.

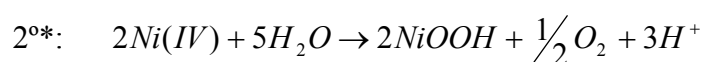
A presença de cloretos, por sua característica complexante, também foi considerada por outros autores como favorável a corrosão seletiva de ligas metálicas [62].

Sulfato de sódio

Barral *et al.* estudaram a oxidação eletroquímica de eletrodos de níquel em eletrólitos a base de Na_2SO_4 utilizando potenciais na ordem de $1 V_{\text{SCE}}$. Suas experiências e argumentações a respeito das espécies e mecanismos envolvidos no processo oxidação deste metal versam sobre a produção de NiOOH por dois meios distintos de reação [88]:



ou



Segundo os autores, a única espécie de níquel estável em solução aquosa seria Ni(II) , no entanto, o tratamento eletroquímico aplicado permite a formação de espécies solúveis como o Ni(III) e Ni(IV) , as quais são instáveis. A formação de tais espécies pode ser dada diretamente pela primeira reação demonstrada anteriormente, ou pela formação de Ni(II) e sua subsequente oxidação. Já a formação de NiOOH pode ser realizada por uma reação ácido-base entre Ni(III) e água (reação 2°) ou por uma reação redox entre Ni(IV) e água (reação $2^{*\circ}$).

Solução contendo ácido fluorídrico

Soluções contendo pequenas quantidades de ácido fluorídrico têm sido alvo de estudos relacionados a modificações superficiais em titânio, este tipo de eletrólito possibilita a produção de camadas porosas de óxido de titânio sobre o titânio metálico [89,90,91]. O uso de oxidação eletroquímica através de polarização potencioestática em potenciais acima de $20 V_{\text{ENH}}$ em eletrólitos contendo HF levam a formação de camadas de óxido de titânio tubulares de dimensões nanométricas, as quais possuem um grande interesse tecnológico. Embora ainda não consolidadas, existem teorias sobre o papel do ácido fluorídrico no processo de porosificação da camada de óxido formada sobre o metal [89]. No entanto, pesquisadores demonstraram que a presença de fluoreto em eletrólitos não ácidos não exerce o mesmo papel na formação de camadas porosas de

óxidos, sendo que neste tipo de eletrólitos este comportamento não pôde ser verificado [89].

Outros autores também destacam o favorecimento de mecanismos de dissolução seletiva de ligas em ambientes contendo fluoretos [62].

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Técnicas eletroquímicas

O estudo do comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti, almejado por este trabalho, fez uso de diversas técnicas eletroquímicas na verificação das características deste material nos diversos meios testados. Tais técnicas também foram aplicadas às demais amostras metálicas anteriormente descritas, com o intuito de compararmos o comportamento demonstrado pela liga Ni-Ti e seus elementos constituintes.

Voltametrias

O comportamento eletroquímico de um material pode ser determinado através de imposição de potenciais e correntes diferentes dos apresentados por este em seu estado livre, ou seja, forçando-o a assumir potenciais diferentes do seu potencial de corrosão. Desta forma o conhecimento de tal comportamento apresenta interesses teóricos e práticos no desenvolvimento de um processo de tratamento superficial baseado em métodos eletroquímicos.

O método de polarização potenciodinâmica, ou voltametria, consiste na aplicação de um potencial externo ao sistema eletroquímico, através de uma fonte de potencial que polariza os eletrodos pertencentes a uma célula eletroquímica, tendo como referência um terceiro eletrodo (eletrodo de referência). A polarização se dá a partir de um potencial inicial imposto ao sistema, variando o a uma velocidade pré-determinada. Ao registrar-se a corrente que percorre este sistema em função do potencial aplicado tem-se a formação do voltamograma [92]. A figura 19 demonstra o voltamograma

típico de um material com características de passividade no meio ao qual está submetido. Desta representação muitas informações características do sistema, as quais representam o seu comportamento eletroquímico, podem ser extraídas, tais como:

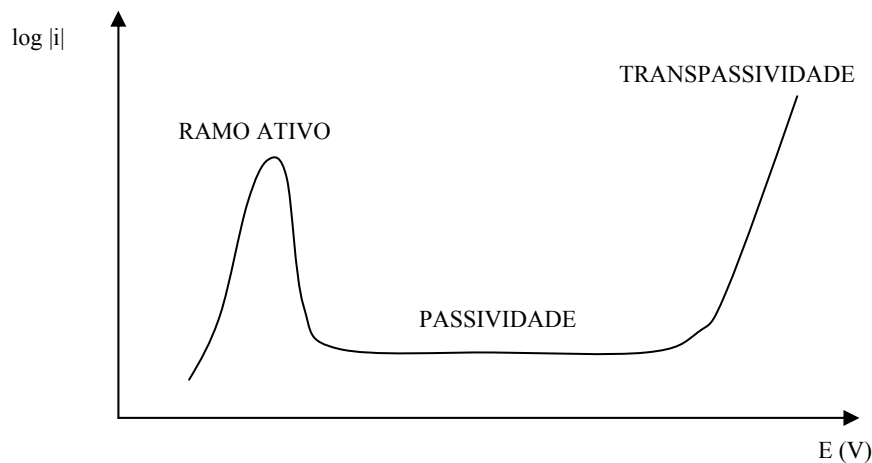


Fig. 19 - Exemplo de voltametria de um metal com características de passivação.

- Potencial de Corrosão: Identificado pelo potencial onde a corrente é nula, ou inverte o seu sentido de catódico para a anódico, ou vice-versa.
- Potencial ativo ou de pico ativo: Potencial onde se identifica um aumento seguido de uma diminuição na corrente do sistema, associando-se a este a formação de uma camada passiva que passa a proteger o metal.
- Potenciais passivos: Potencial onde a corrente verificada é extremamente baixa, isto se deve ao fato do metal estar protegido por uma camada passiva.
- Potencial de transpassividade: Potencial onde ocorre a quebra da passividade gerada pelo óxido passivo permitindo a corrosão do metal.

Segundo Pourbaix, a voltametria é um método importante no estudo da corrosão de um metal, pois através desta é possível saber se está havendo corrosão, passivação, transpassivação, corrosão por pites, entre outros processos de degradação ou modificação superficial [93].

Neste trabalho utilizou-se polarizações potenciodinâmicas para avaliar o comportamento eletroquímico da liga em estudo e de seus componentes individualmente nos diferentes eletrólitos propostos. Tal técnica permite a identificação

de potenciais que correspondem a comportamentos desejados, tais como corrosão e passivação. Também é possível identificar indiretamente a facilidade de um dado componente a degradar-se em um determinado meio, tomando-se como referência a análise da intensidade das correntes verificadas no sistema ao longo das voltametrias efetuadas.

As polarizações potenciodinâmicas exibidas neste trabalho foram obtidas através de polarizações a partir de potenciais catódicos e utilizando velocidade de varredura de 1 mV/s. Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando uma configuração padrão de três eletrodos, sendo estes: eletrodo de trabalho (amostra metálica), contra-eletrodo (grade de platina) e eletrodo de referência. Como eletrodo de referência foi utilizado nos ensaios realizados em eletrólitos contendo sulfato um eletrodo de sulfato de mercúrio ($-0,65 V_{\text{ENH}}$) e para medidas nos demais eletrólitos um eletrodo de sal de calomelano saturado ($-0,245 V_{\text{ENH}}$), sendo que estes foram conectados ao sistema através de uma ponte salina associada a um capilar de Lugin. No entanto, as representações gráficas contidas neste trabalho foram confeccionadas utilizando potenciais referenciados ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

Polarização potencioestática

O método de polarização potenciodinâmica, anteriormente descrito, possibilita uma visualização do comportamento eletroquímico dos materiais metálicos testados em diferentes eletrólitos. A análise de tais informações pode identificar parâmetros que indiquem condições favoráveis à corrosão seletiva de um dos elementos pertencentes à liga Ni-Ti, sendo este, conforme indica o objetivo deste trabalho, o elemento níquel. Com base nestas premissas, foram identificados pela análise de voltametrias, parâmetros (potenciais) a serem testados na obtenção das modificações superficiais almejadas.

A polarização potencioestática consiste na aplicação de um determinado potencial a um sistema eletroquímico durante um período de tempo previsto. Os potenciais utilizados geralmente são escolhidos com base no favorecimento de reações eletroquímicas interessantes ao sistema, como pode ser verificado no processo também conhecido como anodização. Tal técnica foi utilizada neste estudo como uma ferramenta na modificação química e morfológica de liga Ni-Ti.

A corrente verificada no sistema no decorrer do tempo de polarização pode trazer informações relevantes com relação aos mecanismos cinéticos de dissolução e passivação. Ateya et al. utilizaram transientes de corrente na caracterização do processo de dissolução seletiva de ligas Au-Cu. Os autores observaram o cumprimento de leis parabólicas na dissolução da liga em potenciais abaixo do potencial crítico. Conforme demonstrado na figura 20, relações parabólicas podem ser obtidas durante a dissolução seletiva do material sendo que o desvio desta aproximação, geralmente observado no início do processo, é relacionado a fatores cinéticos e de transporte de espécies reagentes [94].

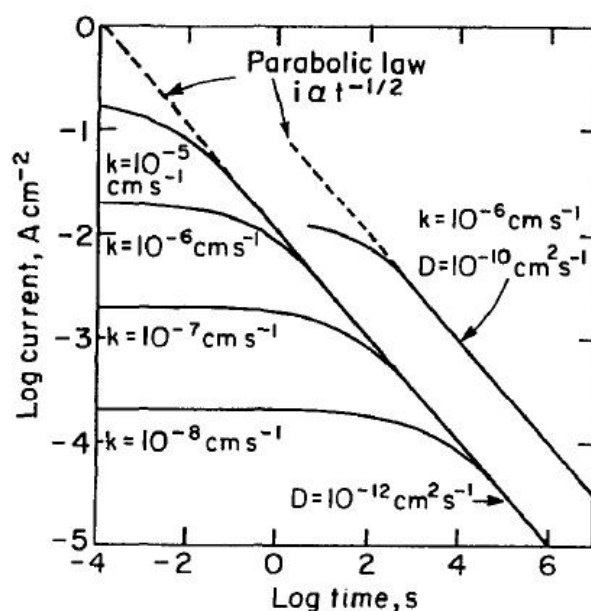


Fig. 20 – Gráficos de transientes de corrente para diferentes valores de coeficientes cinéticos (k) e de transporte (D) [94].

Transientes de corrente foram utilizados por Dursun *et al.* na delimitação do potencial crítico para a dissolução seletiva de ligas Ag-Au [95]. No entanto, Macdonald *et al.* associaram os transientes obtidos em ensaios eletroquímicos utilizando amostras de níquel a formação de uma camada passiva sobre a superfície deste material [96].

Os ensaios de polarizações potencioestáticas realizados neste trabalho foram conduzidos com a mesma configuração experimental adotada para os ensaios de polarização potenciodinâmica descritos anteriormente, porém, neste caso, adotando tempos de polarização de duas horas.

3.2 Técnicas eletroquímicas empregadas no estudo da eletrólise

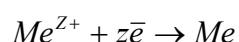
As técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho não se detiveram somente ao estudo do comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti, tendo como finalidade principal a delimitação de parâmetros favoráveis à remoção seletiva do níquel. Tais técnicas foram também de grande valia na caracterização da liga Ni-Ti visando sua aplicação na produção de hidrogênio através da eletrólise da água, conforme anteriormente descrito.

Polarizações catódicas são comumente utilizadas na ativação eletroquímica de eletrodos destinados ao uso em eletrólise. Diversos autores fazem uso desta técnica que consiste na polarização galvanostática do eletrodo na solução de estudo, geralmente utilizando densidades de corrente de -300 a -100 mA/cm² [24,27]. No entanto, o uso de tal procedimento é raramente justificado pelos pesquisadores. Em nosso estudo, as modificações superficiais, assim como o comportamento eletroquímico de amostras submetidas a este procedimento (aqui denominado como pré-tratamento de ativação eletroquímica) também foram investigadas.

Voltametrias catódicas

Uma das técnicas mais usuais na caracterização de materiais para uso como eletrodos na eletrólise de meios aquosos é a polarização potenciodinâmica. Através de medidas de voltametria, desta vez contemplando somente correntes catódicas, podemos determinar parâmetros como inclinação da reta de Tafel, valores de corrente de troca e sobrepotenciais necessários para o sistema desenvolver determinada corrente catódica. Estes parâmetros são tipicamente utilizados na quantificação e comparação do comportamento catalítico da reação de eletrólise de meios aquosos sobre estes materiais.

Quando um eletrodo é polarizado as condições de equilíbrio são desfeitas, se a polarização for catódica, tem-se o fornecimento de elétrons à reação de redução, sendo que esta se procederá no sentido da deposição catódica com densidade de corrente (i_c) proporcional a quantidade de elétrons fornecidos a reação.



Quando ocorre uma polarização a configuração da variação de energia livre eletroquímica na interface metal-solução, correspondente às condições de equilíbrio, sofre uma alteração, conduzindo a um desequilíbrio entre as barreiras energéticas do

processo anódico e catódico. Ao polarizarmos um eletrodo alteramos o nível de energia eletroquímica na superfície deste, porém, o plano de Helmholtz permanece inalterado. O acréscimo de energia é, no entanto, uma fração de $zF\eta$, o que nos permite determinarmos a equação geral que correlaciona a densidade de corrente, seja catódica ou anódica, à sobretensão aplicada através da equação de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left[\exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right]$$

Utilizando valores de sobrepotenciais (η) maiores em módulo que 0,03 V um dos termos exponenciais da equação se torna desprezível permitindo a simplificação desta. De uma maneira genérica, servindo a correntes catódicas ou anódicas, a representação abaixo é conhecida como equação de Tafel, sendo que o coeficiente b descreve a declividade das retas de Tafel.

$$\eta = b \cdot \log \frac{|i|}{i_0}$$

As retas de Tafel são de natureza logarítmica, portanto, uma maneira conveniente de representar as curvas de polarização é através de um digrama E vs. $\log|i|$. A vantagem de tal representação é que a parte da curva onde é válida a equação de Tafel torna-se uma reta. Além disso, os coeficientes relacionados à equação de Tafel podem ser obtidos diretamente do diagrama: declividade das retas de Tafel e a densidade de corrente de troca do sistema.

As retas de Tafel são representações gráficas em um diagrama E vs. $\log|i|$ onde o potencial do sistema tende de maneira assintótica para o potencial de equilíbrio (E_e) à medida que a densidade de corrente tende a zero. A corrente de troca é estabelecida pelo valor de densidade de corrente delimitado pela interceptação das retas de Tafel e o potencial de corrosão do sistema, conforme demonstra a figura a 21 [92]. Valores de corrente de troca são considerados na caracterização eletroquímica de um sistema, sua relação com o eletrodo demonstra peculiaridades da morfologia e natureza deste. Neste trabalho, maiores densidades de corrente de troca são almejadas, pois, podem ser consideradas como indícios de uma maior intensidade das reações de eletrólise e conseqüente produção de hidrogênio.

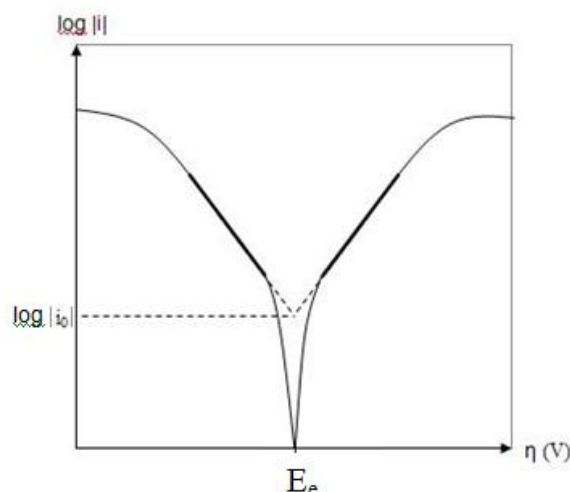
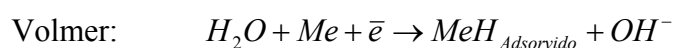


Fig. 21 - Representação das retas de Tafel em uma polarização potenciodinâmica.

A determinação de parâmetros cinéticos da reação de evolução de hidrogênio é usualmente realizada através da análise gráfica de curvas de polarização onde a inclinação das retas de Tafel pode nos fornecer indícios do mecanismo utilizado pelo sistema na produção de hidrogênio.

De acordo com modelos utilizados na interpretação da reação de evolução de hidrogênio duas etapas costumam ser descritas no desenvolvimento desta reação. A primeira etapa está envolvida na formação de hidrogênio adsorvido, reação de Volmer, enquanto a segunda etapa pode adotar caminhos distintos seguindo as reações descritas por Heyrovsky ou por Tafel [97].



A inclinação da reta de Tafel (b), delimitada na análise gráfica dos sistemas testados, pode demonstrar resultados típicos de acordo com as reações adotadas pelo sistema. Mecanismos de formação de hidrogênio através das reações segundo Volmer-Heyrovsky apresentam inclinações próximas a 40 mV por década de corrente, já ao fazer uso das reações Volmer-Tafel espera-se 30 mV por década de corrente. No entanto, ambos os caminhos podem ser tomados consecutivamente em um mesmo

eletrodo na ocorrência da reação global de produção de hidrogênio, neste caso a inclinação esperada se aproxima a valores de 115 mV por década de corrente [28].

Resultados distintos dos esperados podem ser obtidos quando outras reações eletroquímicas estão ocorrendo em paralelo ao processo de produção de hidrogênio. Este ponto de vista, adotado por alguns autores, é usualmente utilizado quando o material em estudo possui óxidos sobre sua superfície. Borresen *et al.* explica que superfícies deste tipo permitem a formação de hidretos e que esta etapa deve ser contabilizada no cálculo das inclinações da reta de Tafel esperadas para este tipo de sistema [97].

A inclinação das retas de Tafel nos permite verificar a intensidade da principal reação ocorrida no eletrodo, sendo que maiores inclinações acarretam alta densidade de reações ocorrendo sob menor influência de sobrepotencial. A diminuição da relação de potencial necessário para o alcance de uma alta densidade de corrente, fato demonstrado pela inclinação da reta de Tafel, é uma manifestação clara do aprimoramento da atividade catalítica de um eletrodo [98], assim como valores constantes de inclinação em diferentes eletrodos indicam que a reação de desprendimento de hidrogênio procede através do mesmo mecanismo nestes eletrodos [28].

De forma semelhante, podemos delimitar como uma característica eletroquímica do sistema o valor de sobrepotencial necessário ao estabelecimento de uma dada densidade de corrente. Por exemplo, na realização deste trabalho adotou-se como um parâmetro a ser investigado o valor de sobrepotencial necessário para que o sistema atingisse uma densidade de corrente catódica de 100 mA/cm^2 (n_{100}).

Muitos autores, fazem uso deste tipo de medida na caracterização de novos materiais para uso na produção de hidrogênio através de técnicas eletroquímicas. Dentre estes podemos citar Panek *et al.* os quais utilizaram voltametrias catódicas na caracterização de eletrodos de Ni-Ti produzidos por eletrodeposição. Seus resultados demonstraram a influência negativa do aumento da quantidade de titânio incorporado ao eletrodo no mecanismo de produção de hidrogênio, fato demonstrado através das retas de Tafel. No entanto, estas mesmas adições de titânio permitiram, além de um aumento na corrente de troca do sistema uma diminuição no sobrepotencial necessário ao desenvolvimento de uma corrente catódica de 100 mA/cm^2 [27].

Medidas eletroquímicas utilizadas por Tavares *et al.* na caracterização de eletrodos co-depositados de Ni-RuO₂ verificaram uma melhora das propriedades catalíticas à reação de desprendimento de hidrogênio. O aumento na inclinação da reta

de Tafel (*b*) e um menor valor de potencial para alcançar uma corrente catódica de 200 mA/cm² foram verificados pelos autores [26].

Já Kubisztal *et al.* verificaram através de voltametrias catódicas que a adição de maiores quantidade de molibdênio à composição de eletrodos de níquel favorecia a produção eletroquímica de hidrogênio sobre estes materiais. Fato verificado, sobretudo, através do aumento da corrente de troca e diminuição do potencial necessário ao desenvolvimento de uma corrente catódica de 100 mA/cm² [28]. Este tipo de caracterização também foi utilizado por Elezovic *et al.* em ligas Fe-Mo [99], como mostra a figura 22.

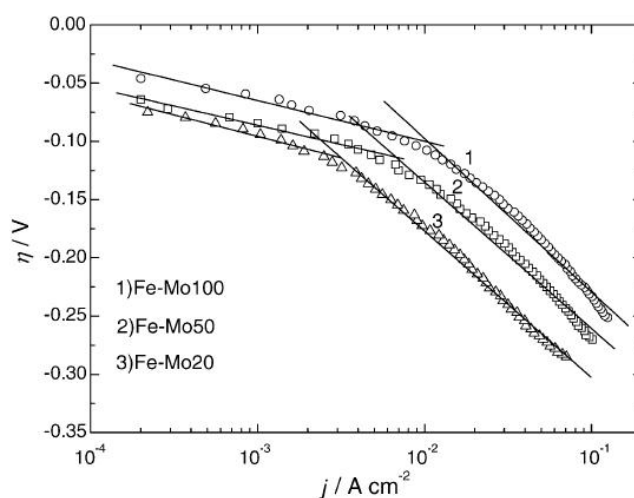


Fig. 22 - Exemplo de voltametria catódica utilizada na quantificação das propriedades catalíticas de eletrodos na produção de hidrogênio através da eletrolise [99].

As medidas de polarização potenciodinâmicas catódicas realizadas neste trabalho utilizaram as mesmas configurações experimentais usadas nas polarizações potenciodinâmicas descritas no item 3.1. Porém, nos ensaios utilizando amostras não anteriormente polarizadas catodicamente (sem o pré-tratamento de ativação eletroquímica) os experimentos foram conduzidos iniciando as medidas no potencial de circuito aberto e seguindo em direção a potenciais catódicos a uma velocidade de 0,1 mV/s. Já nos ensaios utilizando amostras ativadas eletroquimicamente através de polarizações catódicas (com o pré-tratamento de ativação eletroquímica) os ensaios iniciavam-se em potenciais catódicos e eram deslocados a 0,1 mV/s em direção a potenciais anódicos.

Impedância eletroquímica

A técnica de impedância eletroquímica está baseada na utilização de um potencial dinâmico variado em pequena amplitude a fim de causar sistema uma pequena variação. O sinal aplicado de potencial é feito de maneira senoidal, da mesma forma uma perturbação senoidal é verificada na corrente do sistema. A defasagem verificada entre as senóides descritas pelo potencial aplicado e corrente medida é utilizada na quantificação da impedância do sistema. As principais vantagens decorrentes deste método são: O uso de sinais pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; a possibilidade de se estudar reações mesmo em meios de baixa condutividade; a possibilidade de se determinar em uma mesma medida a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada do sistema examinado.

A resposta de corrente com relação ao potencial variável aplicado se dá com certa defasagem, conhecida como ângulo de fase. A relação entre o potencial e a corrente de um sistema pode ser expressa por uma expressão semelhante à lei de Ohm:

$$E(t) = Z \cdot I(t)$$

Onde Z é a impedância, E é o potencial, I é a corrente e t é o tempo.

Os resultados deste tipo de medida são tipicamente exibidos em dois formatos distintos, representação de Nyquist ou Bode. No formato Nyquist os resultados são representados em um gráfico de Impedância Real vs. Impedância Imaginária, sendo que ambos são dependentes da frequência da corrente alternada. A representação de Bode é feita através de duas representações gráficas, uma envolvendo o logaritmo do módulo da impedância vs. logaritmo da frequência e outra entre o ângulo de fase vs. logaritmo da frequência [92].

Através da análise dos espectros de impedância podemos inferir parâmetros que representem os elementos do sistema em análise. Isto implica na determinação de um circuito eletrônico que simule as repostas obtidas através do sistema eletroquímico, permitindo assim a equivalência entre valores de ambos os sistemas.

Panek et al. fizeram uso de técnicas de impedância eletroquímica na identificação de parâmetros catalíticos relativos ao uso de eletrodos eletrodepositados de Ni-Ti. Através desta técnica o autor comparou parâmetros como capacitância da dupla camada eletroquímica e resistência à transferência de carga de diversos eletrodos com distintas características de composição. A figura abaixo demonstra os diagramas obtidos, assim como o circuito equivalente proposto pelo autor [27].

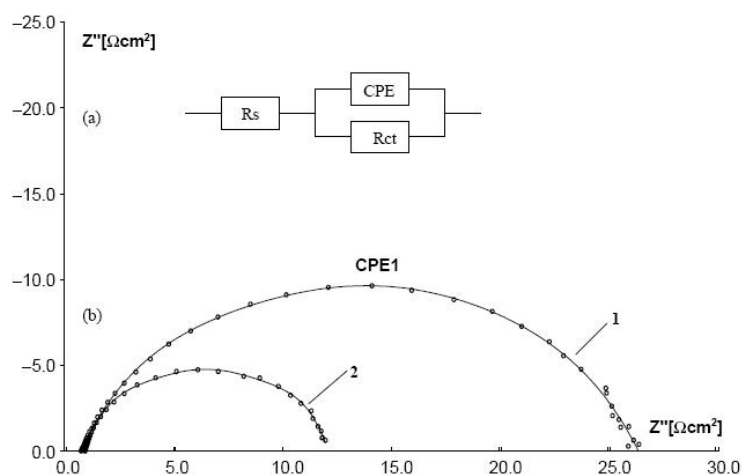


Fig. 23 - Exemplo da aplicação da técnica de impedância eletroquímica na determinação de parâmetros relacionados à reação de desprendimento de hidrogênio [26].

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados nas amostras da liga Ni-Ti com e sem tratamento superficial, antes e após o pré-tratamento de ativação eletroquímica dos materiais (polarização galvanostática). Todos os ensaios foram realizados utilizando um potenciostato (AUTOLAB-PGSTAT30) com módulo controle e análise de frequências (FRA2). As medidas foram tomadas em um potencial de $-1 V_{ENH}$, utilizando um sinal senoidal de 10 mV de amplitude com oscilações de frequência partindo de 100 kHz a 10 mHz. As simulações de circuito equivalente foram realizadas no próprio software do potenciostato.

3.3 Análises de biocompatibilidade

Como mencionado anteriormente, o estudo de materiais relacionados a aplicações biomédicas necessitam de comprovações a respeito de suas habilidades em fornecer condições suscetíveis ao desenvolvimento de tecidos vivos. Fato este primordial para a aceitação de um determinado material como matéria-prima na produção de implantes e componentes biomédicos. Neste caso, as análises provenientes de testes biológicos podem nos fornecer informações importantes com relação à melhora das características de biocompatibilidade da liga Ni-Ti. Da mesma forma, o comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti em soluções que simulem o meio encontrado em aplicações biomédicas pode nos dar informações importantes a respeito da estabilidade química deste material.

Testes *in vitro*

Testes *in vitro* costumam ser empregados na quantificação da biocompatibilidade de materiais candidatos à aplicação biomédica. O cultivo de células em um meio contendo o material a ser testado pode apresentar diferentes resultados de acordo com o relacionamento entre o material em questão e os organismos cultivados. Desta forma, as informações a respeito da biocompatibilidade de um material podem ser obtidas através de diversas maneiras. A quantificação de células presentes no meio de cultura após certo período de exposição ao material a ser testado, pode avaliar o favorecimento ou inibição de um determinado material a sobrevivência dos organismos cultivados. A avaliação das estruturas geradas pelas células, assim como a conexão destes organismos com o material testado após um período de cultivo, pode nos trazer informações qualificativas a respeito das interações desenvolvidas.

Tais técnicas de caracterização podem ser observadas em trabalhos como o realizado por Cui *et al.* [100]. Os autores demonstraram através da contagem de células uma melhora na biocompatibilidade do NITINOL, após ser recoberto por um revestimento de fosfato de cálcio. O monitoramento da cultura de célula em um meio contendo o material em teste também revelou informações importantes a respeito da

biocompatibilidade, assim como a visualização por microscopia eletrônica de varredura das espécies cultivadas aderidas ao material.

Neste trabalho utilizamos testes *in vitro* para avaliar a biocompatibilidade dos diversos materiais metálicos contemplados por este estudo. Os ensaios realizados tiveram como objetivo comparar a biocompatibilidade da liga Ni-Ti antes e após ser modificada superficialmente através dos processos eletroquímicos propostos. Amostras de titânio e níquel também foram submetidas ao teste *in vitro*, sendo que estas foram utilizadas como padrão positivo e negativo, respectivamente.

Os ensaios biológicos foram conduzidos no Laboratório de Embriologia e Diferenciação Celular pertencente à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, o qual se encontra alocado no Hospital de Clínicas de Porto Alegre. Tais estudos foram orientados pela Prof. Dra. Elisabeth Obino Cirne-Lima e auxiliados pela aluna de iniciação científica Fabiany da Costa Gonçalves.

A preparação das amostras metálicas consistiu no procedimento descrito anteriormente onde após a preparação superficial das amostras (lixamento e polimento) foi realizado o processo de limpeza das mesmas. A limpeza foi realizada através de uma seqüência de passos em diferentes meios, iniciando em acetona (100% vol.), depois etanol (100% vol.), em seguida água destilada e concluindo com a secagem com ar aquecido. As amostras encaminhadas para o tratamento eletroquímico foram, posteriormente ao tratamento, lavadas em água destilada e secadas com ar quente.

Os testes *in vitro* consistiram na inserção das amostras metálicas em um meio de cultura de células, posterior acompanhamento das culturas geradas e análise da superfície das amostras após o cultivo. Para tanto, foram utilizados fibroblastos embrionários de camundongos como espécies cultivadas. O meio de cultura utilizado foi DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) contendo 1% de L-glutamina, 1% de strepto-penicilina e 10% de soro fetal bovino.

As amostras metálicas foram acomodadas em poços onde receberam o meio de cultura contendo uma quantidade de 80.000 células por poço. As culturas foram mantidas em um ambiente de atmosfera controlada (5% de CO₂ e 95% de umidade), a 37°C, por um período de 72 horas. O acompanhamento das culturas foi realizado através de análises por microscopia óptica a cada 24 horas, sendo que todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Após 72 horas o meio de cultura foi removido. Em seu lugar, colocou-se uma solução fixadora, cuja composição está demonstrada na tabela 6. Esse procedimento

teve como objetivo estancar a replicação celular e enrijecer as paredes celulares a fim de manter a integridade das estruturas mesmo após serem retiradas do meio. Para isso foi necessário que as amostras permanecessem na solução fixadora por um período mínimo de uma semana para só então, após este período, iniciar um procedimento lento de substituição desta solução fixadora por acetona. A acetona, por fim, foi substituída por CO₂ líquido em um ambiente com pressão e temperaturas controladas. Após esta etapa, todo o sistema foi aquecido, permitindo a passagem do CO₂ líquido para a forma gasosa de maneira lenta e controlada, preservando as estruturas celulares. Devido à natureza isolante do tecido formado sobre as amostras, fato que impediria a análise das amostras por técnicas eletrônicas como a microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram posteriormente recobertas com ouro.

Tabela 6 - Composição da solução fixadora utilizada.

Componentes	Quantidade (ml)
Glutaraldeído (25%)	1,2
Solução tampão de fosfato (0,2M)	5,0
H ₂ O	3,8

Técnicas eletroquímicas empregadas no estudo da biocompatibilidade

O uso de soluções que simulem condições encontradas em diversos tecidos pertencentes ao corpo humano costuma ser utilizada como meio para testes de biocompatibilidade de materiais de aplicação biomédica. A exposição do material em análise a soluções que se assemelhem ao meio ao qual o material será exposto ao longo de sua vida útil pode nos trazer informações relevantes à seleção de um material adequado a tal finalidade. Com isso, diferentes abordagens podem ser utilizadas na quantificação de um material, utilizando como meio soluções simuladas de fluidos corpóreos.

Uma das técnicas mais difundidas na caracterização de materiais metálicos para uso biomédico consiste na verificação do comportamento eletroquímico dos materiais em sistemas contendo soluções simuladas do organismo receptor. Neste caso, o eletrólito utilizado geralmente possui composição e acidez semelhantes às encontradas no organismo. Como exemplo deste tipo de eletrólito, também conhecido como

soluções simuladas de fluidos corpóreos (SBF – Simulated Body Fluid), podemos citar a solução de Hank, a qual simula o plasma sanguíneo [101], assim como a solução de Fusayama que simula a saliva humana [102].

Técnicas eletroquímicas como as anteriormente descritas são úteis também na qualificação dos materiais quanto a sua biocompatibilidade. No entanto, tal tipo de caracterização esta baseada no comportamento eletroquímico do material ao ser exposto a um determinado eletrólito, sobretudo em sua susceptibilidade à corrosão neste meio. Informações relacionadas à biocompatibilidade deste podem ser inferidas destes dados, pois um material metálico que se degrada após ser implantado costuma oferecer grandes riscos a biocompatibilidade do componente. Desta forma, comparações entre valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de troca, densidade de correntes passivas e potencial de quebra da passividade costumam ser empregados na caracterização de materiais metálicos de uso biomédico.

Cheng *et al.* caracterizaram ligas Ni-Ti modificadas superficialmente por método hidrotérmico. Através de polarizações potenciostáticas em solução de Hank os autores verificaram uma melhora do comportamento eletroquímico devido à formação de uma barreira de óxido sobre a superfície do material. Valores de corrente de troca, assim como as correntes verificadas durante a zona passiva do voltamograma após o tratamento superficial mostraram-se menores que os obtidos para o material em seu estado bruto. Este fato representa uma menor susceptibilidade a fenômenos de corrosão devido a uma maior passividade do material obtido através do tratamento utilizado [103].

Chui *et al.* modificaram superficialmente ligas Ni-Ti através da formação de uma película de TiO_2 obtida por método sol-gel. Os ensaios eletroquímicos em solução de Hank demonstraram uma expressiva melhora do comportamento eletroquímico do material, evidenciado por uma grande diminuição na densidade de corrente de troca, assim como uma diminuição nas correntes verificadas durante a zona passiva do material após o tratamento [104].

Wever *et al.* fizeram uso de ensaios eletroquímicos na comparação entre o comportamento de diferentes materiais de aplicação biomédica em solução de Hank. Como mostrado na figura 24, seus estudos revelaram uma pequena diferença entre a corrente de troca dos materiais testados enquanto uma maior diferença entre as correntes verificadas na zona passiva pode ser visualizada. No entanto, a maior diferença pode ser

constatada no potencial de quebra de passividade, onde a liga Ti-Al-V obteve um desempenho muito superior as demais materiais [105].

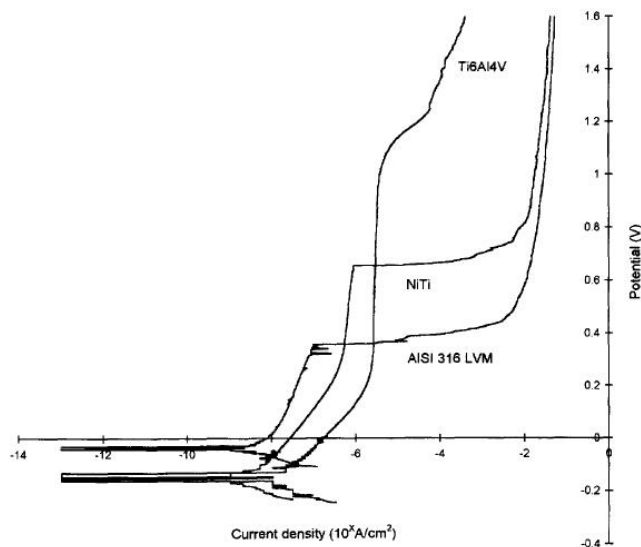


Fig. 24 - Comportamento eletroquímico de diferentes materiais metálicos de uso biomédico em solução de Hank [105].

No presente trabalho, os ensaios eletroquímicos aplicados à verificação da biocompatibilidade dos materiais metálicos consistiram na utilização de polarizações potenciodinâmicas utilizando como eletrólito a solução de Hank, cuja composição esta descrita na tabela 7. Tais testes foram realizados utilizando a mesma configuração do sistema eletroquímico usada nos ensaios de polarização potenciodinâmica descritos anteriormente. No entanto, para estes ensaios utilizou-se um termostato HAAKE modelo F6 na manutenção da temperatura do eletrólito a 37° C durante os experimentos. As polarizações potenciodinâmicas foram realizadas após a medida do potencial de circuito aberto por um período de 30 minutos, as quais eram iniciadas em potenciais em torno de 0,5 V mais negativos que o potencial de circuito aberto determinado. A varredura de potenciais foi realizada partindo de potenciais catódicos em direção a potenciais anódicos, utilizando uma velocidade de 1 mV/s.

Tabela 7 - Composição da solução de Hank utilizada em ensaios eletroquímicos.

Componente	Quantidade
NaCl	0,137 M
KCl	5,4 mM
Na ₂ HPO ₄	0,25 mM
KH ₂ PO ₄	0,44 mM
CaCl ₂	1,3 mM
MgSO ₄	1,0 mM
NaHCO ₃	4,2 mM
C ₆ H ₁₂ O ₆	5,55 mM
pH = 7,5	

3.4 Técnicas de microscopia

A utilização de técnicas de microscopia é de grande validade na análise de tratamentos de superfícies. Neste trabalho foram utilizadas diferentes técnicas na quantificação das modificações sofridas pelo material durante os diversos procedimentos eletroquímicos utilizados, assim como na análise da interação metal/células dos materiais sujeitos a testes *in vitro*.

Microscopia eletrônica de varredura e sonda EDS

Os microscópios eletrônicos de varredura são poderosos aliados nas análises de superfícies, muitas características os tornam indispensáveis a tal tarefa sendo as principais: A possibilidade de alcançarmos altas magnificações (100.000x); uma profundidade de foco superior a outras técnicas de microscopia; a possibilidade de indicar a composição química do material analisado (através do uso de EDS ou imagens obtidas por *Backscattering*).

Neste trabalho a técnica de microscopia eletrônica de varredura se mostrou essencial na determinação das modificações superficiais oriundas dos tratamentos eletroquímicos testados. Esta técnica também foi utilizada para a avaliação dos testes *in vitro* realizados sobre amostras metálicas possibilitando uma visão detalhada da interação obtida entre os organismos cultivados e as amostras metálicas.

Os equipamentos utilizados nesta etapa do estudo pertencem ao Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e possuem as características exibidas na tabela 8.

Tabela 8 - Características dos microscópios eletrônicos de varredura utilizados no trabalho.

Modelo	JEOL – JSM 5800	JEOL – JSM 6060
Voltagem de aceleração	0,3 – 30 kV	0,3 – 30 kV
Resolução	3,5 nm	3,5 nm
Magnificação máxima	300.000 x	300.000 x
EBSP	SIM	NÃO
Análise de Raios-X (EDS)	SIM	NÃO

Análises utilizando espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) foram utilizadas na identificação química dos materiais analisados e estruturas desenvolvidas. Trata-se de um método de análise química quantitativo e qualitativo de materiais, associado ao microscópio eletrônico de varredura. Seu princípio se baseia na análise dos fótons de raios-X induzidos através das reações entre o feixe de elétrons e a amostra, sendo captados pelo detector presente no aparelho.

Durante a formação da imagem no microscópio eletrônico de varredura uma pequena fração das interações entre o feixe de elétrons e a amostra promovem a ionização de elétrons pertencentes a camadas internas dos átomos do alvo, deslocando os elétrons de camadas superiores, ao retornar ao estado de origem o átomo libera fótons de raios-X, os quais são característicos a cada elemento, permitindo assim a identificação da composição do material. A quantificação da composição química é realizada através da contagem relativa a cada tipo de fóton característico detectado.

Ao entrar em contato com a superfície da amostra o feixe de elétrons é desacelerado e espalhado em direção ao interior do material [106]. Durante sua trajetória o feixe colide com os átomos do material, sofrendo variações dimensionais que limitam sua penetração. Os átomos ionizados emitem raios-x, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, catodoluminescência e elétrons Auger [106]. Sendo que estes provêm de diferentes porções do material analisado, como mostra a figura a 25.

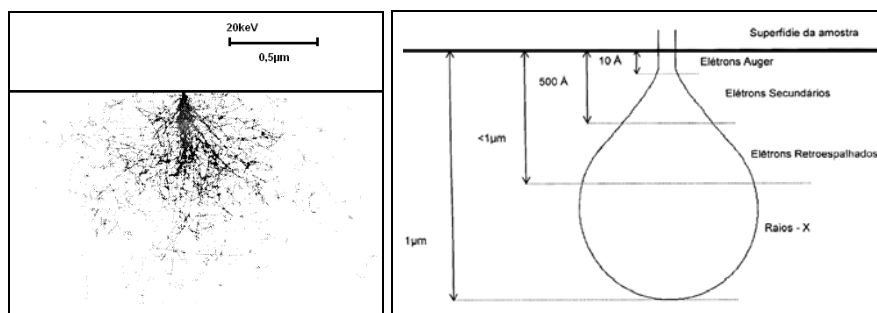


Fig. 25 - Simulação das interações entre o feixe de elétrons e o material em um microscópio eletrônico de varredura (esquerda). Representação esquemática da origem das diferentes emissões atribuídas à ionização dos átomos do material atingido pelo feixe de elétrons (direita) [106].

Microscopia óptica

Neste trabalho também foram utilizadas técnicas de microscopia óptica aliadas aos testes *in vitro* de biocompatibilidade. Meios de cultura de células são geralmente soluções aquosas translúcidas as quais permitem uma grande visibilidade das células contidas no meio. O acompanhamento de tais meios é usualmente feito através de microscópios que permitam a visualização através das amostras a serem analisadas, as quais são transparentes.

Tal técnica difere das usuais técnicas de microscopia óptica aplicadas à engenharia simplesmente pela configuração do microscópio. Em aplicações biológicas o microscópio, denominado de microscópio invertido, utiliza a transmissão da luz e diferenças de contraste na visualização das células presentes em uma cultura.

No entanto, a utilização desse tipo de equipamento para a visualização de amostras sólidas e não-translúcidas é um feito pouco usual, pois quando a cultura de células é realizada sobre uma amostra metálica esta impede a transmissão da luz através do recipiente (poço) e a conseqüente visualização das células contidas sobre a amostra. Desta forma, o acompanhamento dos ensaios *in vitro* foi realizado pela visualização do entorno das amostras contidas no meio de cultura. Esta adaptação permite a visualização do comportamento celular em zonas de contato entre a cultura e as amostras, assim como a identificação de zonas de influência do material no comportamento da cultura. Para tanto foi utilizado um microscópio invertido NIKON, modelo ECLIPSE TE2000-U, pertencente ao Laboratório de Embriologia e Diferenciação Celular da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica é uma técnica recente de caracterização de superfícies capaz de mapear com grande precisão a morfologia de um material. Evoluções dos equipamentos baseados em métodos de varredura utilizando sondas (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) têm possibilitado o uso da microscopia relacionada não somente a caracterização de morfologias, mas também aplicadas a litografia nanométrica e manipulação de nanocomponentes [107].

Em nosso estudo, a técnica de microscopia de força atômica foi utilizada na quantificação das morfologias obtidas através dos tratamentos eletroquímicos. Para esta finalidade foi utilizado o equipamento pertencente ao Laboratório de Pesquisas em Corrosão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, SHIMADZU, modelo SPM9500J3. As medidas foram realizadas utilizando o modo dinâmico de aquisição de dados.

3.5 Difração de raios-x

A técnica de difração de raios-x possui uma grande aplicação em diversos campos do conhecimento, sobretudo em engenharia. Sua principal característica é permitir obtenção de informações a respeito do arranjo cristalino estabelecido entre os átomos do material analisado. No entanto, inúmeras outras aplicações podem ser derivadas desta, como a determinação de texturas no material (orientação de cristalitos), grau de encruamento, determinação de espessura de filmes, entre outros.

A determinação de informações a respeito da configuração cristalográfica de um material é dada através do efeito de difração de ondas eletromagnéticas nos átomos constituintes da estrutura cristalina analisada. Através de uma fonte geradora de raios-X a amostra analisada recebe uma onda incidente de características bem determinadas (comprimento de onda), ao atingir o material cada fóton de raios-X pode ser espalhado elasticamente, sem perda de energia. Após a colisão a onda eletromagnética muda sua trajetória mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se a estrutura a ser analisada contiver átomos arranjados de maneira simétrica ao longo do espaço, como ocorre em uma estrutura cristalina, além de apresentarem entre si distâncias na

mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente, os espalhamentos provocados pelo sistema cristalino irão provocar um efeito de deslocamento de fases responsável pelo fenômeno da difração [108].

Portanto, o fenômeno da difração pode ser interpretado como o cumprimento de condições necessárias a formação de interferências construtivas entre ondas eletromagnéticas que atingem um determinado material. Estas condições podem ser percebidas através da análise da lei de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta$$

Onde as variáveis representam:

n : Ordem de difração (n° . inteiro);

λ : Comprimento de onda da radiação incidente;

d : Distância interplanar da estrutura cristalina analisada;

θ : Ângulo de incidência dos raios-x.

Para um cristal cúbico, a distância interplanar (d) relaciona-se com o parâmetro de rede (a) através dos índices de Miller seguindo a equação descrita a seguir [109]:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Através da relação dada pela Lei de Bragg podemos perceber que a ocorrência do fenômeno de difração será possível sempre que as relações entre o seno do ângulo de incidência do feixe de raios-x e a distância interplanar atinjam valores equivalentes ao comprimento de onda do feixe incidente. Sempre que esta condição for atendida durante uma análise poderá se verificar uma grande incidência de raios-x sendo difratados. A intensidade de uma difração pode ser relacionada à quantidade da estrutura cristalina que contenha valores de distância interplanar que atendam à condição de difração do feixe incidente presente no material analisado [109].

A maioria dos equipamentos destinados a medidas de difração de raios-x possuem uma geometria parafocal denominada Bragg-Brentano, constituídas de um goniômetro vertical ou horizontal. Na geometria formada nestes equipamentos a fonte e o detector são postos a uma mesma distância do goniômetro, diz-se que o raio do goniômetro é fixo. Em uma configuração de medida do tipo Theta-2Theta, a cada passo

do feixe difratado o detector anda um caminho angular de 2θ , ao mesmo tempo em que a amostra anda um caminho angular de θ por passo.

No entanto, alguns equipamentos permitem uma outra forma de análise da difração, desta vez utilizando um ângulo fixo de incidência do feixe de raios-x e variando somente o detector na aquisição do espectro de difração. Este tipo de técnica, denominado difração de raios-x de ângulo rasante, geralmente é feito utilizando pequenos valores de ângulo de incidência do feixe de raios-x, tipicamente com valores entre 2° e 8° . Através desta técnica pode-se dar uma maior ênfase na análise das estruturas presentes na superfície do material, diminuindo ou eliminando informações referentes ao substrato do mesmo. Esta técnica, também conhecida como difração de raios-x de filmes finos (TF-XRD) é de grande aplicação na análise de tratamentos de superfície como os propostos por este trabalho.

Neste trabalho, utilizou-se um equipamento de difração de raios-x da marca Phillips (X' PERT MRD), pertencente ao Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, o qual é dotado de uma fonte de radiação Cu (K_α). As medidas realizadas foram feitas em uma faixa de ângulos entre 20° e 70° , com variação de $0,05^\circ$ a cada 0,5 segundos. Os resultados foram interpretados com o auxílio do software PCPDFwin – ICCD (PDF – 2 Database).

3.6 Espectroscopia de espalhamento Rutherford

A técnica de espectroscopia de espalhamento Rutherford (RBS) é uma importante ferramenta na caracterização de materiais, sobretudo na análise de filmes finos. Suas aplicações nos permitem obter informações sobre a espessura de filmes finos, composição química multielementar do material, incluindo como esta se distribui ao longo da profundidade da amostra analisada. Outro fator positivo ao uso de tal técnica de caracterização é o fato desta ser uma técnica não destrutiva.

Esta técnica foi utilizada pela primeira vez no começo do século vinte por Rutherford e desta forma recebeu o nome deste pesquisador. No entanto, esta técnica não permite a identificação de elementos leves presentes nos materiais analisados, tais como oxigênio, hidrogênio, carbono, entre outros [110].

Espectroscopia de espalhamento Rutherford é o método de caracterização de superfícies através do uso do fenômeno de espalhamento coulombiano de íons arremessados contra o material em análise. A técnica consiste em medir a energia de partículas de um feixe monoenergético que sofreram colisões com átomos do alvo (amostra a ser analisada) e que foram retroespalhados por este. Os íons pertencentes ao feixe incidente perdem energia por colisões com átomos do material, a taxa de redução de energia de cada partícula retro-espalhada irá depender da razão entre as massas da própria partícula incidente e do átomo do alvo com o qual a partícula se chocou. Devido a este tipo de interação podemos distinguir energeticamente partículas que se chocaram com diferentes átomos pertencentes ao material, permitindo identificar seletivamente os diferentes elementos químicos presentes no material e sua distribuição ao longo da espessura da amostra.

As técnicas modernas de análises por espectroscopia de espalhamento Rutherford utilizam feixes colimados de íons (normalmente He^+) gerados por um acelerador, os quais são impulsionados em direção a um alvo (amostra a ser analisada). Os íons espalhados pela amostra são registrados por um detector de partículas, normalmente um detector de silício, e os sinais gerados pelo detector são registrados através de um analisador multicanal. No decorrer de uma análise, o detector de partículas gera sinais elétricos que ao serem analisados quantificam a energia das partículas detectadas e quantidade de partículas detectadas em cada nível de energia. Com isso, os resultados podem ser demonstrados através de um gráfico de energia vs. contagens, conforme mostrado na figura 26 [111].

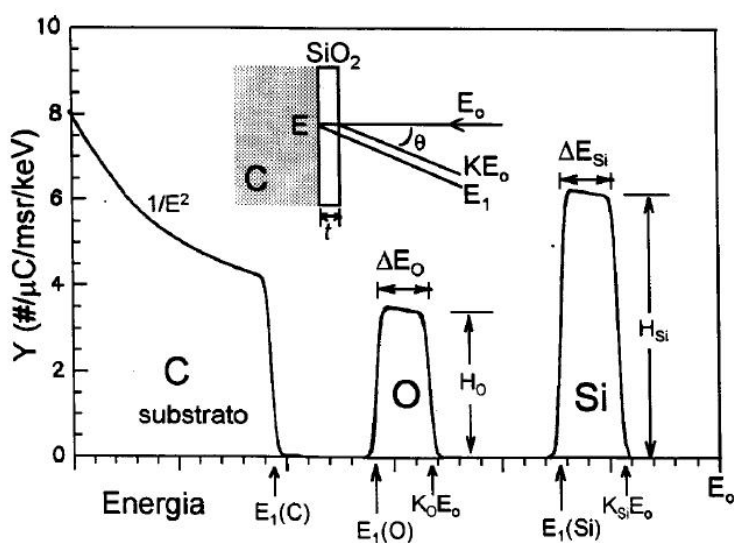


Fig. 26 – Modelo de um espectro de RBS para uma amostra de sílica [111].

O feixe de íons incidente sobre a amostra possui uma energia conhecida, determinada através da tensão utilizada na aceleração dos íons, a este valor de energia dá-se o nome E_0 (energia das partículas incidentes). O alvo, ao qual incide o feixe de íons, possui a propriedade física de barrar os íons através de colisões com os elétrons dos átomos de sua estrutura, a esta propriedade dá-se o nome de poder de freamento, sendo que cada elemento presente na estrutura possui um valor específico de poder de freamento. A cada elemento presente no material também é conferido um valor de fator cinemático, termo pelo qual cada elemento é quantificado de acordo com a propriedade absorver energia das partículas incidentes devido a choques elásticos. Sendo assim, o princípio de funcionamento desta técnica esta baseada nos diferentes valores de poder de freamento e fator cinemático apresentados pelos elementos que compõem o material, pois, ao se chocarem com átomos de uma determina espécie os íons incidentes serão retroespalhados e detectados pelo detector com energias diferentes dos íons que se chocaram com átomos de uma outra espécie pertencente à mesma amostra. A figura 27 exemplifica o princípio de funcionamento da técnica: Íons incidentes em um material contendo espécies A e B são retroespalhados com energias proporcionais ao elemento com o qual se chocaram e também proporcionais a profundidade de penetração no material [111].

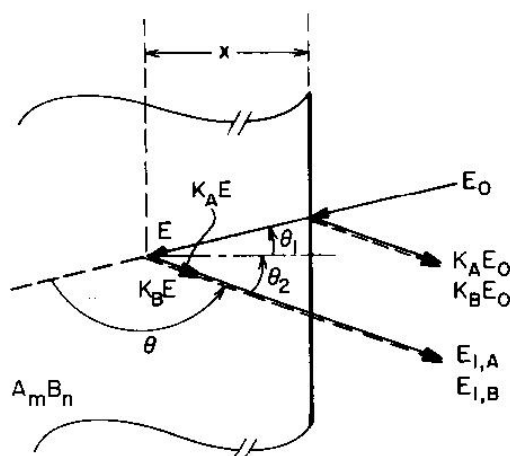


Fig. 27 – Representação esquemática da perda de energia do feixe incidente através do poder de freamento das diversas espécies de elementos contidos na amostra [111].

Devido a fatores físicos de interação entre o feixe de íons e os átomos que compõem o alvo, dependendo dos elementos que constituem a amostra analisada, podemos ter ou não a separação dos espectros de espalhamento dos íons relativos a interações com cada elemento pertencente ao material. Em outras palavras, a perda de

energia sofrida pelo feixe ao penetrar o material e se chocar com os diferentes átomos da estrutura pode causar grandes mudanças na energia deste de acordo a diferença existente entre o peso atômico dos elementos pertencentes ao material a qual a partícula incidente tenha se chocado. A figura 28 exemplifica o espectro obtido para materiais com elementos constituintes com peso atômico de valores próximos e afastados [111].

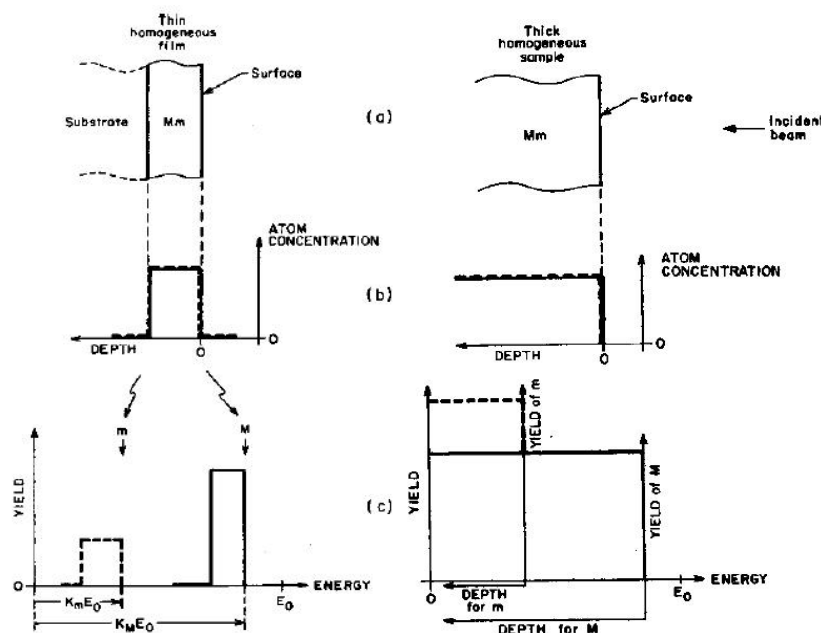


Fig. 28 – Espectro de RBS de um material contendo elementos (M e m) com número atômico de valores suficientemente diferentes para a sua diferenciação no espectro obtido (esquerda) e espectro de RBS de um material contendo elementos com número atômico de valores próximos (direita). Representação da amostra (a), distribuição dos elementos constituintes (b) e espectro correspondente (c) [111].

De acordo com as interações e conseqüentes perdas de energia das partículas podemos determinar valores de espessura de filmes finos ou camadas de composição química modificada, fato de grande interesse no desenvolvimento deste trabalho. Entretanto, como os elementos constituintes da liga em estudo, níquel e titânio, possuem números atômicos relativamente próximos, espera-se obter espectros que se assemelhem ao demonstrado pela figura anterior (direita), o qual possui uma interpretação dificultada a respeito da espessura de filmes medidos.

A análise da espessura de filmes finos é feita com base em uma série de cálculos e informações a respeito do material a ser investigado. Tais etapas de processamento estão demonstradas no apêndice deste trabalho.

As medidas de espectroscopia de espalhamento Rutherford foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando um feixe íons de He^+ acelerados com uso de tensões de 0,9 e 1 MeV. O feixe de íons, com 2 mm

de diâmetro, foi incidido perpendicularmente as amostras ($\theta_1 = 0^\circ$), o detector de íons retroespalhados foi disposto a 15° com relação ao feixe incidente ($\theta_2 = 15^\circ$ e $\theta = 165^\circ$) e as medidas foram realizadas até obtermos uma contagem total de aproximadamente $4 \cdot 10^6$ partículas detectadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comportamento eletroquímico dos materiais nos diferentes eletrólitos

A base do estudo proposto neste trabalho tem como principal fundamentação o comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti. Dentro dos objetivos almejados por este estudo buscamos estudá-la em diversos eletrólitos, escolhidos segundo critérios já mencionados, assim como ampliamos nosso estudo através da verificação do comportamento eletroquímico também dos metais puros que compõem a liga em questão. Nesta etapa do trabalho, apresentamos as curvas de polarização potenciodinâmicas como principal demonstrativo do comportamento eletroquímico dos materiais estudados.

O perfil de correntes demonstrado pela liga Ni-Ti quando testada em Na_2SO_4 1M (figura 29) mostrou-se equivalentemente influenciado pelos elementos constituintes da liga em potenciais próximos ao potencial de corrosão. A densidade de corrente verificada para a liga Ni-Ti apresentou valores menores que os demonstrados pelo seu elemento constituinte mais ativo, o níquel, assim como maiores que os demonstrados pelo elemento mais nobre, titânio. Nesse caso, estamos tomando nobreza e atividade em relação à capacidade dos metais puros de se protegerem através de uma camada passiva, que modifica tanto o seu potencial de eletrodo quanto a sua tendência à corrosão [92].

Ao ser exposta a polarizações em potenciais mais anódicos, a liga Ni-Ti apresenta comportamento semelhante ao seu constituinte níquel, exibindo elevados valores de corrente assim como intensivo desprendimento de oxigênio. Podemos

relacionar este comportamento à baixa eficiência que a quantidade de titânio presente na liga possui na passivação do material. As densidades de correntes verificadas em altos potenciais se mostraram mais intensas que as evidenciadas no próprio níquel, fato que sugere um comportamento catalítico desta liga na reação de desprendimento de oxigênio (eletrólise), visto que, mesmo em altos potenciais os processos de corrosão causaram uma degradação elevada das amostras de níquel quando comparadas a liga Ni-Ti.

Apesar de todos os materiais metálicos testados apresentarem um comportamento passivo em Na_2SO_4 1M, a liga Ni-Ti não apresentou nenhum pico de dissolução ativa, conforme mostra a figura 29, inclusive no detalhe. No entanto o pico evidenciado em níquel confirma estudos de outros autores já citados neste trabalho.

Valores de potencial de corrosão também se mostraram em concordância com a composição da liga utilizada neste trabalho, assim como concordantes com suas atividades eletroquímicas conhecidas de cada metal, ou seja, níquel apresentando valores de potencial de corrosão mais negativos, titânio mais positivo e Ni-Ti valores intermediários.

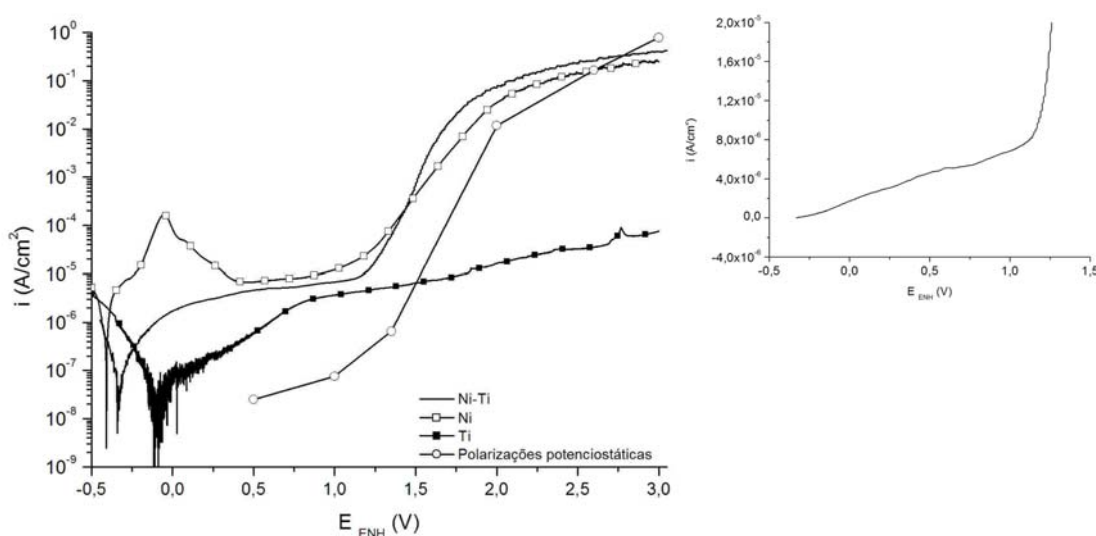


Fig. 29 - Voltametrias das amostras metálicas em Na_2SO_4 1M, em detalhe a voltametria de Ni-Ti no mesmo eletrólito (em escala não logarítmica).

O comportamento exibido em meio contendo ácido fluorídrico se mostrou bastante atípico dos demais investigados, principalmente o comportamento das amostras de níquel. A figura 30 exhibe as curvas de polarização obtidas neste eletrólito, onde podemos perceber vários picos de dissolução ativa para o níquel, demonstrando sua instabilidade neste meio. Este fato acentua a probabilidade de dissolução preferencial do

níquel neste eletrólito sustentada pela natureza complexante do elemento altamente eletronegativo, flúor. No entanto, como mostraremos em seguida esta hipótese não foi confirmada.

Os diversos picos ativos de dissolução apresentados pelo níquel puro concordam com estudos demonstrados anteriormente [76], os quais apontam para um processo concorrente de dissolução em baixos valores de potencial [112], evidenciados neste trabalho em potenciais próximos a $0,2 V_{ENH}$ e em potenciais relacionados à transpassividade deste metal [76,77] a cerca de $1 V_{ENH}$ na solução testada contendo HF.

A liga Ni-Ti também apresentou dois patamares distintos de passivação: a baixos potenciais (próximos a $2 V_{ENH}$) e sob potenciais mais altos (próximos a $1 V_{ENH}$). O comportamento demonstrado pela liga Ni-Ti parece estar sendo influenciado por fenômenos de dissolução referentes ao elemento níquel, pois ao compararmos o comportamento eletroquímico destes dois materiais (Ni-Ti e Níquel) ambos demonstram ser bastante parecidos, vide figura 30.

Assim como em soluções de Na_2SO_4 , o comportamento da liga Ni-Ti em eletrólitos contendo HF mostrou-se igualmente influenciado pelo comportamento de seus elementos constituintes, sobretudo em potenciais próximos ao potencial de corrosão. Ao atingirmos potenciais mais anódicos pode-se perceber a relação existente entre a liga Ni-Ti e o metal puro níquel. Entretanto, desta vez, o elemento titânio parece ter uma maior influência na passividade da liga, pois a densidade de corrente verificada no sistema situou-se em patamares inferiores às correntes apresentadas pelo eletrodo de níquel.

O pico de dissolução ativa evidenciado em titânio puro confirma o maior poder complexante que este meio desempenha sobre metais válvula [89]. Da mesma forma, a influência do eletrólito pode ser verificada no potencial de corrosão, como demonstra a figura 30, o potencial de corrosão do titânio, o qual esperava-se que ocorresse em potenciais mais anódicos que os demais metais demonstrou valores mais negativos que as outras espécies metálicas testadas.

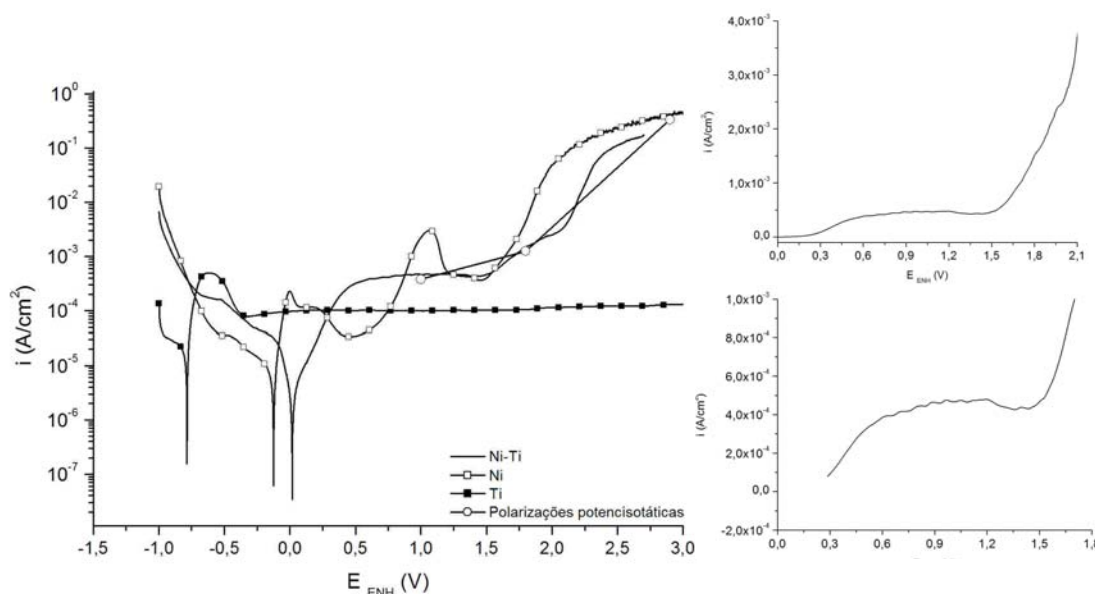


Fig. 30 - Voltamtrias das amostras metálicas em solução contendo HF, em detalhe a voltametria de Ni-Ti no mesmo eletrólito (em escala não logarítmica sob diferentes intervalos de potencial).

Os ensaios eletroquímicos realizados em ácido sulfúrico exibiram valores de correntes intermediárias para a liga Ni-Ti quando comparadas as correntes verificadas para níquel e titânio puros, a proporção de composição química pode ser evidenciada também na configuração das curvas de polarização obtidas durante todo o espectro de potenciais percorridos.

O comportamento da liga Ni-Ti também demonstrou, neste eletrólito, grande semelhança com o comportamento verificado para o níquel. O pico de dissolução ativa verificado em níquel pode ser também encontrado na liga Ni-Ti, assim como o potencial de quebra da passividade o qual apresentou relativa proximidade entre os verificados para estes dois materiais. No entanto, o aparente pico de transpassividade verificado em níquel parece ter sido suprimido pela presença de titânio na liga Ni-Ti.

Com relação ao potencial de corrosão das espécies testadas, foi verificado o comportamento levemente nobre da liga Ni-Ti com relação ao níquel, e de forma mais intensa com relação ao titânio. Este último, além de apresentar um potencial de corrosão mais positivo, demonstrou certa instabilidade ao passivar-se em baixos potenciais anódicos, assumindo posteriormente condições estáveis de passividade durante todos os potenciais verificados.

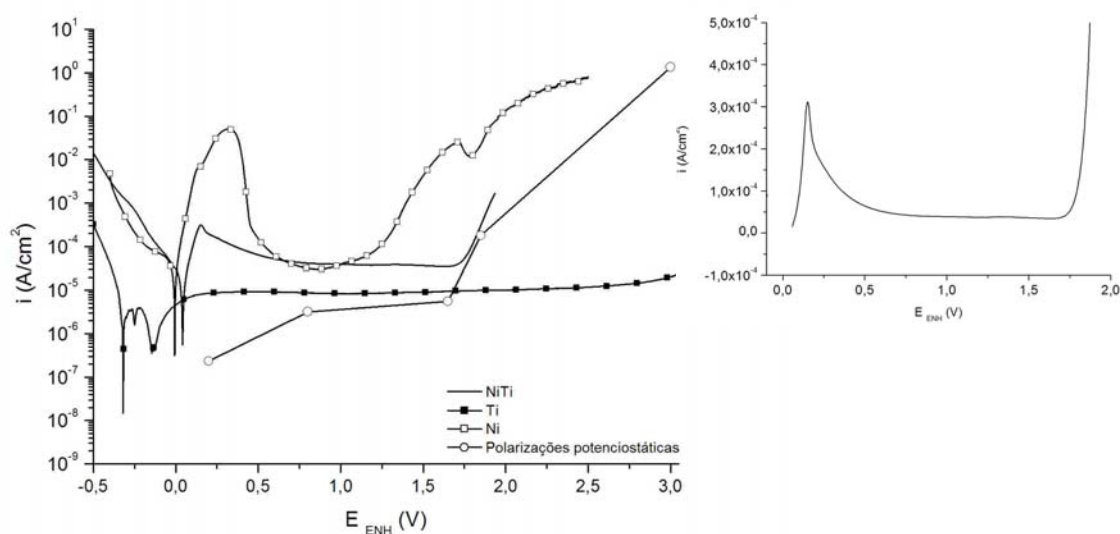


Fig. 31 - Voltametrias das amostras metálicas em H_2SO_4 1M, em detalhe a voltametria de Ni-Ti no mesmo eletrólito (em escala não logarítmica).

Em ácido fosfórico pôde ser observado um comportamento eletroquímico típico do níquel, muito semelhante ao comportamento já vislumbrado por outros autores [112]. Verificou-se para este metal um pico duplo de ativação em baixos potenciais enquanto em altos potenciais encontrou-se um pico de transpassividade. Neste eletrólito, os potenciais de corrosão verificados apresentaram valores mais negativos para a liga Ni-Ti, seguido por titânio e níquel, indicando uma maior atividade da liga. A liga Ni-Ti apresenta uma passividade bastante instável verificada através das oscilações de corrente durante potenciais próximos ao potencial de corrosão e o posterior aumento progressivo de corrente na zona de passivação, conforme detalhe na figura 32.

Da mesma forma o titânio apresentou certa instabilidade durante sua passivação a baixos potenciais, sendo que após sua passivação permaneceu estável até cerca de 2,8 V_{ENH} , onde pôde ser verificado um aumento de corrente neste sistema.

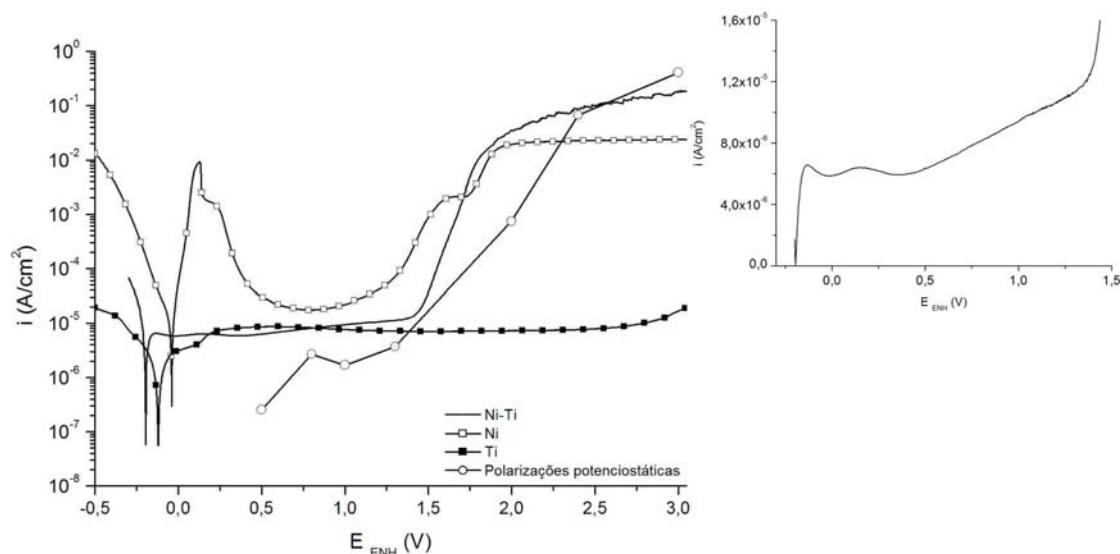


Fig. 32 - Voltametrias das amostras metálicas em H_3PO_4 1M, em detalhe a voltametria de Ni-Ti no mesmo eletrólito (em escala não logarítmica).

Em ácido clorídrico os potenciais de corrosão verificados para os diferentes materiais metálicos apresentaram valores muito próximos, no entanto, avaliando minuciosamente podemos perceber um comportamento mais ativo do titânio neste meio, seguido por níquel e pela liga Ni-Ti.

Apesar de possuir um potencial de corrosão levemente mais nobre, o níquel, quando comparado aos outros materiais testados neste eletrólito apresentou um comportamento de completa dissolução. As correntes verificadas mesmo em potenciais próximos ao potencial de corrosão permitiram ao sistema o alcance de altas densidades de corrente. No final da curva de polarização a aparência serrilhada do gráfico é decorrente da acentuada deterioração do eletrodo (figura 33).

Apesar da agressividade do meio, testes em titânio puro demonstraram uma boa resistência deste material mesmo em potenciais anódicos mais elevados. Sendo que em toda a faixa de potencial contemplada pela polarização potenciodinâmica o material demonstrou manter a sua passivação.

Assim como evidenciado em outros eletrólitos, neste sistema contendo alta concentração de ácido clorídrico também pode-se evidenciar correntes intermediárias para a liga Ni-Ti. A zona de passividade da liga Ni-Ti neste meio demonstrou uma faixa de estabilidade restrita com relação aos potenciais utilizados, com cerca de 0,25 V de amplitude. O detalhe da figura 33 exhibe os vários picos de dissolução evidenciados em Ni-Ti sob potenciais pertencentes à zona passiva do material.

Em potenciais anódicos superiores a $0,2 \text{ V}_{\text{ENH}}$ tem-se a quebra da passividade da liga Ni-Ti, assim como a relativa mudança de inclinação da curva de polarização em pontos de mais alta densidade de corrente. Fato este, relacionado à mudança de área do eletrodo em virtude da corrosão, polarização por concentração e desprendimento de oxigênio sobre este material.

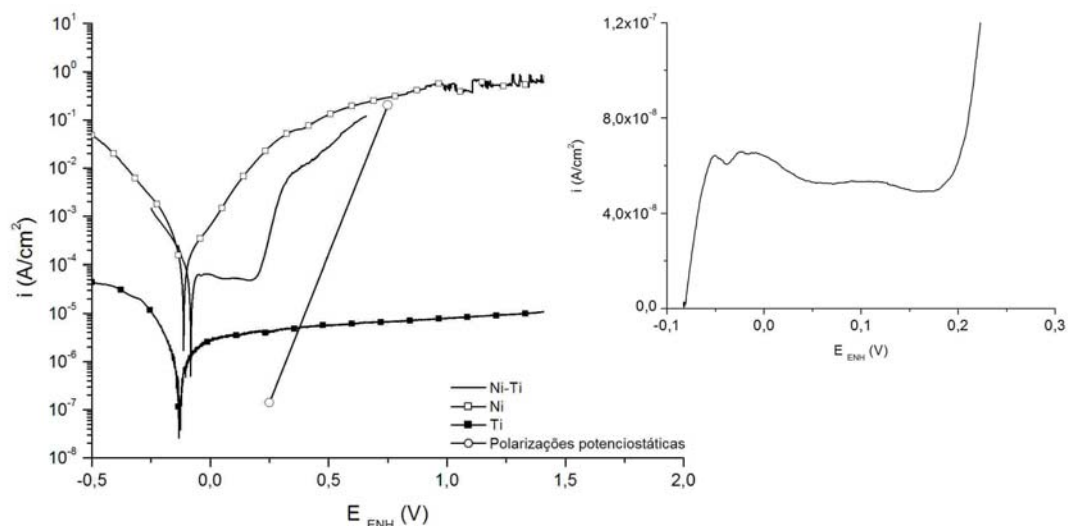


Fig. 33 - Voltametrias das amostras metálicas em HCl 1M, em detalhe a voltametria de Ni-Ti no mesmo eletrólito (em escala não logarítmica).

4.2 Polarizações potencioestáticas

O comportamento eletroquímico das amostras metálicas, verificado anteriormente através do uso de polarizações potenciodinâmicas, foi avaliado e utilizado na identificação de potenciais favoráveis a dissolução seletiva ou preferencial de níquel da liga Ni-Ti. Os dados utilizados nesta etapa do trabalho, ou seja, os potenciais utilizados nas polarizações potencioestáticas, encontram-se representados juntamente com as curvas de polarização em cada um dos eletrólitos testados (figuras 28 a 32), sendo que cada ponto exibido nos gráficos demonstra a corrente do sistema após duas horas de polarização no potencial indicado.

Os dados obtidos a partir de tais ensaios são representados em diagramas $\log(i)$ vs. $\log(\text{tempo})$, como mostrado na figura 34. Este tipo de representação põe em evidência transientes de corrente que demonstrem a variação de corrente do sistema em estado de decaimento. O decaimento de corrente de um sistema eletroquímico é caracterizado pela formação de retas quando os valores de corrente e tempo são exibidos de forma logarítmica, sendo que o nível de decaimento pode ser mensurado através da inclinação das retas formadas.

$$i \propto t^{-m}$$

Sendo:

i: Densidade de corrente;

t: Tempo;

m: Fator de decaimento.

Diferentes interpretações são dadas ao fator de decaimento, assim como diferentes valores foram tipicamente obtidos para ligas em processos de corrosão seletiva: Cu-Au ($0,8 < m < 1$) [71,114], Ag-Au ($0,65 < m < 1$) [72,114], Ag-Pd [71,114], Ti-Al ($m = 0,4$) [113].

Tipicamente, polarizações realizadas em potenciais abaixo do potencial crítico, ou potencial de quebra da passividade, reportadas por outros autores exibem um comportamento de decaimento de corrente concordante com os verificados em nossos experimentos [70,71].

Em seus estudos a respeito da dissolução seletiva de cobre de ligas Cu-Au, Laurent *et al.* obtiveram transientes de corrente frutos da polarização das amostras em

potenciais abaixo do potencial crítico. Os transientes obtidos pelos autores, representados logaritmicamente, apresentam valores lineares de decaimento ao longo de um vasto intervalo de tempo de polarização. Este fato demonstra a uniformidade e estabilidade da reação de dissolução em ligas, as quais denominamos favoráveis a fenômenos de corrosão seletiva. Ao confrontarmos esta situação com as diversas possibilidades de passivação e dissolução dos metais constituintes da liga Ni-Ti é provável que se encontrem descontinuidades, não lineares, no decaimento de corrente do sistema em questão. Este comportamento pôde ser verificado neste trabalho e expressa a instabilidade dos sistemas de dissolução e a passividade deste material.

Em polarizações abaixo do potencial crítico a densidade de corrente é determinada pela difusão no estado sólido, sendo descritas por leis parabólicas que compreendem fatores de decaimento entre 0 e 1. O potencial aplicado durante a polarização também influencia na taxa de dissolução e é expresso por Heusler *et al.* como K na seguinte equação de decaimento [114]:

$$i = K \cdot t^{-m}$$

Os experimentos anteriores (polarizações potenciodinâmicas) realizados em Na₂SO₄ 1M foram úteis na delimitação de potenciais favoráveis a corrosão seletiva ou preferencial sobre a liga Ni-Ti. Através da análise das curvas de polarização das amostras metálicas nestes eletrólitos foram testados, em ensaios de polarização potencioestática potenciais favoráveis à diminuição da quantidade de níquel na superfície do material. Acreditava-se que, apesar dos dois constituintes da liga em questão terem demonstrados comportamentos de passividade em potenciais próximos ao potencial de corrosão, o níquel, por apresentar como característica certa instabilidade de passivação e maiores valores de corrente neste eletrólito, pudesse ser preferencialmente o alvo das reações eletroquímicas (oxidação) e químicas (dissolução) de forma mais intensa que o titânio, o qual apresentou um comportamento mais estável nestas mesmas condições. Permitindo assim o empobrecimento em níquel da superfície da liga.

Portanto, potenciais pertencentes à zona de dissolução ativa, passiva e transpassiva do níquel foram utilizados em ensaios de polarização potencioestática de amostras da liga Ni-Ti.

Os ensaios potencioestáticos realizados neste eletrólito demonstraram seu alto poder de passivação sobre a liga Ni-Ti. Utilizando baixos potenciais anódicos, pertencentes à zona ativa do níquel neste meio (0,5 V_{ENH}), pôde se perceber um grande

decaimento da corrente através de um fator de decaimento praticamente estável de 0,95. Este comportamento se repetiu mesmo em potenciais pertencentes à região passiva dos materiais ($1,0 V_{ENH}$), porém com fator de decaimento de 0,77. No entanto, ao utilizar-se potenciais transpassivos ($2,0 V_{ENH}$, $2,6 V_{ENH}$ e $3,0 V_{ENH}$) o comportamento do sistema demonstrou instabilidade no decaimento, chegando a exibir aumento da corrente com o tempo, fato relacionado ao aumento da rugosidade da amostra e conseqüente aumento de sua superfície do eletrodo (figura 34).

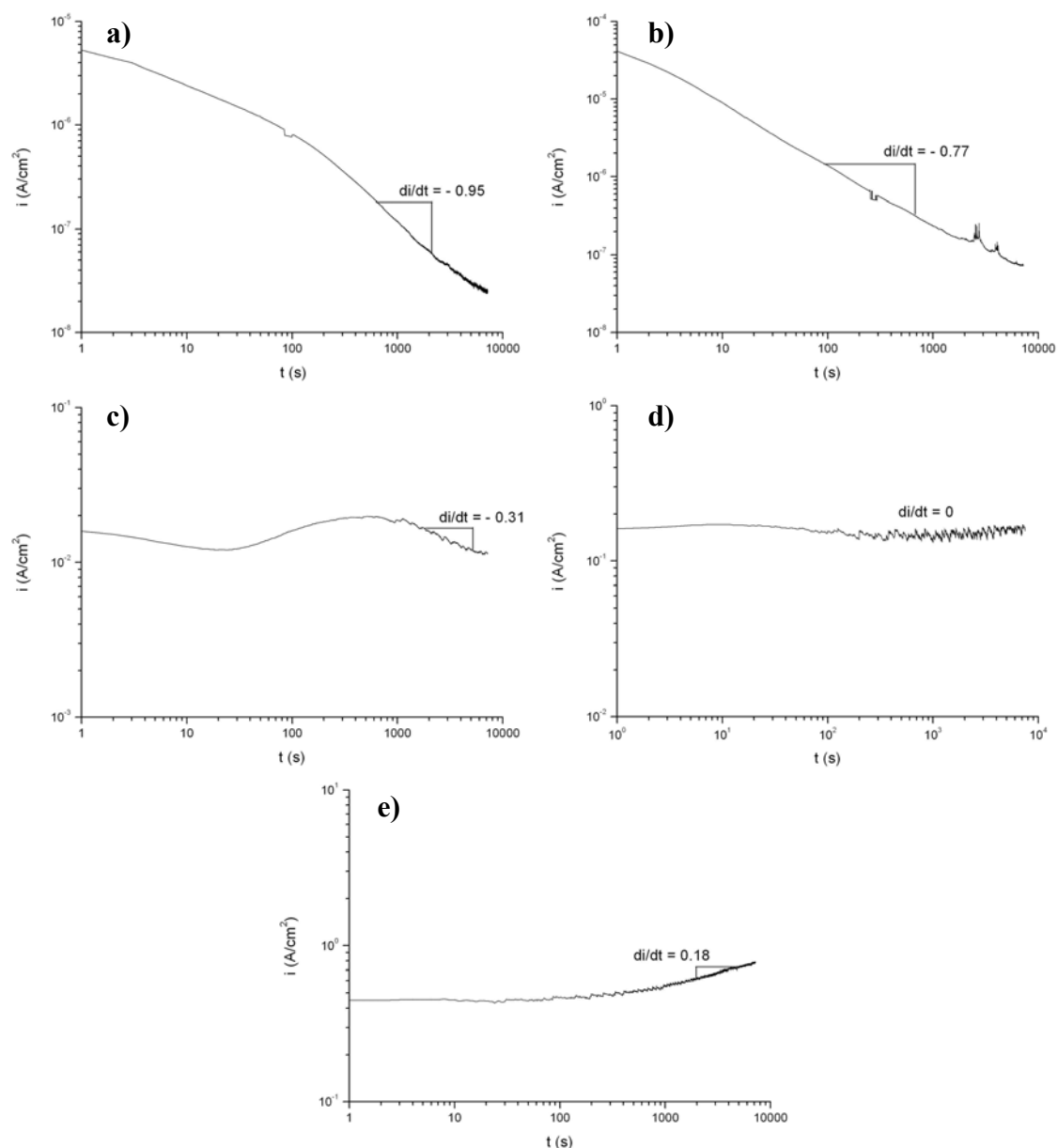


Fig. 34 - Polarizações potencioestáticas em Na_2SO_4 1M por um período de 2 horas sob diferentes potenciais: a) 0,5 V; b) 1,0 V; c) 2,0 V; d) 2,6 V; e) 3,0 V (V_{ENH}).

O comportamento instável dos materiais metálicos testados em solução contendo ácido fluorídrico pode também ser percebido durante os ensaios de polarização

potenciostática neste meio. Sob potenciais pertencentes à zona ativa do níquel, porém passiva da liga ($1,0 V_{ENH}$), obtivemos um comportamento de decaimento de corrente durante os primeiros instantes dos ensaios, sendo posteriormente modificado para um estado de corrente contínua ($m = 0$) no decorrer da polarização. Este fato sugere uma instável passivação da liga, sendo que esta, após os primeiros momentos de polarização é rompida assumindo um comportamento de dissolução. Em potenciais transpassivos para o níquel, porém em uma zona de passividade de mais alto potencial para a liga Ni-Ti ($1,8 V_{ENH}$) foram obtidos valores de decaimento próximos a zero, fato que sugere a dissolução da liga com um pequeno amortecimento de sua dissolução ao longo do tempo ($m = 0,06$). Polarizações neste potencial revelaram a dissolução do substrato Ni-Ti enquanto compostos Ti_2Ni permaneceram pouco afetados pela corrosão. As polarizações em potenciais mais elevados, além da transpassividade da liga Ni-Ti, levaram o material a completa dissolução e altas densidades de corrente sem apresentar fenômenos de decaimento ($m = 0$).

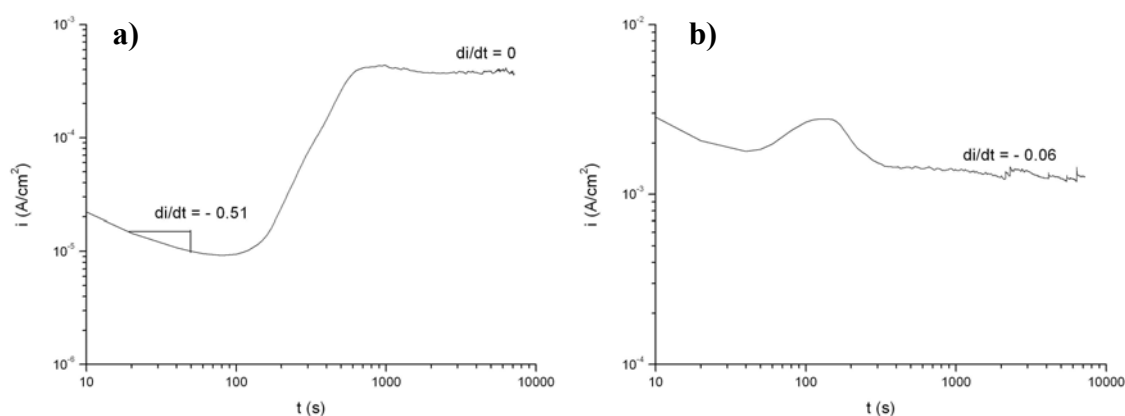


Fig. 35 - Polarizações potenciostáticas em solução contendo HF por um período de 2 horas sob diferentes potenciais: a) 1,0 V; b) 1,8 V (V_{ENH}).

A figura 36 a exemplifica os transientes de corrente obtidos durante as polarizações em H_2SO_4 1M. O uso de potenciais pertencentes à zona ativa do níquel ($0,2 V_{ENH}$) na polarização da liga Ni-Ti conduziu o sistema a um decaimento de corrente com fator de decaimento de 0,37. Porém, antes de atingir as duas horas delimitadas para o experimento, as correntes detectadas assumiram valores catódicos. Este comportamento indica a transição do potencial de corrosão a valores mais anódicos que os verificados através das curvas de polarização, provavelmente pela modificação superficial do material por fenômenos de passivação. Sob potenciais mais anódicos ($0,8 V_{ENH}$), pertencentes à região passiva do níquel, do titânio e da liga Ni-Ti, o fator de

decaimento detectado foi de 0,5, sendo que após um período de instabilidade este permaneceu constante. Ao efetuarmos a polarização em potenciais pertencentes à zona de transpassividade do níquel ($1,6 V_{ENH}$), porém ainda dentro da zona de passividade da liga, foram encontradas maiores densidade de corrente sendo que estas permaneceram por um longo período estáveis até iniciarem um processo de decaimento com $m=0,34$.

Polarizações em potenciais além da zona de transpassividade da liga ($1,85 V_{ENH}$ e $3 V_{ENH}$) permitiram o alcance de altas densidades de corrente além de baixos fatores de decaimento.

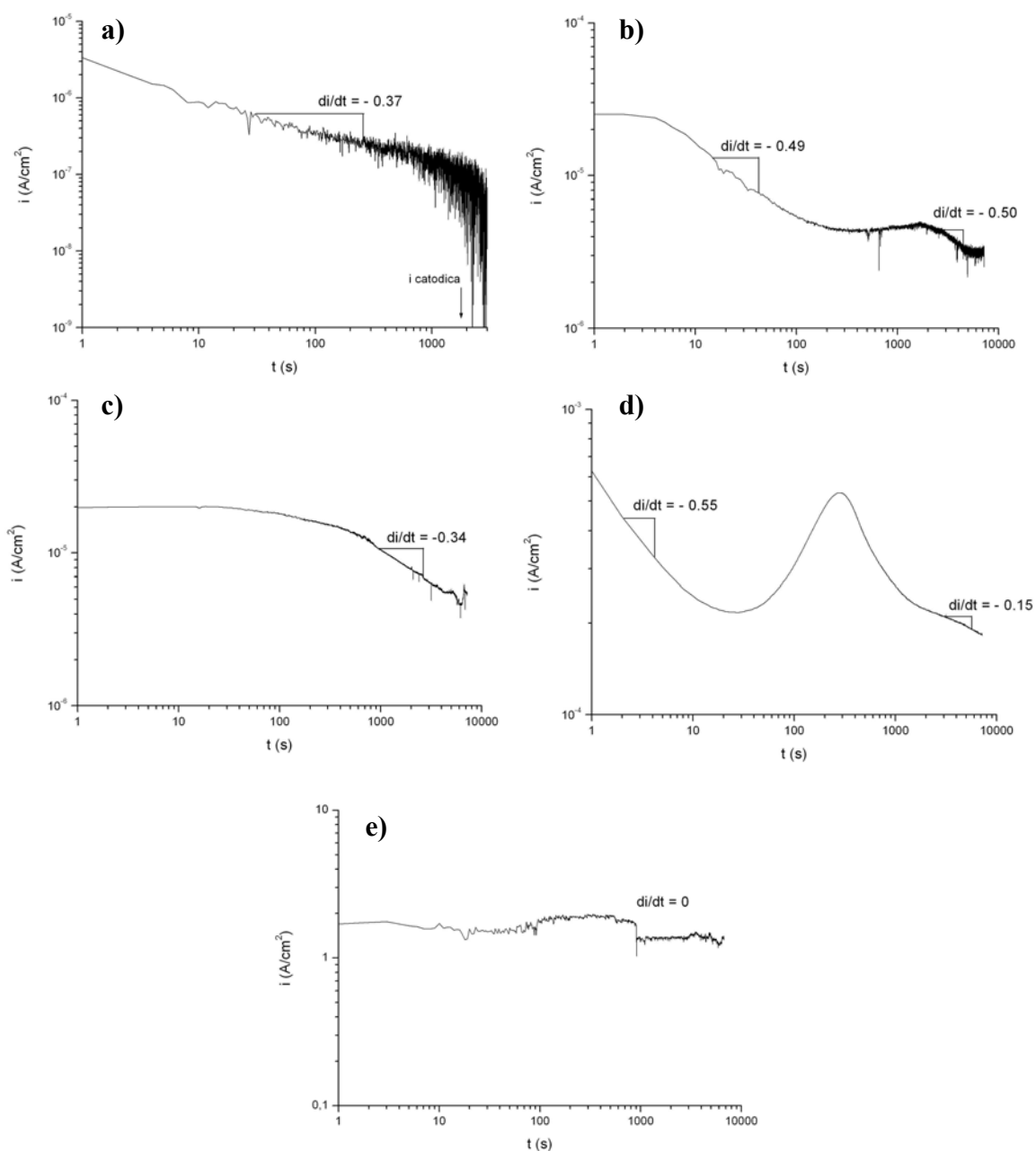


Fig. 36 - Polarizações potencioestáticas em H_2SO_4 1M por um período de 2 horas sob diferentes potenciais: a) 0,2 V; b) 0,8 V; c) 1,65 V; d) 1,85 V; e) 3,0 V (V_{ENH}).

Os ensaios de polarização potencioestáticas realizados em ácido fosfórico demonstraram comportamento similar ao verificado em H_2SO_4 1M. Ao utilizarmos potenciais passivos ($0,5 V_{\text{ENH}}$ e $1 V_{\text{ENH}}$) podemos verificar o decaimento da corrente sob um fator de 0,37 e 0,69, respectivamente, no entanto, apresentando certa instabilidade. O uso de potenciais na região transpassiva gerou uma maior dificuldade para no estabelecimento do comportamento de decaimento ($2 V_{\text{ENH}}$), chegando a situações de correntes constantes, sem decaimento ($2,4 V_{\text{ENH}}$). Assim como o uso de potenciais além da transpassividade da liga ($3,0 V_{\text{ENH}}$) levaram a um comportamento de aumento de corrente devido a mudanças da morfologia da amostra.

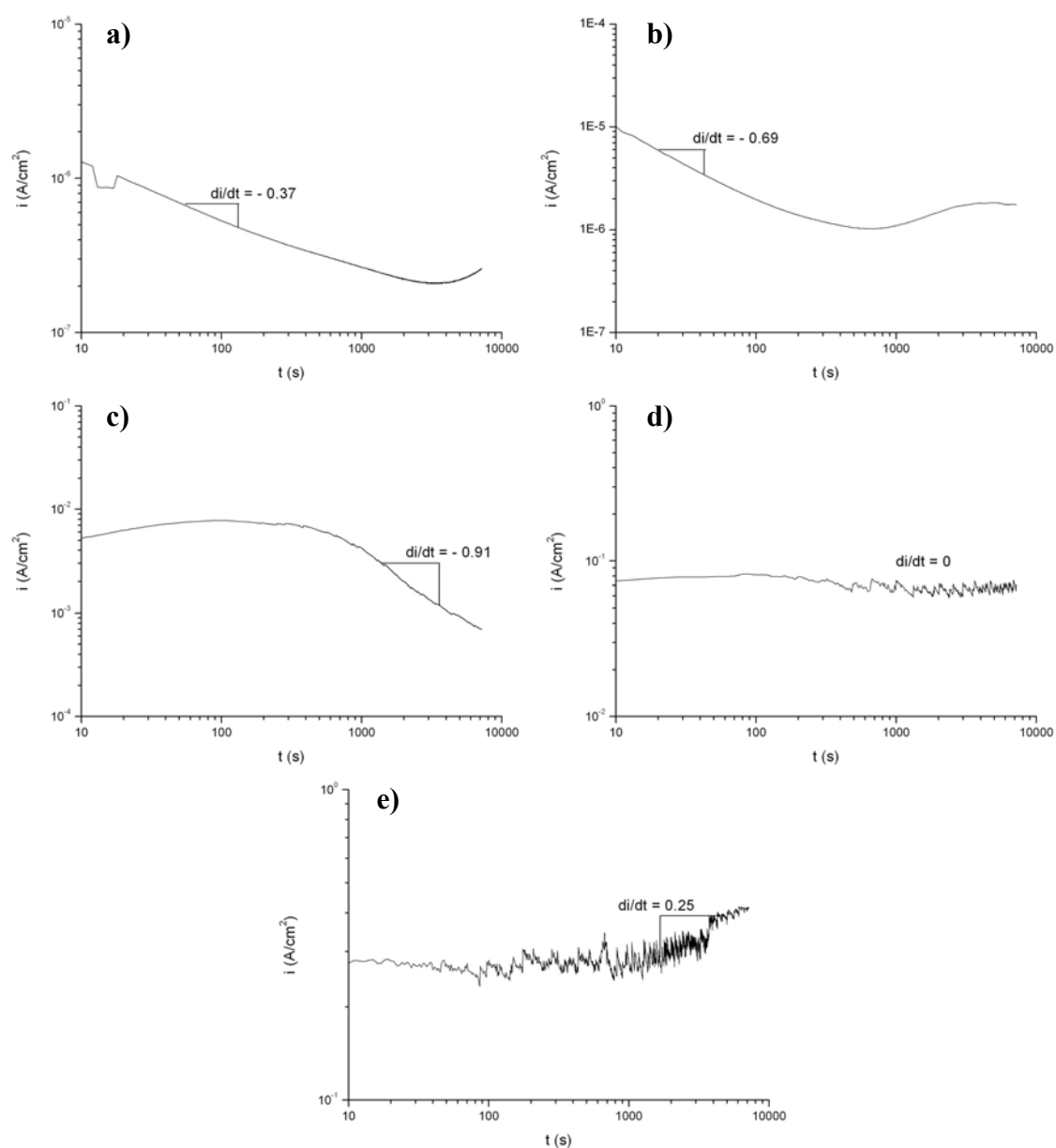


Fig. 37 - Polarizações potencioestáticas em H_3PO_4 1M por um período de 2 horas sob diferentes potenciais: a) 0,5 V; b) 1,0 V; c) 2,0 V; d) 2,4 V; e) 3,0 V (V_{ENH}).

As polarizações realizadas em ácido clorídrico apresentaram comportamento distinto dos demais eletrólitos. Os experimentos realizados sob potenciais próximos ao potencial de corrosão, região passiva ($0,25 V_{ENH}$), demonstraram baixíssimas densidades de corrente, não apresentando decaimento, sendo que estas tiveram início em valores catódicos. Já ao utilizarmos potenciais mais anódicos, compreendendo a região transpassiva da liga Ni-Ti ($0,75 V_{ENH}$) pôde ser observado o decaimento da corrente em um pequeno intervalo de tempo ($m = 0,6$), seguido por um repentino aumento da corrente verificada no sistema e estabilizando sob valores de altas densidades de corrente. O decaimento de corrente verificado em polarizações sob potenciais transpassivos demonstra a existência de uma etapa de nucleação do fenômeno de corrosão posteriormente verificado através da completa destruição da amostra.

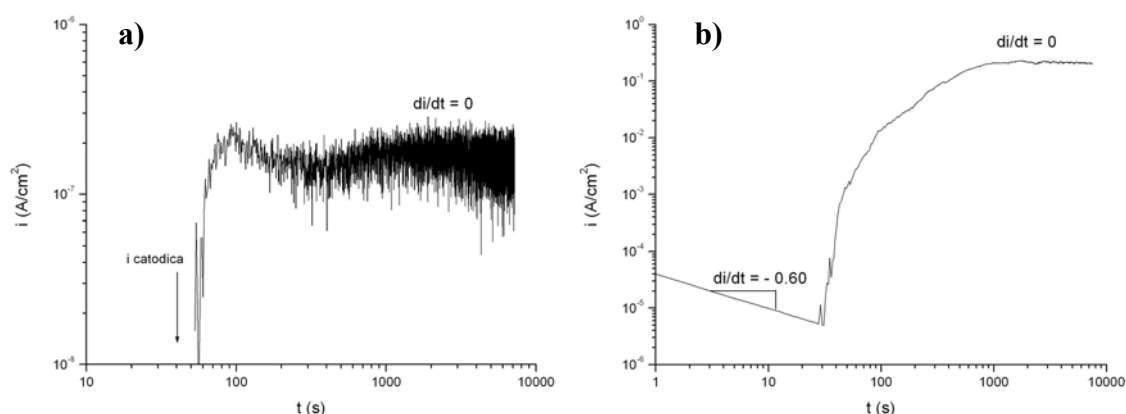


Fig. 38 - Polarizações potenciostáticas em HCl 1M por um período de 2 horas sob diferentes potenciais: a) 0,25 V; b) 0,75 V (V_{ENH}).

4.3 Morfologias

Como citado no decorrer deste trabalho, foram utilizadas diversas técnicas na caracterização morfológica das amostras de Ni-Ti submetidas a polarizações potenciostáticas. No entanto, dentre todas as amostras submetidas a tratamentos eletroquímicos poucas sofreram modificação superficial perceptível pelas técnicas de caracterização empregadas.

Através do uso de microscópios eletrônicos de varredura pôde se perceber a mudança da morfologia de algumas amostras submetidas a polarizações potenciostáticas sob condições específicas. As amostras de Ni-Ti tratadas em potenciais abaixo do

potencial de transpassividade deste material, independentemente do eletrólito e do potencial utilizado não apresentaram modificações morfológicas perceptíveis. No entanto, quando utilizamos valores de potencial além da transpassividade do material pôde se constatar mudanças na superfície do material independentemente do eletrólito utilizado.

Na maioria dos eletrólitos testados, polarizações em potenciais acima da transpassividade levaram a corrosão seletiva do substrato metálico Ni-Ti, expondo compostos intermetálicos Ti_2Ni , os quais foram parcialmente dissolvidos neste processo. No eletrólito contendo HF tal polarização levou a exposição dos compostos intermetálicos sem demais modificações do substrato metálico, conforme mostrado na figura a 39.

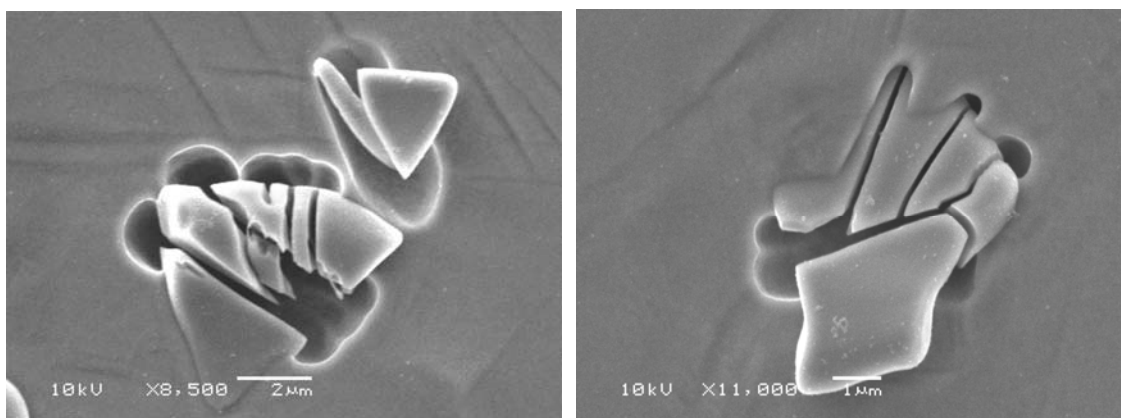


Fig. 39 – Morfologia encontrada em amostras de Ni-Ti polarizadas em solução contendo HF a 1,8 V_{NHE} , compostos intermetálicos.

De forma semelhante, polarizações em potenciais acima do potencial de transpassividade da liga Ni-Ti, desta vez realizados em H_2SO_4 1M, permitiram a exposição do composto intermetálico Ti_2Ni , assim como levaram a modificação do substrato metálico Ni-Ti gerando um aumento da rugosidade do mesmo, conforme ilustrado pela figura 40.

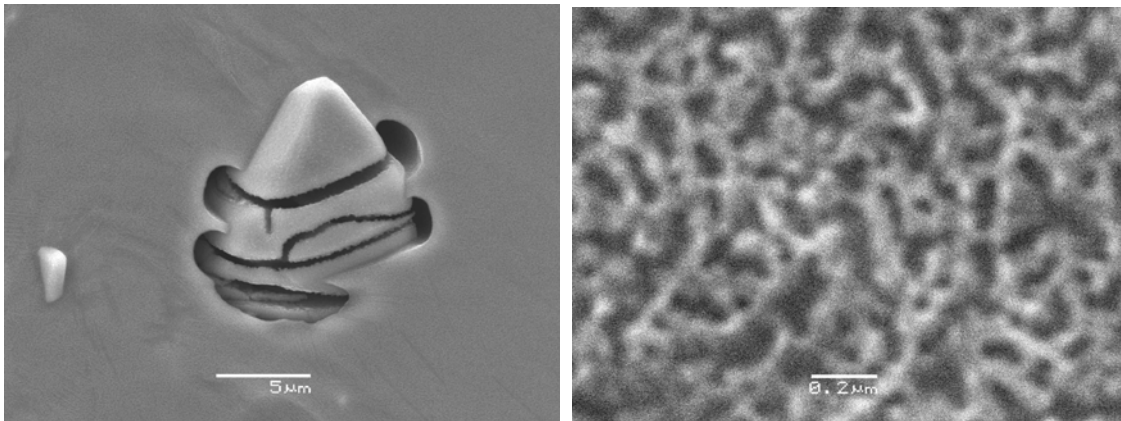


Fig. 40 - Amostras de Ni-Ti polarizadas em H_2SO_4 1M a $3 V_{\text{NHE}}$, detalhe mostrando intermetálico revelado pela dissolução da liga e estrutura rugosa da superfície do material (direita).

As polarizações realizadas em Na_2SO_4 1M sob altos valores de potenciais, além de revelarem os compostos intermetálicos, como os demais eletrólitos também fizeram, permitiram uma grande mudança na morfologia do substrato metálico. O aumento da rugosidade e porosificação da superfície do eletrodo puderam ser especialmente verificados sobre amostras polarizadas a $3V_{\text{ENH}}$, conforme mostrado na figura 41.

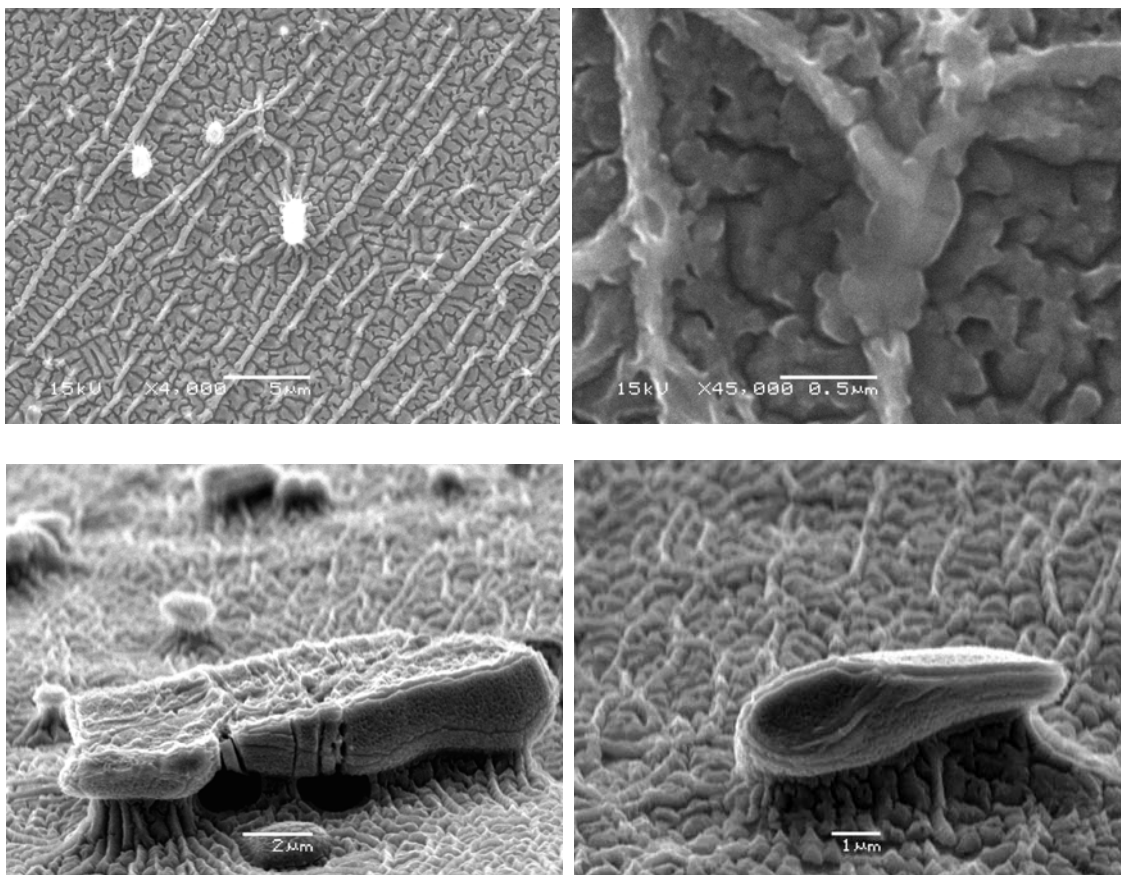


Fig. 41 – Amostras de Ni-Ti polarizadas em Na_2SO_4 1M a $3 V_{\text{NHE}}$, vista de topo (superior) e vista em ângulo (inferior).

Os testes em ácido fosfórico conduziram a um tímido aumento da rugosidade e, diferentemente do comportamento evidenciado nos demais eletrólitos, este não permitiu a revelação dos compostos intermetálicos presentes na liga. A figura 42 demonstra o aspecto da superfície da liga Ni-Ti tratada neste meio, detalhando a ocorrência de pontos de intensa oxidação.

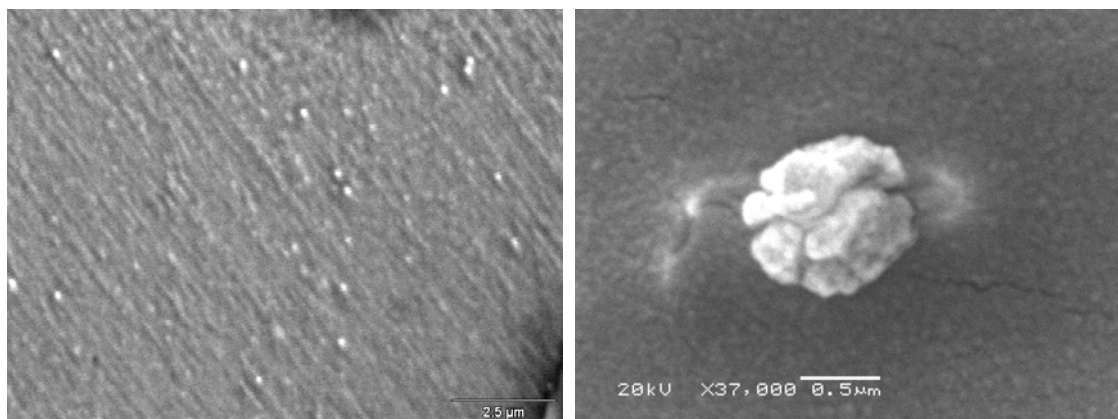


Fig. 42 - Amostras de Ni-Ti polarizadas em H_3PO_4 1M a $2,6 \text{ V}_{\text{NHE}}$, baixo aumento (esquerda) e detalhe de pontos de oxidação localizada (direita).

Os testes realizados em HCl 1M sob potenciais pertencentes à região passiva da liga Ni-Ti não conduziram a modificações morfológicas, porém, ao serem polarizadas em potenciais dentro da zona de transpassividade as amostras foram completamente corroídas.

Através da análise realizada por MEV e ensaios de RBS, os quais serão demonstrados em breve, foram selecionadas amostras que exibiram maiores modificações morfológicas e de composição para serem avaliadas também através de AFM. Conforme mostra a figura 43, medidas de AFM foram úteis na quantificação da rugosidade das espécies selecionadas e na comparação destas com amostras da liga Ni-Ti não submetidas ao tratamento eletroquímico. Os ensaios de AFM demonstraram uma rugosidade média de cerca de 3 nm para as amostras não tratadas de Ni-Ti eletroquimicamente (polidas até $1\mu\text{m}$), 7 nm e 65 nm, para amostras de Ni-Ti tratadas a 3 V_{ENH} em H_3PO_4 1M e Na_2SO_4 1M, respectivamente.

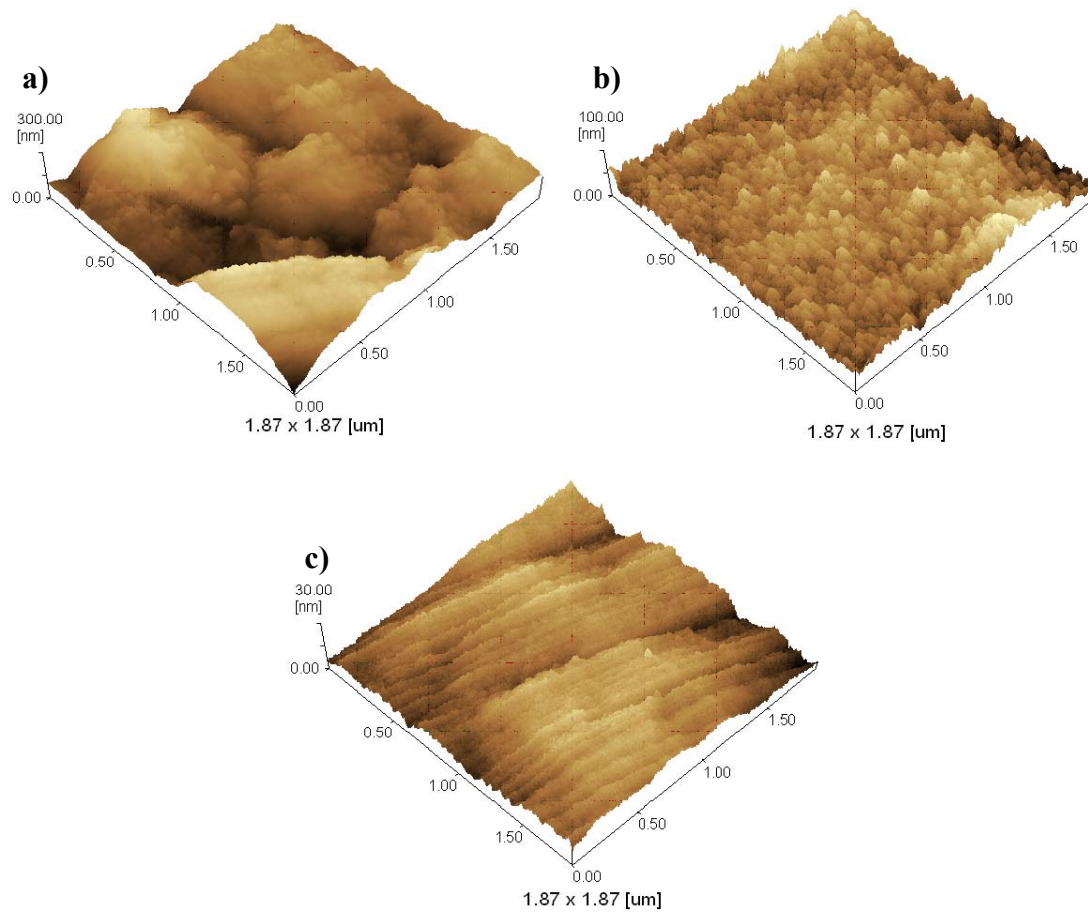


Fig. 43 - Morfologias das amostras de Ni-Ti analisadas por microscopia de força atômica. Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 1M (a), Ni-Ti tratado em H_3PO_4 1M (b) e Ni-Ti sem tratamento (c).

4.4 Espectroscopia de espalhamento Rutherford

As análises por espectroscopia de espalhamento Rutherford foram utilizadas no intuito de obtermos informações a respeito da modificação da composição química e formação de filmes finos sobre a superfície das amostras eletroquimicamente tratadas. Para tanto, todas as amostras submetidas a polarização potencioestática foram inspecionadas por esta técnica.

As modificações de composição química das amostras tratadas eletroquimicamente puderam ser confirmadas através da simples comparação com espectros obtidos sobre amostras sem tratamento ou metais puros igualmente sem tratamento eletroquímico. A figura 44 exibe os espectros de RBS de diversas amostras de Ni-Ti tratadas eletroquimicamente sob parâmetros distintos. Desta forma, podemos perceber que em regiões de baixa energia, referentes à superfície das amostras, os espectros se diferenciam, enquanto em baixos valores de energia, referentes ao substrato metálico, o comportamento dos espectros se assemelham.

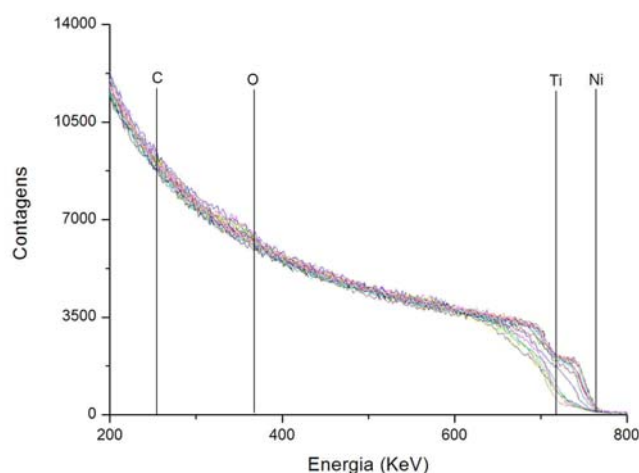


Fig. 44 - Espectroscopia de espalhamento Rutherford (1 MeV) das amostras de Ni-Ti polarizadas nos diversos eletrólitos, com indicações das bordas de energia respectivas a cada elemento esperado no sistema.

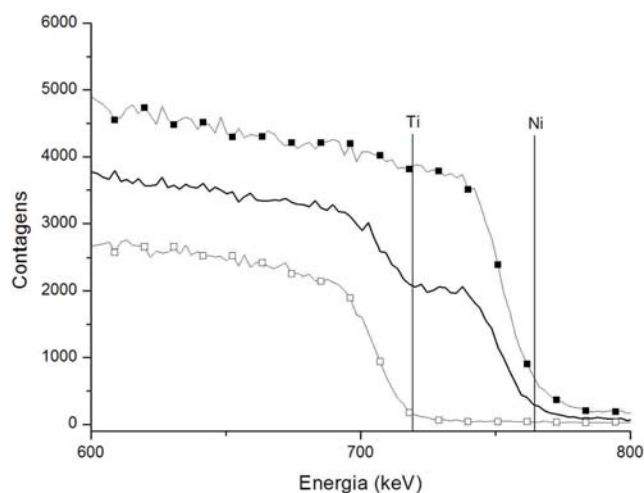


Fig. 45 - Espectroscopia de espalhamento Rutherford (1 MeV) da liga Ni-Ti sem tratamento (-) eletroquímico, assim como seus constituintes, níquel (■) e titânio (□) puros.

As análises através da técnica de RBS demonstraram maiores modificações superficiais nas amostras tratadas em Na_2SO_4 1M, especialmente a $3 V_{\text{ENH}}$. No entanto, as polarizações realizadas em H_3PO_4 1M também permitiram uma modificação química substancial da superfície sem acarretar em uma grande modificação morfológica do material. Devido a estes fatores, modificação química superficial com incremento ou não de rugosidade, os tratamentos eletroquímicos a $3 V_{\text{ENH}}$ em Na_2SO_4 1M e H_3PO_4 1M foram selecionados para serem testados como tratamentos superficiais na melhora da biocompatibilidade das ligas Ni-Ti, assim como no uso destes eletrodos na produção de hidrogênio via eletrólise de soluções aquosas. Sendo assim, estas duas práticas de modificação superficial serão intensivamente exploradas no decorrer deste trabalho. A figura 46 demonstra os espectros de RBS de amostras da liga Ni-Ti após serem submetidas aos tratamentos eletroquímicos selecionados e sua comparação com o espectro de uma amostra do mesmo material sem o tratamento superficial proposto.

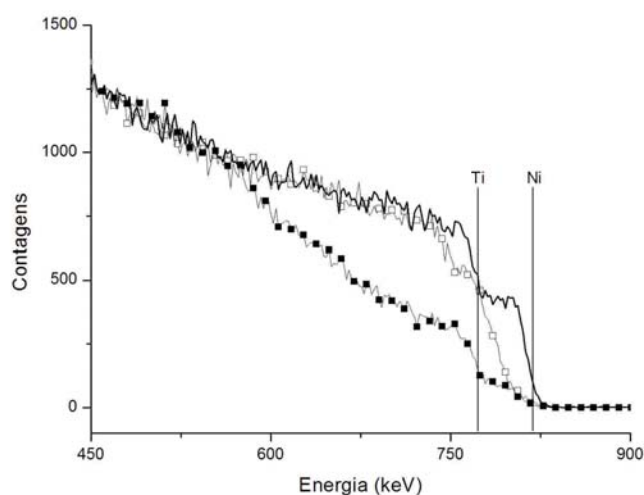


Fig. 46 - Espectro de RBS (0,9 MeV) da liga Ni-Ti sem tratamento (-), tratada eletroquimicamente a $3 V_{ENH}$ em Na_2SO_4 1M (■) e H_3PO_4 1M (□).

A técnica de RBS empregada neste trabalho também permite o cálculo da espessura de filmes finos ou profundidade do material afetado pelo tratamento superficial. Através dos cálculos especificados no apêndice deste trabalho e interpretações baseadas na modificação dos espectros de RBS da liga Ni-Ti, devido ao tratamento superficial utilizado, foi possível determinar a espessura da camada afetada pelos tratamentos a $3 V_{ENH}$ em Na_2SO_4 1M e H_3PO_4 1M as quais foram calculados como sendo 186 e 35 nm, respectivamente.

4.5 Difração de raios-x

O uso da difração de raios-x permitiu identificar as diferentes espécies formadas sobre as amostras de Ni-Ti após os diversos tratamentos eletroquímicos utilizados. Ensaio através de medidas θ - 2θ foram utilizados na determinação da composição do substrato metálico, no entanto, também forneceram informações a respeito da espessura da camada afetada pelo tratamento.

Os espectros de difração mostrados na figura 47 foram gerados sobre amostras de Ni-Ti tratadas eletroquimicamente a $3 V_{ENH}$ em H_3PO_4 1M. A difração de raios-x medida através da variação θ - 2θ demonstrou a estrutura cristalina contida no substrato da amostra analisada. Neste caso os dados analisados revelaram que a liga Ni-Ti utilizada neste trabalho possui a estrutura B19' [115] como estrutura dominante. Nesta

análise, não foi identificado nenhum dos componentes pertencentes à camada do material modificada pelo tratamento superficial utilizado. Este fato se deve ao grande poder de penetração do feixe de raios-x que, neste tipo de medida, fornece informações a respeito da composição subsuperficial do material.

Ao utilizarmos medidas de ângulo rasante tomadas com um ângulo fixo de 2° sobre a superfície das mesmas amostras descritas anteriormente, foi possível a identificação de outras estruturas presentes no material. Devido às características deste tipo de medida os dados obtidos exibem informações provenientes da superfície das amostras analisadas. Desta forma, podemos identificar as estruturas formadas através do tratamento eletroquímico utilizado, sendo que as principais identificadas são diferentes óxidos de titânio, TiO_2 – Anatásio [120,115,116] e NiTiO_3 [117].

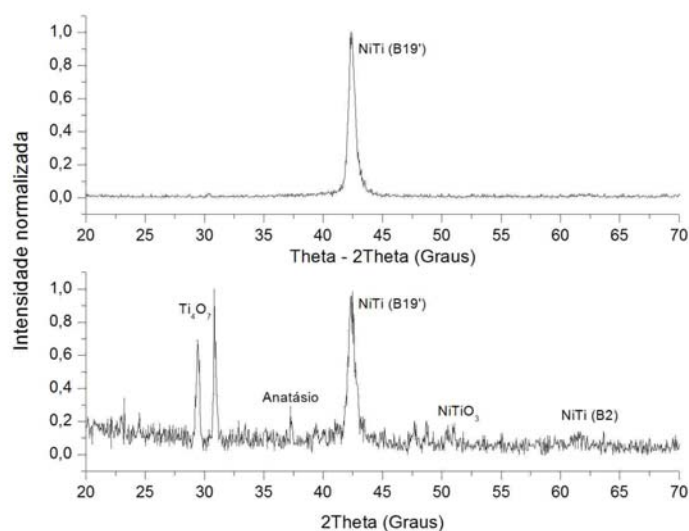


Fig. 47 - Espectros de difração das amostras tratadas em H_3PO_4 1M, medida Theta-2Theta (superior) e medida 2Theta feita em ângulo rasante de 2° (inferior).

Resultados semelhantes foram obtidos nas análises realizadas em amostras da liga Ni-Ti tratadas a $3 V_{\text{ENH}}$ em Na_2SO_4 1M. Medidas do tipo θ - 2θ demonstraram timidamente a existência da fase B2 [118] da liga Ni-Ti, que pode estar relacionada à exposição dos compostos intermetálicos Ti_2Ni [119,120], por meio do tratamento eletroquímico utilizado, fato confirmado através de microscopia eletrônica de varredura e EDS mostradas nos itens 4.3 e 4.6 deste trabalho. Já as medidas em ângulo rasante nestas amostras também demonstraram a formação de várias espécies de estruturas após o tratamento eletroquímico utilizado, conforme mostrado na figura 48.

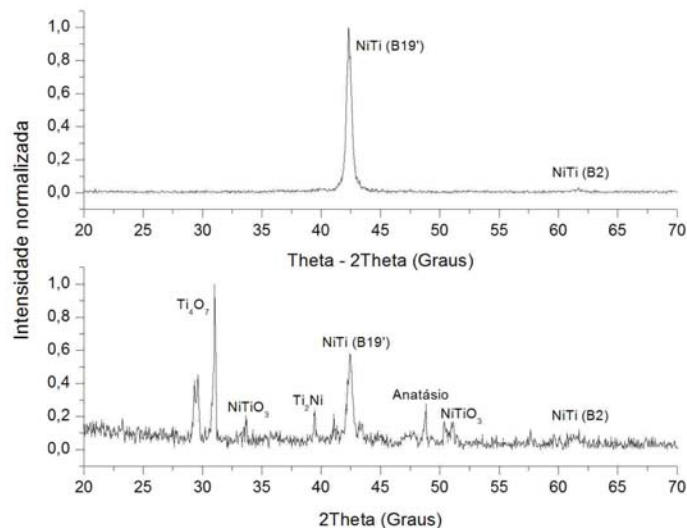


Fig. 48 - Espectros de difração das amostras tratadas em Na_2SO_4 1M, medida Theta-2Theta (superior) e medida 2Theta feita em ângulo rasante de 2° (inferior).

A interpretação dos dados de difração de raios-x das amostras submetidas a tratamento superficial nos leva a concluir que o tratamento efetuado produziu sobre as amostras uma camada de baixa espessura contendo principalmente óxidos de titânio, mas também óxidos mistos de níquel e titânio. As quantidades relativas de cada espécie identificada não foram analisadas neste trabalho, porém são de grande importância principalmente à aplicação biomédica do material.

4.6 Microsonda EDS

A técnica de análise da composição química das amostras metálicas através de sonda de EDS foi utilizada neste trabalho com o intuito de verificar a modificação química da superfície das amostras da liga Ni-Ti submetidas aos tratamentos eletroquímicos mencionados. No entanto, como mostrado no item 3.4, o feixe de elétrons, responsável pelo deslocamento dos elétrons dos átomos da amostra a ser analisada e conseqüente geração de raios-x característicos, pode atingir grandes profundidades no substrato metálico dependendo do material a ser analisado. Desta forma, ao quantificarmos a composição química de uma amostra metálica estamos conseqüentemente adquirindo uma grande quantidade de dados referentes à composição do substrato. Em outras palavras, a técnica de EDS não contempla análises de filmes

finos. No entanto, ao iniciarmos este trabalho não tínhamos conhecimento da espessura de filme a ser produzido, fato que justificou o uso de tal técnica.

Portanto, as medidas realizadas em ligas Ni-Ti submetidas a polarizações potencioestáticas sob diferentes parâmetros demonstraram pequenas modificações na composição química dos materiais, porém, tais valores situam-se dentro da faixa de inexatidão da técnica, motivo pelo qual não foram considerados neste trabalho.

A técnica de EDS foi satisfatoriamente utilizada na identificação de compostos existentes na liga Ni-Ti, os quais foram revelados após os ensaios de polarizações potencioestáticas responsáveis pela corrosão seletiva do substrato metálico. Conforme demonstrado na figura 49, através da técnica de EDS pôde-se quantificar quimicamente as estruturas observadas sobre a liga Ni-Ti como sendo o composto Ti_2Ni .

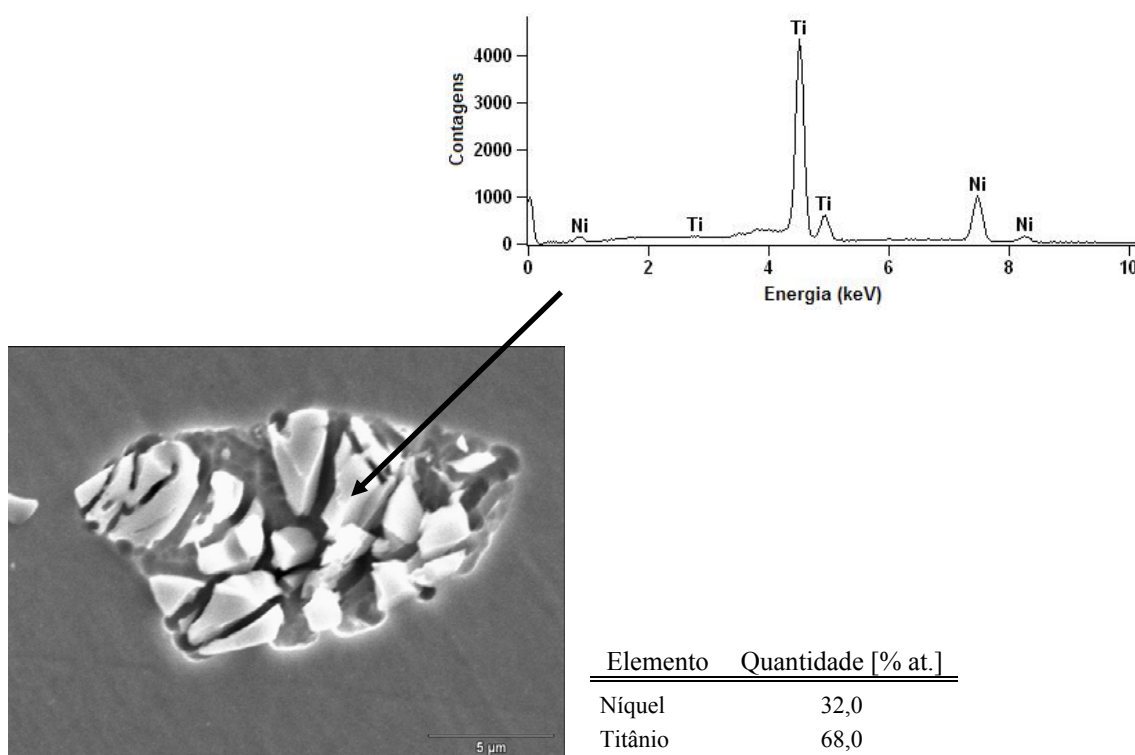


Fig. 49 - Análise por EDS da estrutura encontrada na liga Ni-Ti após polarização em solução contendo HF a 3 V_{ENH}.

Esta técnica de análise da composição química dos materiais também foi satisfatoriamente empregada na determinação semiquantitativa das amostras de níquel utilizadas neste estudo. As análises realizadas demonstraram uma grande pureza na composição deste material, detectando somente pequenas adições de Bromo em pontos isolados da amostra, como demonstra a figura 50.

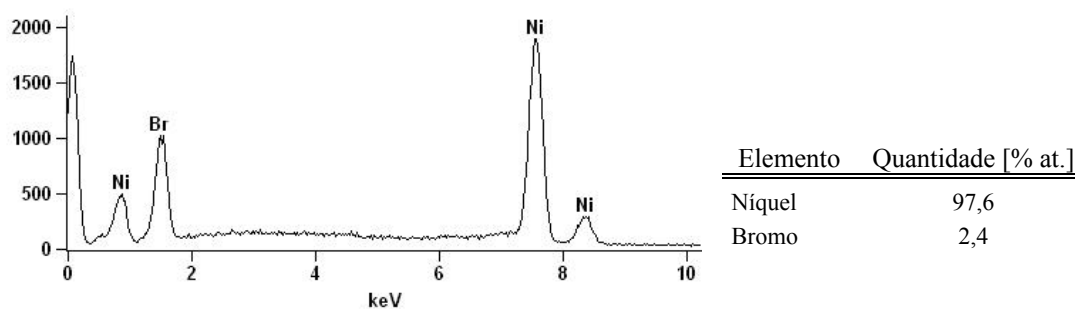


Fig. 50 - Análise por EDS das amostras de níquel.

4.7 Aplicações biomédicas

Os resultados mostrados a seguir buscam caracterizar os materiais metálicos em estudo, assim como os tratamentos superficiais propostos (tratamentos eletroquímicos), quanto à aplicação biomédica dos mesmos.

Testes *in vitro*

As análises por microscopia óptica permitiram o acompanhamento da evolução da cultura de células no entorno das amostras testadas. Desta forma, pôde-se inferir a biocompatibilidade dos diversos tipos de materiais testados através da avaliação do comportamento da cultura em regiões de interface com as amostras metálicas.

Durantes os três dias de acompanhamento pôde ser observado dois comportamentos distintos: a formação de culturas bastante replicadas e com bom relacionamento com o material em teste; ou pouca replicação e apoptose em uma faixa próxima ao material testado.

Neste primeiro enquadramento, materiais apresentando bom comportamento em cultura, foram classificadas as amostras de titânio e Ni-Ti tratadas eletroquimicamente, pois, durante os três dias de observações apresentaram uma representativa replicação em praticamente todas as regiões do poço, incluindo a interface com as amostras metálicas.

Já as amostras de níquel e Ni-Ti sem tratamento foram enquadradas como tendo menor potencial biocompatível quando comparadas com as demais espécies. Estas apresentaram baixa replicação, sobretudo nas regiões de interface com as amostras

metálicas. As figuras 51, 52 e 53 demonstram as diferenças evidenciadas entre as culturas na presença de amostras metálicas em diferentes tempos de cultivo.

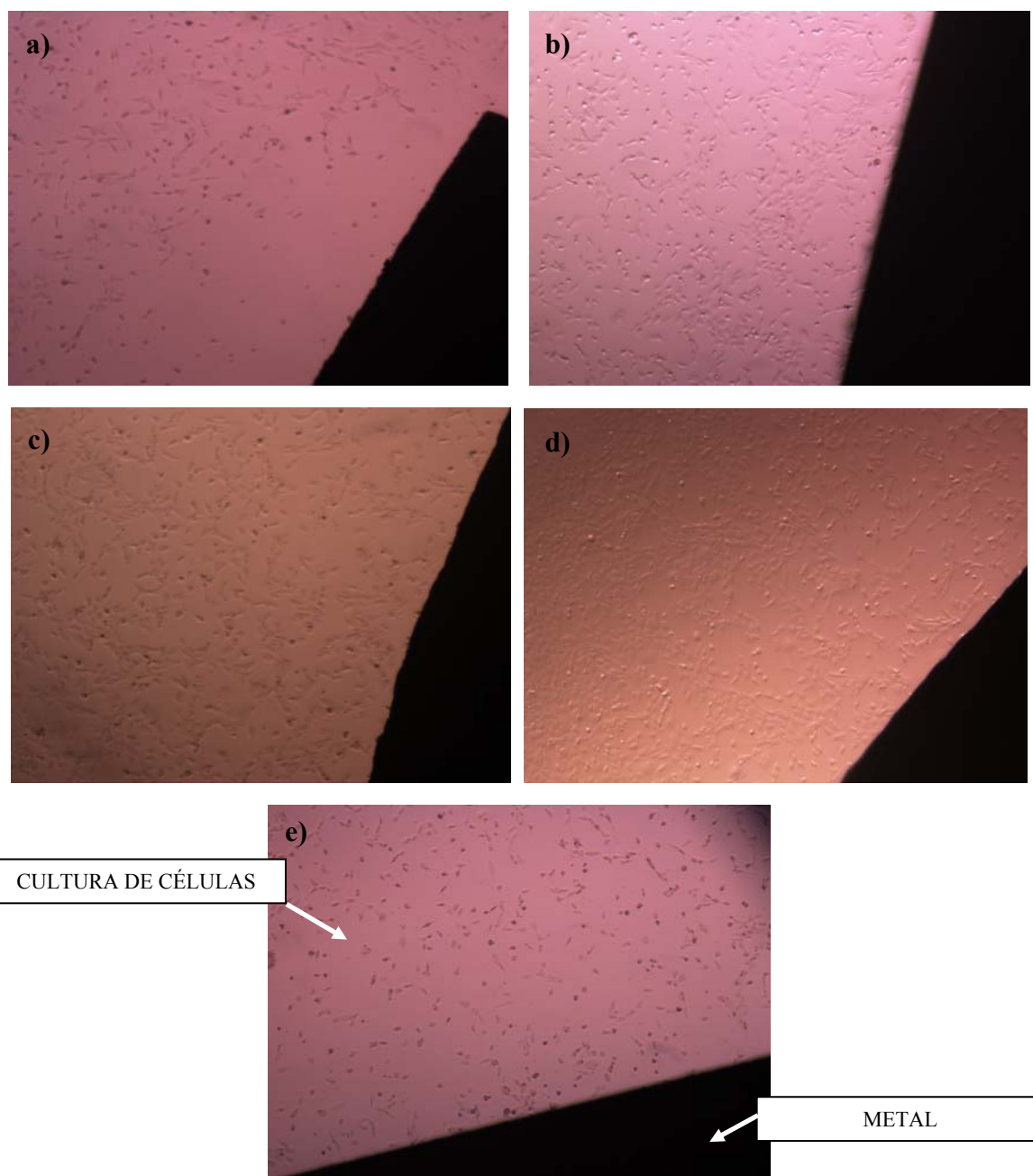


Fig. 51 - Imagens de microscopia óptica evidenciando a borda das amostras submetidas à cultura de células durante o primeiro dia do teste *in vitro*. Níquel (a), titânio (b), Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 1M (c), Ni-Ti tratado em H_3PO_4 1M (d) e Ni-Ti sem tratamento (e).

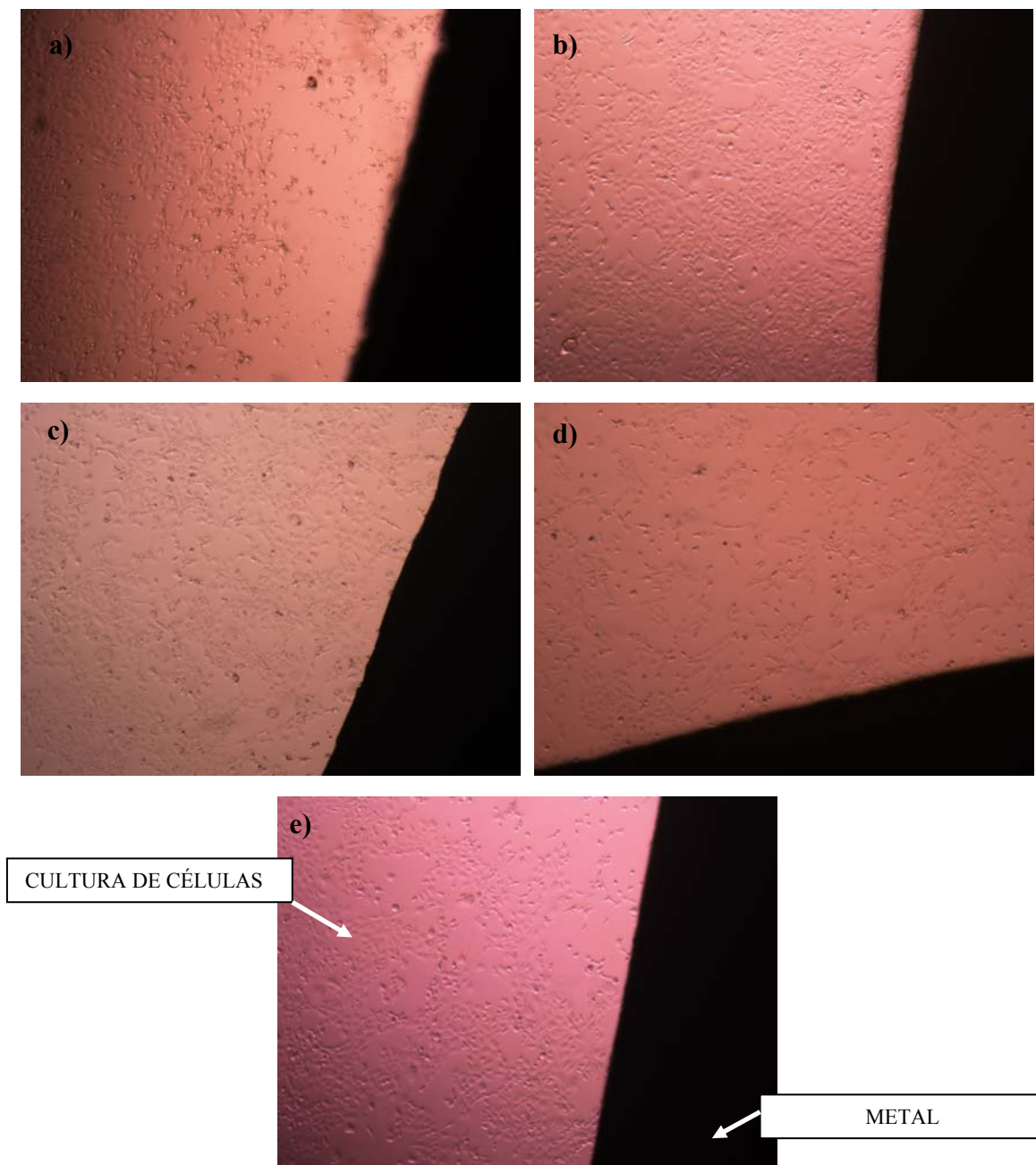


Fig. 52 - Imagens de microscopia óptica evidenciando a borda das amostras submetidas à cultura de células durante o segundo dia do teste *in vitro*. Níquel (a), titânio (b), Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 1M (c), Ni-Ti tratado em H_3PO_4 1M (d) e Ni-Ti sem tratamento (e).

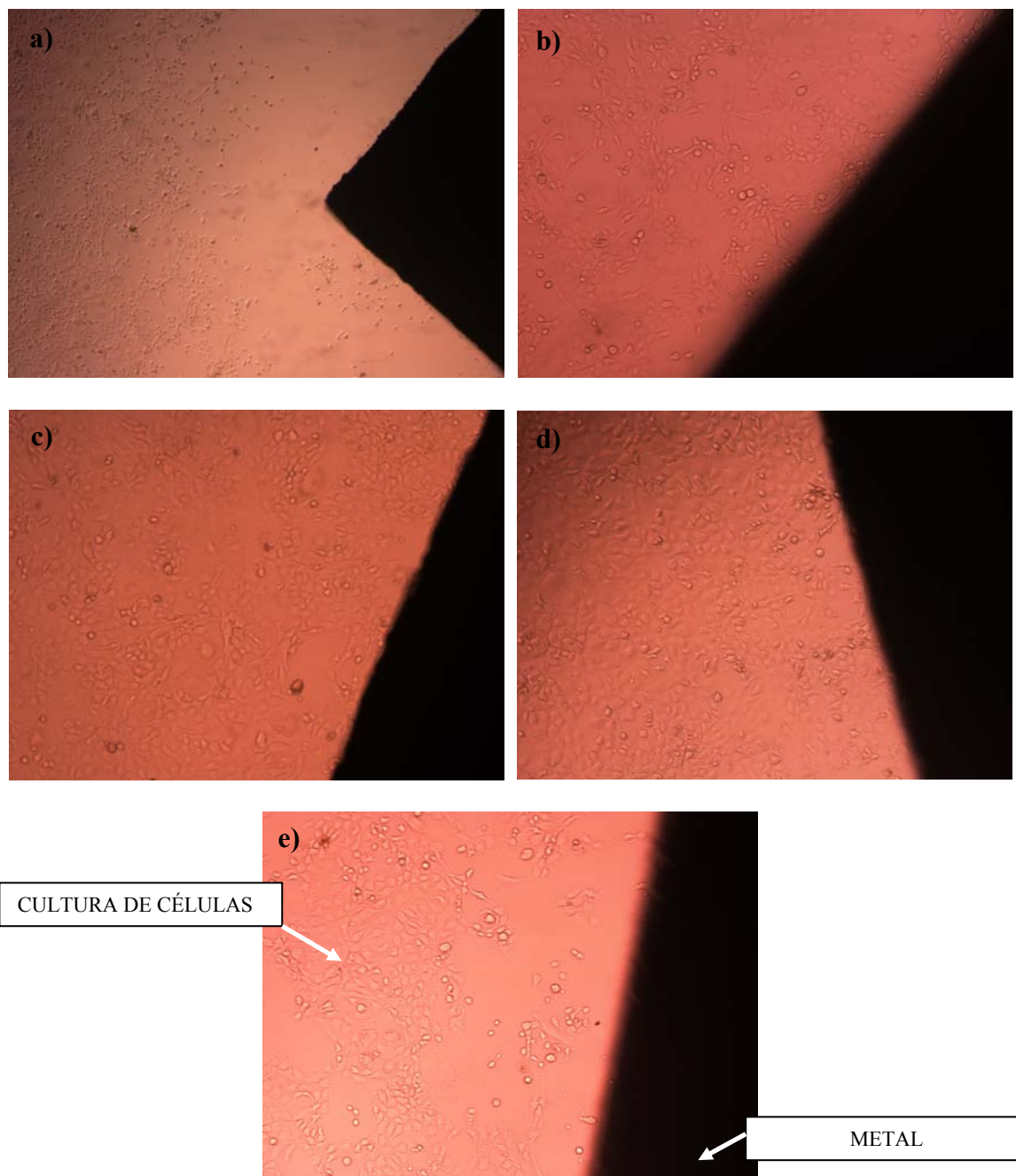


Fig. 53 - Imagens de microscopia óptica evidenciando a borda das amostras submetidas à cultura de células durante o terceiro dia do teste *in vitro*. Níquel (a), titânio (b), Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 1M (c), Ni-Ti tratado em H_3PO_4 1M (d) e Ni-Ti sem tratamento (e).

Comportamento apoptótico pôde ser observado em diversas amostras testadas, no entanto, tais manifestações foram principalmente demonstradas pelas culturas realizadas na presença de amostras de níquel puro e Ni-Ti sem tratamento eletroquímico, como pode ser observados na figura 54.

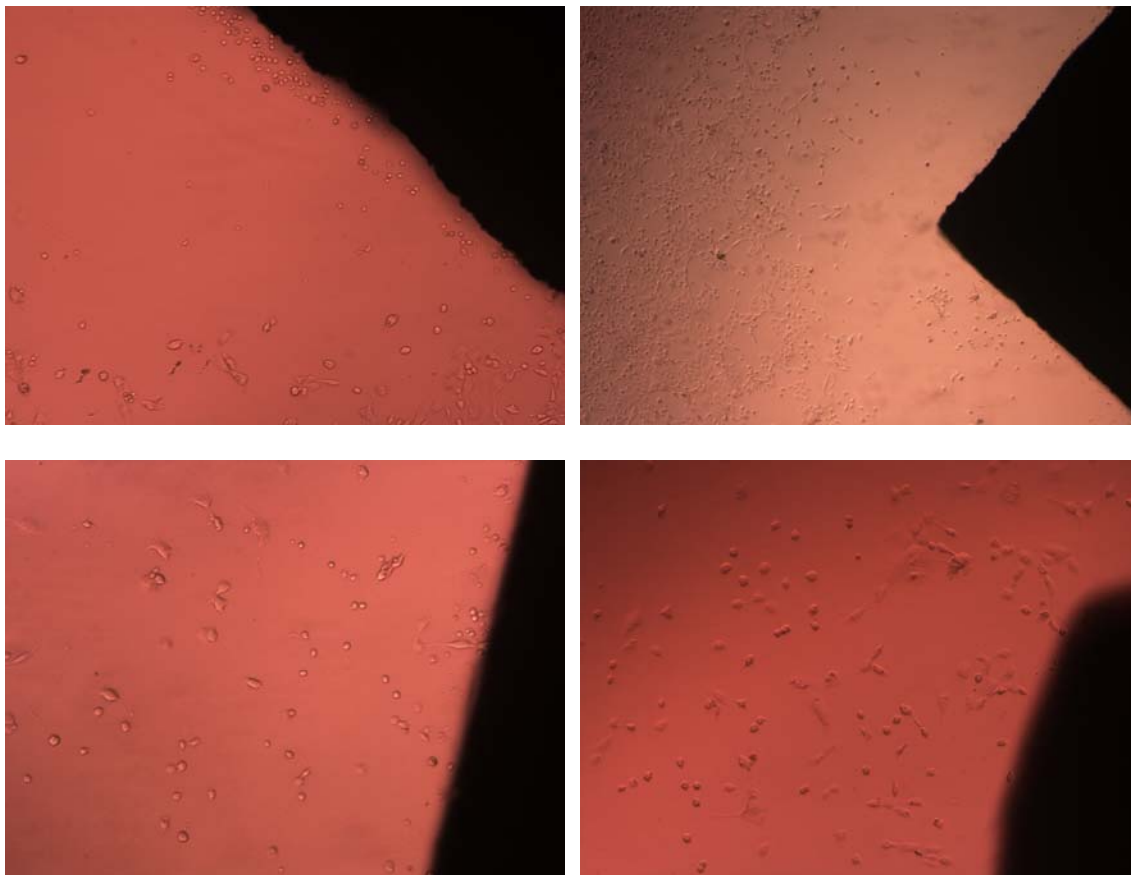


Fig. 54 - Imagens demonstrando comportamento incomum em pontos isolados nas culturas verificados durante os ensaios *in vitro*. Amostras de níquel (superior) e amostras de Ni-Ti sem tratamento eletroquímico (inferior), todos após 72 horas em cultura.

Os resultados de biocompatibilidade das amostras metálicas testadas em ensaios *in vitro* e analisadas por microscopia eletrônica de varredura diferem dos resultados obtidos por avaliações utilizando microscopia óptica. A análise das superfícies das amostras demonstra um comportamento da cultura de células diferente do observado por microscopia óptica. A subdivisão de comportamentos ainda pode ser evidenciada, no entanto, as amostras de Ni-Ti sem tratamento superficial, as quais foram anteriormente classificadas como de menor potencial biocompatível, revelaram permitir uma próspera interação com a cultura de células sobre sua superfície. De forma semelhante, as amostras da liga Ni-Ti tratadas em H_3PO_4 1M, as quais foram anteriormente classificadas como demonstrando bom comportamento biocompatível, exibiram uma baixa afinidade com a cultura de células em sua superfície, prejudicando o desenvolvimento das culturas testadas.

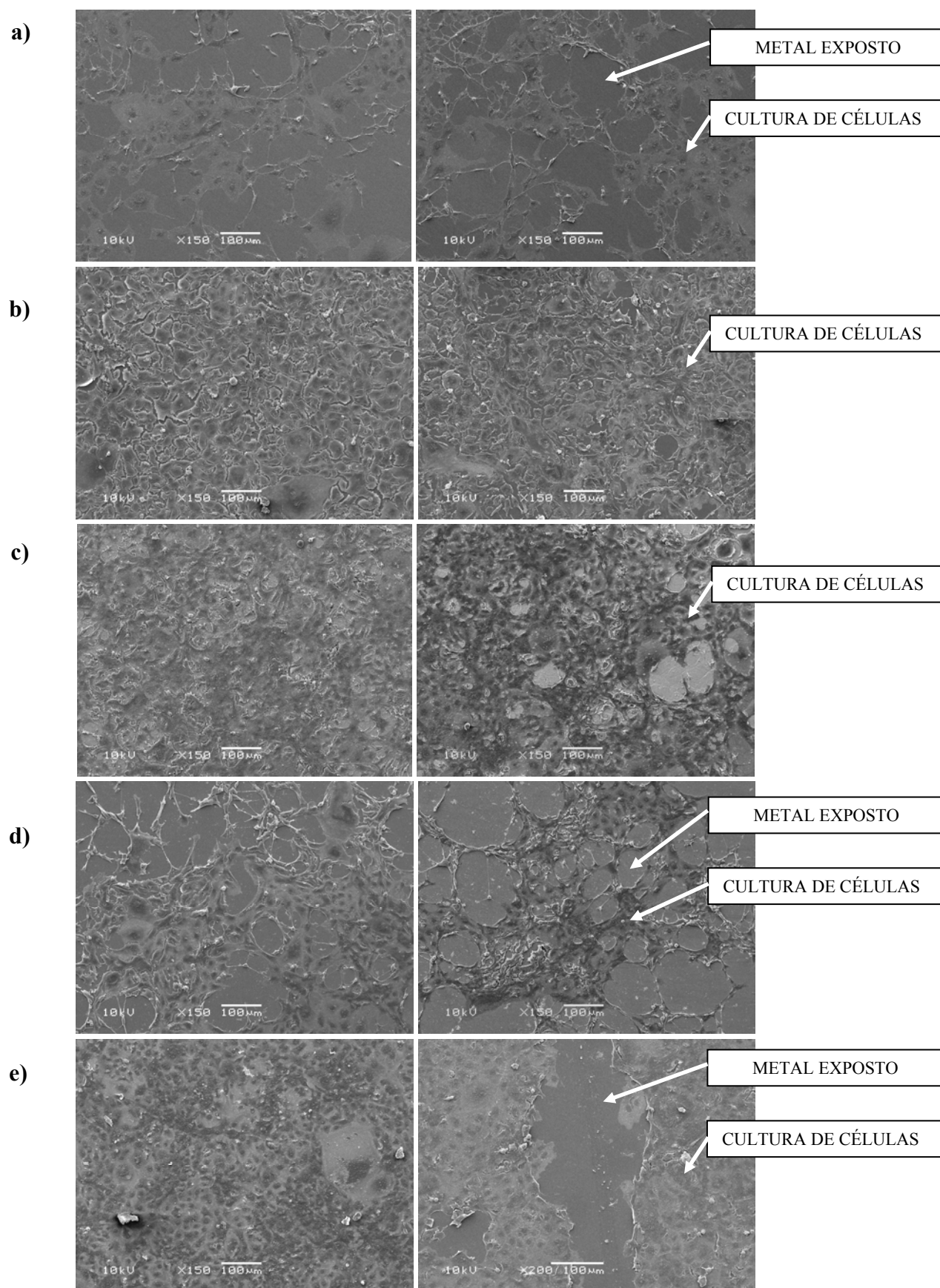


Fig. 55 - Imagens de baixo aumento (150x) obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras metálicas após receberem a cultura de células. Níquel (a), titânio (b), Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 1M (c), Ni-Ti tratado em H_3PO_4 1M (d) e Ni-Ti sem tratamento¹ (e).

¹Amostra da liga Ni-Ti sem tratamento eletroquímico riscada após ensaio *in vitro* exibindo a grande proliferação da cultura sobre o material.

Utilizando maiores aumentos podemos perceber a diferença entre o comportamento das culturas sobre a superfície das amostras. As análises por MEV revelaram uma tímida diferenciação entre as amostras com resultados positivos de biocompatibilidade. Com excesso aos resultados apresentados pelas amostras de Ni-Ti sem tratamento, as quais demonstraram uma alta biocompatibilidade, similar ou superior até mesmo ao titânio puro. Este comportamento vai de encontro aos resultados verificados por outros autores, no entanto confirma a inexatidão de classificação quanto à biocompatibilidade deste material conforme sugere Shabalovskaya *et al.* [60].

Sobre as amostras que exibiram baixa biocompatibilidade, caracterizadas por uma menor replicação celular, foi possível identificar um comportamento apoptótico mais intenso, principalmente sobre amostras de níquel. A figura 56 ilustra estas afirmações.

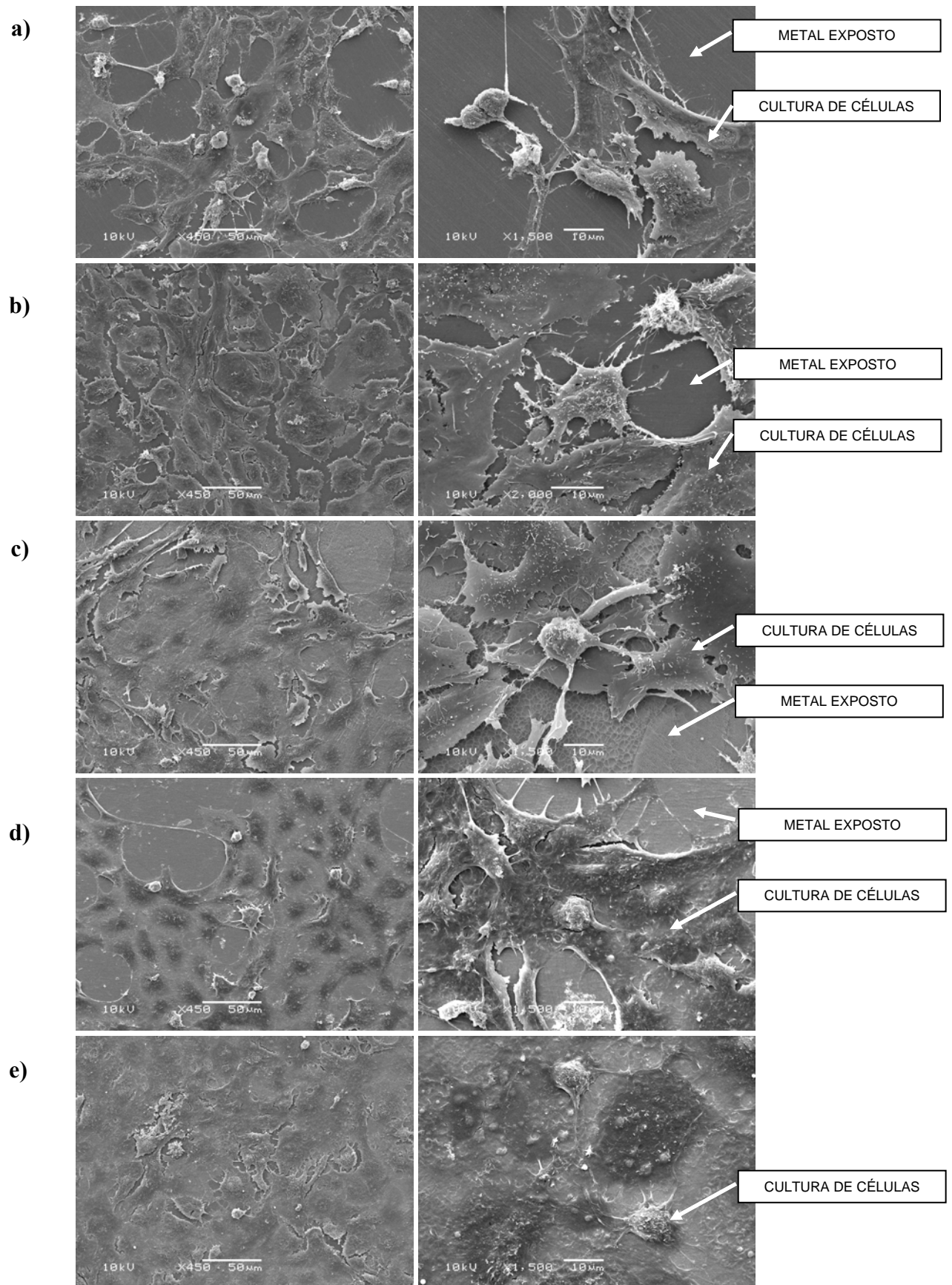


Fig. 56 - Imagens em maiores aumentos obtidas por microscopia eletrônica de varredura exibindo detalhes das amostras metálicas após receberem a cultura de células. Níquel (a), titânio (b), Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 1M (c), Ni-Ti tratado em H_3PO_4 1M (d) e Ni-Ti sem tratamento (e).

A identificação de células em estado de apoptose pôde ser feita sobre todos os materiais testados, porém, este comportamento demonstrou ocorrer de uma forma mais intensa sobre a superfície de espécies contendo níquel em sua composição. Este fato sugere que o níquel possui um papel importante na indução de mecanismos de morte celular afirmando a sua baixa biocompatibilidade. Estes resultados confirmam dados de indução a apoptose, provenientes da presença de níquel no meio de cultura *in vitro* registrados por outros autores [34,35,36,121]. A presença de níquel em estado metálico acarreta uma grande ameaça ao sistema biológico, pois este pode ser uma fonte de íons Ni^{2+} , os quais foram anteriormente descritos como indutores de apoptose.

A figura 57 exhibe células em estado de apoptose verificadas sobre as amostras metálicas testadas neste trabalho, as quais se assemelham aos resultados obtidos por Kim *et al.* [36].

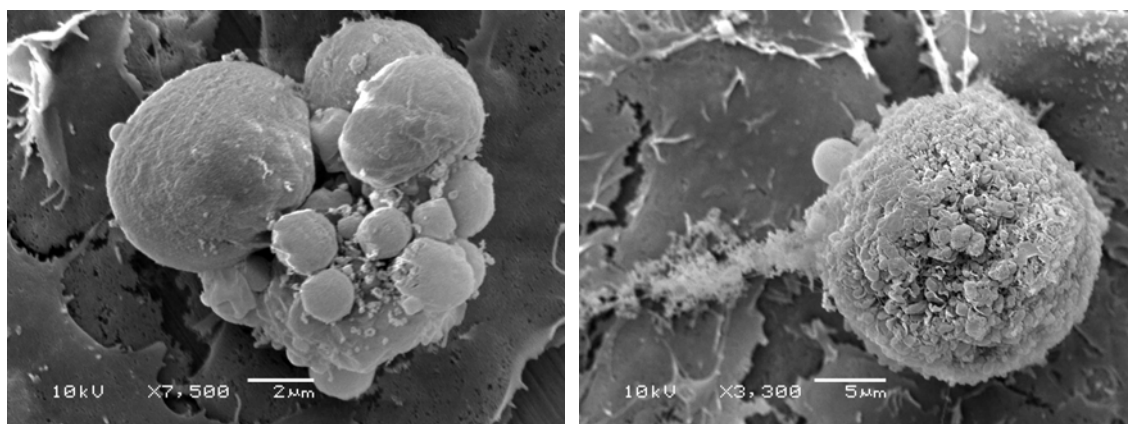


Fig. 57 - Células em processo de apoptose sobre amostras de níquel (esquerda) e titânio (direita).

Efeitos da rugosidade

A rugosidade das amostras utilizadas nos testes *in vitro* pode ter efeitos imprevistos no desempenho dos diferentes tratamentos propostos. Como demonstrado anteriormente, os tratamentos eletroquímicos utilizados promovem um aumento da rugosidade das amostras de Ni-Ti, sendo que estas amostras demonstraram um decréscimo de sua biocompatibilidade através de testes *in vitro* quando comparadas a amostras não tratadas do mesmo material. Desta forma, nos atentamos ao fato de que além da influência da modificação química da superfície, obtida através do uso de

tratamentos eletroquímicos, a rugosidade das amostras também exerce influência sobre o comportamento das células em cultura sobre estas.

Esta relação pôde ser confirmada através da análise de amostras metálicas preparadas com diferentes graus de condições de rugosidade (polidas mecanicamente vs. lixadas #500), as quais foram submetidas aos testes *in vitro*.

As imagens a seguir demonstram a maior afinidade observada entre as culturas de células e amostras de menor rugosidade superficial. As amostras polidas com pasta de diamante (1 μ m) promoveram uma maior replicação e adesão das células sobre o substrato metálico quando comparadas às culturas observadas sobre amostras do mesmo material com superfície rugosa obtida através do uso de lixas de granulometria #500. No entanto, nesta análise, a exceção ficou a cargo do elemento titânio, onde a rugosidade demonstrou não afetar a biocompatibilidade das amostras confeccionadas neste material.

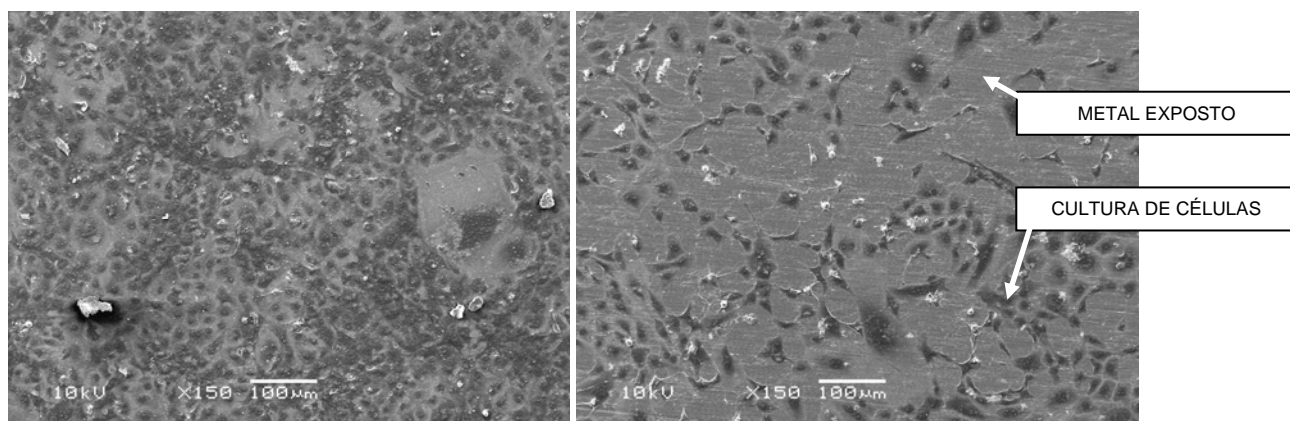


Fig. 58 - Cultura de células sobre amostras de Ni-Ti sem tratamento eletroquímico (aumento de 150x). Amostra de baixa rugosidade (esquerda) e amostra de alta rugosidade (direita).

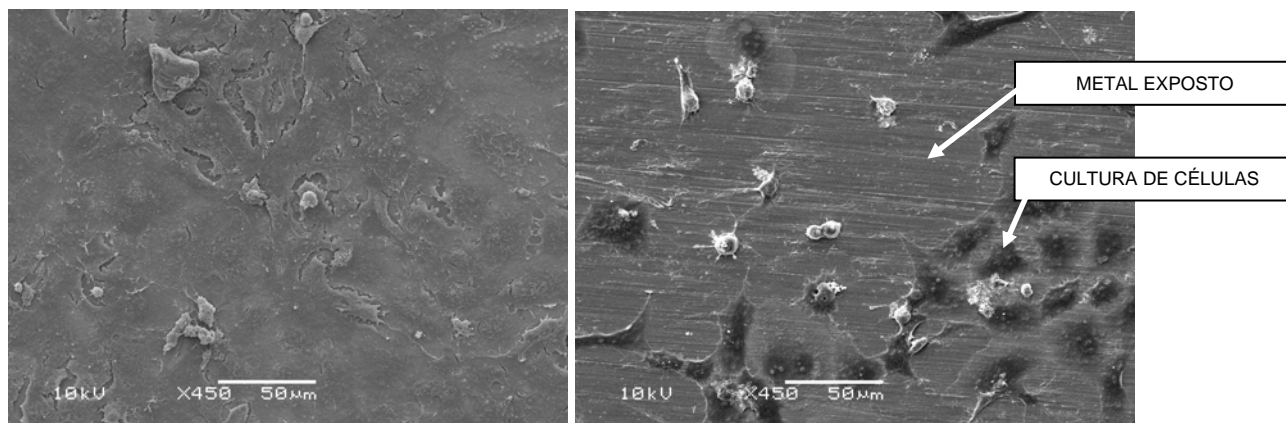


Fig. 59 - Cultura de células sobre amostras de Ni-Ti sem tratamento eletroquímico (aumento de 450x), amostra de baixa rugosidade (esquerda) e amostra de alta rugosidade (direita).

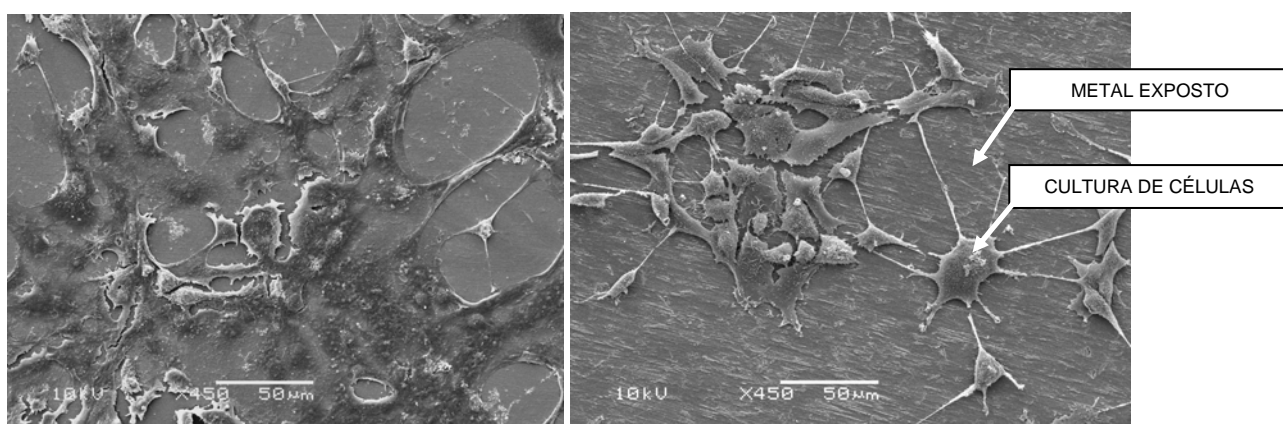


Fig. 60 - Cultura de células sobre amostras de Ni-Ti tratada eletroquimicamente em H_3PO_4 1M (aumento de 450x), amostra de baixa rugosidade (esquerda) e amostra de alta rugosidade (direita).

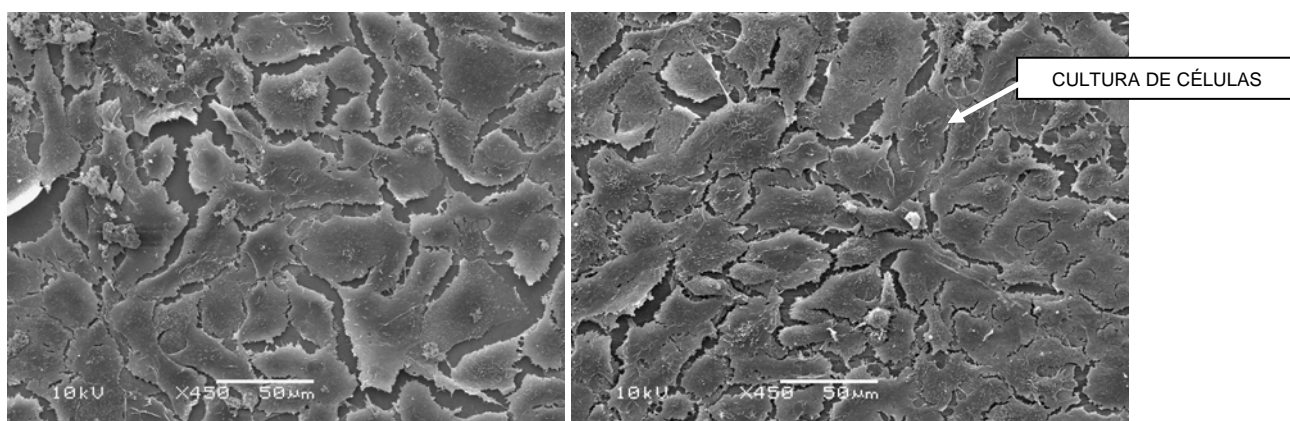


Fig. 61 - Cultura de células sobre amostras de titânio (aumento de 450x), amostra de baixa rugosidade (esquerda) e amostra de alta rugosidade (direita).

Outro fato que merece destaque na análise dos efeitos da rugosidade na biocompatibilidade das amostras testadas é a maior quantidade de células em processo de apoptose encontradas sobre as amostras de maior rugosidade. A figura 62 apresenta uma amostra dos casos encontrados.

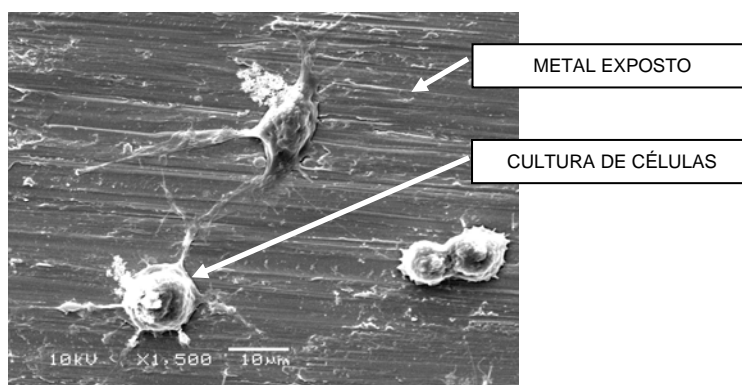


Fig. 62 - Células em processo de apoptose sobre amostras de Ni-Ti de alta rugosidade não tratadas eletroquimicamente.

Outros autores destacam a influência da rugosidade na biocompatibilidade de amostras metálicas, os quais confirmam seu efeito negativo na interação entre tecidos e prótese. Shabalovskaya *et al.* demonstra que em ligas Ni-Ti o aumento da rugosidade obtido através do lixamento com lixas de granulometria #600 tem efeito negativo na replicação das células utilizadas em testes *in vitro*. Quando comparadas à amostras do mesmo material, porém eletropolidas, a superfície de alta rugosidade inibiu em cerca de 30% o crescimento das células [122].

Hehrlein *et al.* investigaram os efeitos da rugosidade na biocompatibilidade de implantes endovasculares (*Stents*) através de diferentes métodos de modificação superficial das próteses. Os autores evidenciaram a ocorrência de efeitos indesejados como trombogenicidade e hiperplasia neo-íntima na utilização de componentes produzidos com alta rugosidade [123].

Solução de Hank

As medidas eletroquímicas realizadas em solução de Hank foram úteis na quantificação da influência das modificações superficiais propostas (tratamentos eletroquímicos) sobre o comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti em um eletrólito que simula as condições encontradas no organismo.

O monitoramento do potencial de circuito aberto foi utilizado como instrumento para avaliar a estabilização do sistema eletroquímico durante um curto período de tempo (30 minutos), assim como usado para delimitar indícios da atividade eletroquímica dos materiais testados, fato que pode ser inferido através dos valores de potenciais alcançados ao longo das medidas.

Desta forma, pode-se observar em todos os materiais testados uma passivação fugaz durante os primeiros instantes de contato com o eletrólito, seguidas por uma estabilização do potencial. As amostras de Ni-Ti que não sofreram tratamento eletroquímico apresentaram uma maior atividade eletroquímica, vislumbrada através dos negativos potenciais de circuito aberto estabilizados. As amostras que foram submetidas a tratamento superficial demonstraram potenciais de circuito aberto mais positivos com relação às amostras sem tratamento, principalmente as tratadas a $3 V_{ENH}$ em Na_2SO_4 1M, conforme mostra a figura 63.

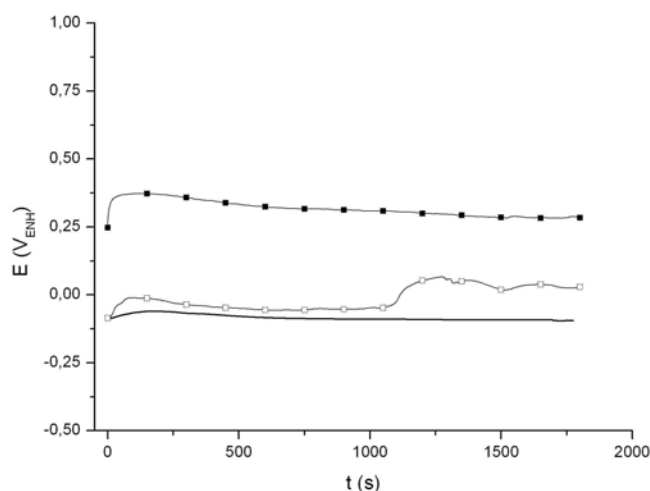


Fig. 63 – Medidas de potencial de circuito aberto em solução de Hank. Ni-Ti sem tratamento eletroquímico (-), Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 1M (■) e Ni-Ti tratado em H_3PO_4 1M (□).

Os ensaios de polarização potenciodinâmica realizados em solução de Hank demonstraram um comportamento distinto dos verificados na literatura. Os sistemas eletroquímicos apresentaram uma grande instabilidade em regiões de potenciais próximas ao potencial de corrosão. A figura 64 apresenta alguns pontos das curvas obtidas neste sistema, através deste podemos perceber que os tratamentos eletroquímicos utilizados não surtem grandes efeitos no deslocamento do potencial de corrosão, nem no potencial de quebra da passividade dos sistemas. No entanto, as amostras tratadas a $3 V_{\text{ENH}}$ em H_3PO_4 1M demonstraram menores densidades corrente na zona de potenciais ativos e passivos quando comparadas aos demais materiais testados. Este fato demonstra a amenização do comportamento ativo da liga Ni-Ti devido ao tratamento superficial utilizado.

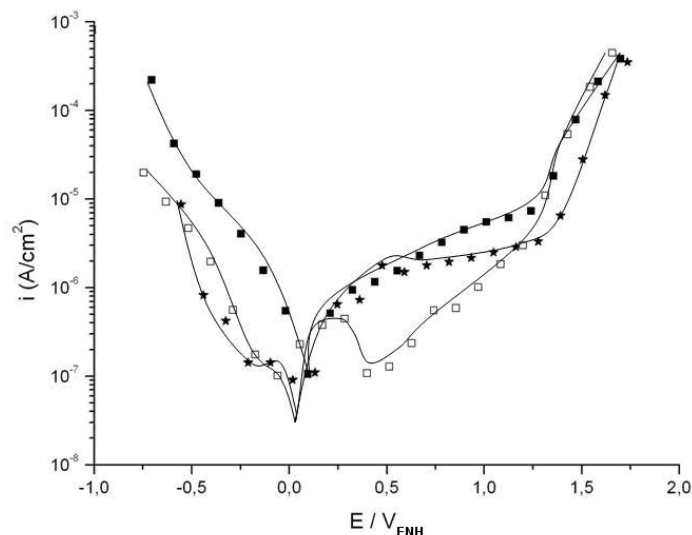


Fig. 64 - Polarizações potenciodinâmicas em solução de Hank. Ni-Ti sem tratamento eletroquímico (*), Ni-Ti tratado em Na₂SO₄ 1M (■) e Ni-Ti tratado em H₃PO₄ 1M (□).

A tabela a seguir resume as características eletroquímicas verificadas por ensaios em solução de Hank para as amostras de Ni-Ti e faz comparações com dados obtidos na literatura.

Tabela 9 - Características eletroquímicas das amostras testadas em solução de Hank.

Amostra	E_{OCP} (V _{ENH})	E_{CORR} (V _{ENH})	i_{PASS} (μA)	E_{QP} (V _{ENH})
Ni-Ti	-0,10	0,01	2,00	1,35
Ni-Ti trat. em H ₃ PO ₄	0,03	0,13	0,20	1,25
Ni-Ti trat. em Na ₂ SO ₄	0,28	0,01	7,00	1,25
Ni-Ti oxidação hidrotérmica (150°C) ¹	-	-0,15	8,00	1,25
Ni-Ti oxidação a laser (600 mJ) ²	-	0,05	6,00	0,75

Os resultados verificados neste trabalho se assemelham em valores aos obtidos sobre Ni-Ti modificado superficialmente por laser [52]. Porém, ao compararmos com alguns resultados obtidos por Wong *et al.* [51,52] percebe-se uma melhora no comportamento eletroquímico das amostras de Ni-Ti tratadas através dos tratamentos propostos em nosso trabalho frente aos tratamentos de oxidação hidrotérmica também utilizados pelo autor.

¹ Wong *et al.* [51].

² Wong *et al.* [52].

4.8 Aplicações em eletrólise

Os dados contidos neste capítulo buscam quantificar as características catalíticas da liga Ni-Ti, assim como da liga Ni-Ti modificada superficialmente, quanto a sua utilização na obtenção de hidrogênio através da eletrólise de soluções aquosas.

Caracterização eletroquímica

A primeira etapa da caracterização eletroquímica relacionada à eletrólise utilizando os materiais em estudo neste trabalho como eletrodos para tal finalidade foi inferida através de curvas de polarização catódicas. As curvas demonstradas neste capítulo foram corrigidas com relação à polarização de queda ôhmica referente à condutividade do eletrólito, a qual foi obtida através de ensaios de impedância eletroquímica, exceto nas curvas que demonstram o potencial necessário para estabelecer uma corrente catódica de 100 mA/cm^2 . Os resultados apresentados neste item estão divididos de acordo com a utilização ou não do pré-tratamento de ativação eletroquímica descrito no item 3.2 deste trabalho.

A caracterização dos materiais testados compreende a avaliação da inclinação da reta de Tafel catódica (b), corrente de troca (j_0) e sobrepotencial necessário para o estabelecimento de uma densidade de corrente catódica de 100 mA/cm^2 (n_{100}).

Os ensaios realizados sem o prévio tratamento do eletrodo, ou seja, sem o uso do pré-tratamento de ativação eletroquímica, demonstrou resultados aproximados entre o comportamento eletroquímico do níquel e das amostras da liga Ni-Ti testadas em NaOH 1M. As amostras de titânio revelaram valores de corrente de troca (j_0) elevados em relação aos demais materiais. Este valor está associado com a baixa passividade desse metal em meios de grande basicidade [74]. Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 1M também demonstrou uma alta densidade de corrente de troca sobressaindo-se ao restante dos materiais, fato relacionado à sua grande rugosidade. Ao avaliarmos o sobrepotencial (n_{100}) podemos perceber um melhor desempenho da liga Ni-Ti frente aos demais materiais, assim como surpreendentemente a sobreposição do titânio frente ao comportamento demonstrado pelo níquel.

Após a polarização catódica utilizando altas densidades de corrente (pré-tratamento de ativação eletroquímica) obteve-se grande modificação dos parâmetros eletroquímicos avaliados para a maioria dos materiais testados. Apesar de o níquel continuar demonstrando os resultados mais interessantes relacionados à inclinação da reta de Tafel, estas demonstraram não terem sido beneficiadas pelo pré-tratamento utilizado. Porém, para os demais itens avaliados, como a corrente de troca (j_0), a melhora foi apreciável, alcançando valores até 64.000x superiores aos demonstrados por pelo mesmo material sem o uso do pré-tratamento. Neste quesito, as amostras da liga Ni-Ti sem tratamento superficial demonstraram os maiores valores, fato decorrente da grande rugosidade induzida pelo pré-tratamento de ativação eletroquímica o qual será explorado mais detalhadamente no próximo capítulo deste trabalho. No entanto, com relação ao sobrepotencial (n_{100}) os melhores resultados ficaram a cargo das amostras da liga Ni-Ti, porém com valores bem próximos aos demonstrados por níquel.

O comportamento verificado demonstra a necessidade do pré-tratamento de ativação eletroquímica na melhora do desempenho eletroquímico do níquel, assim como demonstra que a associação de titânio ao eletrodo, como ocorrido no uso de ligas Ni-Ti, possibilita um ganho de desempenho ao níquel mesmo sem o uso de pré-tratamentos. Porém, ao utilizarmos o pré-tratamento de ativação eletroquímica materiais como a liga Ni-Ti passam a desempenhar comportamentos superiores aos eletrodos de níquel puro.

A tabela 10 oferece uma visão geral das características eletroquímicas verificadas para os diversos sistemas, nesta, destaca-se o positivo efeito do pré-tratamento de ativação eletroquímica sobre os valores de corrente de troca (j_0) e sobrepotencial (n_{100}), especialmente quando utilizado nas amostras superficialmente tratadas.

Tabela 10 - Características eletroquímicas dos materiais testados em NaOH 1M.

Eletrodo	Antes da polarização catódica			Depois da polarização catódica		
	$1/b$ (V dec ⁻¹)	j_0 (μA cm ⁻²)	η_{100} (V)	$1/b$ (V dec ⁻¹)	j_0 (μA cm ⁻²)	η_{100} (V)
Níquel	-0,14	0,27	-1,417	-0,162	110	-0,545
Titânio	-0,433	1,52	-1,071	-0,35	3,6	-1,396
Ni-Ti	-0,161	0,25	-1,094	-0,266	2113	-0,467
Ni-Ti trat. em Na ₂ SO ₄	-0,384	3,54	-0,842	-0,215	1541	-0,431
Ni-Ti trat. em H ₃ PO ₄	-0,153	0,02	-1,171	-0,244	1283	-0,425

As figuras 65 e 66 demonstram o comportamento eletroquímico dos materiais em estudo com relação à aplicabilidade em eletrólise.

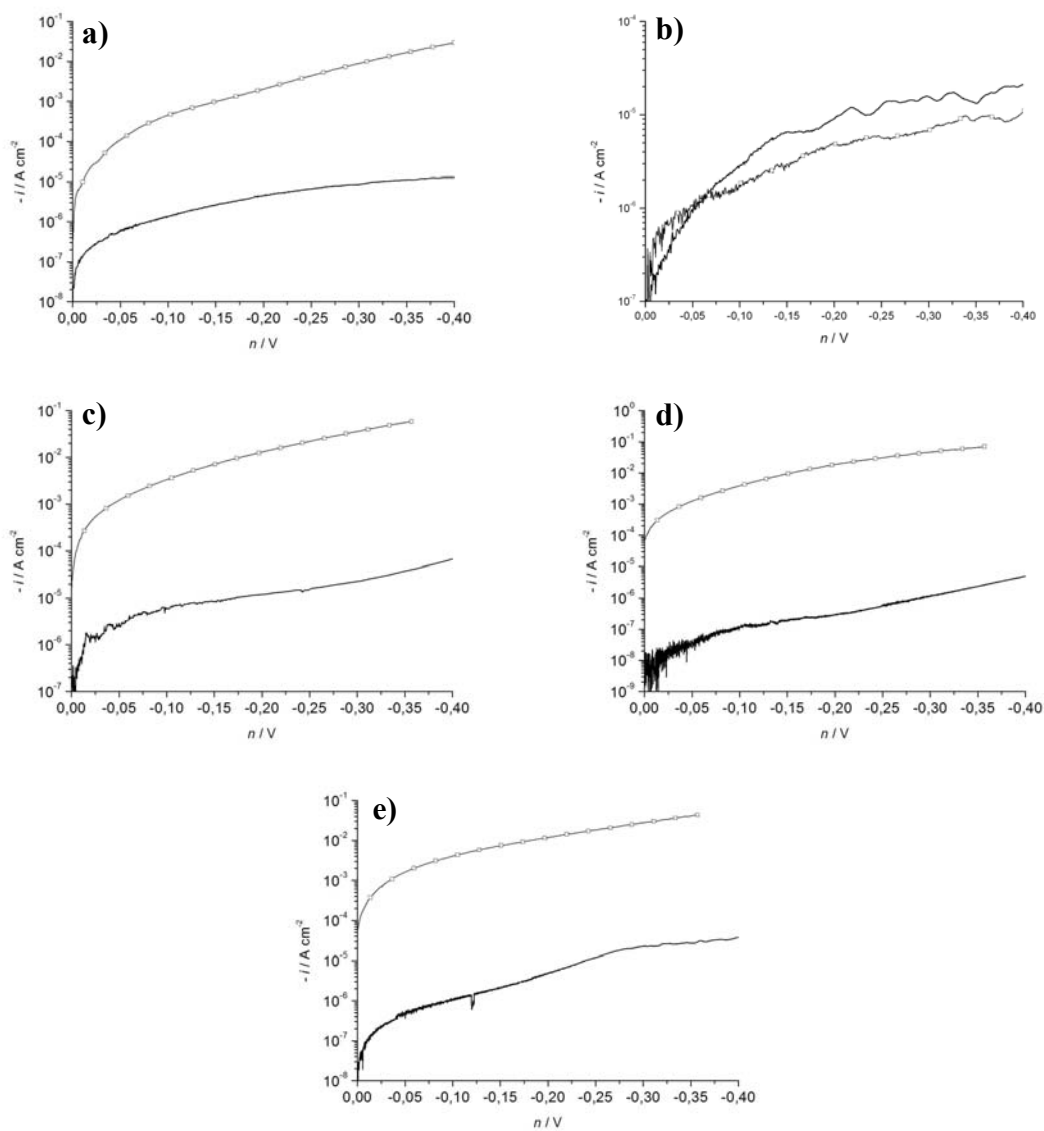


Fig. 65 - Polarizações potenciodinâmicas em NaOH 1M das diferentes amostras metálicas: Níquel (a); Titânio (b); Ni-Ti tratado em Na_2SO_4 (c); Ni-Ti tratado em H_3PO_4 (d); Ni-Ti sem tratamento (e). Curvas representando as amostras antes (-) e após (-□-) o processo eletroquímico de ativação.

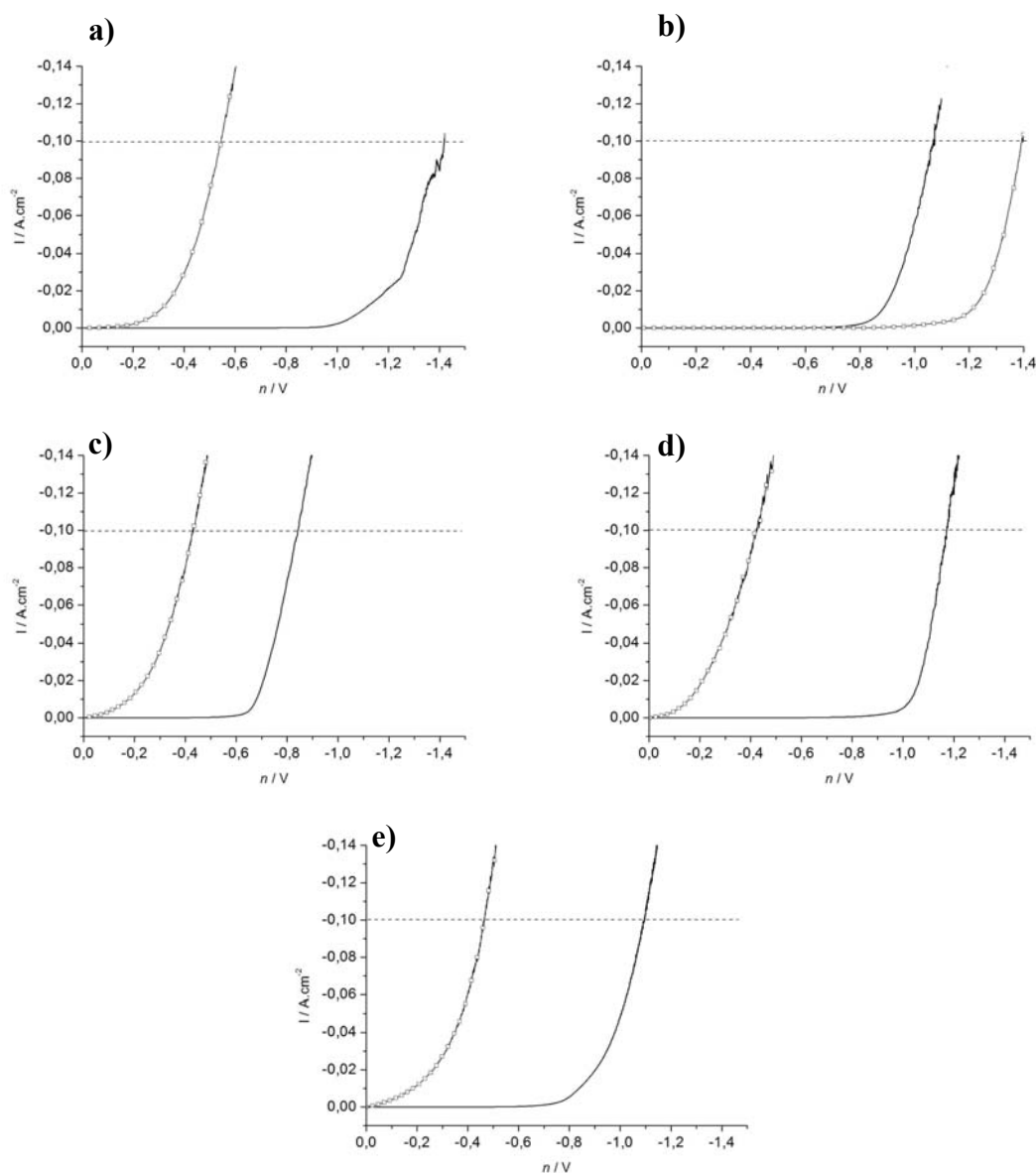


Fig. 66 - Polarizações potenciodinâmicas em NaOH 1M das diferentes amostras metálicas: Níquel (a); Titânio (b); Ni-Ti tratado em Na₂SO₄ (c); Ni-Ti tratado em H₃PO₄ (d); Ni-Ti sem tratamento (e). Curvas representando as amostras antes (-) e após (-□-) o processo eletroquímico de ativação.

A segunda etapa de caracterização eletroquímica, relacionada à aplicação dos materiais em questão como eletrodos para uso em eletrólise, compreendeu o uso de técnicas de impedância eletroquímica. Neste item também subdividimos os resultados de acordo com o uso ou não do pré-tratamento de ativação eletroquímica. Nesta etapa, os eletrodos de níquel e titânio puros não foram caracterizados e os valores de resistência da solução, os quais demonstram resultados próximos, não serão discutidos.

Os valores de resistência à transferência de carga se mostraram mais baixos para as amostras de Ni-Ti sem tratamento superficial, mesmo após o pré-tratamento de ativação eletroquímica. No entanto, o uso de tal pré-tratamento permitiu o alcance de valores ainda mais baixos de R_{TC} , fato que favorece a aplicação destes materiais como

eletrodos. A capacitância da dupla camada eletroquímica apresentou valores favoráveis à utilização do tratamento superficial proposto, mesmo associado ao pré-tratamento de ativação dos eletrodos. Esta característica eletroquímica está relacionada com a condição morfológica do eletrodo, desta forma, tais valores concordam com os valores de rugosidade anteriormente obtidos. Os valores de parâmetro de dispersão (ϕ) indicam um desvio da reatância capacitiva do sistema, tais dados exibiram valores próximos independentemente do tratamento eletroquímico utilizado. Estes valores nos remetem a heterogeneidade da superfície do eletrodo, sendo que valores abaixo do ideal ($\phi = 1$) podem indicar diferentes intensidades na reação de desprendimento de hidrogênio sobre a superfície do material testado [25,28]. Através deste parâmetro podemos concluir que as reações estudadas nestes sistemas eletroquímicos possuem uma heterogeneidade semelhante entre as espécies metálicas testadas, independente das condições morfológicas dos eletrodos.

A figura 67 demonstra a grande modificação das características eletroquímicas devido ao tratamento de ativação dos eletrodos. Através de gráficos, como os mostrados na figura 67, foi possível definir um circuito eletrônico que se comportasse de forma semelhante aos sistemas estudados, permitindo a simulação dos mesmos e o conseqüente relacionamento entre componentes eletrônicos e componentes reais do sistema eletroquímico.

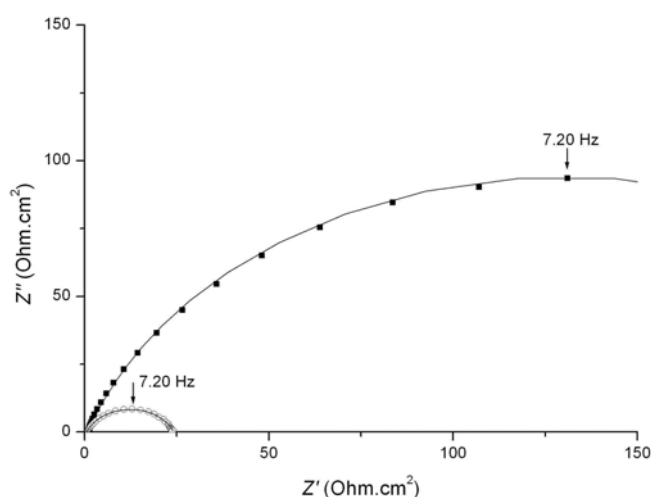


Fig. 67 - Espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras de Ni-Ti em NaOH 1M antes (■) e após (○) a ativação eletroquímica dos eletrodos. Simulação em circuito equivalente (-).

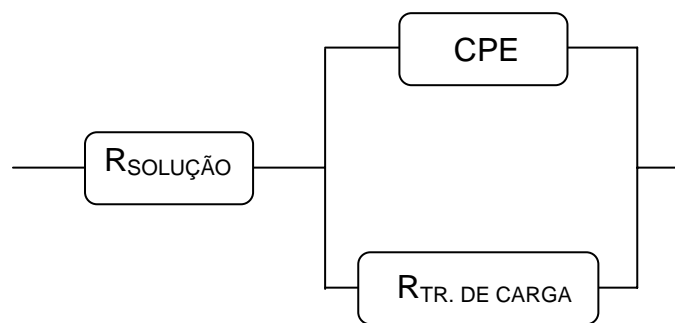


Fig. 68 - Circuito proposto para a representação do sistema eletroquímico.

Tabela 11 - Características eletroquímicas dos materiais investigados em NaOH 1M obtidas por impedância eletroquímica.

Eletrodo	Antes da polarização catódica				Depois da polarização catódica			
	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{TC} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{DC} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Φ	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{TC} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{DC} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Φ
Ni-Ti	0,55	108	55,29	0,9	0,68	4,83	1820	0,9
Ni-Ti trat. em Na_2SO_4	0,78	259	152,15	0,8	0,62	23,41	1962	0,8
Ni-Ti trat. em H_3PO_4	0,77	3550	76,92	0,9	0,72	28,2	1492	0,8

Os ensaios eletroquímicos utilizados na avaliação da aplicabilidade da liga Ni-Ti na eletrólise de meios aquosos, demonstraram resultados positivos à substituição dos comumente utilizados eletrodos de níquel. Os tratamentos superficiais propostos neste trabalho também demonstraram melhorar as características desejadas para tal aplicação, assim como o pré-tratamento de ativação eletroquímica permitiu uma melhora das características eletroquímicas dos eletrodos. No entanto, ao confrontarmos tais resultados com os resultados obtidos para os metais puros podemos perceber a grande equivalência existente, em termos de comportamento eletroquímico entre a liga Ni-Ti, Ni-Ti superficialmente modificado e o elemento níquel. Fato que pode indicar que a quantidade de níquel retirada da superfície do material não tenha sido suficientemente expressiva para alterar o comportamento eletroquímico da liga a fim de torná-lo similar ao comportamento demonstrado pelo titânio puro. Em outras palavras, do ponto de vista da eletrólise a quantidade de níquel remanescente na superfície da liga, mesmo após o tratamento eletroquímico proposto, não é suficiente para modificar expressivamente o seu comportamento eletroquímico frente à liga que não recebeu nenhum tratamento superficial. Esta análise também justificaria a pouco expressiva diferenciação entre os resultados obtidos por testes *in vitro* entre as diferentes qualidades de amostras de Ni-Ti testadas.

Mudanças químico-morfológicas

Neste trabalho, na etapa de caracterização dos materiais investigados com relação à aplicações em eletrólise, comparou-se o comportamento eletroquímico destes antes e após o emprego do tratamento eletroquímico de ativação. As análises por microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos ativados eletroquimicamente através de polarizações galvanostáticas a -300 mA/cm^2 durante um período de 15 horas, demonstraram intensa modificação superficial decorrente deste processo.

Todas as amostras submetidas ao processo de ativação sofreram um incremento em sua rugosidade, além de apresentarem uma série de rachaduras. A característica rugosa adquirida pelas amostras justifica os valores de capacitância da dupla camada eletroquímica verificadas por ensaios de impedância eletroquímica, conforme descrito no item 4.8 deste trabalho.

Durante o processo de ativação eletroquímica, devido aos potenciais aplicados ao sistema para induzirem a alta densidade de corrente requerida, potenciais além da janela eletroquímica são alcançados. Desta forma, sobre o eletrodo em estudo se processa a reação de desprendimento de hidrogênio, a qual é responsável pela formação de uma grande quantidade deste gás sobre o eletrodo. Ao ser formado o hidrogênio passa por uma etapa de adsorção no metal constituinte do eletrodo, caracterizando uma oportunidade a difusão deste elemento ao interior deste material. A difusão de hidrogênio em materiais de estrutura cristalina como os metais é facilitada devido ao pequeno raio atômico deste elemento permitindo a este atingir profundidades substanciais no material. Uma vez difundido no material o hidrogênio pode influenciar na fragilização deste, fato que justificaria as rachaduras verificadas (figura 69). Além disso, ao entrar em contato com os elementos constituintes da liga é possível que ocorra a formação de compostos entre estes elementos, formando, por exemplo, hidretos metálicos.

O uso de polarizações catódicas é uma das técnicas utilizadas no estudo da fragilização induzida por hidrogênio em ligas à base de titânio. Tal técnica é utilizada na produção e carregamento em hidrogênio da estrutura metálica a ser testada [124,125].

A própria reação de desprendimento de hidrogênio, discutida anteriormente no item 3.2 deste trabalho, demonstra a utilização de um passo formador de hidretos metálicos como mecanismo para a produção de hidrogênio sobre eletrodos contendo óxidos.

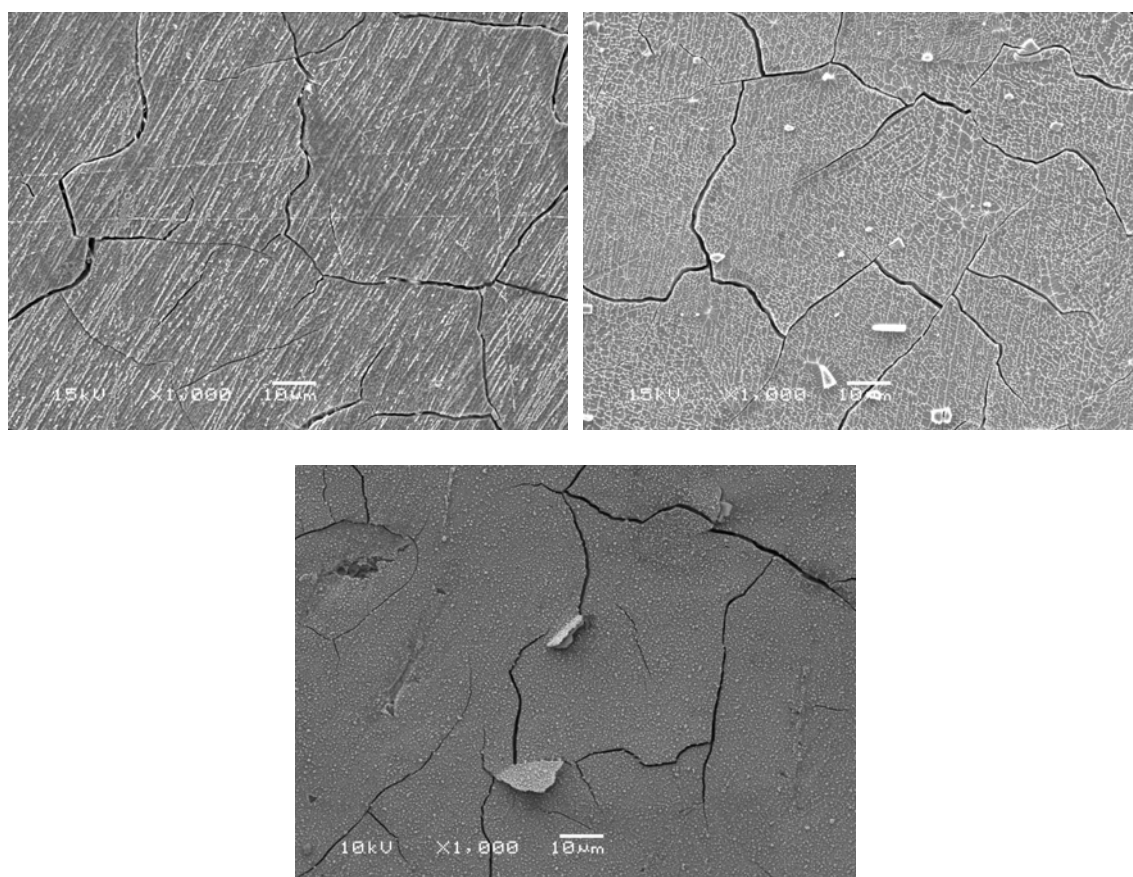


Fig. 69 - Amostras após polarização catódica por um período de 15 horas. Amostras de Ni-Ti anteriormente tratadas em H_3PO_4 1M (esquerda), tratada em Na_2SO_4 1M (direita) e sem tratamento eletroquímico.

A alta rugosidade após o processo de ativação eletroquímica pode ser evidenciada principalmente sobre as amostras da liga Ni-Ti sem tratamento superficial anterior, como mostra a figura 70. A alta rugosidade derivada do processo de pré-tratamento eletroquímico permite o desenvolvimento de uma maior área de eletrodo exposta ao meio, influenciando positivamente no aumento da densidade de corrente de troca conforme verificado no item 4.8 deste trabalho.

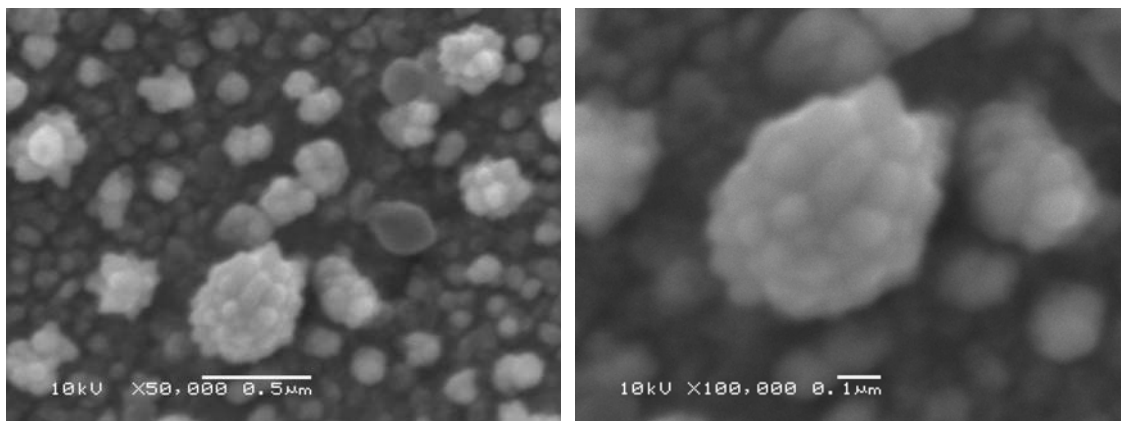


Fig. 70 – Amostra da liga Ni-Ti sem tratamento superficial após polarização catódica por um período de 15 horas.

A formação de hidretos metálicos, mencionada anteriormente, pôde ser comprovada através de medidas de difração de raios-x. Os espectros de difração obtidos sobre amostras de Ni-Ti sem tratamento eletroquímico após o pré-tratamento de ativação demonstram a formação de hidretos de titânio [126]. Através da figura 71 também podemos inferir que a espessura afetada pelo pré-tratamento de ativação possui uma dimensão maior que as modificações obtidas pelos tratamentos superficiais propostos neste trabalho. Pois, mesmo medidas do tipo θ - 2θ foram capazes de detectar estruturas formadas através do pré-tratamento, fato não obtido sobre amostras somente tratadas superficialmente.

As medidas de difração de raios-x em ângulos rasantes também foram utilizadas na caracterização destas amostras. Os resultados, quando comparados com as medidas θ - 2θ , demonstram uma diminuição na quantidade de hidretos presentes na superfície do material, fato evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos relativos aos hidretos na medida em que diminuimos o ângulo de incidência do feixe de raios-x e conseqüentemente a profundidade alcançada pelo feixe de ondas eletromagnéticas.

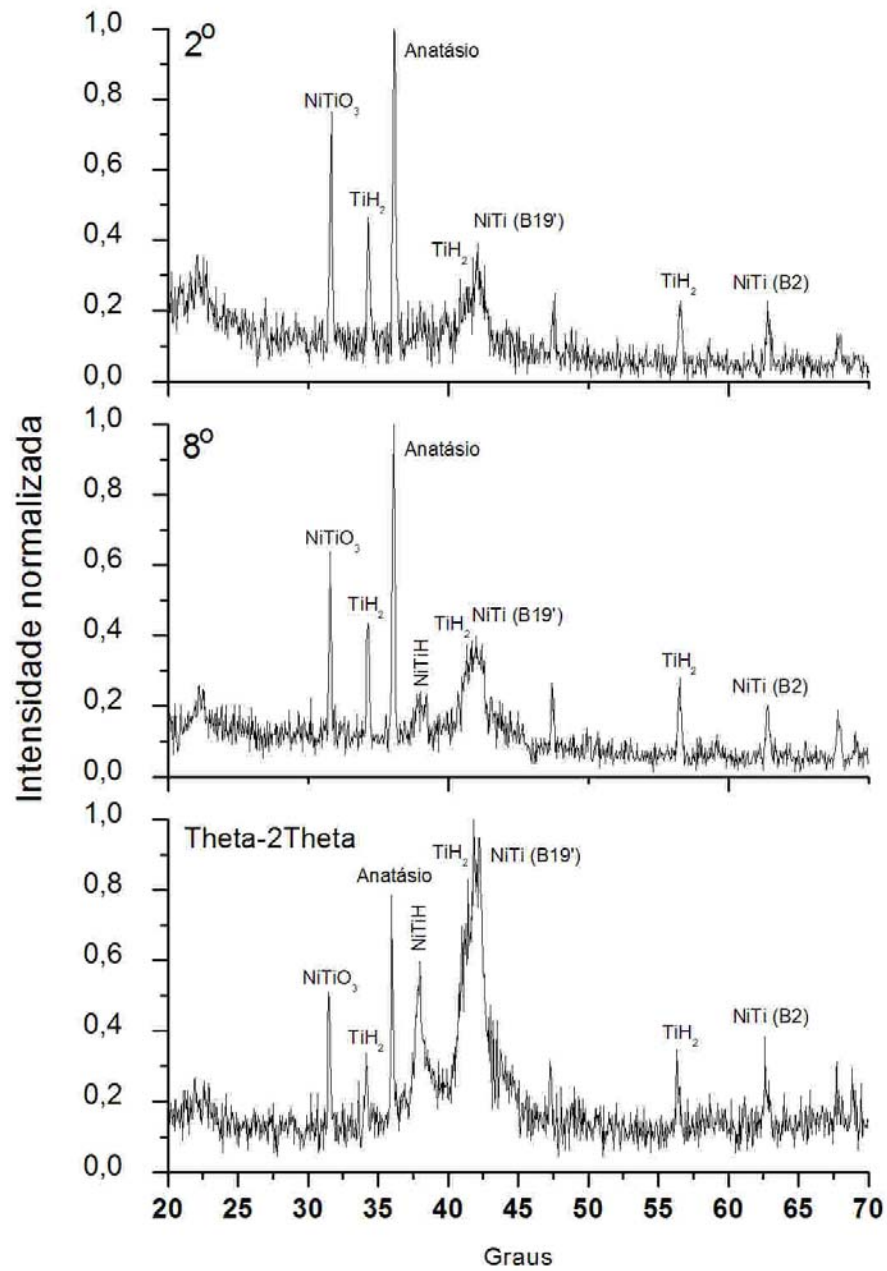


Fig. 71 - Espectro de difração de raios-X em amostras de Ni-Ti sem tratamento após serem ativadas eletroquimicamente. Difração em ângulo rasante de 2° (superior), 8° (centro) e θ -2 θ (inferior).

5. CONCLUSÕES

Ao concluir-se este trabalho pôde-se observar que, de um modo geral, a passividade da liga Ni-Ti demonstrou, nos diferentes meios analisados estar relacionada com o comportamento eletroquímico de seus elementos constituintes, principalmente o níquel. A formação de picos de dissolução ativa do níquel costuma ser também exibida pela liga Ni-Ti sob parâmetros semelhantes de polarização, assim como fenômenos de transpassividade ocorrem em Ni-Ti influenciados pela porção de níquel presente na liga.

Métodos de polarização potencioestática utilizados na modificação superficial da liga Ni-Ti demonstraram parâmetros condizentes com os esperados para fenômenos de corrosão seletiva, ou seja, valores de fatores de decaimento próximos a 0,5. Isto pôde ser verificado na maioria dos eletrólitos testados quando eram utilizados potenciais abaixo do potencial crítico ou potencial de quebra de passivação. No entanto, a corrosão seletiva não pôde ser verificada através das técnicas utilizadas.

Ao utilizar-se potenciais transpassivos ou potenciais além do potencial crítico no tratamento superficial das amostras de Ni-Ti, observou-se em alguns eletrólitos, a corrosão preferencial do substrato (Ni-Ti) frente aos compostos (Ti_2Ni) constituintes da liga. Este comportamento pôde ser principalmente verificado em Na_2SO_4 1M, H_2SO_4 1M e eletrólitos contendo HF.

As análises do comportamento eletroquímico da liga Ni-Ti também revelaram uma alta dissolução desta em meios contendo elementos complexantes (Cl^- e F^-), neste caso os eletrólitos contendo tais elementos foram responsáveis pela dissolução intensa da liga, fazendo uso (meio contendo HF) ou não (HCl 1M) de mecanismos de corrosão preferencial.

O uso de medidas de EDS na quantificação das modificações químicas obtidas através dos processos de polarização potenciostática não possibilitou a identificação das transformações superficiais induzidas por nenhum dos tratamentos superficiais utilizados. Assim como, medidas de espectroscopia de espalhamento Rutherford também não identificaram mudanças significativas na composição química das superfícies tratadas sob baixos valores de potencial. No entanto, o uso de tal técnica na análise de amostras da liga Ni-Ti tratadas superficialmente através de polarizações realizadas em potenciais superiores ao potencial crítico ou de transpassividade demonstrou grandes modificações químicas na superfície dos materiais testados em diferentes eletrólitos.

As amostras tratadas superficialmente que apresentaram modificações expressivas de sua composição química também revelaram modificações morfológicas. Análises por MEV e AFM demonstraram um aumento na rugosidade da liga Ni-Ti quando submetida aos tratamentos propostos de modificação superficial através de polarizações potenciostáticas a valores elevados de potencial. Neste ponto do trabalho foram definidas condições de tratamentos eletroquímicos para serem testados quanto à aplicação biomédica e em eletrólise. Os tratamentos selecionados foram: polarização por duas horas em Na_2SO_4 1M a $3 V_{\text{ENH}}$, para a formação de uma camada quimicamente modificada de aproximadamente 190 nm e rugosidade média de 60 nm; e polarização por duas horas em H_3PO_4 1M a $3 V_{\text{ENH}}$, para a formação de uma camada quimicamente modificada de aproximadamente 35 nm e rugosidade média de 7 nm.

Medidas de difração de raios-x sobre as amostras escolhidas de acordo com os critérios especificados anteriormente demonstraram a existência de um filme fino composto principalmente por óxidos de titânio (TiO_2 – Anatásio) e óxidos mistos não estequiométricos de níquel e titânio (NiTiO_3) sobre as amostras tratadas.

As análises de biocompatibilidade realizadas através de ensaios *in vitro* demonstraram uma grande biocompatibilidade da liga Ni-Ti sem tratamento eletroquímico, fato que contraria muitos casos encontrados na literatura. Porém, este tipo de comportamento é defendido por alguns autores. Amostras da liga Ni-Ti tratadas eletroquimicamente utilizando parâmetros selecionados por este estudo, demonstraram satisfatória biocompatibilidade, assim como amostras de titânio puro também o fizeram. No entanto, as amostras de níquel testadas neste mesmo experimento demonstraram biocompatibilidade muito inferior aos demais materiais testados. A indução de processos apoptóticos pôde ser observada nas culturas de células utilizadas em cada um

dos materiais testados, porém sobre as amostras de níquel este processo demonstrou ser mais intenso e freqüente. A quantidade de níquel presente nas demais amostras pode ter influenciado negativamente o desempenho da biocompatibilidade destas.

Os ensaios *in vitro* realizados neste trabalho também contemplaram a verificação da influência da rugosidade na biocompatibilidade dos materiais. Amostras de um mesmo material sob idênticas condições de tratamento superficial (eletroquímico) exibiram influência negativa da rugosidade sobre a biocompatibilidade dos mesmos. No entanto, a exceção a este comportamento pôde ser evidenciada em amostras de titânio puro, as quais demonstraram biocompatibilidade similares independentes da rugosidade da superfície. Em amostras contendo níquel, onde esta característica pôde ser mais fortemente evidenciada, o aumento da rugosidade, fato relacionado a um aumento da superfície do material, leva a uma condição de maior quantidade de elemento níquel exposto à interação com o meio, e conseqüentemente uma maior liberação de íons deste material, conduzindo a uma intensificação dos efeitos nocivos desta espécie sobre a cultura de células. Sob este ponto de vista, mesmo tendo apresentado resultados satisfatórios de biocompatibilidade, o aumento da rugosidade ocasionado em função da aplicação de tratamentos eletroquímicos sobre amostras da liga Ni-Ti, pode ter influenciado negativamente nos resultados de biocompatibilidade deste material.

A aplicabilidade biomédica dos tratamentos eletroquímicos selecionados também pôde ser testada através de ensaios eletroquímicos realizados em solução simulando fluidos corpóreos (solução de Hank). Tais experimentos demonstraram um incremento nas propriedades eletroquímicas da liga Ni-Ti superficialmente tratadas. No entanto, foi verificada, para todos os materiais testados neste meio, uma grande instabilidade eletroquímica, fato discordante da literatura atual.

Com relação à aplicabilidade da liga Ni-Ti e dos tratamentos superficiais propostos neste trabalho para a produção de hidrogênio (tratamento eletroquímico), estes demonstraram o alcance de parâmetros satisfatórios com relação à eletrólise de meios aquosos, em alguns casos apresentando resultados melhores que os evidenciados em níquel (eletrodo padrão para eletrólise). No entanto, ao fazer uso do pré-tratamento de ativação eletroquímica, amplamente citado pela literatura, os resultados foram ainda mais satisfatórios, demonstrando uma possível aplicação da liga Ni-Ti no alcance de eletrólises mais eficientes.

Os resultados da aplicação em eletrólise dos materiais testados neste trabalho mostraram-se bastante dependentes da condição superficial dos materiais. Os melhores

resultados obtidos, considerando os parâmetros eletroquímicos analisados, foram demonstrados por eletrodos de alta rugosidade gerados pelos métodos eletroquímicos empregados.

Desta forma, conclui-se que apesar da corrosão seletiva ou preferencial não terem sido distintamente verificadas, as modificações superficiais obtidas através dos tratamentos propostos possibilitaram resultados satisfatórios relacionados às aplicações biomédicas e de eletrólise destes materiais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao finalizar-se este trabalho verifica-se a necessidade de análises que possibilitem uma melhor identificação das modificações superficiais obtidas pelas técnicas aqui propostas, tais como:

- Análises de XPS das modificações superficiais obtidas: identificação das espécies e quantidades contidas na superfície dos eletrodos utilizados;
- Análises por MET: caracterização das estruturas obtidas pelos tratamentos superficiais utilizados;
- Análises por microscopia confocal: maior detalhamento das interações ocorridas entre os organismos cultivados *in vitro* sobre as amostras metálicas.

APÊNDICE

Cálculos referentes à técnica de RBS

A utilização da técnica de RBS no desenvolvimento deste trabalho teve como objetivo principal a verificação da espessura da camada modificada quimicamente pelo tratamento eletroquímico proposto. Desta forma, os cálculos relativos à quantificação de tais filmes são demonstrados neste apêndice. Os cálculos aqui descritos foram realizados de acordo com instruções descritas por Tesmer *et al.* [127].

De uma forma simples podemos interpretar a determinação da espessura de um filme fino como a determinação da energia perdida pelos íons retroespalhados após o choque com o material, fato que também decorre da análise do espectro de RBS obtido.

A perda de energia devido às interações entre o feixe e o material em análise, usualmente chamada de seção de freamento (ϵ), depende de diversos parâmetros relacionados ao material analisado e ao equipamento utilizado. Sendo que este parâmetro é intrínseco a cada elemento pertencente ao material.

$$\epsilon = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \epsilon(E)_{in,av} + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon(E)_{ou,av} \right]$$

Sendo:

K: fator cinemático do material;

θ_1 : Ângulo formado entre a direção normal a amostra e a direção de incidência do feixe;

θ_2 : Ângulo formado entre a direção normal a amostra e a direção do detector;

$\epsilon(E)_{in,av}$: Valor médio da seção de freamento durante a entrada do feixe;

$\epsilon(E)_{out,av}$: Valor médio da seção de freamento durante a saída do feixe.

Sendo que $\epsilon(E)_{in,av}$ e $\epsilon(E)_{out,av}$ podem ser aproximados por:

$$\begin{aligned}\varepsilon(E)_{in,av} &= \varepsilon(E_0)_{in,av} \\ \varepsilon(E)_{out,av} &= \varepsilon(K.E_0)_{out,av}\end{aligned}$$

Dados com relação à seção de freamento dos elementos pertencentes ao material em análise (ε^x), assim como fator cinemático, encontram-se tabeladas de acordo com a partícula incidente e a energia de aceleração utilizadas. Em nossos estudos foram utilizadas como partículas íons de He^+ acelerados a 1 MeV, para tanto temos:

$$\varepsilon_{in,av}^{Ni} = 7,61 \cdot 10^{-14} [eV \cdot cm^2 \cdot átomo^{-1}]$$

$$\varepsilon_{in,av}^{Ti} = 8,68 \cdot 10^{-14} [eV \cdot cm^2 \cdot átomo^{-1}]$$

$$K_{Ni} = 0,7647$$

$$K_{Ti} = 0,7201$$

$$\theta = 165^\circ = 0,9166 [rad]$$

$$\theta_1 = 0^\circ = 0 [rad]$$

$$\theta_2 = 15^\circ = 0,0833 [rad]$$

Tomando $\varepsilon(E)_{out,av} = \varepsilon(K.E_0)_{out,av}$, tem-se:

$$\varepsilon_{out,av}^{Ni/Ni} = 7,52 \cdot 10^{-14} [eV \cdot cm^2 \cdot átomo^{-1}]$$

$$\varepsilon_{out,av}^{Ni/Ti} = 8,97 \cdot 10^{-14} [eV \cdot cm^2 \cdot átomo^{-1}]$$

$$\varepsilon_{out,av}^{Ti/Ti} = 9,02 \cdot 10^{-14} [eV \cdot cm^2 \cdot átomo^{-1}]$$

$$\varepsilon_{out,av}^{Ti/Ni} = 7,50 \cdot 10^{-14} [eV \cdot cm^2 \cdot átomo^{-1}]$$

$$\varepsilon_{out,av}^{NiTi/Ni} = 7,51 \cdot 10^{-14} [eV \cdot cm^2 \cdot átomo^{-1}]$$

$$\varepsilon_{out,av}^{NiTi/Ti} = 9,0 \cdot 10^{-14} [eV \cdot cm^2 \cdot átomo^{-1}]$$

$$\varepsilon_{in,av}^{NiTi} = 8,17 \cdot 10^{-14} [eV \cdot cm^2 \cdot átomo^{-1}]$$

$$\varepsilon_{out,av}^{NiTi} = 8,30 \cdot 10^{-14} [eV \cdot cm^2 \cdot átomo^{-1}]$$

Desta forma podemos calcular:

$$\varepsilon = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon(E)_{in,av} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon(E)_{ou,av} \right]$$

$$\varepsilon_{Ni}^{NiTi} = \left[\frac{K_{Ni}}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in,av}^{NiTi} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out,av}^{NiTi/Ni} \right] = 1,38 \cdot 10^{-13} [eV \cdot cm^2 \cdot \acute{a}tomo^{-1}]$$

$$\varepsilon_{Ti}^{NiTi} = \left[\frac{K_{Ti}}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in,av}^{NiTi} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out,av}^{NiTi/Ti} \right] = 1,48 \cdot 10^{-13} [eV \cdot cm^2 \cdot \acute{a}tomo^{-1}]$$

Considerando a densidade do material analisado, temos para análises a 1 MeV:

$$\rho_{NiTi} = 72,974 [\acute{a}tomos.nm^{-3}]$$

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{Ni}^{NiTi} = \varepsilon_{Ni}^{NiTi} \cdot \rho_{NiTi} = 1006 [eV \cdot nm]$$

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{Ti}^{NiTi} = \varepsilon_{Ti}^{NiTi} \cdot \rho_{NiTi} = 1083 [eV \cdot nm]$$

E utilizando medidas a 0,9 MeV:

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{Ni}^{NiTi} = \varepsilon_{Ni}^{NiTi} \cdot \rho_{NiTi} = 1004 [eV / nm]$$

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{Ti}^{NiTi} = \varepsilon_{Ti}^{NiTi} \cdot \rho_{NiTi} = 1085 [eV / nm]$$

Sendo que estes valores podem ser usados para converter valores de energia medidos através dos ensaios de RBS em valores de profundidade de penetração do feixe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Kauffman G. B., Mayo. I. The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. *The Chemical Educator*. 2 (1997).
- [2] ASM Specialty Handbook, “Nickel, Cobalt and Their Alloys”; Ed. American Society for Metals, 2000, p.335.
- [3] ASM Metals Handbook Vol. 2 – Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 1992.
- [4] Erbstoesz B., Armstrong B., Taya M., Inoue K. Stabilization of the shape memory effect in NiTi: an experimental investigation. *Scripta Materialia* 42 (2000) p. 1145.
- [5] Liu Y., Liu Y., Humbeeck J. Van. Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi. *Acta Materialia* 47 (1998) p. 199.
- [6] Shaw J. A., Kyriakides S. Thermomechanical aspects of NiTi. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 43 (1995) p. 1243.
- [7] Consulta ao sítio <http://www.migamotors.com/Products.html> - Site visitado em 21 de janeiro de 2008.
- [8] Barison S., Cattarin S., Daolio S., Mussiani M., Tuissi A. Characterisation of surface oxidation of nickel–titanium alloy by ion-beam and electrochemical techniques *Electrochimica Acta*. 50 (2004) p. 11 – 18.
- [9] Kathuria Y.P. The potential of biocompatible metallic stents and preventing restenosis. *Materials Science and Engineering A* 417 (2006) p. 40 – 48.
- [10] Serruys P.W., Jaegere P.D., Kiemeneij F., Macaya C., Rutsch W., Heyndrickx G. A comparison of balloon-expandable-stent implantation with balloon angioplasty in patients with coronary artery disease. *The New England Journal of Medicine* 331 (1994) p. 489–495.
- [11] Fischman D.L., Leon M.B., Baim D.S., Schatz R.A., Savage M.P., Penn I. A randomized comparison of coronary-stent placement and balloon angioplasty in the treatment of coronary artery disease. *The New England Journal of Medicine* 331 (1994) p. 496.
- [12] Consulta ao sítio http://www.taxus-stent.com/usa/patient_coronary.html realizada em janeiro de 2008.
- [13] Caramori R. A., Yamamoto G. I., Zago A. J. Reestenose Pós-Angioplastia. Fisiopatogenia. *Arquivos Brasileiros de Cardiologia* 69 (1997) p. 141.

-
- [14] Newby A.C., Zaltsman A.B. Molecular mechanisms in intimal hyperplasia, *The Journal of Pathology* 190 (2000) p. 300 – 309.
- [15] Mak K.H., Belli G., Ellis S.G., Moliterno D.J. Subacute stent thrombosis: evolving issues and current concepts. *Journal of the American College of Cardiology* 27 (1996) p. 494.
- [16] Kipshidze N., Dangas G., Tsapenko M., Moses J., Leon M.B., Kutryk M. Role of the endothelium in modulating neointimal formation: vasculoprotective approaches to attenuate restenosis after percutaneous coronary interventions. *Journal of the American College of Cardiology* 44 (2004) p. 733.
- [17] Mani G., Feldman M. D., Patel D., Agrawal C. M. Coronary stents: A materials perspective. *Biomaterials* 28 (2007) p. 1689–1710.
- [18] Briguori C., Sarais C., Pagnotta P., Liistro F., Montorfano M., Chieffo A. In-stent restenosis in small coronary arteries: impact of strut thickness. *Journal of the American College of Cardiology* 40 (2002) p. 403.
- [19] Adami D., Schaeffer L. Produção, caracterização e otimização de órteses de nitinol para correção de tórax instável. UFRGS: XVIII Salão de Iniciação Científica, 2006.
- [20] Nachemson A., Elfstrom G. Intravital wireless telemetry of axial forces in Harrington distraction rods in patients with idiopathic scoliosis. *Journal of Bone and Joint Surgery*. 53 (1971) p. 445.
- [21] Veldhuizen A. G., Sandres M. M. J. C. Cool. A scoliosis correction device based on memory metal. *Medical Engineering and Physics* 19 (1997) p. 171-179.
- [22] Yang C., Chen F., Chen S. Anodization of the dental arch wires. *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) p. 268-274.
- [23] Momirlan M., Veziroglu T. N. Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) p. 141.
- [24] Shervedani R. K., Madram A. R. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni₆₂Fe₃₅C₃ cathode in alkaline solution by electrochemical impedance. *Electrochimica Acta* 53 (2007) p. 426.
- [25] Losiewicz B., Budniok A., Rówinski E., Lagiewka E., Lasia A. The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) p. 145– 157.
- [26] Tavares A.C., Trasatti S. Ni+RuO₂ co-deposited electrodes for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta* 45 (2000) p. 4195–4202.
- [27] Panek J., Serek A., Budniok A., Rówinski E., Lagiewka E. Ni + Ti composite layers as cathode materials for electrolytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) p. 169.
- [28] Kubisztal J., Budniok A., Lasia A. Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) p. 1211.
- [29] Plant S. D., Grant D. M., Leach L. Behaviour of human endothelial cells on surface modified NiTi alloy. *Biomaterials* 26 (2005) p. 5359–5367.
- [30] Li C., Yang X., Zhang L., Chen M., Cui Z. In vivo histological evaluation of bioactive NiTi alloy after two years implantation. *Materials Science and Engineering C*, 27 (2007) p. 122.
- [31] Matsumoto K., Tajima N., Kuwahara, S. Correction of scoliosis with shape-memory alloy. *Nippon Seik Gak Zasshi* 67 (1993) p. 267.

-
- [32] Ryhanen J., Niemi E., Serlo S., Niernela E., Sandvik P., Pernu H., Salo T. Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures. *Journal of Biomedical Materials Research* 6 (1997) p. 451.
- [33] Kasprzak K. S., Sunderman F. W., Salnikow K. Nickel carcinogenesis. *Mutation Research* 533 (2003) p. 67–97.
- [34] Pulido M. D., Parrish A.R.. Metal-induced apoptosis: mechanisms. *Mutation Research* 533 (2003) p. 227 - 241.
- [35] Kapanen A., Ilvesaro J., Danilov A., Ryhanen J., Lehenkari P., Tuukkanen J. Behaviour of Nitinol in osteoblast-like ROS-17 cell culture. *Biomaterials* 23 (2002) p. 645 – 650.
- [36] Kim K., Lee S. H., Seo Y. R., Perkins S. N., Kasprzak K. S. Nickel(II)-induced apoptosis in murine T cell hybridoma cells is associated with increased Fas ligand expression. *Toxicology and Pharmacology* 185 (2002) p. 41 – 47.
- [37] Murphy J. G., Schwartz R. S., Edwards W. D., Camrud A. R., Vlietstra R. E., Holmer D. R. Percutaneous polymeric stents in porcine coronary artery initial experience with polyethylene terephthalate stents. *Circulation* 86 (1992) p. 1596.
- [38] Lincoff A., Furst J., Ellis S., Tuch R., Topol E. Sustained local delivery of dexamethasone by a novel intravascular eluting stent to prevent restenosis in the porcine coronary injury model. *Journal of the American College of Cardiology* 29 (1997) p. 808.
- [39] Grenadier E., Roguin A., Hertz I., Peled B., Boulos M., Nikolsky E. Stenting very small coronary narrowings (<2 mm) using the biocompatible phosphoryline coated coronary stent. *Catheter Cardiovasc Interventions* 55 (2002) p. 303.
- [40] Giessen W. V., Lincoff A., Schwartz R., Beusekom H. V., Serruys P., Holmes D. Marked inflammatory sequelae to implantation of biodegradable and nonbiodegradable polymers in porcine coronary arteries. *Circulation* 94 (1996) p. 1690.
- [41] Edelman E., Seifert P., Groothuis A., Morss A., Bornstein D., Rogers C. Gold-coated NIR stents in porcine coronary arteries, *Circulation* 103 (2001) p. 429–434.
- [42] Danzi G., Capuano C., Sesana M., Blasi A. D., Predolini S., Antoniucci D. Patterns of in-stent restenosis after placement of NIR gold-coated stents in unselected patients, *Catheter Cardiovasc Interventions* 55 (2002) p. 157–162.
- [43] Chiu K.Y., Wong M.H., Cheng F.T., Man H.C. Characterization and corrosion studies of titania-coated NiTi prepared by sol–gel technique and steam crystallization. *Applied Surface Science* 253 (2007) p. 6762.
- [44] Gutensohn K., Beythien C., Bau J., Fenner T., Grewe P., Koester R. In vitro analyses of diamond-like carbon coated stents. Reduction of metal ion release, platelet activation, and thrombogenicity. *Thrombosis Research* 99 (2000) p. 577–585.
- [45] Linder S., Pinkowski W., Aepfelbacher M. Adhesion, cytoskeletal architecture and activation status of primary human macrophages on a diamond-like carbon coated surface. *Biomaterials* 23 (2002) p. 767–773.
- [46] Antoniucci D., Bartorelli A., Valenti R., Montorsi P., Santoro G. M., Fabbiochi F. Clinical and angiographic outcome after coronary arterial stenting with the carbostent, *American Journal of Cardiology* 85 (2000) p. 821–825.
- [47] Sui J. H., Cai W. Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of the NiTi alloys. *Diamond and Related Materials* 15 (2006) p. 1720–1726.

-
- [48] Sui J. H., Cai W., Liu L. H., Zhao L. C. Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of NiTi coated with diamond-like carbon. *Materials Science and Engineering A* (2006) p. 639–642.
- [49] Cai W., Sui J. H. Effect of working pressure on the structure and the electrochemical corrosion behavior of diamond-like carbon (DLC) coatings on the NiTi alloys. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) p. 5194–5197.
- [50] Frick C., Ortega A., Tyber J., Maksound A., Maier H., Liu Y., Gall K. Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A* 405 (2005) p. 34 - 49.
- [51] Wong M. H., Cheng F. T., Man H. C. In situ hydrothermal synthesis of oxide film on NiTi for improving corrosion resistance in Hanks' solution. *Scripta Materialia* 56 (2007) p. 205–208.
- [52] Wong M. H., Cheng F. T., Man H. C. Laser oxidation of NiTi for improving corrosion resistance in Hanks' solution. *Materials Letters* 61 (2007) p. 3391–3394.
- [53] Cui Z., Man H., Yang X. The corrosion and nickel release behavior of laser surface-melted NiTi shape memory alloy in Hanks' solution. *Surface and Coatings Technology* 192 (2005) p. 347 - 353.
- [54] Firstov G., Vitchev R., Kumar H., Blanpain B., Humbeeck V. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Journal of Biomaterials Science* 23 (2002) p. 4863–4871.
- [55] Gu Y. W., Tay B. Y., Lim C. S., Yong M. S. Characterization of bioactive surface oxidation layer on NiTi alloy. *Applied Surface Science* 252 (2005) p. 2038–2049.
- [56] Cheng F. T., Shi T. P., Man H. C. Nature of oxide layer formed on NiTi by anodic oxidation in methanol. *Materials Letters* 59 (2005) 1516– 1520.
- [57] Shi P., Cheng F.T., Man H. C. Improvement in corrosion resistance of NiTi by anodization in acetic acid. *Materials Letters* 61 (2007) p. 2385–2388.
- [58] Jaeggi C., Kern P., Michler J., Zehnder T., Siegenthaler H. Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices. *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) p. 1913–1919.
- [59] Oh H., Lee J., Jeong Y., Kim Y., Chi C. Microstructural characterization of biomedical titanium oxide film fabricated by electrochemical method. *Surface and Coatings Technology* 198 (2005) p. 247–252.
- [60] Shabalovskaya S. A. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as na implant material. *Biomedical Materials and Engineering* 12 (2002) p. 69.
- [61] Shevchenko N., Pham M., Maitz M. Studies of surface modified NiTi alloy. *Applied Surface Science* 235 (2004) p. 126.
- [62] Gentil V. *Corrosão. 4ª Edição LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.*
- [63] Erlebacher J., Aziz M., Karma A., Dimitrov N., Sieradzki K. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature* 410 (2001) p. 450-453.
- [64] Neto J. C., Silva M. B., Malaquias E. Análise da taxa de remoção de material e da rugosidade média na usinagem eletroquímica do aço rápido ABNT M2. *Jornadas SAM – CONAMET AAS 2001.*
- [65] Magnabosco R., Falleiros N. Efeito de longos tempos de aquecimento a 850°C sobre a resistência a corrosão do aço UNS S31803 em meio ácido e meio aquoso contendo cloreto. 6º COTEQ – Conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2002, Salvador.

-
- [66] Bengough G. D., Jones R. M., Pirre R. "Fifth Report to the Corrosion Committee of the Institute of Metals". Japan Institute of Metals 23 (1920) p. 65-158.
- [67] Tammann G., Vaders E., Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen. CIII. Das elektrochemische Verhalten der Legierungen des Mangans mit Cu, Ni, Co und Fe. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 121 (1922) p. 193.
- [68] Pickering H. W., Wagner C. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. Journal of Electrochemistry Society 114 (1967) p. 698-706.
- [69] Sieradzki K., Corderman R. R., Shukla K., Newman R. C. Computer Simulations of Corrosion: Selective Dissolution of Binary Alloys. Philosophical Magazine A 59 (1989) p. 713-746.
- [70] Marshakov I. K. Anodic dissolution and selective corrosion of alloys. Protections of Metals 38 (2002) p. 118.
- [71] Laurent J., Landolt D. Anodic dissolution of binary single phase alloys at subcritical potential. Electrochimica Acta 36 (1991) p. 49.
- [72] Wagner K., Brankovic S. R., Dimitrov N., Sieradzki K. Dealloying below the critical potential. Journal of Electrochemical Society 144 (1997) p. 3545.
- [73] American Society for Testing and Materials. ASTM F67-95: Standard specification for unalloyed Ti for surgical implant applications. EUA (1995).
- [74] Pourbaix, M. Atlas d'équilibres électrochimiques. Paris : Gauthier-Villars, 1963.
- [75] Asami K., Chen S. C., Habazaki H., Hashimoto K. The surface characterization of titanium and titanium-nickel alloys in sulfuric acid. Corrosion Science 35 (1993) p. 43.
- [76] I. Epelboin, M. Keddam. Kinetics of formation of primary and secondary passivity in sulphuric aqueous media. Electrochimica Acta 17 (1972) p. 177.
- [77] Feller H. G., Rätzer-Scheibe H. J., Wendt W. Anodic dissolution of Ni in 1N H₂SO₄ studied by dynamic impedance measurements. Electrochimica Acta 17 (1972) p. 187.
- [78] Itagaki M., Nakazawa H., Watanabe K., Noda K. Study of dissolution mechanisms of nickel in sulfuric acid solution by electrochemical quartz crystal microbalance. Corrosion Science 39 (1997) p. 901.
- [79] Bockris J. O'M., Drazic D., Despic A. R. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. Electrochim. Acta 4 (1961) p. 325.
- [80] Keddam M., Takenouti H., Yu N. Transpassive Dissolution of Ni in Acidic Sulfate Media: A Kinetic Model. Journal of Electrochemical Society 132 (1985) p. 2561.
- [81] Xia Z., Nanjo H., Aizawa T., Kanakubo M., Fujimura M., Onagawa J. Growth process of atomically flat anodic films on titanium under potentiostatic electrochemical treatment in H₂SO₄ solution. Surface Science 601 (2007), p. 5133.
- [82] Kawashima A., Asami K., Hashimoto K. XPS study of passive films on nickel and alloy 600 in acids. Corrosion Science 25 (1985) p. 1103.
- [83] Betova L., Bojinov M., Tzvetkoff T. Oxidative dissolution and anion-assisted solubilization in the transpassive state of nickel-chromium alloys. Electrochimica Acta 49 (2004) p. 2295.
- [84] Quarto Di, Piazza S., Sunseri C. Amorphous semiconductor—electrolyte junction. Impedance study on the a-Nb₂O₅ — electrolyte junction. Electrochimica Acta 35 (1990) p. 99.

-
- [85] Kudelka S., Michaelis A., Schultze J. W. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 99 (1995) p. 1020.
- [86] Marino C. E. B., Oliveira E. M., Rocha-Filho R. C., Biaggio S. R. On the stability of titanium in acid phosphoric media. *Corrosion Science* 43 (2001) p. 1465.
- [87] Azumi K., Nakajima M., Okamoto K., Seo M. Dissolution of Ti wires in sulphuric acid and hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science* 49 (2007) p. 469 - 480.
- [88] Barral G., Njanjo F., Maximovitch S. Growth of a nickel oxide layer on a rotating nickel electrode in a non-buffered solution of sodium sulfate. *Electrochimica Acta* 40 (1995) p. 709.
- [89] Raja K. S., Misra M., Paramguru K. Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxid layer on titanium. *Electrochimica Acta* 51 (2005) p. 154.
- [90] Macak J. M., Sirotna K., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta* 50 (2005) p. 3679.
- [91] Chanmanee W., Watcharenwong P., Chenthamarakshan C. R., Kajitvichyanukul P., Tacconi N. R., Rajeshwar K. Titania nanotubes from pulse anodization of titanium foils. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) p. 2145.
- [92] Wolyneec S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, São Paulo, Edusp, 2003.
- [93] Pourbaix M. Electrochemical corrosion of metallic biomaterials. *Biomaterials* 5 (1984) p. 122-134.
- [94] Ateya B. G., Pickering H. W. The effects of potential and kinetic parameters on the formation of passivating noble metal rich surface layers during the selective dissolution of binary alloys. *Corrosion Science* 38 (1996) p. 1245.
- [95] Dursun A. Nanoporosity formation in Ag-Au alloys. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.
- [96] Macdonald D. D., Biaggio S. R., Song H. Steady-State Passive Films Interfacial Kinetic Effects and Diagnostic Criteria. *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) p. 170.
- [97] Borresen B., Hagen G., Tunold R. Hydrogen evolution on Ru_xTi_{1-x}O₂ in 0.5 M H₂SO₄. *Electrochimica Acta* 47 (2002) p. 1819 – 1827.
- [98] Tavares A.C., Trasatti S. Ni + RuO₂ co-deposited electrodes for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta* 45 (2000) p. 4195 – 4202.
- [99] Elezovic N. R., Jovic V.D., Krstajic N.V. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe–Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution. *Electrochimica Acta* 50 (2005) p. 5594.
- [100] Cui Z. D., Chen M. F., Zhang L. Y., Hu R. X., Zhu S. L., Yang X. J. Improving the biocompatibility of NiTi alloy by chemical treatments: An in vitro evaluation in 3T3 human fibroblast cell. *Materials Science and Engineering C* (2007), em impressão.
- [101] Cheng F.T., Lo K.H., Man H.C. An electrochemical study of the crevice corrosion resistance of NiTi in Hanks' solution. *Journal of Alloys and Compounds* 437 (2007) p. 322.
- [102] Huang H. H., Chiu Y. H., Lee T. H., Wu S. C., Yang H. W., Su K. H., Hsu C. C. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities. *Biomaterials* 24 (2003) p. 3585.
- [103] Cheng F.T., Shi P., Man H. C. A preliminary study of TiO₂ deposition on NiTi by a hydrothermal method. *Surface & Coatings Technology* 187 (2004) p. 26.

-
- [104] Chiu K.Y., Wong M.H., Cheng F.T., Man H.C. Characterization and corrosion studies of titania-coated NiTi prepared by sol-gel technique and steam crystallization. *Applied Surface Science* 253 (2007) p. 6762.
- [105] Wever D. J., Veldhuizen A. G., Vries J., Busscher H. J., Uges D. R. A., Van Horn J. R. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. *Biomaterials* 19 (1998) p. 761.
- [106] ASM Metals Handbook Vol. 10 – Materials Characterization: Electron Probe X-Ray Microanalysis, 1992.
- [107] Bay C. Scanning tunneling microscopy and its application. Springer Verlag Pod (1995) UK.
- [108] Callister W. D. *Ciência dos materiais: uma introdução*. LTC (2002) Brasil.
- [109] Van Vlack L. H. *Princípio de ciência dos materiais*. Edgard Blücher (1970) Brasil.
- [110] Nalwa H. S. *Handbook of thin film materials: characterization and spectroscopy of thin films*. Academic Academic Press (2002) EUA.
- [111] Chu W. K. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press (1978) EUA.
- [112] Zinola C. F., Luna A. M. C. The Inhibition of Ni Corrosion in H₂SO₄ Solutions Containing Simple Non-Saturated Substances. *Corrosion Science* 37 (1995) p. 1919.
- [113] Bayoumi F. M., Ateya B. G. Formation of self-organized titania nano-tubes by dealloying and anodic oxidation. *Electrochemistry Communications* 8 (2004) 38.
- [114] Heusler K. E. Fundamental aspects of the corrosion of alloys. *Corrosion Science* 39 (1997) p. 1177.
- [115] Gu Y.W., Tay B.Y., Lim C.S., Yong M.S. Characterization of bioactive surface oxidation layer on NiTi alloy. *Applied Surface Science* 252 (2005) p. 2038.
- [116] Cheng F. T., Shi P., Man H. C. A preliminary study of TiO₂ deposition on NiTi by a hydrothermal method. *Surface & Coatings Technology* 187 (2004) p. 26.
- [117] Cheng F.T., Shia T, P., Man H.C. Nature of oxide layer formed on NiTi by anodic oxidation in methanol. *Materials Letters* 59 (2005) p. 1516.
- [118] Ho K. K., Carman G. P. Sputter deposition of NiTi thin film shape memory alloy using a heated target. *Thin Solid Films* 370 (2000) p. 18.
- [119] Jiang H.C., Rong L.J. Effect of hydroxyapatite coating on nickel release of the porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS method. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1017 - 1021.
- [120] Chen M.F., Yang X.J., Liu Y., Zhu S.L., Cui Z.D., Man H.C. Study on the formation of an apatite layer on NiTi shape memory alloy using a chemical treatment method. *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) p. 229.
- [121] Trombeta D., Mondello M. R., Cimino F., Cristani M., Pergolizzi S., Saija A. Toxic effect of nickel in in vitro model of human oral epithelium. *Toxicology Letters* 159 (2005) p. 219 – 225.
- [122] Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. *Acta Biomaterialia* 4 (2008) p. 447–467.
- [123] Hehrlein C., Zimmermann M., Metz J., Ensinger W., Kubler W. Influence of surface texture and charge on the biocompatibility of endovascular stents. *Coronary Artery Disease* 6 (1995) p. 581–586.

[124] Yokoyama K., Ogawa T., Takashima K., Asaoka K., Sakai J. Hydrogen embrittlement of Ni-Ti superelastic alloy aged at room temperature. *Materials Science and Engineering A* 466 (2007) p. 106 – 113.

[125] Cheng F.T., Shi P., Man H.C. Effect of electrolytic hydrogen pre-charging on the cavitation erosion resistance of NiTi: a preliminary study. *Scripta Materialia* 47 (2002) p. 89 – 94.

[126] Bououdina M., Luklinska Z., Guo Z.X. Effect of milling conditions on structural evolution and phase stability of [Ti(H₂) +Al + Nb] powder mixtures. *Materials Science and Engineering A* 474 (2008) p. 173–180.

[127] Tesmer J. R., Nastasi M. Handbook of modern ion beam materials analysis. Materials Research Society, EUA (1995).