

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

AMANDA RODRIGUES SERTÓRIO

Ligas Ni-Ti (Nitinol) com Efeito Memória de Forma –
Futuro ou Utopia ?

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da USP

São Paulo
2018

AMANDA RODRIGUES SERTÓRIO

Ligas Ni-Ti (Nitinol) com Efeito Memória de Forma –
Futuro ou Utopia ?

São Paulo
2018

AMANDA RODRIGUES SERTÓRIO

Ligas Ni-Ti (Nitinol) com Efeito Memória de Forma – Futuro ou Utopia ?

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo, Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de
Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Eduardo Franco de Monlevade

São Paulo
2018

TF-2018 1Se 692
2895713 H 2018 I

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009336

Catálogo-na-publicação

Sertório, Amanda Rodrigues

Ligas Ni-Ti (Nitinol) com Efeito Memória de Forma – Futuro ou Utopia ? /
A. R. Sertório -- São Paulo, 2018.
61 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Nitinol 2. Efeito Memória de Forma 3. Superelasticidade 4. Transformação
Martensítica I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho com todo meu amor e carinho à minha mãe Rosemeire Rodrigues de Lima, para que eu possa, mesmo que minimamente, retribuir todo apoio, sacrifício, amor e dedicação que eu sempre tive.

Dedico também ao meu avô Roque Rodrigues de Lima (*in memoriam*), pelo carinho e pelos valores transmitidos, além de ser uma inspiração mesmo que na ausência.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr Eduardo Franco de Monlevade, meus primeiros agradecimentos, por toda ajuda e compreensão.

Aos meus amigos do PMT, por me acompanharem nessa jornada, com todas as angústias e noites mal dormidas, mas também com alegrias, companheirismo e ensinamentos.

Às minhas amigas e parceiras do time de FSF da Poli, minha segunda família que me acolheu e me ensinou que o sucesso em conjunto depende de conseguir valorizar as individualidades. Por me proporcionarem tantos momentos incríveis e únicos, mesmo que felizes ou tristes ao longo desses anos. Por transformarem essa experiência que é a universidade em algo muito maior.

Aos meus amigos de longa data, por estarem sempre presentes, mesmo que distantes. Pelo apoio e pelos ensinamentos a partir de novas perspectivas, sempre evoluindo juntos.

Por fim, meus agradecimentos repletos de carinho à minha mãe, Rose, e aos meus irmãos, Lucas e Thiago, por todo o carinho e confiança incondicional, que me motivam a ir além. À minha namorada, Andréa, que com certeza fez parte de tudo isso, me desafiando, me incentivando e me confortando, explorando sempre o melhor em mim.

"For me, I am driven by two main philosophies: know more today about the world that I knew yesterday and lessen the suffering of others. You'd be surprised how far that gets you."

(Neil deGrasse Tyson)

RESUMO EXECUTIVO

A liga de Nitinol foi desenvolvida nos anos 60 e, com o passar dos anos, suas propriedades singulares, como o Efeito Memória de Forma (EMF) e a Superelasticidade, foram descobertas e exploradas de modo a expandir o campo de aplicações da liga. Com os avanços nos estudos, entende-se que tais propriedades estão ligadas à Transformação Martensítica, a qual ocorre por variação de tensão e temperatura de modo a alterar a sua estrutura cristalina e, assim, apresentar propriedades únicas e variadas. Com a manipulação desse conhecimento, o Nitinol passa a ser comercializada para uso clínico e, posteriormente, passou a ocupar lugar de destaque no ramo odontológico e médico (principalmente ortopedia e cardiologia), fazendo com que substituísse os aços inoxidáveis devido, principalmente, à biocompatibilidade e resistência apresentada. Além disso, sua recuperação elástica e baixa rigidez proporcionam forças constantes e mais leves, de modo a evitar danos ao tecido periodontal do paciente e, conseqüentemente, atingir resultados com menos tempo de tratamento e com mais conforto para o paciente.

Dentre as áreas mais inovadoras de atuação, há destaque para as fontes de energias alternativas, as quais reutilizam água quente residual dos processos industriais ou até se utilizam das variações térmicas atmosféricas para gerar energia mecânica e, conseqüentemente, energia elétrica.

Embora a liga apresente inúmeras vantagens frente às outras utilizadas no mesmo campo de aplicações, ainda não possui expressiva presença no mercado. Isso mostra que as vantagens que a liga traz em desempenho ainda não vencem a barreira do custo e da viabilidade econômica quando se busca escalabilidade. Pois mesmo se destacando pelo baixo custo frente às outras ligas que apresentam EMF, uma vez que as demais possuem metais nobres em sua composição (como ouro e platina), a grande quantidade de Titânio em sua composição promove alto desgaste no maquinário durante os processos de fabricação e, por tanto, aumento no custo final dos produtos. Dessa forma, espera-se que os avanços tecnológicos no setor de produção inovem a ponto de permitir que todo o potencial do Nitinol seja explorado e, assim, deixe de ser uma promessa para se tornar um dos materiais do futuro.

Palavras-chave: Nitinol, efeito memória de forma, superelasticidade, transformação martensítica.

ABSTRACT

The Nitinol alloy was developed in the 1960s and over the years its unique properties, such as the Shape Memory Effect (SME) and Superelasticity, were discovered and exploited in order to expand the field of alloy applications. As soon there were breakthroughs, it's possible to understand that such properties are related to the Martensitic Transformation, which occurs by varying the stress and temperature in order to modify the crystalline structure and, thus, to present unique and varied properties. From the moment the scientists learned how to induce this sort of transformation and manipulate it, the Nitinol alloy started to be commercialized for clinical use and later became a prominent device on the dental and medical field (mainly orthopedics and cardiology), replacing stainless steel mainly due to its biocompatibility and resistance presented. Besides that, its elastic recovery and low stiffness provide constant and lighter forces in order to avoid damage to the patient's periodontal tissue and, consequently, achieve results with less time of treatment and more comfort for the patient.

There are some very innovative areas of application, highlighting the alternative energy sources, which reuse residual hot water from industrial processes or even use thermal atmospheric variations to generate mechanical energy and, consequently, electric energy.

Although the alloy has many advantages compared to others that are used on the same field of applications, it still does not have a significant presence in the market. What shows us that the advantages that the alloy brings in performance is still not enough to overcome the barrier of cost and economic viability, when scaling is intended. Despite of being cheaper than the other alloys that present SME, since the others have noble metals in their composition (like gold and platinum), the great amount of Titanium in its composition results on much attrition and waste of the machinery during the processes of manufacturing and, therefore, it increases the final cost of the products. Thereby, technological advances in the production sector are expected to innovate to the point where the full potential of Nitinol can be exploited and then be no longer a promise to become one of the main materials in the future.

Keywords: Nitinol, shape memory effect; superelasticity, martensitic transformation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - William Buehler exibindo um fio de Nitinol.	21
Figura 2 - Diagrama de fases da liga Ni-Ti.	23
Figura 3 - Recorte do diagrama de fases da liga Ni-Ti.	24
Figura 4 -Representações gráficas da estrutura cristalina antes, (a) fase austenítica CCC, e depois do resfriamento e da transformação completa, (b) fase martensítica HC.	25
Figura 5 - Comparação entre as microestruturas da Austenita (CCC) e da Martensita (HC).	25
Figura 6 - Representação de como o volume do cristal se altera com o cisalhamento aplicado, em (a). No caso (b) a tensão cisalhante gera discordâncias e falhas de empilhamento. Em (c) a tensão cisalhante provoca o aparecimento de maclas.	26
Figura 7 – Curva do efeito de histerese que envolve as temperaturas A_s , A_f , M_s e M_f da Transformação Martensítica.	27
Figura 8 - Influência da proporção de Níquel na temperatura M_s da liga.	29
Figura 9 - Exemplo de como funciona o EMF.	30
Figura 10 - Transformações de fase da liga Ni-Ti associadas ao EMF.	31
Figura 11 - Histerese tensão-deformação que caracteriza a superelasticidade.	33
Figura 12 – (a) Comparação entre o comportamento elástico de um material metálico sem super-elasticiade. (b) Liga super-elástica.	34
Figura 13 - Região de Superelasticidade em verde.	35
Figura 14 - Propriedades de um fio de Nitinol SE508 da NDC, em temperatura ambiente e submetida à tensão uniaxial.	36
Figura 15 - Comparativo entre as curvas tensão x deformação do aço e do Nitinol.	38
Figura 16 - Fio ortodôntico em ação. Em(a) e (c) o início do tratamento com o fio consideravelmente flexionado. Em (b) e (d) o mesmo paciente 2 meses depois.	43
Figura 17 - Exemplo de traumatismo na costela causando tórax instável.	45

Figura 18 - Modelo de Grampo de Judet.....	45
Figura 19 - Procedimento de Angioplastia.(A) Inserção de um cateter pela artéria femoral. (B) Procedimento de Angioplastia por cateter balão. (C) Uso de stent na Angioplastia.....	47
Figura 20 - Modelos de Stents metálicos auto-expansíveis.....	48
Figura 21 - Exemplos de stents com memória térmica expansível.	49
Figura 22 - Stent de Nitinol auto-expansível para o tratamento de lesões da aorta torácica e veia cava, especialmente no caso de dissecção ou estenose.	49
Figura 23 - Como funcionam as molas helicoidais de Nitinol e como a estrutura se altera.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas e mecânicas do Nitinol e do Aço inoxidável.	39
Tabela 2 - Algumas propriedades do Nitinol, do Titânio puro e Ti-6Al-4V.	40

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Curva de Superelasticidade, tensão x deformação de cisalhamento. 37

Gráfico 2 - Gradiente da curva tensão x deformação de cisalhamento de liga superelástica. 37

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Relaciona E com G através do coeficiente de Poisson (ν).	38
--	----

LISTA DE SIGLAS

EMF	Efeito Memória de Forma
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
EUA	Estados Unidos da América
NY	Nova York
LEMF	Liga com Efeito Memória de Forma
SMA	<i>Shape Memory Alloy</i>
<i>Ms</i>	<i>Martensite start</i>
<i>Mf</i>	<i>Martensite finished</i>
<i>As</i>	<i>Austenite start</i>
<i>Af</i>	<i>Austenite finished</i>
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
HC	Hexagonal Compacto
LGWH	<i>Low-grade waste heat</i>
AVC	Acidente Vascular Cerebral

LISTA DE SÍMBOLOS

Ni	níquel
Ti	titânio
Cu	cobre
Co	cobalto
Au	ouro
Cd	cádmio
Pd	paládio
Fe	ferro
Al	alumínio
Zn	zinco
E	módulo de elasticidade (módulo de Young)
G	módulo de cisalhamento
ν	coeficiente de Poisson (adimensional)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	188
2. OBJETIVO.....	200
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	211
3.1 A evolução das ligas Nitinol.....	211
3.2 Propriedades da liga Nitinol.....	224
3.2.1 Transformação Martensítica nas ligas de Ni-Ti.....	244
3.2.2 Efeito de memória de forma (EMF).....	302
3.2.3 Superelasticidade (Pseudoelasticidade).....	322
3.2.4 Biocompatibilidade.....	355
3.2.5 Propriedades Mecânicas.....	366
3.3 Principais ligas comerciais.....	400
3.3.1 Nitinol®.....	400
3.3.2 Sentalloy®.....	411
3.3.3 Liga Ni-Ti com adição de Cu (CuNiTi).....	411
4. APLICAÇÕES.....	411
4.1 Medicina.....	422
4.1.1 Odontologia.....	422
4.1.2 Ortopedia.....	444
4.1.3 Cardiologia.....	466
4.1.4 Músculos artificiais.....	500
4.2 Energias alternativas.....	511
4.2.1 Exergy®.....	522
4.2.2 Energy from air.....	555
5. Conclusão.....	56
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

1. INTRODUÇÃO

Os metais não fazem parte da primeira classes de materiais explorados pelo homem, uma vez que a madeira constituía as primeiras armas de caça e defesa. Os materiais cerâmicos foram os primeiros materiais sintéticos, isto é, quando analisamos os materiais produzidos pela raça humana. Entretanto, é inegável a importância que os materiais metálicos tem na história. Tal descoberta foi tão revolucionária e crucial para o desenvolvimento das primeiras povoações que o período de maior evolução na era pré-histórica, a Idade dos Metais, na qual o aperfeiçoamento de ferramentas permitiu o surgimento de sociedades baseadas em agricultura e práticas de caça.

Ao longo da história, nota-se o quanto o desenvolvimento da metalurgia acelerou o desenvolvimento da sociedade, pois nesse contexto de melhora de qualidade de vida que as ligas metálicas começaram a surgir, com o bronze substituindo o cobre por sua maior resistência e, posteriormente, a dominação do aço. Milhares de anos depois, as ligas metálicas ainda são largamente estudadas com o intuito de encontrar combinações de propriedades que possibilite novas aplicações ou que melhore as condições atuais, com menor custo ou densidade, dentre outros.

Em meio a este cenário, em 1963, o engenheiro metalurgista e pesquisador americano Willian Buehler do Naval Ordnance Laboratory desenvolveu a liga de Níquel-Titânio (Ni-Ti), as quais são usualmente tratadas por "Nitinol". Tal denominação se trata de um acrônimo que envolve as siglas dos dois principais elementos componentes, Ni e Ti, mais a sigla do laboratório onde foi desenvolvida, NOL, logo, Ni-Ti-NOL. [1]

Com o passar dos anos, a liga passou a ser comercializada para uso clínico e, posteriormente, passou a ocupar lugar de destaque no ramo odontológico e médico (principalmente ortopedia e cardiologia) , fazendo com que substituísse os aços inoxidáveis devido, principalmente, à biocompatibilidade apresentada. Além disso, sua recuperação elástica e baixa rigidez proporcionam forças constantes e mais leves, de modo a evitar danos ao tecido periodontal do paciente e, conseqüentemente, atingir resultados com menos tempo de tratamento e com mais conforto para o paciente. [2]

As ligas foram aprimoradas e novas propriedades, importantes para a

expansão na aplicação dessas ligas, foram conferidas, como superelasticidade, termoativação e o efeito de memória de forma (EMF). [1] Dentre as ligas que apresentam esta última propriedade, as de Ni-Ti se destacam pelo baixo custo, uma vez que as demais possuem metais nobres, como ouro e platina, em sua composição, exceto pelas ligas de cobre. [2]

O EMF pode ser definido como uma propriedade de certos materiais que, após sofrer deformação plástica, possuem a capacidade de retornar ao seu estado original. Tanto o EMF quanto a superelasticidade estão relacionados com a transformação martensítica, à qual estão sujeitas as ligas de Ni-Ti. Assim, as ligas podem ser distinguidas pela propriedade que causa a transformação martensítica. Isto é, se for causada por uma carga aplicada, a liga é considerada superelástica. Caso o calor promova a mudança na estrutura cristalina, a propriedade envolvida é a termoativação. [1]

No Brasil, atualmente, o alto custo pago pelas indústrias do setor na importação dos produtos e sub-produtos motiva a pesquisa visando desenvolvimento de processos produtivos que permitam reduzir esse custo e viabilizar novas aplicações dessa liga. [7]

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo apresentar a liga equiatômica de Ni-Ti conhecida por Nitinol, no que tange suas propriedades mecânicas e elétricas, além da sua diferenciada biocompatibilidade, superelasticidade e seu efeito memória de forma. Relacionar o quanto a configuração microestrutural e a dinâmica de transformação de fases impacta no seu desempenho e, conseqüentemente, o quanto isso amplia gama de possibilidades de aplicações em diferentes setores da economia (odontologia, medicina, engenharia aeronáutica, energias alternativas, dentre outros).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A evolução das ligas Nitinol

Em 1963, no Laboratório Naval Americano na cidade de Silver Springs, em Maryland nos EUA, a liga de níquel-titânio de composição equiatômica foi desenvolvida pelo pesquisador William Buehler. [1] Antes de ser utilizada em tratamentos odontológicos, possíveis aplicações com esta liga eram atuadores elétricos e sensores de temperatura, uma vez que, quando aplicada uma corrente elétrica, a estrutura da liga sofre uma transformação de fase causada pelo calor. [3]



Figura 1 - William Buehler exibindo um fio de Nitinol.[7]

Em 1972, a Unitek Corporation passou a produzir a liga comercialmente conhecida como Nitinol®, com composição 55% de níquel e 45% de titânio, numa estrutura equiatômica, para aplicações clínicas. Embora ainda não fosse conhecido seu EMF ou sequer a superelasticidade que a liga poderia oferecer, ainda assim, foi considerada como um avanço. Tanto que, poucos anos depois, em 1976, inúmeras marcas de fios da liga foram lançadas no mercado ortodôntico, sendo esses caracterizados com alta recuperação elástica e baixa rigidez, ganhando vasta aceitação clínica por essas propriedades. Entretanto, ainda não apresentavam efeitos de termoativação ou sequer de superelasticidade. [1]

Foi apenas em 1985, na China, que uma nova liga de Ni-Ti desenvolvida especialmente para aplicações odontológicas apresentou propriedade superelástica. A nova liga, chamada primeiramente "Chinese Ni-Ti", possuía maior recuperação elástica, menor rigidez e menor deformação permanente pós-flexão que a convencional. A partir de então, passou a ser alvo de estudos que culminaram, no ano seguinte, em uma liga aplicada em fios odontológicos com propriedades similares chamada "Japanese Niti". Tais ligas passaram a ser produzidas pela empresa americana GAC Int. (NY, EUA) sob o nome de Sentalloy®^[1,3].

Na década de 90 surgiram as ligas termodinâmicas para fins comerciais, as quais, além da resiliência e da recuperação elástica presentes nas ligas superelásticas, possuem propriedade de termoativação, isto é, ativação pela temperatura bucal. Na mesma época, os fios de níquel-titânio com adição de cobre (CuNiTi), através da Ormco Corporation, surgiram no mercado compostos, basicamente, por níquel, titânio, cobre e cromo. Devido à incorporação de cobre, as propriedades termoativas são mais definidas do que os fios superelásticos e permitem a obtenção de um sistema com maior controle sobre o movimento dentário. ^[1]

Atualmente, considerando quão significativa é a aparência para a maioria da população, as empresas enxergaram uma demanda por fios ortodônticos esteticamente atraivos, de modo que receberam coberturas de teflon, resina epoxídica, dentre outras opções, mas sem comprometer as propriedades dos fios. Na verdade, alguns estudos mostram que a cobertura de Teflon auxilia a evitar o processo de corrosão do fio metálico, assim como os fios recobertos com resina epoxídica apresentam melhor resistência mecânica do que os não-recobertos. ^[1]

3.2 Propriedades da liga Nitinol

A liga de Nitinol apresenta propriedades mecânicas e elétricas excelentes, com elevada resistência à corrosão e à fadiga, superando ligas como a de titânio ASTM F 136 ou o aço inoxidável ABNT 316L. Além da notável biocompatibilidade, que expande as possibilidades de aplicação dessa liga na área da saúde. Entretanto, uma vez que algumas de suas propriedades variam conforme a fase na qual se encontra, é de grande valor que haja primeiramente um entendimento sobre seus mecanismos de

transformação microestruturais e, conseqüentemente, uma melhor assimilação das propriedades macroscópicas.

Conforme apresentado na figuras 2 e, posteriormente, com maior riqueza de detalhes na figura 3, o diagrama de fases da liga Ni-Ti mostra o quão estreita é a faixa de composição onde o Nitinol é estável, entre 48% e 58% de Ni [7].

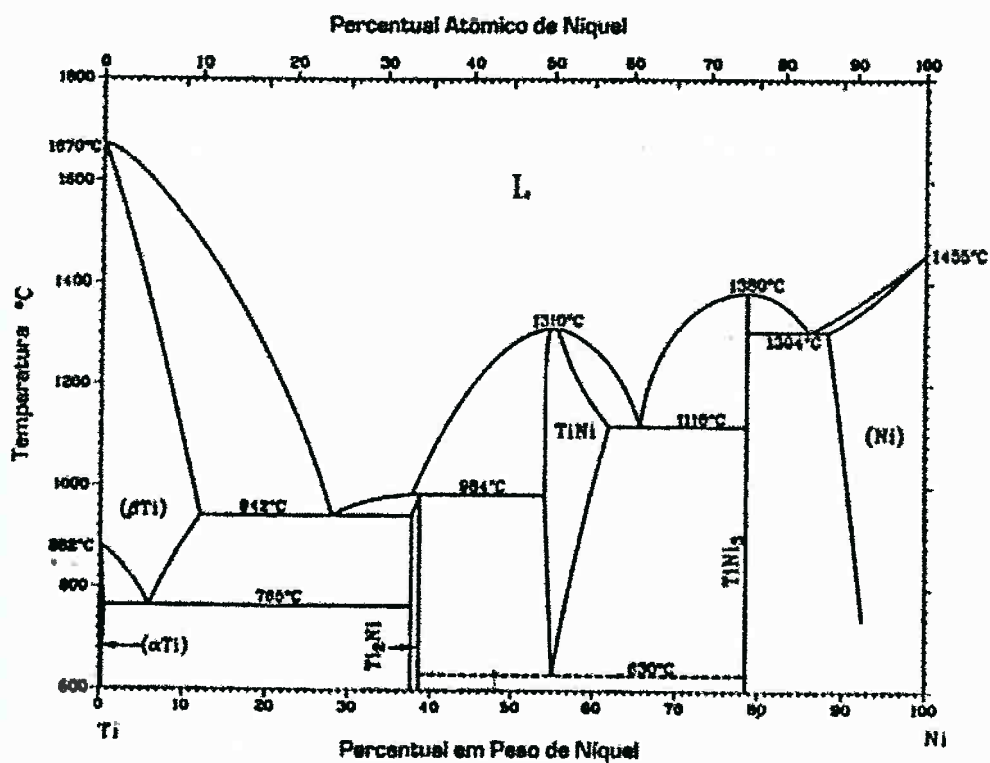


Figura 2 - Diagrama de fases da liga Ni-Ti. [8]

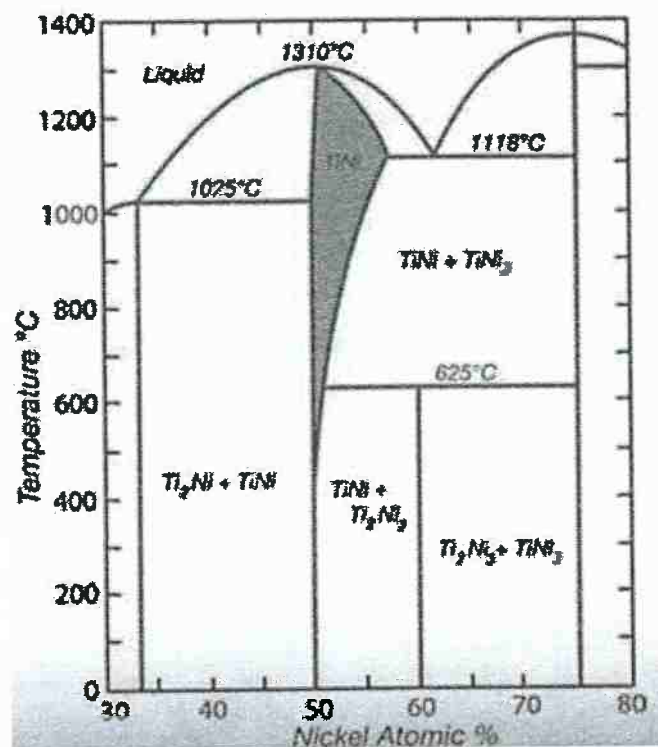


Figura 3 - Recorte do diagrama de fases da liga Ni-Ti.^[9]

X

Dessa forma, sob mudanças de temperatura, a liga sofre mudanças microestruturais, uma vez que ocorre Transformação Martensítica, as quais são determinantes para o desempenho das propriedades singulares dessa liga como o Efeito Memória de Forma e a Superelasticidade.

3.2.1 Transformação Martensítica nas ligas de Ni-Ti

A transformação martensítica pode ser definida como uma transformação de fase no estado sólido que ocorre sem a presença de componentes difusionais, sendo resultado de um movimento coordenado e/ou cooperativo entre os átomos da fase matriz que mantém uma estreita correspondência de reticulado entre as fases matriz e produto. Contudo, há mudança da estrutura cristalina, de austenita B2 (Cúbico de Corpo Centrada - CCC) para martensita B'19 (Hexagonal Compacto - HC), como visto na figura 4a e 4b. A condição necessária para que ocorra a transformação martensítica é termodinâmica, isto é, que a energia livre de Gibbs da martensita seja menor do que a da austenita. A transformação é acompanhada por uma variação dimensional e em superfícies polidas é possível observar o relevo. ^[2,4]

Para que a transformação ocorra, há também alguns requisitos:

- a fase martensítica pode ser tanto uma solução sólida substitucional como intersticial;
- a composição química da fase martensítica é a mesma da fase matriz austenítica;
- a transformação é acompanhada por uma variação dimensional e em superfícies polidas é possível observar o relevo;
- todo cristal de martensita possui um plano de hábito específico;
- existe uma relação de orientação cristalográfica particular entre a fase austenítica e a martensítica.

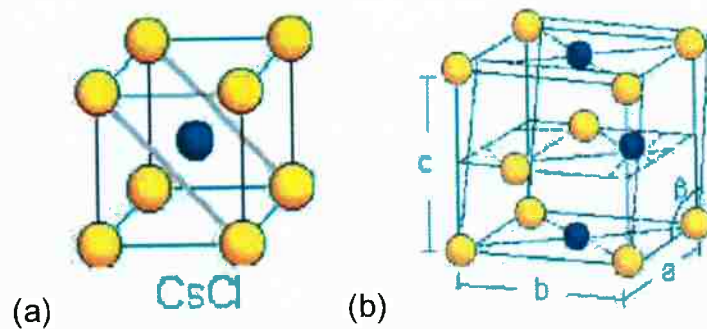


Figura 4 -Representações gráficas da estrutura cristalina antes, (a) fase austenítica CCC, e depois do resfriamento e da transformação completa, (b) fase martensítica HC. [2]

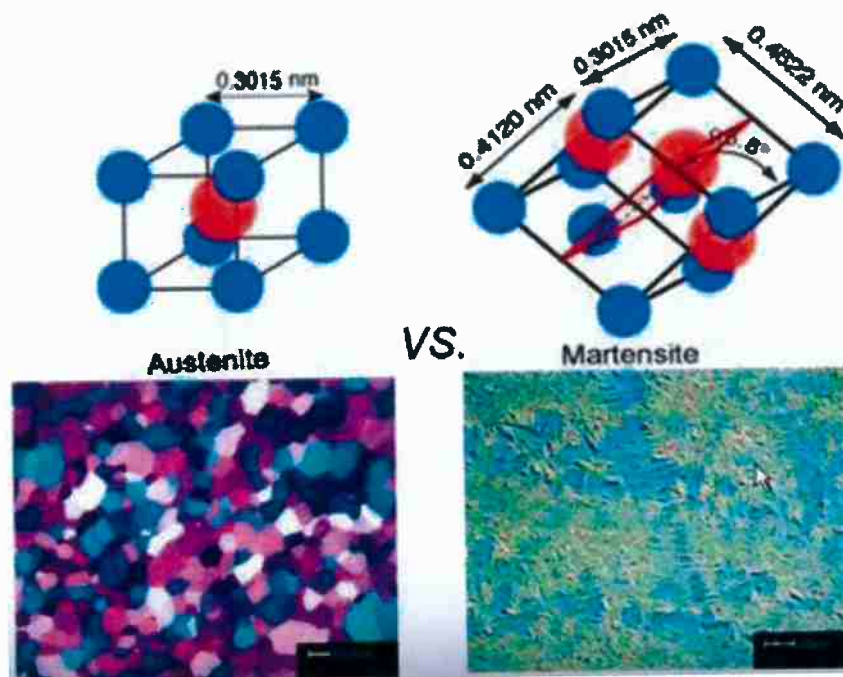


Figura 5 - Comparação entre as microestruturas da Austenita (CCC) e da Martensita (HC). [14]

Conforme visto na figura 5, a austenita apresenta estrutura mais ordenada e tamanho de grão fino. Enquanto a martensita possui estrutura menos simétrica e com as arestas em evidência do processo de maclação.^[14]

Nas ligas Ni-Ti, a transformação martensítica é o fenômeno que promove a recuperação das ligas com memória de forma. Durante a transformação martensítica, a geração de defeitos na estrutura cristalina é considerada inevitável, pois o volume de uma porção do cristal de austenita se altera. Se o volume aumenta mas a massa se mantém, lacunas serão criadas. Além disso, o volume da região transformada aumenta, o que exerce tensão nos arredores vizinhos não transformados. Tal tensão não consegue ser acomodada somente pela deformação elástica e gera uma considerável quantidade de deformação plástica com consequente geração e movimentação de discordâncias. Assim, os defeitos gerados podem ser por escorregamento falhas de empilhamento ou maclas. A quantidade de cada tipo de defeito gerado durante a transformação martensítica depende da composição química do metal. Nas ligas de Ni-Ti, onde a temperatura de transformação martensítica é baixa (as vezes abaixo de 0°C), a deformação da rede é acomodada preferencialmente pela formação de maclas no interior dos grãos de martensita, tornando possível o EMF. ^[2]

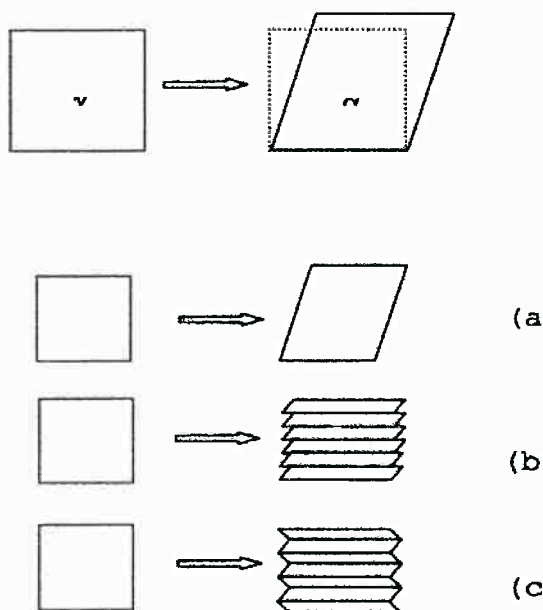


Figura 6 - Representação de como o volume do cristal se altera com o cisalhamento aplicado, em (a). No caso (b) a tensão cisalhante gera discordâncias e falhas de empilhamento. Em (c) a tensão cisalhante provoca o aparecimento de maclas. ^[2]

Portanto, a mudança na estrutura ocorre por dois principais motivos: mudanças de temperatura e tensão. Desconsiderando a formação de fases com diferentes composições, a fase mais estável deveria ocorrer independente da temperatura, entretanto, sem que haja uma força motriz para que ela se torne termodinamicamente estável e se forme dentro da fase existente, uma fase pode persistir e continuar existindo mesmo que a faixa de temperatura não indique sua estabilidade termodinâmica. Isto pode estar associado à barreira de nucleação, ou seja, segundo a teoria de nucleação no estado sólido, tanto energia interfacial quanto a energia elástica exercem forte influência sobre a nucleação. A energia elástica que surge conforme a transformação de fase ocorre é de extrema importância para as transformações que ocorrem por cisalhamento, uma vez que a perda de energia associada às deformações elásticas resultam no contraponto ao efeito da barreira de nucleação e, conseqüentemente, observamos histerese nas transformações de fase durante o ciclo térmico das ligas com efeito memória de forma (LEMF).

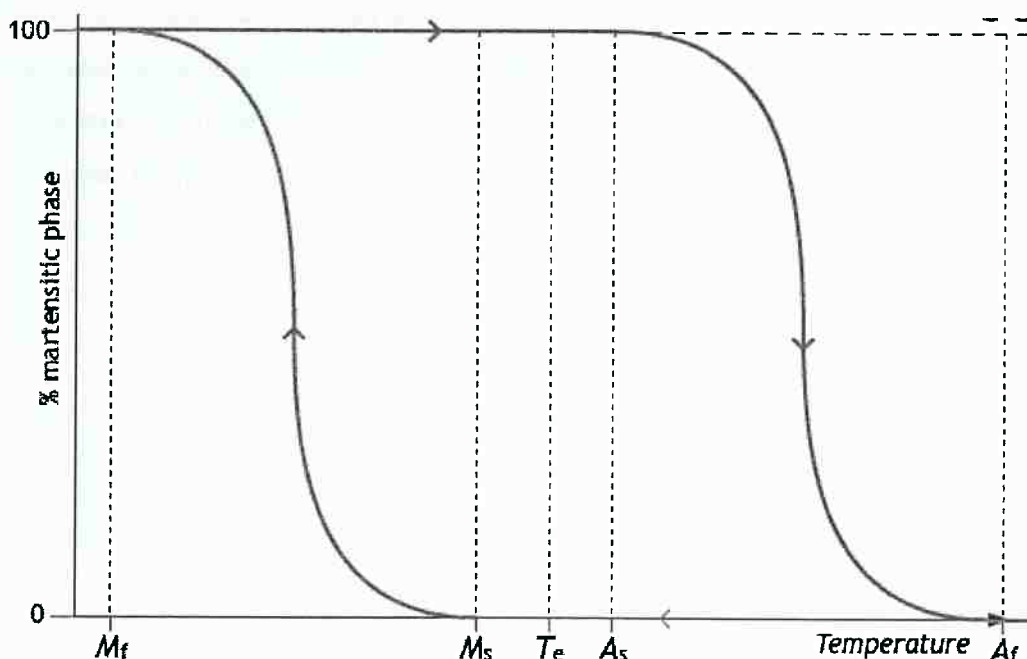


Figura 7 – Curva do efeito de histerese que envolve as temperaturas A_s , A_f , M_s e M_f da Transformação Martensítica.^[12]

Como visto na figura 7 acima, a transformação ocorre dentro de uma faixa de temperaturas, as quais são descritas a seguir:

- A_s (*Austenite start*) é a temperatura de início da fase austenítica, ou seja, é a temperatura em que a fase martensítica começa a se transformar na fase austenítica;

- *Af (Austenite finish)* é a temperatura final da fase austenítica, ou seja, é a temperatura na qual a fase martensítica se transformou completamente em austenítica, embora essa transformação completa corresponda a uma proporção menor do que 100% do material em transformação;
- *Ms (Martensite start)* é a temperatura inicial de martensita, isto é, a temperatura durante o resfriamento na qual a fase austenítica começa a retornar à fase de martensite;
- *Mf (Martensite finish)* é a temperatura final da martensita, isto é, a temperatura em que a fase austenítica retornou completamente à fase de martensita.

Vale também ressaltar que tais temperaturas não são muito bem definidas, uma vez que dependem de condições experimentais, como taxas de aquecimento/resfriamento. [12]

Além da austenita (CCC, estabilizada em altas temperatura e resistente à deformação) e da martensita (monoclínica, estabilizada em baixas temperaturas e pouco resistente à deformação), pode haver outra fase em certas ligas de Ni-Ti. Tal ocorrência depende do teor de níquel e do tratamento térmico dado à liga. Esta fase é considerada uma fase intermediária entre a austenita e a martensita e apresenta um célula unitária romboédrica, sendo assim denominada *fase-R*. Sendo assim, a transformação pode ser segmentada em duas etapas:

- I. Mudança nos parâmetros de rede, de modo que ocorra toda a movimentação atômica necessária para a formação da nova fase. Logo, a quebra de simetria confere ao material uma estrutura trigonal;
- II. Deformação orientada da fase através de cisalhamento cooperativo, assim, a nova estrutura é capaz de se acomodar. Tal acomodação deve ocorrer, preferencialmente, pelo mecanismo de maclação, uma vez que este é reversível, ao contrário do mecanismo de escorregamento que resulta em deformação permanente.

Apesar de contribuir com um pequeno ganho de memória de forma, em torno de 0,75% na deformação, a fase R é praticamente ignorada nas ligas comerciais. No caso em que a fase intermediária da transformação com estrutura romboédrica (R) for induzida por tensão, são incluídas na curva de histerese as temperaturas *Rs* e *Rf*. [2,4]

Há diferenças interessantes na transformação martensítica em materiais com EMF, as quais envolvem um mecanismo um pouco diferente no que diz respeito à

transformação reversa (austenítica), uma vez que esta é favorecida pela energia elástica armazenada na rede durante a transformação martensítica, sendo este é motivo pelo qual nestas ligas frequentemente a temperatura A_s é menor do que M_s . Outra importante diferença é que incrementos ou decrementos de temperatura são acompanhados de incrementos ou decrementos proporcionais de fase transformada, ao contrário da transformação martensítica típica dos aços, que ocorre de uma só vez e descontroladamente.^[2]

Outro efeito interessante é a influência da proporção de Ni presente na liga sobre a temperatura M_s , conforme pode ser visto na figura 8 abaixo. Logo, podemos concluir que o aumento da fração de Ni na liga causa uma queda no valor da temperatura M_s .

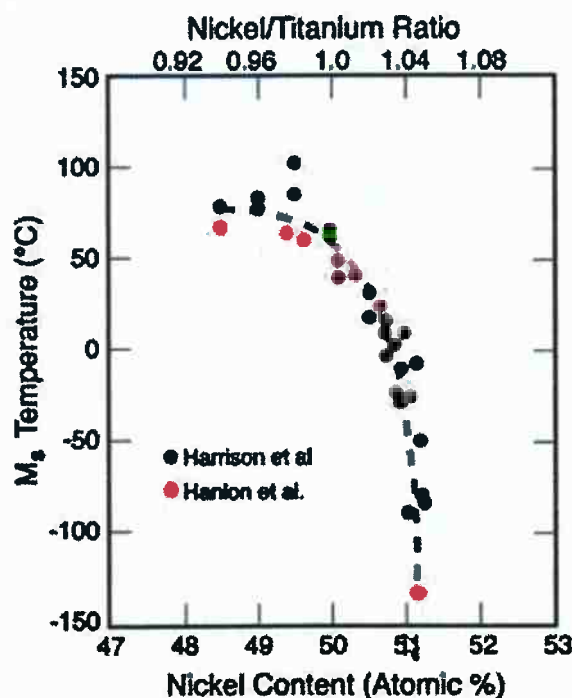


Figura 8 - Influência da proporção de Níquel na temperatura M_s da liga.^[13]

Quando as ligas ricas em níquel são envelhecidas sob temperaturas apropriadas, a fase R martensítica pode aparecer. Isto também ocorre com a adição de um terceiro elemento como Fe ou Al nessas ligas. No caso da adição de Cu ou Pd nas ligas Ni-Ti, pode resultar em fase B'19 martensítica.^[18]

Historicamente, a primeira transformação de fase sólida observada em uma liga com efeito memória de forma foi em ligas Au-Cd por Arne Ölander em 1932.^[16] Alguns

anos depois, em 1949, foram observados fenômenos semelhantes em outras ligas, como a de Cu-Zn, surgindo com isso o conceito de transformação martensítica termoelástica. Mas foi apenas na década de 60 que todos os conceitos se encaixaram com a descoberta do efeito memória de forma em ligas de Ni-Ti. [19]

3.2.2 Efeito de memória de forma (EMF)

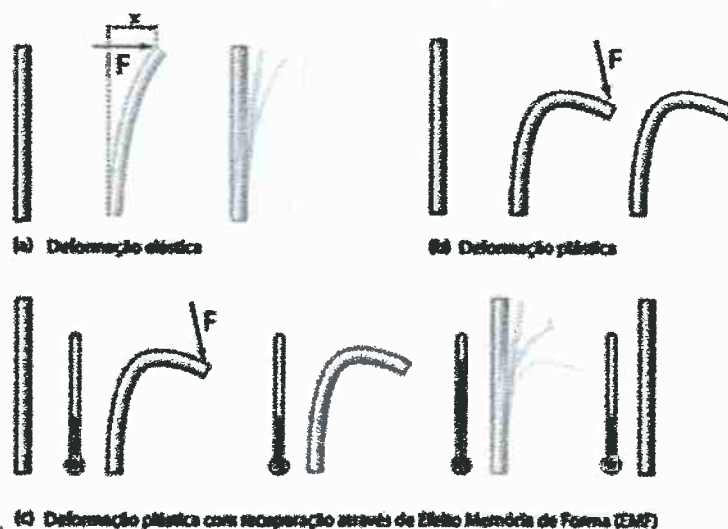


Figura 9 - Exemplo de como funciona o EMF. [4]

Em materiais convencionais, uma vez ultrapassado o limite de escoamento, mesmo que a carga aplicada seja retirada, o material apresentará uma deformação plástica permanente, que corresponde à mudança macroestrutural da forma causada por escorregamento dos planos cristalinos. Porém, nas ligas com EMF, é possível uma reversão das dimensões iniciais após deformação plástica “aparente” e reaquecimento. É como se o material realmente se “lembrasse” da sua forma original e retornasse à ela. Vale salientar que a deformação plástica é “aparente”, pois não ocorre por escorregamento dos planos cristalinos, mas no caso está baseado, cristalograficamente, na movimentação interna dos contornos de variantes ou intervariantes da martensita.[2,5]

Quando a martensita se forma apenas por ativação térmica, é denominada martensita maclada. Quando há também uma tensão associada à temperatura, é denominada martensita demaclada. Como podemos observar na figura 10, a martensita maclada se transforma em martensita demaclada através de deformação.

Por sua vez, a austenita se forma com o aquecimento da martensita demacada, a qual, ao ser resfriada, recupera tanto sua forma quanto sua estrutura original.^[2,5]

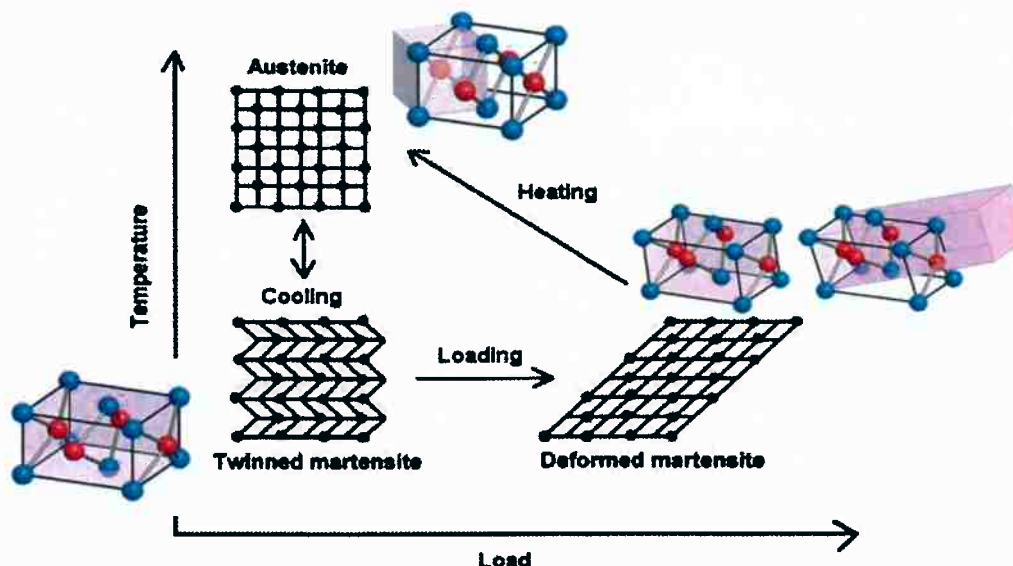


Figura 10 - Transformações de fase da liga Ni-Ti associadas ao EMF. ^[6]

Dependendo da composição da liga, do tamanho de grão, da textura do material, do histórico mecânico e térmico, podem ser totalmente recuperadas deformações de até 10%. É importante ressaltar que, no caso das ligas Ni-Ti, um material que tenha recuperado sua forma depois de aquecido, não retorna à sua forma deformada se resfriado àquela temperatura em que se deu a deformação inicialmente. Entretanto, há casos de EMF de duas vias, isto é, um material que tenha sido deformado em uma certa temperatura é capaz de recuperar sua forma original quando aquecido e também retornar a sua forma deformada quando resfriado até a temperatura em que se deu a deformação. Embora a magnitude deste efeito seja de 10 a 20 vezes menor do que o EMF de uma via, recuperando deformações da ordem de 1% em ambos os sentidos no efeito memória de forma de duas vias. ^[2,5]

Um fator ainda controverso academicamente quanto ao EMF é o de que as ligas Ni-Ti se decompõem quando submetidas a resfriamento lento partindo de altas temperaturas ou envelhecimento sob $T < 600^{\circ}\text{C}$. Alguns autores, como REIS, OTSUKA e WAYMAN, dizem que a decomposição $\text{TiNi} \rightarrow \text{TiNi} + \text{Ti}_3\text{Ni}_4 \rightarrow \text{TiNi} + \text{Ti}_2\text{Ni}_3 \rightarrow \text{TiNi} + \text{TiNi}_3$ resulta na precipitação de Ti_3Ni_4 com morfologia de plaquetas finas e coerentes com matriz, as quais causam distorções na rede cristalina, endurecendo a matriz

austenítica e promovendo uma melhora à reversibilidade da transformação martensítica, o que favorece o EMF. [2,5]

3.2.2.1 Treinamento para EMF

O EMF faz uso de Transformação Martensítica para conferir propriedades singulares ao material através de tratamento térmico que define a forma que o material vai memorizar sob temperaturas acima da A_f . [12]

Assim, o material é tratado termo-mecanicamente, o que envolve a manutenção a uma temperatura alta (geralmente bem acima de A_f), seguida por resfriamento (abaixo de M_f), enquanto que mantido mecanicamente restrito para adquirir a forma em questão. O relaxamento do estresse ocorre durante o período de espera e, em seguida, durante o resfriamento, a transformação ocorre de maneira a minimizar a mudança geral da forma. Quando uma parte da rede austenítica cisalha de modo a formar a fase martensítica, geralmente há várias direções alternativas nas quais ela pode fazer isso, formando as denominadas “variantes”. [12]

Dessa forma, tal “treinamento” predispõe o material a adotar a forma em questão quando ocorre a transformação de fase, uma vez que esta minimiza a energia de deformação elástica associada. [12]

3.2.3 Superelasticidade (Pseudoelasticidade)

O fenômeno da superelasticidade (SE) ocorre em temperaturas ligeiramente acima da A_s - sob as quais a fase austenítica é mais estável termodinamicamente-, embora sem qualquer mudança de temperatura. Uma vez que determinada tensão mecânica é imposta ao material, de modo que o cisalhamento cooperativo associado promova o processo de maclação por acomodação de defeitos, este sofre transformação de fase austenítica para martensítica induzida pelo estresse. São possíveis deformações relativamente grandes, em torno de 8% , enquanto o convencional é de 0,5% na maioria dos metais. [12]

Conforme a tensão aplicada aumenta, a proporção de fase martensítica formada acompanha o crescimento, entretanto, isso não ocorre linearmente, mas sim

com alta taxa de transformação de fase sob pouco aumento na tensão aplicada. Isso resulta no „platô superelástico“ que é característico e pode ser observado na curva abaixo. [12]

Embora a deformação elástica seja muito maior do que a convencional, ela é assim denominada por ser totalmente recuperável, isto é, quando a carga aplicada é removida, o material retorna às dimensões originais conforme há uma transformação reversa de volta à fase austenítica. [12]

Dessa forma, a SE é uma propriedade caracterizada pelo comportamento atípico da liga em relação ao clássico gráfico de carga /deflexão, uma vez que a histerese é altamente incomum em materiais metálicos como pode ser visto na figura 12. Enquanto a liga está no regime elástico, comporta-se de maneira convencional, sendo caracterizada por uma estrutura austenítica B2. Entretanto, a partir do momento em que o seu limite “pseudoelástico” é ultrapassado, a liga sofre maior deformação com um acúmulo de carga praticamente constante e torna-se martensita, que pode ser observado como o platô no esboço de gráfico da figura 11 abaixo. [12]

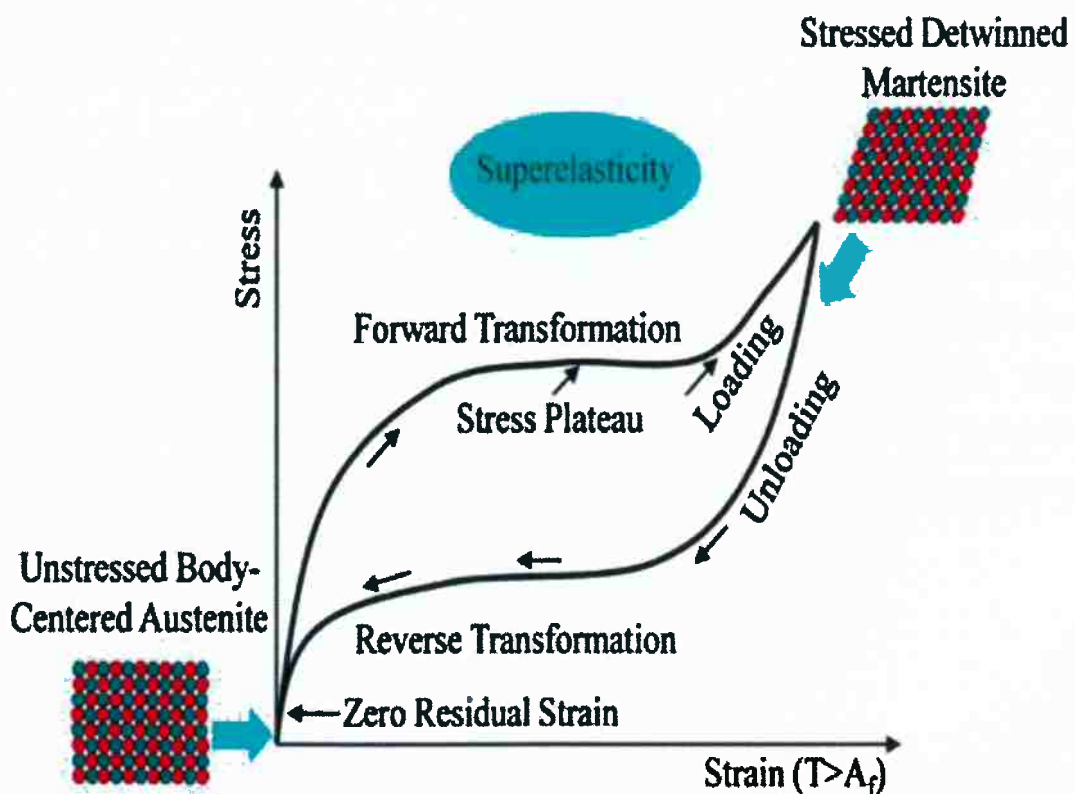


Figura 11 - Histerese tensão-deformação que caracteriza a superelasticidade. [1]

Assim, a superelasticidade é caracterizada pela histerese de tensão-deformação (Figura 11) de um material deformado sob temperatura na qual a fase predominante seja martensítica. [4,12]

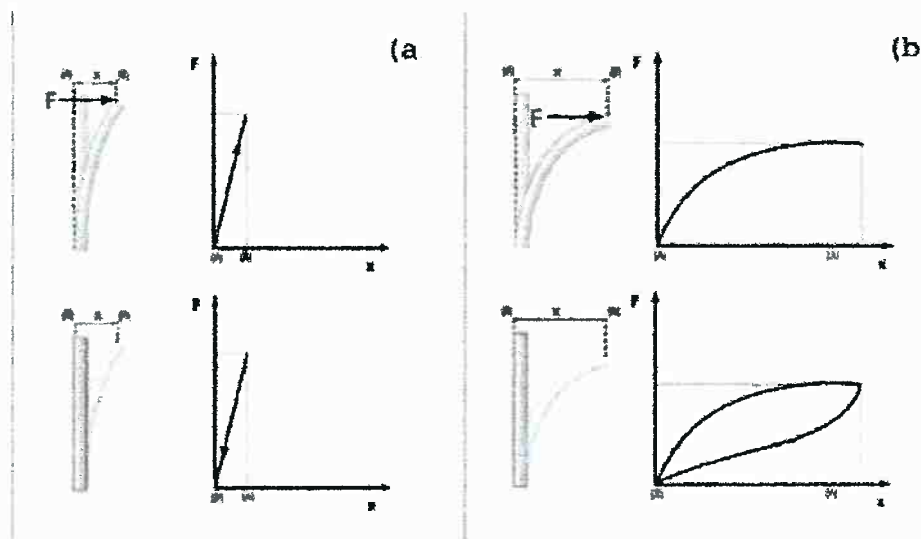


Figura 12 – (a) Comparação entre o comportamento elástico de um material metálico sem superelasticidade. (b) Liga super-elástica. [25]

Há limites para as faixas tensão aplicada e temperatura dentro dos quais o fenômeno de superelasticidade ocorre. Para definir tais limites, podemos ver na figura 13 que a tensão necessária para induzir a transformação de martensita para austenita aumenta conforme a temperatura. Por outro lado, a tensão necessária para movimentação de discordâncias decresce com o aumento de temperatura, uma vez que este aumento facilita a movimentação e, logo, requer menos tensão aplicada. Por fim, considerando que o efeito da super elasticidade ocorre apenas sob temperaturas acima da A_s , podemos delimitar a „região de superelasticidade“. [12]

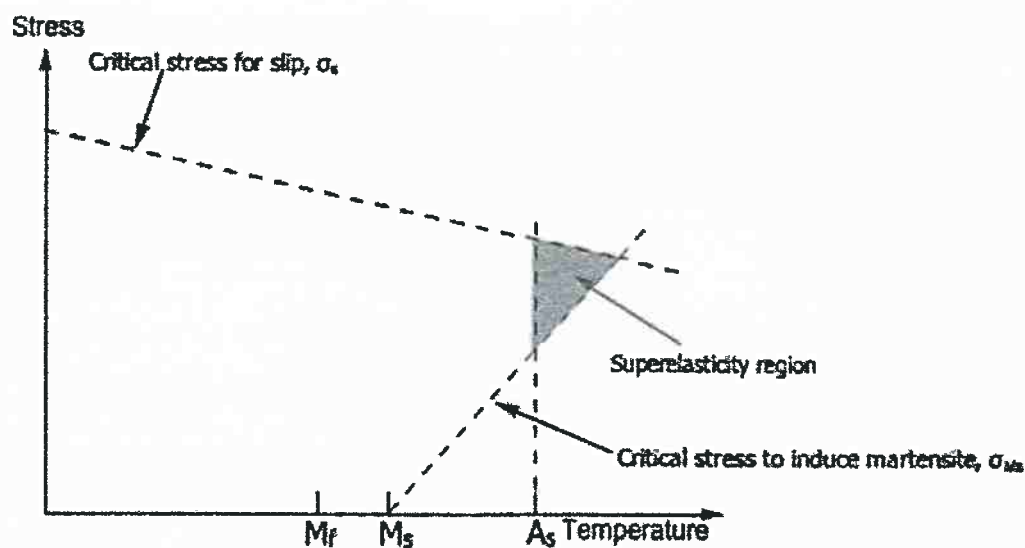


Figura 13 - Região de Superelasticidade em verde.^[12]

3.2.4 Biocompatibilidade

Para a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), a biocompatibilidade é definida como „a capacidade de um biomaterial possuir uma resposta apropriada a uma aplicação específica, com o mínimo de reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas, quando em contato com os tecidos vivos ou fluidos orgânicos, de forma a viabilizar sua utilização sem prejuízos consideráveis à saúde do paciente“. ^[15]

O titânio puro já apresenta elevada biocompatibilidade, contudo, não possui propriedades mecânicas adequadas para ser usado em implantes e outras aplicações médicas e odontológicas. Por isso, quando associado ao níquel, a liga NiTi mostra-se completa para tais bioaplicações. ^[7]

Por outro lado, uma vez que o níquel é considerado tóxico - uma vez que pode causar desde reações alérgicas até levar a um câncer, dependendo da concentração -, poderia haver uma preocupação quanto ao “envenenamento” em decorrência à exposição dos tecidos. Entretanto, o Nitinol apresenta formação de uma camada de TiO_2 em sua superfície, o que evita a presença de níquel puro na superfície do material, garantindo que não haverá quaisquer formas de contato direto com a fase tóxica e, com isso, evitando a contaminação. Além disso, o níquel se faz presente na forma de um composto intermetálico, com isso a força de ligação entre os componentes é maior do que em elementos de liga, garantindo que não haja liberação

de íons níquel. Por esse motivo, no caso de aplicações nas quais há contato direto com a mucosa por períodos longos de tempo, as ligas Ni-Ti apresentam elevada resistência à corrosão, não liberam íons e nem geram respostas alérgicas. Ou seja, apresenta biocompatibilidade com os tecidos e além das propriedades mecânicas necessárias.^[7]

3.2.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas da liga Nitinol não podem ser especificadas com precisão, uma vez que dependem fortemente do histórico de processos aos quais foi submetida (se sofreu encruamento ou recozimento) e da temperatura na qual se encontra, por causa das mudanças estruturais que sofre e das consequentes diferenças de propriedades.

As propriedades apresentadas na figura 14 abaixo referem-se a uma liga padrão em forma de fio reto sob temperatura ambiente e submetida à tensão uniaxial enquanto testada.

Nitinol SE508 Wire*

PHYSICAL PROPERTIES

Melting Point:	2390°F	1310°C
Density:	0.234 lb/in ³	6.5 g/cm ³
Electrical Resistivity:	32 µohm-in	82 µohm-cm
Modulus of Elasticity:	6-11 x 10 ⁶ psi	41-75 x 10 ³ MPa
Coefficient of Thermal Expansion:	6.1 x 10 ⁻⁶ /°F	11 x 10 ⁻⁶ /°C

MECHANICAL PROPERTIES

Ultimate Tensile Strength (UTS):	160-200 x 10 ³ psi	1100-1150 MPa
Total Elongation (min):	10%	10%

SUPERELASTIC PROPERTIES

Loading Plateau Stress @ 3% strain (min):	65 x 10 ³ psi	450 MPa
Permanent Set (after 6% strain) (max):	0.2%	0.2%
Transformation Temperature (A _p):	41 to 64° F	5 to 18° C

Nickel (nominal):	55.8 wt. %
Titanium:	Balance
Oxygen (max):	0.05 wt. %
Carbon (max):	0.02 wt. %

Figura 14 - Propriedades de um fio de Nitinol SE508 da NDC, em temperatura ambiente e submetida à tensão uniaxial. ^[10]

Os módulos de cisalhamento (G) e de elasticidade/ Young (E) dependem da tensão aplicada e da temperatura. Para determiná-los, podemos inicialmente inferir o módulo de Young da fase austenítica da relação linear do início da curva, como visto gráfico 1 abaixo. [12]

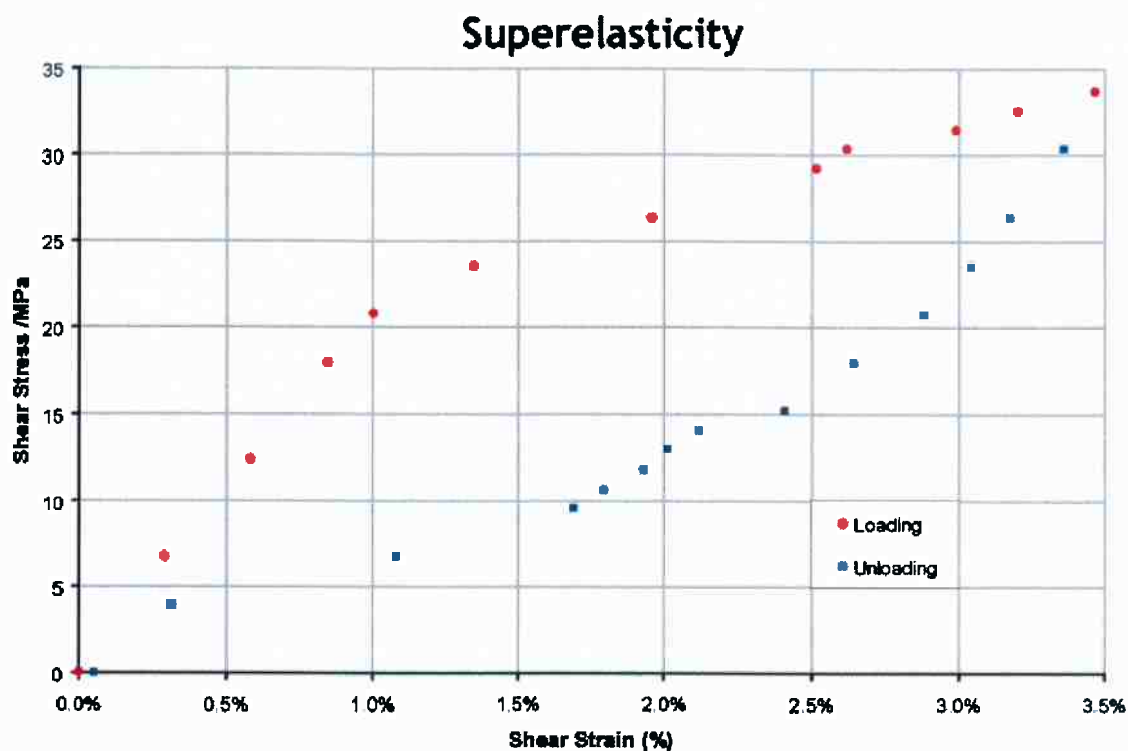


Gráfico 1 - Curva de Superelasticidade, tensão x deformação de cisalhamento. [12]

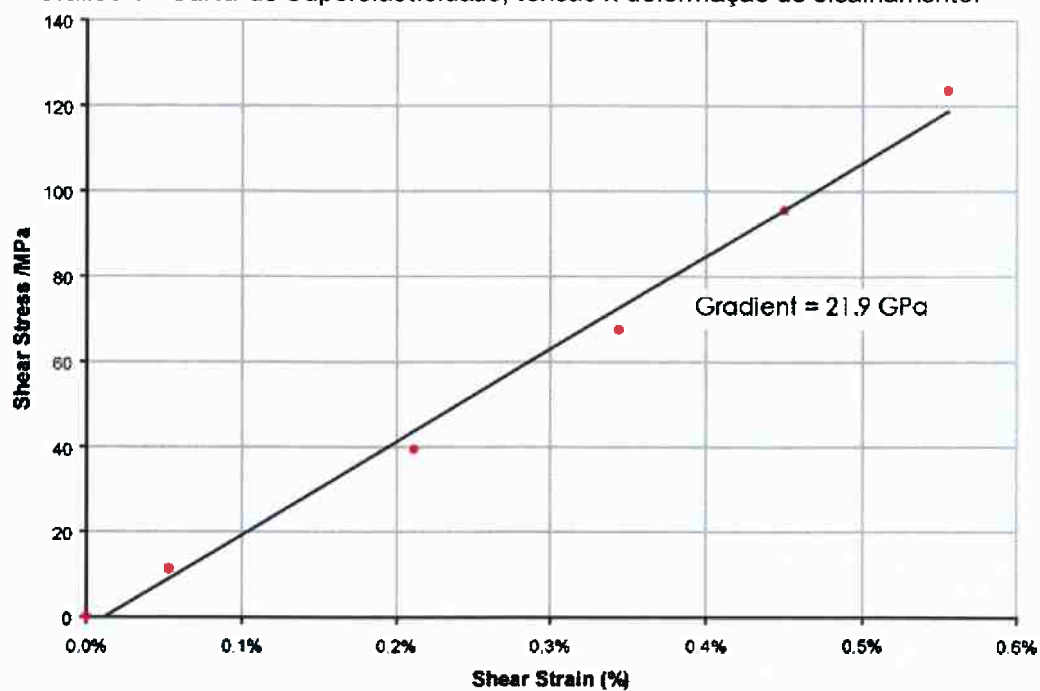


Gráfico 2 - Gradiente da curva tensão x deformação de cisalhamento de liga superelástica. [12]

No gráfico 2 acima, o gradiente fornece o valor do módulo de cisalhamento (G), que neste caso ficou próximo a 22GPa, e através do coeficiente de Poisson do Nitinol ($\nu = 0,3$), obtém-se o E pela equação 1 a seguir:

$$\nu = \left(\frac{E}{2G} \right) - 1$$

Equação 1 - Relaciona E com G através do coeficiente de Poisson (ν).

Neste caso, $E = 60$ GPa, aproximadamente, o que é dentro da faixa de valores esperada.

Ao compararmos as propriedades da liga de Nitinol com o aço, por exemplo, fica evidente o efeito de superelasticidade, como podemos ver nas curvas na figura 15 a seguir.

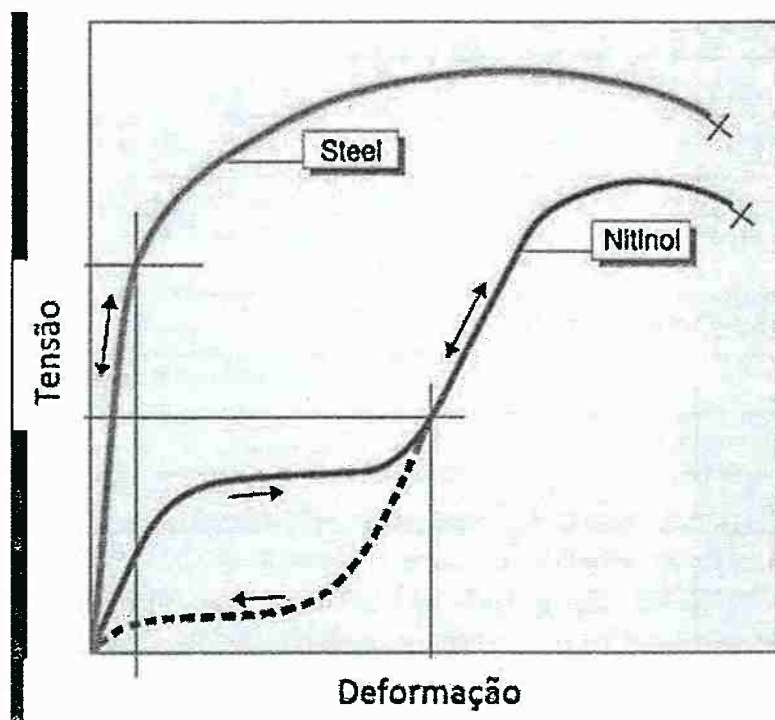


Figura 15 - Comparativo entre as curvas tensão x deformação do aço e do Nitinol. [4]

Comparando as propriedades do nitinol com a do aço inoxidável, conforme a tabela 1 abaixo, que normalmente é um de seus principais concorrentes em diversas aplicações, notamos inúmeras vantagens que o Nitinol oferece, como:

- maior deformação elástica;
- maior resistência mecânica (tanto à tração quanto ao torque);
- menor densidade;
- não-magnético;
- melhor biocompatibilidade.

Dessa forma, são possíveis dispositivos mais leves, mais resistentes e com maior garantia de que não será rejeitado pelo organismo nos casos de aplicações médicas. Além de que o paciente pode realizar procedimentos e exames, como ressonância magnética, sem que haja quaisquer complicações, pois diferentemente do aço inoxidável, quase não apresenta interação com campos magnético.

Tabela 1 - Propriedades físicas e mecânicas do Nitinol e do Aço inoxidável.^{[11]X}

Propriedade	Nitinol	Aço inoxidável
Deformação Elástica	8,0%	0,8%
Resistência à tração [Mpa]	1240	760
Modulo Elasticidade [Gpa]	48	193
Resistividade [$\mu\Omega$ cm]	80-100	70
Densidade [g/cm^3]	6,45	8,03
Coeficiente de expansão térmica [$cm/cm/^\circ C$]		
Martensita	$6,6 \times 10^{-6}$	$17,3 \times 10^{-6}$
Austenita	$11,0 \times 10^{-6}$	
Resistência ao torque	Excelente	Razoável
Magnetismo	Não	Sim
Biocompatibilidade	Excelente	Razoável

Quando comparamos com outras ligas de Titânio, a diferença fica ainda mais evidente, vide tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Algumas propriedades do Nitinol, do Titânio puro e Ti-6Al-4V. ^[11]

	Nitinol		Titânio Puro	Ti-6Al-4V
	Austenita	Martensita		
Tensão de Ruptura [MPa]	800-1500	103-1100	540-740	920-1140
Límite de resistência [MPa]	100-800	50-300	390	830-1070
Módulo de elasticidade [GPa]	70-110	21-69	105-110	100-110
Alongamento na Ruptura [%]	1-20	até 60	16	8

3.3 Principais ligas comerciais

3.3.1 Nitinol®

Principal liga comercial de Ni-Ti, possui ótimas propriedades elétricas e mecânicas, alta resistência à corrosão e à fadiga, sendo estas iguais ou superiores a do aço inoxidável, além de uma excelente biocompatibilidade.

Quanto às propriedades elétricas, quando há uma corrente elétrica passando pelo fio de Nitinol, ocorre uma transformação de fase causada pelo calor o que acarreta na possibilidade de ser utilizado como atuador elétrico e sensor de temperatura. Por causa de sua excelente biocompatibilidade, o Nitinol vem sendo utilizado como biomaterial em diferentes aplicações da área da saúde, como: fios ortodônticos, materiais ortopédicos, fios guias, stents, filtros e componentes para a realização de cirurgias menos invasivas. Em outras áreas é utilizado para confecção de chaves eletrônicas, armações para óculos, aplicação em controladores, junção de tubos, conectores eletrônicos, entre outros. Mas as duas propriedades mais importantes do Nitinol continuam sendo o efeito de memória de forma e a superelasticidade.

O Brasil ainda importa grande parte dos produtos à base de Ni-Ti na área médica e o grande custo de importação motiva a tentativa de desenvolvimento nacional da liga de Ni-Ti e de seus subprodutos. Com isso, haveria uma redução do custo associado, o que abriria oportunidades ao acesso de uma parcela maior da

população a tais benefícios. Atualmente, há um estudo para fabricação nacional do fio de Nitinol no LdTM/UFRGS utilizando Metalurgia do Pó Convencional para a obtenção da liga e extrusão e trefilação para seu pós-processamento. [3]

3.3.2 Sentalloy®

Chamadas originalmente de "Japanese Ni-Ti", foram desenvolvidas em 1986, e lançadas no mercado pela GAC em 1991 como NeoSentalloy, com o intuito de oferecer propriedades melhores que as ligas já existentes. Apresentava maior recuperação elástica e menor rigidez que a de Ni-Ti convencional de mesma secção transversal, além de menor deformação após flexão. A liga possuía maior flexibilidade e menos desconforto para o paciente do que outros fios NiTi, como o Nitinol. [1]

3.3.3 Liga Ni-Ti com adição de Cu (CuNiTi)

Em meados da década de 90, os fios de níquel- titânio com adição de cobre (CuNiTi) foram introduzidos no mercado, pela Ormco Corporation, compostos, basicamente, por níquel, titânio, cobre e cromo. Devido à incorporação de cobre, suas propriedades termoativas são mais definidas do que os fios superelásticos de NiTi, além de permitir a obtenção de um sistema ótimo de forças, com controle mais acentuado do movimento dentário. [1]

4. APLICAÇÕES

Desde a sua descoberta, as ligas com efeito memória de forma (LEMF) são principalmente usadas no ramo da Bioengenharia, por exemplo, nos aparelhos dentários, no reforço de artérias e veias, em próteses, como reforço de ossos partidos, dentre outros. Contudo, atualmente podem ser encontradas em diferentes contextos, tais como nos transportes aéreos (em asas dos aviões, helicópteros e naves espaciais), nas armações dos óculos, em turbinas de gás, nos sistemas de proteção contra o fogo e de anti queimadura dos chuveiros. [19]

Também são muito utilizados como atuadores, isto é, para produzir movimento em resposta a mudanças de temperatura. Como exemplo podemos citar uma janela de efeito estufa, que abre e fecha automaticamente em resposta às mudanças de temperatura. [19]

Outros exemplos ainda incluem o Boeing 787, onde pequenas divisas na borda traseira do motor se movem com variação de temperatura. Na decolagem, o motor está mais quente e eles se movem para uma posição que faz o motor funcionar mais silenciosamente. No entanto, uma vez longe do aeroporto, o motor esfria em ar mais alto e as abas se movem para proporcionar melhor economia de combustível. Por fim, temos os cliques usados para manter os painéis solares instalados no Telescópio Espacial Hubble e na Estação Espacial Internacional. Quando estão frios, mantêm os painéis fechados, mas quando estão no espaço, quando os painéis aquecem devido ao sol, os grampos desfazem e permitem que os painéis se desenrolem até ao seu tamanho total, sendo preferidas as soluções mecânicas aos sistemas elétricos, uma vez que são mais simples e, portanto, mais confiáveis (com menor possibilidade de falhas).[19]

4.1 Medicina

A biocompatibilidade é a propriedade chave do Nitinol para as aplicações na medicina, entretanto, as propriedades diferenciais são EMF e superelasticidade. Com isso, podemos citar 3 principais áreas médicas nas quais o Nitinol exerce certo protagonismo: Odontologia, Ortopedia e Cardiologia.

4.1.1 Odontologia

A principal área de aplicação das ligas Ni-Ti é a odontológica. Isto se deve à compatibilidade das propriedades que a liga apresenta com as requeridas pelos materiais utilizados em tratamentos odontológicos.

Por exemplo, para a fase de alinhamento e nivelamento dentário, as ligas de níquel-titânio (NiTi) apresentam propriedades extremamente interessantes, como o alto limite elástico, o baixo módulo de elasticidade (baixa rigidez) e a alta resiliência, ou seja, são capazes de sustentar uma deflexão muito ampla e retornar à sua forma

original com a produção de forças moderadas e uniformes e, portanto, são os mais indicados.

Os fios odontológicos de Ni-Ti também permitem otimização no atendimento ao paciente, por evitar a confecção de alças ou dobras auxiliares de nivelamento e alinhamento, e podem permanecer ativos na cavidade bucal por um longo período de tempo. Não recebem soldas e apresentam maior coeficiente de atrito com braquetes, quando comparadas às de aço. Estudos *in vitro* demonstram que as ligas superelásticas de Ni-Ti possuem excelentes propriedades elásticas e geram força constante quando submetidas a carregamento, mesmo diante do aumento da deflexão. Isso tornou o fio extremamente popular para o uso em nivelamento e alinhamento dentário, uma vez que tais forças constantes durante longo período de tempo são clinicamente requeridas para a obtenção de movimento dentário fisiológico, pois as cargas de torção/flexão aplicadas ao fio através dos “brackets” promovem a transformação martensítica e a energia acumulada durante a transformação fica armazenada na estrutura cristalina do metal. Após remoção da carga, esses fios tenderão a retornar à sua configuração original, pelo EMF, ocorrendo a transformação reversa martensita-austenita, com liberação da energia acumulada. Tal liberação ocorre de maneira suave, constante e fisiológica pois os dentes mal-alinhados fornecem resistência ao movimento, mas não o impedem. Dessa forma, após grandes deformações, os fios são completamente recuperados e o alinhamento dentário alcançado, como visto na figura 16.

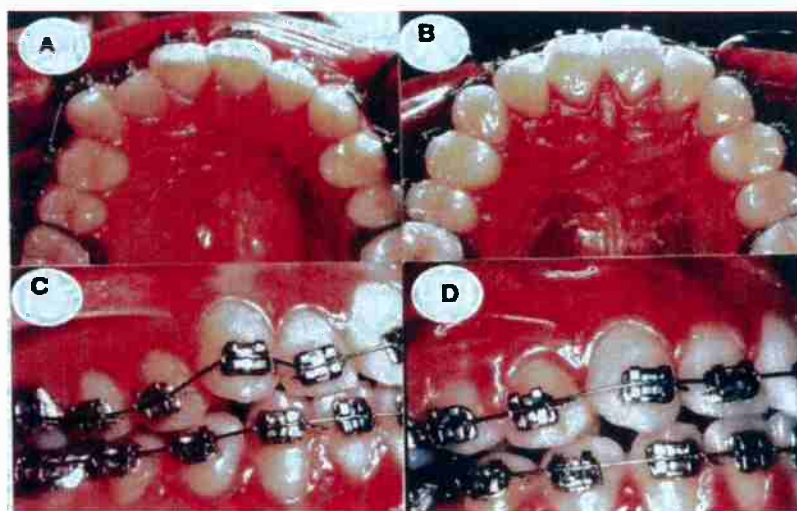


Figura 16 - Fio ortodôntico em ação. Em(a) e (c) o início do tratamento com o fio consideravelmente flexionado. Em (b) e (d) o mesmo paciente 2 meses depois. ^[1]

No caso dos fios termoativados, estes exibem efeito memória de forma induzido termicamente, apresentando maleabilidade em temperaturas mais baixas e retornando à configuração inicial, com aumento da rigidez, quando aquecidos sob temperaturas próximas à encontrada no ambiente bucal.

O desenvolvimento e introdução no mercado das ligas CuNiTi, protocolos de tratamento ortodôntico associados a braquetes autoligáveis surgiram, preconizando tratamentos biologicamente mais compatíveis pela liberação de força mais fisiológica, bem como tempo de tratamento menos extenso. [1]

4.1.2 Ortopedia

Com o aumento da população vivendo em áreas urbanas, com cada vez mais automóveis nas ruas, infelizmente, há um consequente aumento na incidência e na gravidade de acidentes em altas velocidades. Com isso, as lesões e traumas (em especial os torácicos) sofridos pelas vítimas tornam-se cada vez mais preocupantes e requerem cada vez mais recursos para os tratamentos. Os traumas torácicos são caracterizados por alteração estrutural ou desequilíbrio fisiológico decorrente de exposição aguda a impactos. Da mesma forma, é definido como tórax instável o caso em que há três ou mais arcos costais consecutivos fraturados, desde que haja dois locais de fratura em um mesmo arco costal (ver figura 17). Caso que provoca respiração paradoxal, um fenômeno associado a fortes dores por desarranjo dos movimentos respiratórios, forçando a vítima a ventilar com um volume significativamente menor. [20]

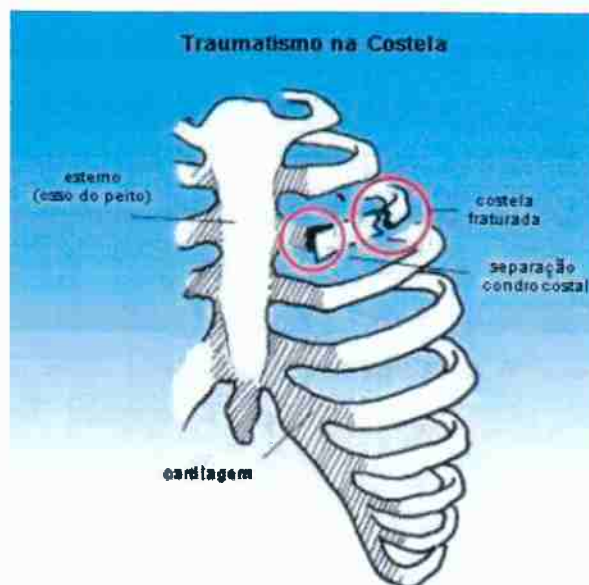


Figura 17 - Exemplo de traumatismo na costela causando tórax instável. [21]

Em 1972, Judet desenvolveu um sistema de osteossíntese costal através de grampos, sendo que cada grampo tem por função imobilizar uma base da fratura. Entretanto, para garantir a compatibilidade entre os grampos e o tecido humano, é necessária a utilização de biomateriais na sua fabricação. Os grampos utilizados anteriormente, são usualmente confeccionados em aço ASTM 316L, o que requerem maior abertura de incisão e do auxílio de ferramentas especiais, além de esforço físico do cirurgião responsável. Isto pode comprometer a biocompatibilidade dos materiais implantados e, assim, resultar em cirurgias mais invasivas e demoradas, além de processo de recuperação mais lento. [21]

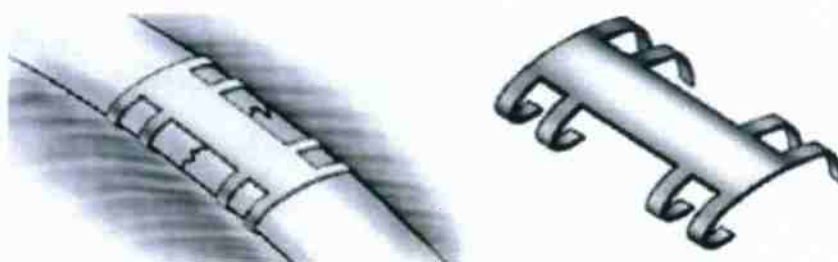


Figura 18 - Modelo de Grampo de Judet. [21]

Para resolver tais problemas, atualmente são usados modelos de grampo capazes de estabilizar o tórax instável, dotada de garras simétricas e assimétricas que se dispõem construtivamente de modo a possibilitar maior aperto sobre o osso e reverter o quadro de respiração paradoxal, melhorando assim a condição do parênquima pulmonar. [20]

Vale ressaltar que as ligas de NiTi apresentam módulo de elasticidade menor do que o aço inoxidável, logo, possibilitam a retirada da órtese com maior facilidade, se necessário.[21]

4.1.3 Cardiologia

Doenças cardiovasculares podem ser definidas como aquelas que afetam o coração e as artérias, como infartos, AVCs, arritmias cardíacas, isquemias ou anginas. De acordo com estudo divulgado pelo Ministério da Saúde em 2012, esse tipo de doença é responsável por 29,4% de todas as mortes registradas no Brasil em um ano. Isto significa que, aproximadamente, 308 mil pessoas morrem por ano em decorrência dessas fatalidades, o que coloca o Brasil entre os 10 países com maior índice de mortes por doenças cardiovasculares. [16,17]

A principal causa dessas doenças é a aterosclerose, que é o acúmulo de placas de gordura nas paredes arteriais, o que acaba por impedir o fluxo sanguíneo. Assim, buscando combater essa causa e, conseqüentemente, reduzir os casos de doenças cardiovasculares, diversos procedimentos e equipamentos vêm sendo desenvolvidos. Dentre inúmeros exemplos, o que vêm aumentando significativamente sua utilização são os stents. Esse dispositivo é inserido e encaminhado até o ponto de obstrução arterial através da Angioplastia Coronária Percutânea, a qual insere um cateter na região da virilha, o qual conduz o stent. O próprio cateter realiza a desobstrução e a aplicação do stent, auxiliando no restabelecimento do fluxo sanguíneo regular.[16]

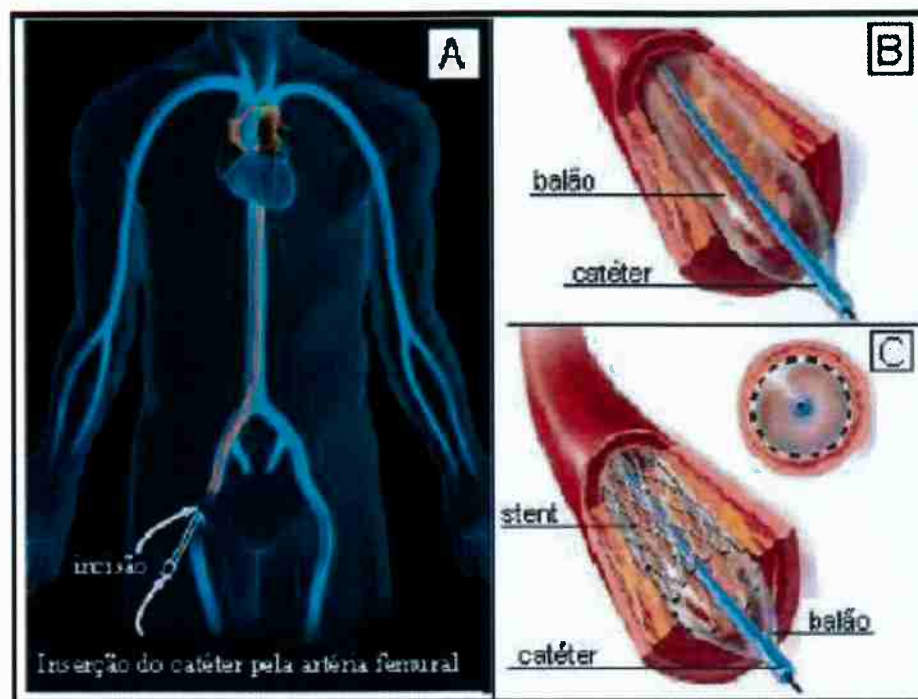


Figura 19 - Procedimento de Angioplastia.(A) Inserção de um cateter pela artéria femoral. (B) Procedimento de Angioplastia por cateter balão. (C) Uso de stent na Angioplastia.^[16]

Os primeiros stents foram produzidos em cerâmica, polímeros, compósitos e alguns metais convencionais, mas nos últimos anos passaram a ser produzidos em aço inox, o que inovou a ponto de permitir um sortimento muito maior de próteses e órteses. Mais recentemente, na década de 90, foram empregados metais com EMF de modo a refinar ainda mais as possibilidades de aplicações e permitir modelos ainda mais precisos e com maior biocompatibilidade e com design mais adequado, uma vez que seu formato pode ser conferido anteriormente à implantação para que seja facilmente inserido e, posteriormente, retorne à forma esperada e desempenhe conforme necessário. Muito importante também é o fato de que aprimorou o tratamento em doenças cerebrovasculares, AVCs e reestenose.^[16]



Figura 20 - Modelos de Stents metálicos auto-expansíveis.^[22]

Alguns tipos de ligas metálicas são normalmente utilizadas na fabricação dos stents: aço inoxidável 316L, Cr-Co e Ni-Ti. Considerando que, além da biocompatibilidade é claro, a aplicação requer resistência à corrosão, resistência à fadiga e alta conformabilidade, a liga Ni-Ti se torna altamente atrativa por proporcionar superelasticidade e EMF, além da biocompatibilidade e das propriedades mecânicas desejadas.^[16]

Os stents auto-expansíveis de Ni-Ti funcionam de modo a apresentar, em temperatura ambiente (20°C), um diâmetro menor, o qual expande-se conforme submetido a aquecimento no interior do corpo até atingir temperatura corporal (37°C), assim, retorna à sua forma pré-definida com diâmetro maior do que o inicial.^[16]

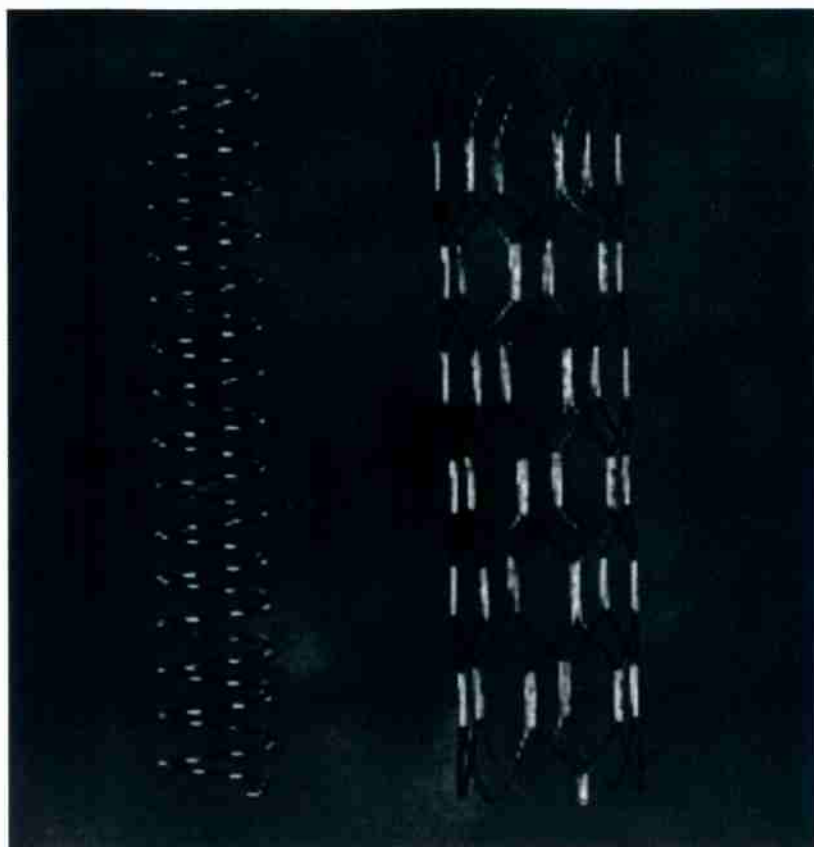


Figura 21 - Exemplos de stents com memória térmica expansível. [16]

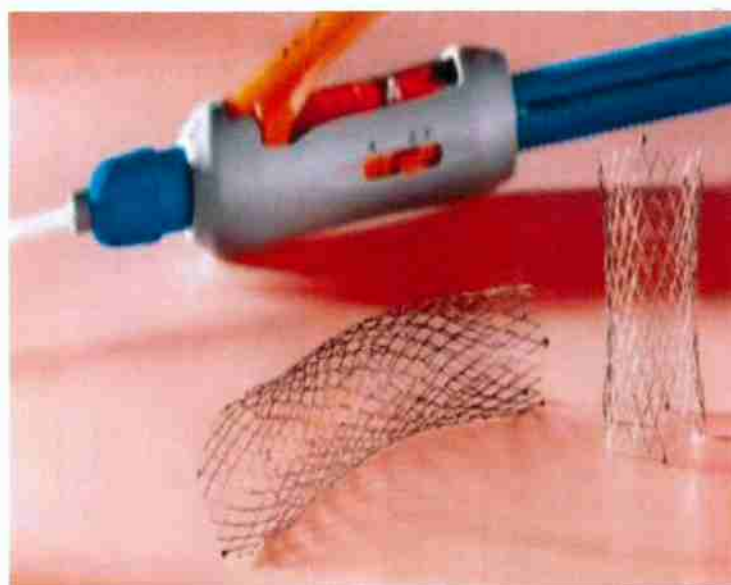


Figura 22 - Stent de Nitinol auto-expansível para o tratamento de lesões da aorta torácica e veia cava, especialmente no caso de dissecação ou estenose. [26]

4.1.4 Músculos artificiais

Doenças como insuficiência cardíaca grave e acidente vascular cerebral (AVC) estão fortemente relacionados às funções musculares que não desempenham como deveriam, desenvolvendo um grande problema que é a fraqueza muscular. Alguns „smart materials“ (materiais inteligentes), como o Nitinol, têm a capacidade de atuar de forma semelhante em sistemas biológicos, uma vez que converte energia (elétrica ou térmica) diretamente em movimento, representando uma possível cura para esse tipo de doença e muitas outras. Quaisquer funções musculares que possam ser fortalecidas permitem ação desses dispositivos, como melhorar a função sistólica de um coração fraco, atuar como esfíncter artificial nos casos de incontinência urinária e/ou fecal, ou até como esôfago artificial substituindo um esôfago doente. [23]

Um exemplo de músculo artificial é de um estudo da Universidade de Harvard, feito por SANGBAE et al, que consiste num sistema de molas helicoidais de NiTi criadas a partir de um fio reto enrolado em bobina e recozido sob alta temperatura para „treinar sua forma e memorizá-la“ e formar fibrar musculares. Os autores citam que a temperatura de recozimento pode afetar as propriedades mecânicas de NiTi, o que comprometeria o desempenho do material nesse tipo de aplicação. As molas têm a possibilidade de serem projetadas conforme exigência de força e deformação, além de não precisarem de engrenagens ou transmissões, tornando o sistema menos volumoso. [24]

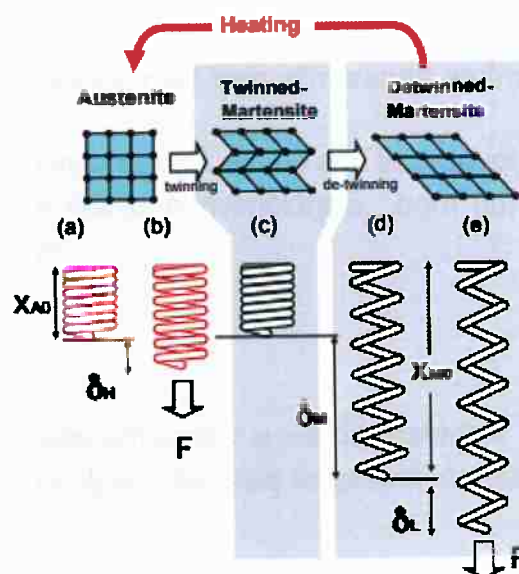


Figura 23 - Como funcionam as molas helicoidais de Nitinol e como a estrutura se altera.[24]

Com isso, o modo como estes dispositivos inteligentes já se integram e ainda integrar-se-ão muito mais ao corpo humano, de modo a preencher as lacunas funcionais deixadas devido à falência de órgãos, que é extremamente comum na população.

4.2 Energias alternativas

No âmbito dos tipos geradores de energias alternativas, alguns dependem de fenômenos específicos, como movimento das marés, presença de luz solar ou de correntes de vento. Nesse sentido, o motor térmico de Nitinol depende apenas de mudanças de temperatura, o que é bastante simples, embora bastante potente. Dessa forma, pode ser usado para gerar energia limpa abundante com segurança e confiabilidade. Contanto que haja uma fonte de ar/líquido frio e uma fonte de ar/ líquido quente simultaneamente, este motor é capaz de gerar energia livre quase que indefinidamente.^[27]

Podemos citar como vantagens e desvantagens dessa fonte de energia:

VANTAGENS:

- Composta por elementos abundantes: níquel e titânio ;
- Elevada resistência à corrosão;
- Baixíssima necessidade de manutenção ;
- Possível escalar eficientemente este motor para Kilowatts ou Megawatts de potência ;
- Inicialmente difícil de produzir, mas isso vêm sendo aprimorado com estudos e recentes avanços ;
- Apresenta mais que o dobro de vida útil do aço inoxidável e mais de dez vezes a vida útil das ligas de titânio convencionais, com um coeficiente de atrito significativamente menor;

DESVANTAGENS:

- Apresenta certa dificuldade em soldar a outros materiais
- Algumas composições de ligas são mais fatigáveis do que outras

Os motores térmicos de Nitinol são projetados com um diferencial de baixa temperatura, logo, são capazes utilizar o calor da fricção (ou calor residual industrial),

ou o calor pode ser retirado diretamente do ambiente (por fontes solar, geotérmica, fonte de terra, etc). Há também a possibilidade de serem alimentados por reações químicas repetitivas, fazendo uso de gases ou até mesmo de quantidades relativamente pequenas de eletricidade. Os mais recentes avanços da engenharia sobre o nitinol reduziram a temperatura de transição do nitinol para a temperatura ambiente, assim, o nitinol da temperatura do ar pode ser o mais recomendável para aplicações, isto pois o motor pode funcionar variando entre a temperatura do ar e água fria, ou seja, sem a necessidade de aquecer a água. [27]

Além das vantagens apresentadas acima, grande parte do desenvolvimento de energias alternativas está relacionado à consciência ambiental. Apesar disso, muitas fontes de energia consideradas "ambientalmente amigáveis", como as células solares, criam subprodutos tóxicos, como chumbo, mercúrio, cádmio e arsênico durante o seu processo de fabricação. Já o gerador de nitinol é uma alternativa verdadeiramente ecológica, uma vez que cria quase nenhum subproduto tóxico durante a sua fabricação e sua função é converter energia térmica em energia elétrica. O motor de nitinol funciona aquecendo o fio através de água quente ou concentrando a energia solar por meio de uma lente Fresnel. Demonstrou-se que os motores de nitinol funcionam continuamente há mais de um ano, sem degradação e com muito pouco impacto no meio ambiente durante todo o seu ciclo de vida, tornando-os uma fonte de energia verdadeiramente verde. [27]

Para calcular a quantidade específica de força e, com isso, a quantidade de Nitinol que precisará para gerá-la, é importante observar que um fio de 0,5 mm pode exercer uma força de aproximadamente 36 N. [27]

4.2.1 Exergy®

Exergy, do inglês exergia, é o trabalho máximo que pode ser obtido através do processo mais adequado de um sistema que se encontre em um estado inicial até que atinja o estado final, caracterizado pelo equilíbrio termodinâmico com o ambiente. Sendo assim, a capacidade de transformar energia em trabalho, traduz uma nova imagem da energia e dos sistemas de conversão de matéria. O conceito, apesar de

antigo, desperta o interesse da ciência visando a utilização de tecnologias mais eficientes de conversão energética. [28]

A exergia abrange processos onde se operam conversões de energia, tais como:

- a irreversibilidade dos processos reais;
- a transformação de energia térmica em trabalho (energia organizada);
- a indicação do limite até onde a energia pode ser útil.

Assim, a exergia constitui um conceito resultante de um problema de engenharia ou relacionado com a capacidade de transmitir informações. [28]

Para atender o anseio comum por fontes de energia limpa e de baixo custo surge a Exergyn, empresa irlandesa com sede em Dublin. Eles perceberam que muita energia é desperdiçada como água quente e pretendemos usá-la. Globalmente, a empresa estima que o calor perdido nos resíduos de água quente dos processos industriais equivale a quase o dobro da energia na produção anual de petróleo e gás da Arábia Saudita. A Exergyn tem uma solução realmente inovadora e fácil de usar para fornecer eletricidade com custo competitivo onde e quando for necessário, além de não envolver emissões de poluentes. Identificando que não havia nenhuma maneira comercialmente viável das empresas fazerem uso das enormes quantidades de água quente desperdiçada (em torno de 90 °C) pelo calor residual de baixa qualidade (Low-Grade Waste Heat - "LGWH") que eles produzem. Pensando nisso, eles desenvolveram o Exergyn Drive™, que converte o LGWH em eletricidade. [28]

O Exergyn Drive usa as propriedades de efeito memória de forma da liga de nitinol. Dentro do dispositivo, um feixe de fios de nitinol de um metro de comprimento está ligado a um pistão. Água quente e fria é alternada nos fios a cada 10 segundos, o que faz com que eles se expandam rapidamente e contraiam 4 centímetros, empurrando o pistão para cima e para baixo. Um sistema hidráulico converte esse movimento linear forçado em movimento rotativo, que por sua vez aciona um gerador. O motor produz 10 quilowatts de eletricidade de cerca de 200 kW de energia térmica na água quente residual. [28]

A empresa apresenta nove características do produto que o tornam extremamente atrativo:

- Robusto: a tecnologia é simples e robusta, por consistir no fio de Nitinol que, devido ao seu efeito memória de forma, expande/contrai, operando 24/7 e com um ciclo de vida de 20 anos;
- Eficiente: aumenta a eficiência energética da planta sem aumentar o consumo de combustível ou sequer as emissões de poluentes;
- Modernizável: seu design foi planejado para facilitar implementações e modernizações;
- Custo-efetivo: LCOE menor que €0,05/kWh, associado ao baixo investimento necessário permitem um payback de até 3,5 anos;
- Ambientalmente amigável: além de utilizar uma fonte de energia que seria completamente desperdiçada, é totalmente livre de emissões de poluentes;
- Modular: quando unidos os módulos, o resultado é capaz de gerar 10kW;
- Simple e fácil: a montagem dura menos que 1 dia e é extremamente simples;
- Impacto mínimo: por ser compacto, impacta muito pouco no ambiente;
- Risco mínimo operacional: utiliza recurso *bypass*, de modo a evitar quaisquer panes generalizadas.

Com isso, a Exergyn possibilita que seus clientes:

- Passem a reutilizar calor residual de baixo grau;
- Aumentem a receita da usina geradora de energia;
- Reduzam os valores de suas contas de energia;
- Reduzam emissões de poluentes, de modo a combater as alterações climáticas;
- Maximizem sua eficiência energética;
- Aumentem a confiabilidade do fornecimento de energia.

Além de aproveitar o calor residual da indústria, a empresa espera que o motor possa expandir o mercado de energia geotérmica. No momento, a geração de eletricidade a partir de fontes geotérmicas de maneira econômica exige água muito quente em altas vazões, o que significa cavar poços muito profundos com um diâmetro amplo, o que aumenta enormemente os custos de perfuração. A combinação de

nenhum custo de combustível e a simplicidade mecânica da máquina indica que a Exergyn será capaz de manter os custos baixos. Atualmente, pode gerar eletricidade a £40/MWh, sendo mais barato até que gás e carvão. [28]

4.2.2 Energy from air

Assim como a Exergyn, a Kellogg's Research Labs (KRL) possui um ambicioso e inovador projeto, denominado „Energy from air“. Diferentemente do princípio da Exergy de reutilizar o calor gerado na indústria, a KRL utiliza a própria mudança de temperatura no ambiente como fonte de energia. Isto é, hastes de nitinol são utilizadas para captar a energia térmica da atmosfera, de modo a contrair-se e converter energia térmica em mecânica. Há um sistema hidráulico acoplado para que a energia mecânica seja aproveitada, independente da finalidade. Uma vez que o sistema é modular, fica mais fácil montar uma estrutura que atenda às demandas energéticas, o que ajuda a baixar o custo do produto e torná-lo escalável.[29]

Assim, os benefícios do „Energy from air“ se mostra em quatro principais pontos:

- Aproveitar energia da atmosfera: aproveitando 1% da energia na atmosfera com uma eficiência de 1% renderia 10 vezes a demanda de energia do mundo. Eles já trabalham com eficiência de 4%.
- Deriva inteiramente de materiais ambientalmente corretos: o componente com maior impacto ambiental é o fluido hidráulico biodegradável de 98%.
- Altíssima resistência mecânica: enquanto a maioria das tecnologias de energia é bastante delicada, este gerador sobrevive ao teste de calibre 12 (um impacto direto de uma espingarda de calibre 12 carregada).
- Longa vida útil: possui uma vida útil esperada sem manutenção superior a 25 anos. [29]

5. Conclusão

Com base em todos os pontos levantados e discussões do presente trabalho, podemos concluir que, embora a descoberta do Nitinol seja relativamente recente quando comparada a outras liga de aço que vêm evoluindo há centenas de anos, os avanços realizados nos últimos 50 anos permitem explorar as propriedades singulares dessa liga, como o Efeito Memória de Forma e a Superelasticidade. Propriedades raras e que, quando associadas a outras mais presentes no nosso cotidiano, como a biocompatibilidade e a baixa rigidez, oferece inúmeras possibilidades inovadoras de aplicações. Ou até mesmo o aprimoramento de aplicações que já estão em prática, mas com outros tipos de liga.

Sendo assim, fica evidente a pluralidade de áreas nas quais o Nitinol pode atuar, pois apresenta vantagens sobre o aço inoxidável, por exemplo, para aplicações como: na ortodontia, com os fios ortodônticos com maior resistência mecânica, logo, menos risco de causar ferimentos por fratura; na cardiologia, com stents biocompatíveis mais resistentes e com designs mais inovadores e eficazes, uma vez que a capacidade de mudar facilmente de forma quando submetido à temperatura corporal amplia as funcionalidades do dispositivo; na ortopedia, com grampos de Judet com menor chance de rejeição, menor tempo de recuperação e maior eficácia e qualidade de vida para o paciente, uma vez que se adapta melhor ao organismo, além de ser mais leve; e até mesmo nas fontes de energias alternativas, uma vez que a alta sensibilidade do material às mudanças de temperatura podem ser exploradas de modo a gerar energia com emissão quase inexistente de poluentes, além de minimizar necessidade de manutenções.

Apesar de todas essas vantagens em diversas áreas de aplicações tão promissoras, é notável que a liga de Nitinol ainda não possui uma presença tão imponente ou sequer expressiva frente ao mercado. Provavelmente isto se deva ao alto custo de produção, uma vez que, por conter alta proporção de Titânio, os processos mecânicos de fabricação acabam sofrendo alto desgaste de maquinário e, apesar dos avanços nas metodologias de fabricação, como a utilização de eletroerosão e corte a laser, a escalabilidade ainda não se torna economicamente viável, mesmo que apresente tantas vantagens no desempenho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. QUINTÃO, C. C. A.; BRUNHARO, I. H. V. P. - **Fios ortodônticos: conhecer para otimizar a aplicação clínica.** R Dental Press Ortodon Ortop Facial, v.14, n.6, p 144-157, Maringá, novembro/dezembro 2009
2. Ten. REIS, Q. W. P. – **Caracterização de Ligas de Ni-Ti para Ortodontia.** Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2001.
3. SCHAEFFER, L. - **Propriedades e conformação mecânica de Nitinol.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
4. DUCOS, P. C. D. – **Transformações de Fase em Ligas de Ni-Ti para Ortodontia.** Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.
5. OTUBO, J. – **Produção de Ligas de Ni-Ti com efeito de memória de forma por fusão em feixe de elétrons.** 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 1997.
6. BIBLIOTECA DIGITAL do Departamento de Física do Instituto Indiano de Ciência. Acesso ao site no dia 19/11/2017 às 11h45 (horário de Brasília).
<<http://www.physics.iisc.ernet.in/~arindam/research/physics-of-nonequilibrium-systems-shape-memory-alloys/>>

7. GODOI, R. P. – **Estudo e Caracterização da Liga Nitinol**. Trabalho de Conclusão de Curso para Graduação em Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.
8. HANDBOOK, A. Properties and Selection: Non-Ferrous Alloys and Special - Porpouse Materials. In: _____ **ASM HANDBOOK**. [S.l.]: [s.n.], v. 10, 1991. Cap. 2, p. 3470.
9. MURRAY, J. L. – **Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys**. (P Nash, ed), ASM HANDBOOK, 342. 1991.
10. MICHELON, M. D. **Estudo para obtenção de fios através de metalurgia do pó**. [S.l.]: 85f., Dissertação de Mestrado (Engenharia), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
11. BOEIRA, A.M.G et al - **Fabricação de micropeças em Nitinol para a indústria médica por microusinagem e eletroerosão. Processos de fabricação por microusinagem e eletroerosão em liga de Nitinol para aplicação médica**. SETIS – III Seminário de Tecnologia Inovação e Sustentabilidade. Novembro / 2014.
12. BIBLIOTECA DIGITAL da Universidade de Cambrigde. Disponível em:
<<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/superelasticity/index.php>>
Acesso em : 08/04/2018 às 11h42 (horário de Brasília)
13. DEURIG, T. ; PELTON, A. TREPANIER, C. – **Nitinol, The Book**. Capítulo 9 . Acesso no dia 11/05/2018 às 13h08 (horário de Brasília). Disponível em:
<www.astminternational.org/content/News/Deurig_0111_final.pdf>

14. Acesso no dia 11/05/2018 à 13h16 (horário de Brasília). Disponível em:
<www.buehler.com/productinfo/biomedical/gp.htm?referrer=AZOMDOTCOM>
15. AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Manual do Registro e Cadastramento de Materiais de uso em Saúde**. ABDI. Brasília, p. 306. 2011.
16. VECHIETTI, F. A. – **Estudo das Temperaturas de Transformação de Fases e da Caracterização da Superfície da Liga Ni-Ti submetida a diferentes Tratamentos Térmicos para Aplicação em Órtese Metálica**. Dissertação de Mestrado (Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
17. SITE DO MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Doenças Cardiovasculares**. 2010. Acesso no dia 18/02/2018 às 12h09 (horário de Brasília). Disponível em:
<www.brasil.gov.br/sobre/saude/saude-do-homem/doencas-cardiovasculares>
18. SASHIHARA, E. M. – **Produção da Liga NiTi com efeito memória de forma em forno de fusão por feixe eletrônico e sua caracterização**. Tese de doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, 2007.
19. HUANG, S. Et al – **Optimisation of Ni-Ti shape memory alloy response time by transient heat transfer analysis**. Materials and Design. Vol.35 pp 655-663, 2012.
20. MACEDO, Amarílio et al. **Grampo Ortopédico em Nitinol Memorizado com Tratamento Termomecânico, Processo de Produção do mesmo, e, Método de Uso**. Int CI^{51A61} B17/064.PI1003420-0 A2. 29 set. 2010, 22 jan. 2013.

21. VILLARINHO, D. J. – **Caracterização de uma liga NiTi visando confecção e aplicação como material biomédico em órtese de grampo Judet**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto alegre, 2010.
22. IRANI, .S et al – **Esophageal stents: past, present, and future**. Techniques in Gastrointestinal Endoscopy. Vol 12 pp 178-190, 2010.
23. TOZZI, P. – **Artificial muscle: the human chimera is the future**. Department of Cardiovascular Surgery, Centre Hospitalier Universitaire Vaudois (CHUV), Lausanne, Switzerland. 2011
24. SANGBAE, K. et al – **Micro artificial muscle fiber using NiTi Spring for soft robotics**. Harvard University. 2009
25. REIS, W. P. - **Caracterização de Ligas de Ni-Ti para Ortodontia**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia (IME). Rio de Janeiro, 2001, p. 117.
26. SITE COMERCIAL DA JOTEC® GmbH. 2012.
Acesso em 25/04/2018 às 09h23 (Horário de Brasília). Disponível em:
<www.jotec.com/de/produkte.html>
27. MILER, M. – **Wired on Nitinol: a truly green energy source**. 2016.
28. SITE DA EXERGY®.
Acesso em 15/03/2018 às 08h40 (Horário de Brasília).
Disponível em: <www.exergyn.com>

29. SITE DA Kellog's Research Labs. **Electricity from air.**

Acesso no dia 15/03/2018 às 22h09 (Horário de Brasília).

Disponível em : < <https://electricityfromair.com/> >