



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE STENTS
DA SUPERLIGA Co-Cr ASTM F90**

Aluna: Roselen dos Santos Costella

Cartão: 00143180

Orientador: Prof. Dr. Altair Soria Pereira

Co- orientador: MSc. Luiz Fernando Rodrigues Jr.

Dezembro de 2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Altair Soria Pereira, pela orientação, apoio e acompanhamento em todos os momentos, bem como pela disponibilização do Laboratórios do Instituto de Física para realização de ensaios.

Agradeço ao Diretor da empresa FazCI, Angelo Ribeiro Morrone, pelo acompanhamento e realização de ensaios de AFM.

Aos colegas de trabalho, agradeço pela valiosa ajuda na realização da parte experimental e na pesquisa bibliográfica. Meu agradecimento em especial ao meu supervisor na empresa e co-orientador do trabalho Luiz Rodrigues, pela contribuição em todas as etapas do trabalho, acompanhamento nos diversos ensaios realizados.

Aos Engenheiros. Marcelo Bastos e Mauro Wattier, pela confecção de amostra para realização dos ensaios. Agradeço também a Paula, Ludmila, Marco e ao colega Andriel, que apoiaram para que tudo desse certo.

Aos meus familiares, pelo constante apoio durante a realização do trabalho, em especial ao meu namorado Jéferson, pelos valiosos conselhos, pela compressão, pela paciência e pela ajuda em todas as etapas.

Agradeço também a todos que não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	II
LISTA DE ABREVIATURAS.....	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABELAS.....	VI
RESUMO.....	VII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
3.1 Biomateriais.....	3
3.2 Biocompatibilidade e Biofuncionalidade.....	3
3.3 Classificação dos Biomateriais.....	4
3.4 Biomateriais Metálicos.....	4
3.4.1 Aço Inoxidável.....	6
3.4.2 Ti e ligas.....	6
3.4.3 Ligas de Cobalto.....	7
3.5 Stents.....	8
3.6 Eletropolimento.....	11
3.7 Caracterização da Superfície.....	13
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1 Preparo e Seleção das Amostras.....	19
4.2 Eletropolimento.....	19
4.3 Avaliação Gravimétrica.....	19
4.4 Caracterização da Superfície dos Stents.....	20
4.1.1 Microscopia Ótica (MO).....	20
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
4.1.3 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
6 CONCLUSÕES.....	37
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	39
REFERÊNCIAS.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS

AC- *Angioplastia coronariana*

AFM- *Microscopia de Força Atômica*

ANVISA- *Agência Nacional de Vigilância Sanitária*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BSE - *Backscattered electrons- elétrons retroespalhados*

SE- *Elétrons Secundários*

EDS- *Espectroscopia por Dispersão em Energia*

EP – *Eletropolimento*

FDA - *Food and Drug Administration*

MEV- *Microscopia de Eletrônica de Varredura*

MO- *Microscopia Ótica*

Ra- *Rugosidade Média*

RMS- *Valor Médio Quadrático de Rugosidade*

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Procedimento de angioplastia coronariana.	9
Figura 2: Representação esquemática do processo de eletropolimento de stents.	12
Figura 3: Imagem esquemática do processo de nivelamento anódico.	13
Figura 4: Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra.	14
Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura da liga L-605, mostrando os precipitados presentes na liga, a) Imagem por SE b) Imagem por BSE	15
Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectros de raios X característicos da L-605 laminada a frio e recozida em temperatura baixa (entre 900 e 1175°C) mostrando nódulos de 1µm ricos em W.	16
Figura 7: Esquema básico de AFM	17
Figura 8: AFM de stents após o eletropolimento. a) Stent de aço inox 316L b) Stent de Nitinol.	18
Figura 9: Variação de massa dos stents antes e após o eletropolimento	22
Figura 10: Microscopia ótica- a) Stent B (eletropolido). e b) Stent C1 (comercial expandido) Aumento de 500x.	23
Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários das amostras antes e depois do eletropolimento . a) Stent A b) Stent B.	24
Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. a) Stent B (amostra eletropolidada) b) Stent C1 (amostra comercial expandida) c) Stent C2 (amostra comercial 2)	25
Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados das amostras antes e depois do eletropolimento . a) lateral Stent A b) Lateral Stent B c) superfície Stent A d) superfície Stent B.	26
Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. a) Stent B (amostra eletropolidada) b) Stent C1 (amostra comercial expandida) c) Stent C2 (amostra comercial não expandida)	27
Figura 15: Análise por EDS da composição dos precipitados e da matriz_ Stent B	28
Figura 16: Análise por EDS da composição dos precipitados e da matriz_ Stent B	29
Figura 17: Microscopia de força atômica da amostras. a) Stent A b) Stent B c) Stent C	30
Figura 18: Topografia do Stent A.	31
Figura 19: Topografia do Stent B.	31
Figura 20: Topografia do Stent C1.	32
Figura 21: Topografia do Stent C2.	32
Figura 22: Perfil de rugosidade da matriz do Stent B (Ra= 2nm).	34

Figura 23: Perfil de rugosidade da matriz do Stent C1 (Ra= 4,6nm).....	35
Figura 24: Perfil de rugosidade da matriz do Stent C2 (Ra= 2,2 nm).....	36

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição nominal da Liga Haynes® 25. Fonte: ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt and their alloys.	8
Tabela 2: Amostras avaliadas e características.	19
Tabela 3: Média e desvio padrão da massa (mg) dos stents antes e após o eletropolimento.	22
Tabela 4: Parâmetros estatísticos de rugosidade das amostras.	33

RESUMO

O implante de stents para tratamento da obstrução coronariana aumentou a segurança dessa intervenção cirúrgica, mostrando-se eficiente para a resolução do problema a médio prazo. A evolução das pesquisas em relação a esses dispositivos médicos tem permitido a utilização em lesões de maior complexidade. Stents são estruturas inseridas em canais vasculares obstruídos, para abertura e normalização do fluxo sanguíneo local. Atualmente uma ampla faixa de stents, com os mais diversos materiais, designs e características inovadoras, torna a implantação dessas próteses dominante na intervenção coronária em todo o mundo. Inúmeros são os requisitos para um desempenho efetivo desses dispositivos, entre eles, o uso de materiais trombo- resistentes e biocompatíveis, flexibilidade, radiopacidade, baixo grau de resiliência, força radial, resistência à corrosão, entre outras. Nesse contexto, as propriedades de superfície do implante são cruciais, já que irão definir o grau de biocompatibilidade e, por consequência, a eficácia do dispositivo implantado. O eletropolimento é o tratamento de superfície normalmente utilizado na confecção de stents, pois possibilita a obtenção de um acabamento superficial nanométrico, reduzindo a resposta negativa após o procedimento de implante coronariano. O objetivo desse trabalho é realizar o tratamento eletroquímico de um stent da liga Co- Cr (L- 605) e compará-lo as características de superfície de stents comerciais da mesma liga. A comparação entre as amostras foi realizada utilizando-se técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS. A avaliação da reprodutibilidade da técnica de eletropolimento foi realizada por análise gravimétrica das amostras, antes e após a realização do tratamento eletroquímico. A avaliação gravimétrica resultou em baixa variabilidade, mostrando que o processo eletroquímico realizado é reprodutível. Na comparação por microscopia ótica, a amostra comercial expandida e a amostra eletropolida apresentaram diferenças microestruturais. As imagens obtidas por MEV revelaram precipitados distribuídos homogeneamente na amostra eletropolida. Os mesmos precipitados foram visualizados nas amostras comerciais, mas em menor quantidade. A análise pontual por EDS revelou a presença do elemento tungstênio em maior quantidade nos precipitados, um indicativo de que tais precipitados podem ser carbeto secundários do tipo $W_{23}C_6$, típicos dessa liga. A rugosidade média obtida por AFM foi menor para o stent comercial ($R_a = 20\text{nm}$). O valor de rugosidade média obtido para a amostra eletropolida foi 76nm , bastante similar ao observado em outra amostra comercial ($R_a = 74\text{nm}$). Uma análise topográfica das regiões com menor densidade de precipitados mostrou que a qualidade de superfície do stent eletropolido é igual a do stent comercial, ambos com rugosidade média de 2nm .

1 INTRODUÇÃO

Stents são próteses posicionadas no interior das artérias coronarianas obstruídas por gordura, com a função de normalizar o fluxo sanguíneo local. As evidências clínicas positivas do uso desses dispositivos comprovam a melhoria do procedimento de angioplastia coronariana.

Os stents foram criados no final da década de 80, para incrementar os resultados de angioplastia, procedimento que utiliza um cateter balão para desobstruir o vaso sanguíneo e normalizar o fluxo local. Esse procedimento, porém, apresentava o inconveniente de necessidade de uma nova intervenção cirúrgica em um curto período de tempo. Com o advento dos stents houve uma redução de 30% em tais ocorrências.

O principal problema associado ao uso de stents é a reestenose, que consiste no crescimento da parede do canal vascular, estimulado por reação adversa no local do implante. Vários estudos são realizados com o intuito de reduzir a taxas de reestenose e melhorar o desempenho in vivo desses implantes.

No Brasil, até meados de 2009, estavam registrados na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), cerca de 108 stents para modelo de uso clínico, nenhum preenchendo os critérios de “stent ideal”, mas muitos em constante evolução. Entre as características desejáveis para stents estão alta flexibilidade longitudinal, elasticidade radial, radiopacidade, mínimo encurtamento após a implantação, fácil resgate para o caso de falha na implantação, entre outros. Além disso, a existência de uma superfície pouco trombogênica, que retarde o crescimento do tecido arterial ao redor do implante, é fundamental para o desempenho adequado dessas endopróteses. Nesse sentido, a realização de um bom tratamento de superfície, que resulte em baixa rugosidade, é fundamental para redução dos riscos inerentes a essa intervenção. A bioestabilidade dos stents é obtida por processos de acabamento de superfície apropriados, tais como, eletropolimento e passivação ácida. O processo de eletropolimento possibilita a obtenção de materiais com acabamento superficial nanométrico, reduzindo os riscos da angioplastia coronariana. O presente trabalho contempla a avaliação das características de superfície obtidas através do processo eletroquímico e uma comparação com stents comerciais da liga Co- Cr L-605.

2 OBJETIVOS

- Realizar o tratamento eletroquímico de um stent da Liga Co- Cr (L-605);
- Avaliar a reprodutibilidade da técnica de eletropolimento, com avaliação gravimétrica;
- Comparar resultados obtidos através do tratamento eletroquímico realizado com amostras comerciais importadas, utilizando as técnicas de caracterização de superfície AFM, MO e MEV;
- Fazer análise qualitativa composicional da liga estudada, com espectroscopia por dispersão em energia (EDS) de raios X característicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 BIOMATERIAIS

A definição da biomateriais mais aceita atualmente é a da Conferência de Consenso (1982) que conceitua biomaterial como qualquer substância ou combinação destas, com exceção de drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que pode ser usado por qualquer que seja o intervalo de tempo, aumentando ou substituindo parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do organismo. (1)

Tais materiais podem ser definidos como substâncias utilizadas como todo ou parte de um sistema que trata, restaura ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo. (2) A aceitação clínica de um material para implante, deve atender a alguns requisitos fundamentais: (3)

- O material deve ser biocompatível, ou seja, sua presença não deve causar efeitos nocivos no local do implante ou no sistema biológico;
- Os tecidos não devem causar a degradação do material, como por exemplo, corrosão em metais, ou pelo menos de forma tolerável;
- O material deve ser bifuncional, ou seja, deve ter as características mecânicas adequadas para cumprir a função desejada, pelo tempo desejado;
- O material deve ser esterilizável.

A demanda por Biomateriais existe desde os primeiros passos na medicina e odontologia, mas o avanço no campo de biomateriais ocorreu principalmente após a segunda guerra mundial. Os principais avanços no ramo de biomateriais ocorrem devido ao aumento populacional e da expectativa de vida. (4)

Para incluir varias substâncias que até agora não foram consideradas biomateriais, este conceito foi redefinido. Atualmente, biomaterial é a substância que foi projetada para ter uma forma que, de maneira independente ou como parte de um sistema complexo, é usada para direcionar, pelo controle de interações com componentes do sistema vivo, o andamento de qualquer procedimento terapêutico ou de diagnóstico, na medicina humana ou veterinária (5).

3.2 BIOCOMPATIBILIDADE E BIOFUNCIONALIDADE

Biocompatibilidade refere-se à habilidade de um biomaterial de realizar a função para a qual foi criado, com relação a uma terapia médica, sem causar efeitos indesejados, locais ou sistemáticos no paciente, mas gerando a resposta celular ou de tecido mais favorável naquela situação específica, otimizando o desempenho clínico daquela terapia (6). Assim, biocompatibilidade significa que o material e seus possíveis produtos de degradação devem ser tolerados pelos tecidos envoltórios e não devem causar prejuízo ao organismo a curto e longo prazo (4).

Paralelamente à biocompatibilidade, é importante que o material permita o desempenho imediato e com êxito da função específica (estática e dinâmica) da parte do corpo que está sendo

substituída, ou seja, ter biofuncionalidade (3). Neste conceito estão incorporados, também, os problemas associados à degradação química dos materiais, visto que o meio fisiológico pode ser bastante agressivo mesmo aos materiais considerados extremamente inertes quimicamente, levando a redução da eficiência do implante (7).

Para atender as mais variadas situações que requerem a utilização de biomateriais, tais como problemas estéticos até extração de tumores, sistemas de liberação de fármacos de maneira controlada, entre outros, torna-se necessário que o material possua um conjunto de propriedades específicas, isto é, seja biofuncional. Algumas das propriedades que asseguram a biofuncionalidade são: transmissão de cargas e distribuição de tensões, articulação com baixo atrito, preenchimento de cavidades, geração e aplicação de estímulos elétricos, transmissão de sons, transporte e emissão de drogas, guia para regeneração de tecidos, etc. (8).

3.3 CLASSIFICAÇÃO DOS BIOMATERIAIS

Os biomateriais podem ser classificados, segundo a resposta fisiológica obtida, em (9,10):

- **Biotoleráveis:** materiais apenas tolerados pelo organismo. São isolados dos tecidos adjacentes através de encapsulamento por uma camada de tecido fibroso de espessura inversamente proporcional à sua tolerabilidade. A maioria dos polímeros sintéticos e dos metais está nesta classe.

- **Bioinertes:** materiais tolerados pelo organismo e que induzem uma resposta mínima local do sistema imunológico, formando um envoltório fibroso de espessura praticamente inexistente. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio e carbono.

- **Bioativos:** materiais que permitem uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, interagindo intimamente com este e possibilitando a formação de uma ligação química. Nesta classe estão os vidros e vitrocerâmicos à base de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

- **Absorvíveis:** materiais que são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo após certo período de tempo em contato com os tecidos. Exemplos destes materiais são o fosfato tricálcico (TCP) e o poli-(ácido láctico).

3.4 BIOMATERIAIS METÁLICOS

O aço é utilizado desde o século XIX como placas e parafusos para fixação de fraturas. A fixação com parafusos proporcionou uma fixação mais forte do que o método anterior, com fios metálicos. Os problemas relacionados com corrosão e toxicidade levaram ao desenvolvimento de novas ligas, com maior resistência à corrosão (11). Conseqüentemente, aço inoxidável, ligas Co-Cr, Titânio e ligas de Titânio, gradualmente passaram a ser os materiais mais utilizados em implantes. (12, 13).

Esses materiais foram primeiramente desenvolvidos para aplicações industriais, e passaram a ser utilizados na fabricação de implantes devido à elevada resistência mecânica, resistência à corrosão e resistência à fadiga, além de boa condutividade térmica e elétrica. Apesar disso, ainda apresentam adversidades em sua aplicação, tais como: (14)

- Toxicidade elevada dos produtos de corrosão resultantes do desgaste;
- Elevada rigidez quando comparada ao osso, dando origem a perda óssea;
- Elevada densidade, o que ocasiona tensões indevidas nos tecidos ao redor do implante;
- Fratura decorrente de corrosão por fadiga;
- Incompatibilidade com o tecido circundante, com conseqüente afrouxamento do dispositivo.
- Liberação de íons metálicos quando em contato com fluidos fisiológicos, causando perda tecidual da região ou osteólise.

Os materiais metálicos implantados no organismo vivo ficam expostos à ação corrosiva do meio fisiológico, cuja agressividade é comparável a da água do mar, normalmente aumentando no caso de traumas cirúrgicos, ou infecciosos, devido à presença de microorganismos. Em condições normais, contudo, dada a passividade das ligas atualmente utilizadas, a velocidade de corrosão é bastante baixa. (15)

A toxicidade de todos os elementos, em particular dos metais pesados, está associada à sua concentração e a forma química em que esses se encontram. Assim, enquanto o Co^{2+} e Cr^{3+} , apresentam toxicidade moderada, o Cr^{6+} é extremamente tóxico, com conseqüências carcinogênicas a longo prazo. (16)

Estudos mostram a liberação de íons cromo, cobalto e níquel por meio da detecção de altas concentrações de fluidos corpóreos de pacientes com próteses de quadril metal-metal. Íons vanádio também foram detectados, liberados pela liga Ti-6Al-4V. (17) Outros estudos demonstraram que a liga Co-Cr-Mo tem um efeito citotóxico nos osteoblastos, podendo levar à toxicidade celular, hipersensibilidade do metal e alterações cromossômicas. Tais problemas são desencadeados quando ocorre um processo corrosivo nos metais em contato com os fluidos fisiológicos, com liberação de íons metálicos. Tais íons permanecem concentrados ao redor do implante ou são levados, por vasos sanguíneos ou linfáticos, aos diversos tecidos do corpo. Além disso, o processo corrosivo desencadeado pode levar à falha mecânica.

A resistência à corrosão é um dos aspectos-chave da biocompatibilidade dos metais e depende da formação de um filme passivo, bastante aderente e homogêneo sobre a superfície. Alguns tratamentos superficiais podem ser realizados sobre os biomateriais metálicos com a intenção de facilitar a integração com os tecidos vivos, no entanto, não impedem a corrosão a longo prazo. (18) Não é por acaso que a FDA (Food and Drug Administration), considera de suma importância o tratamento de superfície de dispositivos endovasculares. Mesmo sabendo que metais e ligas utilizados para essa aplicação são estáveis, com formação de uma camada de óxido quando expostos ao oxigênio, o meio fisiológico é bastante agressivo e os materiais precisam ser extremamente resistentes à corrosão, para que os íons liberados no processo de oxidação não

resultem em reações adversas e degradação do implante. A bioestabilidade do material é obtida por processos de acabamento de superfície apropriados, tais como, eletropolimento e passivação ácida. Esses tratamentos de superfície são bastante utilizados como finalização do processo de manufatura de stents e melhoram significativamente a estabilidade dos materiais, reduzindo os riscos associados à implantação. O processo de eletropolimento remove a camada original de óxido formada naturalmente, substituindo-a por uma camada mais suave e homogênea, com rugosidade na escala nanométrica. (19)

3.4.1 Aço Inoxidável

O aço inoxidável mais utilizado como biomaterial é o aço inox 316L, austenítico e endurecível por encruamento. Esse tipo de aço inox tem baixo teor de carbono (0,03% máx.), o que confere maior resistência à corrosão em meios salinos e ricos em cloreto (características do meio fisiológico). O níquel em sua composição é responsável pela estabilização da austenita e resistência à corrosão. Sua alta resistência à corrosão é conferida pelo alto teor de cromo. Teores deste elemento acima de 28% possibilitam a precipitação de $Cr_{23}C_6$ nos contornos de grão, que seriam sítios preferenciais para corrosão intergranular. O sobreaquecimento durante o processo de soldagem de componentes também pode produzir corrosão intergranular. (20)

As principais limitações da utilização de implantes de aço inox são corrosão e troca iônica. Os aços inoxidáveis sofrem corrosão *in vivo* e liberam íons do tipo Ni^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} , que podem causar efeitos locais (irritação, inflamação nas áreas adjacentes à interface implante-tecido) e sistêmicos (efeito tóxico sobre o organismo). São exemplos de aplicações do aço inoxidável dispositivos temporários como placas, parafusos e pinos. (21)

3.4.2 Ti e ligas

Ligas de titânio possuem uma combinação de alta resistência mecânica e à corrosão e uma resposta biológica favorável, sendo muito utilizadas como biomaterial. Dentre as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V (ASTM F136) é a mais utilizada em várias aplicações, incluindo aplicações biomédicas. (22)

O titânio é um metal especial dentre os metais leves como alumínio e magnésio por sua elevada razão resistência/peso. O titânio é também um metal bastante reativo e em contato com ppm (parte por milhão) de O_2 ou água, forma óxido de titânio que pode ser TiO , Ti_2O_3 ou TiO_2 que é o mais comum. Uma contribuição para a biocompatibilidade do titânio é a grande resistência à corrosão conferida por seu óxido, que forma uma película contínua e aderente. (22,23)

O titânio tem um módulo de elasticidade intermediário entre o dos aços e o do osso. Sua resistência ao impacto é comparável aos aços de baixo carbono temperados e revenidos. São exemplos de aplicações de titânio e suas ligas, dispositivos a longo tempo ou permanentes, tais como haste femoral, marca-passos e pinos. (23)

3.4.3 Ligas de Cobalto

Desenvolvida no início do século XX por Haynes a liga de Co-Cr, inicialmente chamada de Stellite, apresentou maior resistência à alta temperatura e à corrosão que as outras superligas existentes. Sua aplicação inicial foi na indústria aeronáutica, sendo utilizada para aplicações biomédicas a partir da década de 1930, com a denominação Vittalium. A partir dessa superliga foram desenvolvidas a liga de Co-Cr-Ni-Mo (ASTM F75) e a liga Co-Cr-Ni-W (ASTM F90).

As superligas de Co-Cr são superiores aos aços inoxidáveis quanto à resistência à corrosão. Na liga ASTM F75, o molibdênio é adicionado para refino do tamanho de grão e reforço da solução sólida, além da função antioxidante. O níquel contribui para aumento da fusibilidade e trabalhabilidade da liga ASTM F90. O ideal, no entanto, seria limitar a quantidade de Ni a menos de um por cento, em função da alta toxicidade do Ni ao organismo. (11)

As ligas Co-Cr podem ser classificadas de forma geral em:

- Alto carbono: para resistência ao desgaste (ASTM F75)- Forjamento;
- Baixo carbono: para alta temperatura de serviço, resistência à corrosão e desgaste (ASTM F90)- trabalho a frio.

As propriedades dessa liga são decorrentes da natureza cristalográfica do cobalto, do reforço de solução sólida pelo cromo, molibdênio e tungstênio e da formação de carbetos metálicos. O elemento Cr também é responsável pela excelente resistência à corrosão da liga. (24)

As ligas de Co-Cr resistentes a altas temperaturas foram utilizadas por muitos anos para turbinas de gás em usinas de energia. Para essa aplicação, além da resistência em temperaturas elevadas, o material deve ser resistente à fadiga térmica e à corrosão. Na área biomédica, estas ligas são utilizadas para a fabricação de filtros de veia cava e *stents*.

A liga ASTM 90 (também conhecida por L-605 ou Haynes[®]25) apresenta elevada ductilidade, resistência à corrosão, e maior estabilidade estrutural que as ligas forjadas resistentes ao desgaste. Apesar de apresentar fases secundárias na forma de precipitados, a liga L-605 é considerada uma superliga endurecível por solução sólida sendo Cr, W e C os elementos responsáveis pelo reforço por solução sólida. Em temperaturas elevadas, os precipitados exercem forte influência nas propriedades mecânicas, mas o seu papel em temperaturas baixas ainda não está claro. Assume-se, portanto que o endurecimento por precipitação é inferior ao reforço por solução sólida. (24)

O conteúdo de carbono dessa liga é 0,1% em peso, quantidade suficiente para promover resistência adequada sem perda de ductilidade. A precipitação de carbonetos primários do tipo M_6C é importante para manutenção das propriedades a altas temperaturas, já que restringem o crescimento de grãos durante o tratamento térmico e em temperaturas de serviço elevadas. Estes carbetos precipitam durante o processo de lingotamento e sua natureza, forma e sua distribuição na matriz depende da composição química da liga e da taxa de resfriamento após a solidificação. Após o tratamento térmico, surgem carbetos secundários, do tipo $M_{23}C_6$, onde o M representa Cr ou W. A precipitação desses carbetos ocorre abaixo da de 1180°C e varia de acordo com a composição química local e os parâmetros de tratamento térmico e resfriamento. (24)

O elevado módulo elástico da liga, associado à elevada densidade são fatores que estimulam a sua aplicação em stents. A presença de precipitados nessa liga, devido à metalurgia física do sistema, torna complicado prever o comportamento do material implantado. A real influência desses precipitados ainda é desconhecida em baixa temperatura, sendo considerados indesejáveis. Os precipitados presentes na L-605 têm efeito direto no acabamento da superfície, podendo afetar a adesão do revestimento, a interface balão/ stent, liberação de partículas no fluxo sanguíneo, etc.(24)

A estabilidade estrutural é garantida pelo Ni, já que esse elemento reduz a temperatura de transformação de fase CFC para fase HC. A liga Haynes® 25 pode ser encontrada em forma de folhas, chapas, barras, canos e tubos. As aplicações dessa liga abrangem turbinas de gás, componentes de reatores nucleares e dispositivos para implantes cirúrgicos. A composição nominal da liga L-605 é apresentada na Tabela 1. (24, 25, 26)

Tabela 1: Composição nominal da Liga Haynes® 25. Fonte: ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt and their alloys.

Composição nominal, %							
C	Ni	Cr	Co	Fe	W	Mn	Si
0,05-0,15	9-11	19-21	bal	3(máx)	14-16	1-2	0,4

3.5 STENTS

Stents são dispositivos médicos utilizados em Angioplastia Coronariana (AC). (Figura 1) Esse procedimento cirúrgico é utilizado em casos emergenciais, como no caso de infarto do miocárdio, ou em caso de obstruções coronarianas estáveis (passíveis a tratamentos a base de medicamentos para redução do processo de coagulação). Os stents consistem em estruturas tubulares metálicas, em forma de malha, inseridas no canal vascular para mantê-lo aberto por meio de pressão mecânica, normalizando o fluxo sanguíneo e de oxigênio nesse canal. (27)

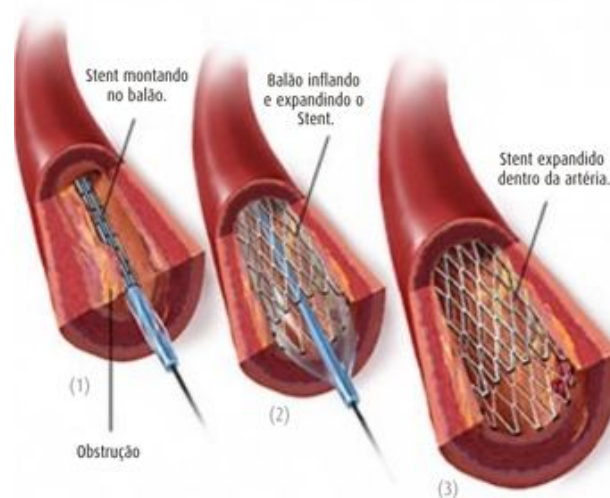


Figura 1: Procedimento de angioplastia coronariana. (27)

A principal reação adversa da angioplastia coronariana é a reestenose, consistindo no crescimento da parede do canal vascular e conseqüente fechamento do canal vascular. Essa reação é mais comum em pacientes diabéticos, com artérias finas e lesões mais longas. (28)

O termo Stent é originário de Charles Thomas Stent (1807- 1885), dentista que criou um material moldável com a finalidade de manter em posição enxertos de pele na cavidade oral. A implantação de stents é seletiva e limitada pela tortuosidade do canal de destino e teor de calcificação do mesmo (29).

Classificam-se de acordo com algumas características estruturais: (30)

- 1) Quanto a composição metálica: aço inoxidável, ligas à base de cobalto, tântalo e nitinol;
- 2) Quanto ao revestimento da superfície: nenhum, passivo, ativo, biodegradável;
- 3) Quanto à configuração: mola ou coil, anel, estrutura em malha, tubular, fenestrado, multidesenho;
- 4) Quanto à forma de liberação: auto-expansível e expansível por balão.

Os stents auto-expansíveis são indicados para alguns casos específicos, para as artérias aorta e subclávia. Apresentam pequena resistência à compressão radial, menor precisão de implante que os expansíveis por balão, e podem apresentar encurtamento (29).

Os stents expansivos por balão são colocados com maior precisão e apresentam boa resistência à compressão radial, entretanto possuem pouca elasticidade e flexibilidade longitudinal. São indicados para locais com propensão à calcificação e à compressão externa, sendo contra-indicados para locais próximos às articulações, em volta de ossos e ligamentos e junto a pontos de flexão. Esses stents se abrem normalmente das pontas para o centro, de maneira a se fixarem na parede (29).

Alguns autores destacam as seguintes propriedades como ideais para stents intravasculares, do ponto de vista médico. (30, 31,32)

- Alta radiopacidade, para facilitar visualização e o implante;
- Elevada resistência à compressão radial, para evitar o remodelamento elástico;
- Mínima variação de formato após implantação;
- Sistema de implante simples e de fácil manuseio;
- Flexibilidade longitudinal para cruzar vasos tortuosos e bifurcação aórtica;
- Elasticidade radial, para resistir à compressão externa sem deformação permanente;
- Pequeno perfil, com grande expansão, para locais críticos;
- Mínimo encurtamento após liberação;
- Fácil resgate para o caso de falha na implantação;
- Resistência à trombose (formação de coágulo no interior de um vaso sanguíneo)
- Mínima indução à hiperplasia intimal (mínima indução à reação inflamatória, proliferação indevida de células no tecido)
- Resistência à corrosão, durabilidade e baixo preço.

Características da superfície do stent também têm influência no desempenho dessas próteses. Estudos *in vitro* sugerem que metais que possuem maior potencial de superfície atraem plaquetas carregadas negativamente e proteínas plasmáticas, conferindo trombogenicidade aumentada. Uma superfície rugosa também pode promover trombose por stents. Nesse sentido, polimento eletroquímico dos stents metálicos tem resultado em superfícies menos trombogênicas, melhorando sua segurança. (30) Uma melhor conformidade do stent com a parede arterial pode reduzir a reestenose. (33)

Além disso, a própria estrutura dos stents tem importância na prevenção da oclusão ou reestenose, sendo baseada em diversos fatores, como: (29)

- Mecanismo de entrega;
- Material de fabricação;
- Geometria dos stents;
- Presença de polímeros e/ou outras substâncias capazes de induzir inflamação local;
- Fatores mecânicos

Muitos trabalhos estão sendo realizados na busca de um maior entendimento da interface stent/ parede dos vasos sanguíneos. Os resultados melhoram, à medida que essa compressão aumenta, bem como com o constante avanço tecnológico dos materiais utilizados nos implantes. (29)

Um material ideal para implante deve ser resistente à trombose, estável mecanicamente e facilmente incorporado pelo tecido (endotelização), mas não incitar a resposta proliferativa, inflamatória ou degenerativa. (29)

Estudos mostram que os stents fabricados com a liga L- 605 apresentam um bom desempenho devido à resposta biológica favorável desse material, aliada a elevada resistência obtida com trabalho a frio. (26). A alta densidade desse material favorece a radiopacidade, propriedade requerida para essa aplicação. A elevada resistência à tração da L-605 permite a concepção de stents com hastes

mais finas, com menor densidade de material, e melhor navegabilidade, facilitando o acesso a vasos menores. (30,34, 35,36).

Os stents recobertos com politetrafluoretileno (PTFE), polietileno tereftalato (PET), poliéster, poliuretano, ligas de carbono, com drogas ou polímeros contendo drogas antitrombóticas e antiproliferativas, têm sido investigados como alternativa no combate aos processos inflamatórios e a reestenose. (37)

Em relação à incorporação dos stents pela parede vascular, a mais importante diferença entre os stents revestidos com materiais poliméricos e os stents não revestidos é que os stents não-revestidos têm maior tendência à endotelização, talvez relacionada à superfície favorável dos metais. Essa propriedade provavelmente determina uma ligação estável com as proteínas, quando expostas ao fluxo sanguíneo, seguindo-se a fixação das células na malha metálica dos stents. Pode-se afirmar, então, que os stents revestidos, apesar de apresentarem melhor resposta em relação à reestenose, são menos biocompatíveis que os stents não revestidos. (29)

O silicone também tem sido estudado como material de revestimento por suas propriedades elásticas e durabilidade. Alguns trabalhos mostraram que os stents revestidos com esse material permaneceram inertes após seis semanas de implantação, sem ocorrência de trombose e com um processo inflamatório mínimo, bastante inferior ao normalmente observado em stents não-revestidos. (38)

3.6 ELETROPOLIMENTO

A natureza da superfície do implante é crucial para biocompatibilidade tecidual. Uma superfície rugosa pode provocar trombogenicidade e reação tecidual adversa em angioplastia coronariana. Uma superfície lisa pode ajudar a prevenir a ativação e agregação de plaquetas, que ocasiona a trombose. Estudos médicos comprovam que uma superfície lisa pode melhorar a eficiência de cura/cicatrização. (39, 40,41)

O eletropolimento é um processo onde uma superfície metálica é suavizada por polarização anódica em um eletrólito adequado. Uma representação esquemática do processo de eletropolimento de stents é mostrada na Figura 2. (39)

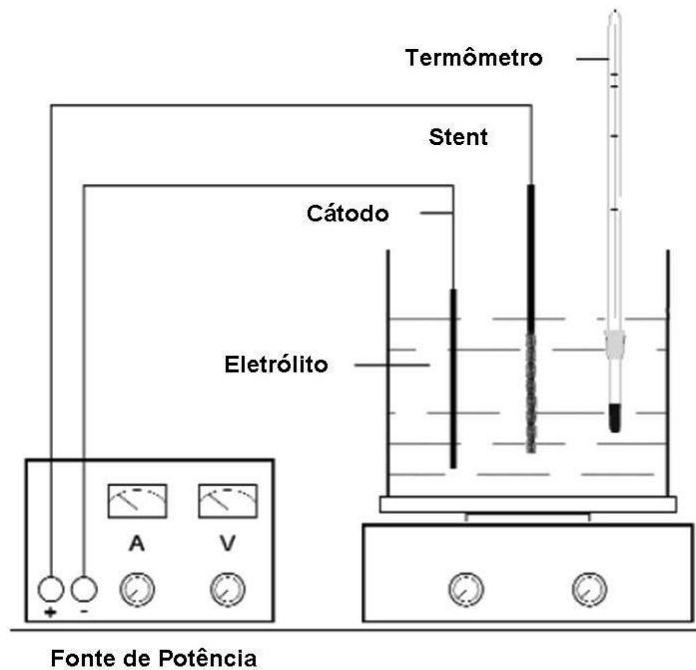


Figura 2: Representação esquemática do processo de eletropolimento de stents. (39)

O eletropolimento é dividido em duas etapas: nivelamento anódico e abrillhamento anódico. O nivelamento anódico resulta da diferença na taxa de dissolução entre os picos e vales, na superfície rugosa de um metal. De acordo com a teoria desenvolvida por P.A Jacquet em 1936, o nivelamento ou suavização da superfície ocorre pela concentração preferencial da solução em rugosidades e “picos” presentes no metal. Em condições ideais, uma camada de líquido viscoso adjacente ao metal é formada, resultado da reação entre metal e eletrólito. A camada de líquido formada apresenta maior resistência elétrica que o restante da solução eletrolítica, e controla a ação suavizante da superfície. Como a resistência elétrica é inversamente proporcional à espessura do filme formado, a resistência dos picos será menor que a resistência nos vales, e a superfície será gradativamente nivelada (Figura 3). (42).

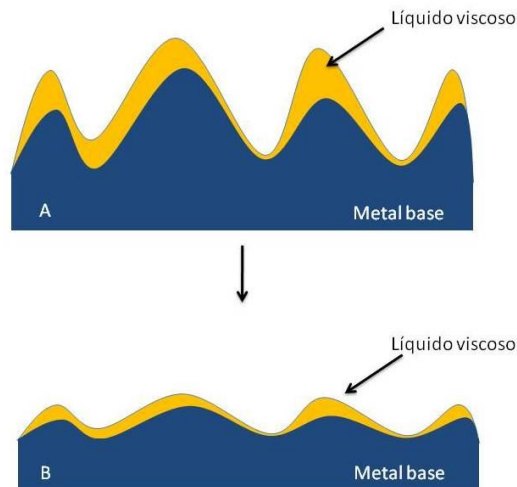


Figura 3: Representação esquemática do processo de nivelamento anódico.

Já o processo de abrilhantamento é resultante da supressão do efeito da microestrutura do metal na taxa de dissolução. É a eliminação de irregularidades da ordem de $0,01\mu\text{m}$ e a supressão da saída de material da superfície metálica. O resultado da combinação dos dois fatores é uma superfície polida eletroquimicamente, que apresenta brilho a olho nu. (43, 44)

Os principais parâmetros elétricos do eletropolimento são potencial anódico, densidade de corrente anódica e a voltagem aplicada. A natureza e a taxa de dissolução de qualquer eletrólito são determinadas pelo potencial do eletrodo. O processo pode ser controlado pelo potencial anódico, pela densidade de corrente, e, em alguns casos, pela voltagem aplicada. Outros parâmetros críticos do eletropolimento são temperatura e tempo, sendo o último influente na remoção de material, no caso de mantermos fixos os demais parâmetros. (39)

3.7 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

As superfícies dos implantes devem ser caracterizadas quanto a sua composição química, topografia e bioatividade. Alguns trabalhos estabeleceram que os detalhes de topografia em escala micrométrica podem ter uma influência sobre as propriedades mecânicas, e de superfície. (45,46)

As técnicas de caracterização de composição química avaliam o grau de pureza do metal bem como a presença de contaminantes provenientes dos processos de fabricação, limpeza e esterilização. A caracterização da topografia envolve a análise das superfícies com o emprego de várias técnicas de microscopia e perfilometria, sendo as seguintes as mais utilizadas:

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na produção de um feixe de elétrons, emitidos por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide em uma pequena região da amostra. O resultado é uma série de emissões de sinais, que variam conforme a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra, conforme a Figura 4. Na microscopia eletrônica de varredura para obtenção da imagem são captados elétrons secundários e elétrons retroespalhados. (47)

Elétrons Primários (EP- Primary Beam) são os elétrons do feixe que incide sobre a amostra. Estes elétrons são gerados por um filamento aquecido, acelerados por um campo elétrico e focalizados na superfície do material a ser analisado.

Os elétrons secundários (SE- Secondary Electrons) são resultantes da interação inelástica do feixe primário com a amostra. São elétrons de baixa energia (inferior a 50eV), e por essa razão sua origem é próxima à superfície (de modo geral, inferior a 10nm de profundidade). O contraste nas imagens, obtidas a partir das diferenças de intensidade emitidas por diferentes pontos da amostra, resulta da topografia da amostra, sendo os picos brilhantes e os vales escuros.

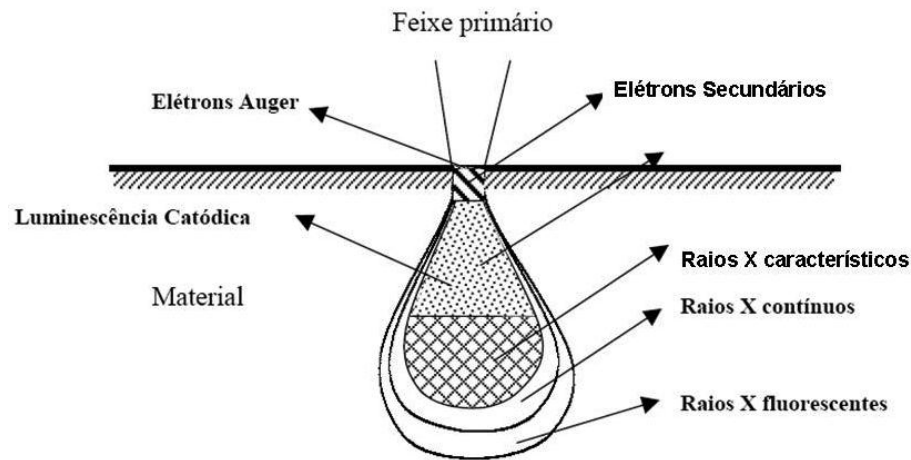


Figura 4: Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra. (47)

Os elétrons retroespalhados (BSE- Backscattered Electrons) são elétrons do feixe primário que, após choques aproximadamente elásticos (interações com mudança de direção sem perda acentuada de energia) com os átomos da amostra, escaparam do material. São elétrons de alta energia (50 eV até a voltagem de aceleração do feixe primário), resultando em um elevado volume específico de interação e em uma imagem com menor resolução que a gerada por SE. O contraste nas imagens obtidas por BSE decorre das diferenças de número atômico médio dos elementos em diferentes regiões da amostra: números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons, resultando em pontos mais brilhantes na amostra. Dessa forma, a imagem dá uma idéia da heterogeneidade de composição da amostra. (48)

A Figura 5 apresenta a liga L-605 visualizada por técnicas diferentes de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes estágios de processamento. A Figura 5a foi obtida via elétrons secundários. Já na Figura 5b, a obtenção foi por elétrons retroespalhados. Mesmo que não se possa fazer uma comparação direta entre as microestruturas, em função dos diferentes estágios de processamento da liga, a Figura 5b claramente apresenta maior contraste entre a fase matriz e precipitados. Essa diferença é menos perceptível na técnica de microscopia com elétrons secundários (Figura 4a). (26)

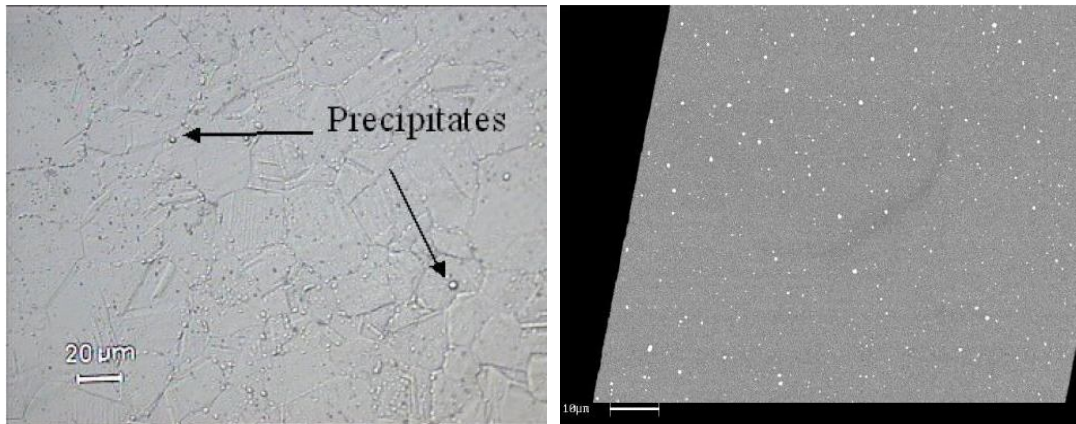


Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura da liga L-605, mostrando os precipitados presentes na liga, a) Imagem por SE b) Imagem por BSE (26)

Os microscópios eletrônicos de varredura apresentam, atualmente, resolução de até 0,5 nm (SE, 30kV, aumento de 600.000X), possibilidade de aumento de até 2.000.000X, sendo extensivamente utilizados em pesquisas nas áreas biomédicas e de biomateriais. (49)

ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS) DE RAIOS X CARACTERÍSTICOS

O microscópio eletrônico de varredura pode possuir um equipamento de microanálise acoplado, permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. Este tipo de análise, denominada espectroscopia por dispersão em energia (EDS), utiliza um detector do tipo semiconductor e um analisador multicanal para obter o espectro dos raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra, Isso permite uma análise qualitativa da composição química de regiões selecionadas da amostra. Para a análise quantitativa dos elementos, deve-se utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados. (48)

Os raios X característicos podem também ser usados para obtenção de um mapa da distribuição de um elemento em uma amostra não homogênea. Quando um elétron interage inelasticamente com a amostra removendo elétrons de uma camada interna de seus átomos, deixa os mesmos em um estado excitado de energia. Quando ocorre a desexcitação, pelo decaimento de um elétron de uma camada mais energética, ocorre a emissão de energia na forma de um fóton de raios X (raios X característicos). Como as diferenças de energia dos elementos são bem específicas, esses fótons permitem a identificação do elemento que está emitindo a radiação. (47) A Figura 6 é um exemplo de aplicação da técnica para identificação da composição química de uma amostra. A imagem mostra a presença de nódulos de 1μm em uma amostra da liga de Co-Cr utilizada para fabricação de stents, a liga L- 605(Haynes® 25). A análise por EDS dos nódulos identificou a presença predominante de tungstênio. O interior do grão apresenta predominantemente cobalto. (26)

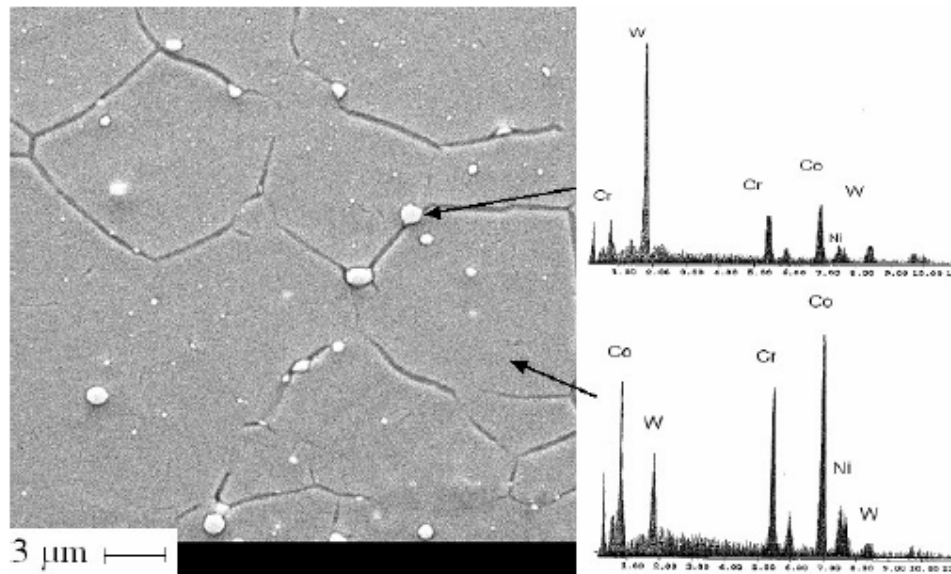


Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectros de raios X característicos da L-605 laminada a frio e recozida em temperatura baixa (entre 900 e 1175°C) mostrando nódulos de 1μm ricos em W. (26)

MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A microscopia de efeito túnel (STM) tornou-se uma ferramenta útil na caracterização de superfície de metais e semicondutores em escala atômica. A maior limitação da técnica é a necessidade de condutividade na amostra. Em 1986, Binnig, Quate e Gerber propuseram um novo microscópio para superar esse obstáculo, pois ao invés de medir corrente elétrica, mediram forças em escala atômica. A partir daí, filmes orgânicos frágeis, biomoléculas, cerâmicas, polímeros e vidros foram alvo de análise por microscopia de força atômica (AFM). O princípio básico da técnica é medir forças ou interações entre uma ponteira e a superfície da amostra. (50)

Ao contrário da microscopia ótica e eletrônica, a microscopia de varredura por sonda (AFM) não utiliza lentes de vidro ou magnéticas para produzir a imagem da amostra, mas uma agulha afiada (sonda). A resolução da imagem obtida por AFM está diretamente relacionada com a forma da agulha. Quanto mais fina a agulha, menor a área que pode ser discriminada. A agulha de AFM é micro fabricada em Si ou Si_3N_4 , na forma piramidal (com dimensões de 10nm para agulhas de Si e de 20-60nm para agulhas de Si_3N_4), e anexada a um cantilever flexível. Dispositivos piezoelétricos permitem manter uma força constante sobre a agulha enquanto ela é feita varrer a superfície da amostra. Durante essa varredura, o cantilever deflete na direção z, o que provoca a deflexão de um feixe de laser que é feito incidir sobre o conjunto. Isso é detectado por um fotodiodo que gera um sinal elétrico enviado a um computador, que, por sua vez, processa o sinal diferencial, obtido para cada ponto da superfície, e gera um relatório. Essa informação transferida consiste na topografia da superfície. As forças que contribuem para a deflexão do cantilever são forças repulsivas e atrativas (Coulomb e van der Waals, respectivamente) entre a agulha e os átomos da superfície da amostra. A

agulha e o sistema agulha/cantilever variam de acordo com o modo de operação da técnica (contato/não contato). A Figura 7 é uma representação esquemática do funcionamento da técnica. (50)

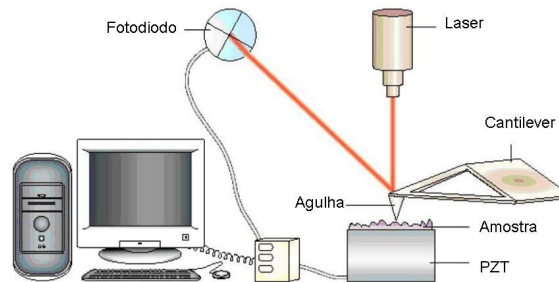


Figura 7: Esquema básico de AFM (50)

Os métodos de AFM têm permitido diversos estudos em Bioengenharia. Cientistas nessa área têm o desafio de entender as relações estrutura/propriedades em escalas bem pequenas. Essa necessidade surge com a redução de tamanhos de estruturas que podem ser manipuladas para sistemas como implantes cardiovasculares, matérias dentários, sistema de liberação controlada de fármaco, engenharia de tecidos ou para entendimento dos princípios de biocompatibilidade. Os cientistas de biomateriais estão especialmente interessados na estrutura, na rugosidade da superfície, propriedades químicas e mecânicas, e interação biomaterial/ meio fisiológico. Essas propriedades podem ser investigadas com técnicas microscópicas tradicionais, e esses estudos são complementados por métodos espectroscópios. Microscopia eletrônica, no entanto, requer preparação sofisticada de amostra que muitas vezes pode alterar a informação detectável de estrutura e propriedades. As medidas de AFM não requerem preparação adicional de amostra, e as propriedades e a estrutura do material na forma original são investigadas. (50)

As informações obtidas podem ser representadas por imagens em duas ou três dimensões, podendo-se também visualizar secções de corte, estimar dimensões de cristalitos, realizar análise em profundidade e efetuar medidas de rugosidade superficial. Os principais parâmetros de rugosidade utilizados são Rugosidade RMS (ou valor médio quadrático da rugosidade) e rugosidade média (Ra). Usualmente, a rugosidade RMS é utilizada para medidas de acabamento de superfícies óticas, enquanto que para superfícies maquinadas emprega-se rugosidade Ra. Se uma determinada superfície tiver um perfil com desvios muito pouco significativos da linha média da superfície então os valores de RMS e Ra serão similares. Contudo, se a superfície tiver um número apreciável de defeitos topográficos, como buracos ou saliências, então as maiores amplitudes irão dominar a estatística da superfície e conseqüentemente $RMS > Ra$. (48, 50,51). Os equipamentos de AFM

permitem análise de vários tamanhos de amostra. O escaneamento em z, no entanto, é limitado a 8 μm , logo imagens muito rugosas não podem ser obtidas. (49)

A Figura 8 representa a análise por AFM de um stent de aço inoxidável (316L) e um stent de Nitinol. Conforme observado, o eletropolimento proporcionou um bom acabamento superficial para ambos os materiais, que apresentaram rugosidade média na ordem de 30nm. As amostras foram ensaiadas com simulados dos fluidos corpóreos para avaliação da adesão de plaquetas e fibrinas na superfície das amostras. A amostra de Ni-Ti, apresentou menor quantidade de plaquetas e fibrinas adsorvidas após o ensaio, o que é um indicativo de que o stent de Ni-Ti é menos trombogênico. (52)

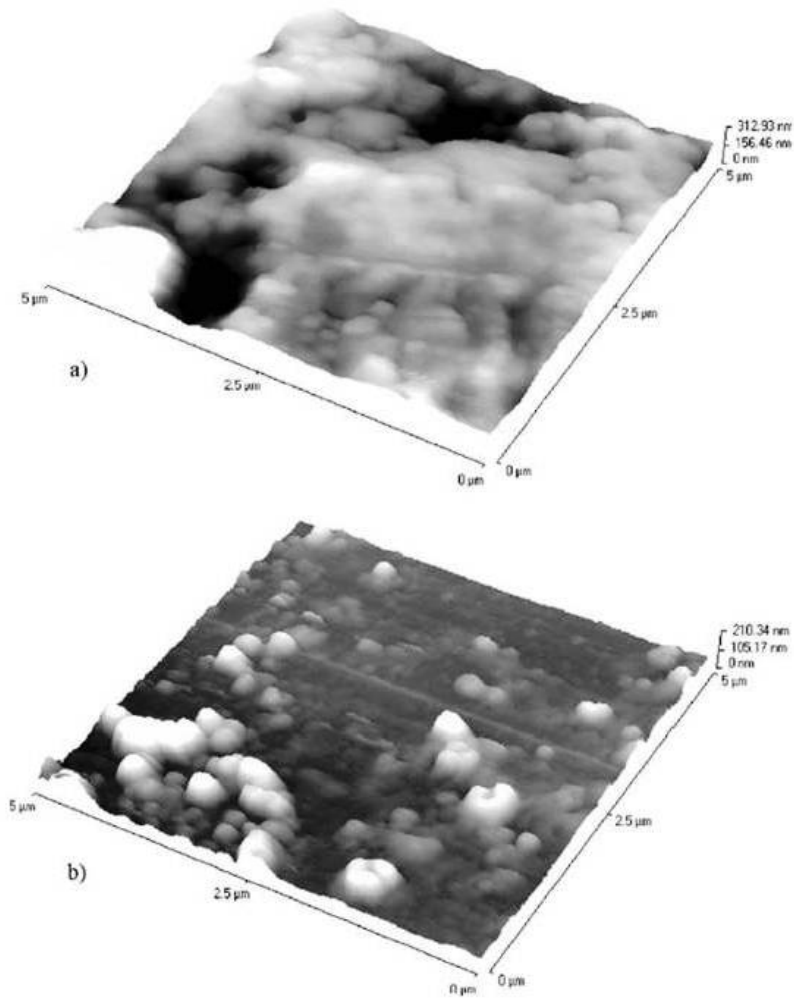


Figura 8: AFM de stents após o eletropolimento. a) Stent de aço inox 316L b) Stent de Nitinol. (52)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO E SELEÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram avaliadas duas amostras nacionais da liga Co-Cr L-605, antes e após a realização do tratamento eletroquímico. Para fins de comparação, foram avaliadas as superfícies de dois stents comerciais, cujas marcas e fabricantes serão mantidos em sigilo. A Tabela 2 apresenta as características dos stents avaliados.

Tabela 2: Amostras avaliadas e características.

Amostra	Características
Stent A	Amostra antes do tratamento eletroquímico
Stent B	Amostra após tratamento eletroquímico
Stent C1	Amostra comercial 1 expandida
Stent C2	Amostra comercial 2 não expandida

Os stents A e B foram processados via corte a laser, seguido de decaapagem ácida para remoção de óxidos remanescentes do corte e tratamento térmico para alívio de tensões (1110°C, 5 segundos). O stent B além de ser submetido a todas as etapas anteriores passou por processo de eletropolimento, conforme descrito a seguir. O stent C1 foi expandido para retirada do cateter- balão e visualização da superfície interna do mesmo. O stent C2 foi adquirido sem o cateter balão, sem a necessidade de expansão.

4.2 ELETROPOLIMENTO

Foi realizado o eletropolimento do stent B, utilizando-se uma solução ácida, um contra eletrodo de aço inoxidável e uma fonte de corrente. A marca e o modelo dos equipamentos serão mantidos em sigilo por razões comerciais. Serão omitidos também os parâmetros utilizados para realização do procedimento, tais como composição da solução eletrolítica, temperatura do banho, corrente e tempo de polimento. Esses parâmetros foram escolhidos por avaliação visual de amostras polidas anteriormente. O tratamento eletroquímico utilizado para o eletropolimento do stent em estudo foi o que apresentou melhores resultados de acabamento de superfície na avaliação visual.

4.3 AVALIAÇÃO GRAVIMÉTRICA

A avaliação gravimétrica dos stents antes e após o eletropolimento foi realizada em uma balança analítica (YMC/Chyo, JS-110, precisão 0,0001g). A perda de massa percentual foi calculada através da fórmula:

$$\% \text{ Perda de massa} = ((Ma - Md) / Ma) * 100$$

Onde:

Ma= massa média antes do eletropolimento

Md= massa média depois do eletropolimento

Foram avaliados 10 stents, submetidos às mesmas etapas de corte a laser, remoção de óxidos, tratamento térmico. Os stents foram pesados, sendo posteriormente eletropolidos e pesados novamente.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS STENTS

4.1.1 Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica foi utilizada para verificação previa da microestrutura dos stents após o tratamento de superfície realizado. Foi utilizado um microscópio ótico Zeiss AxioTech com câmara de vídeo acoplada (JVC, TK-1270) e o software de aquisição de imagens KS100.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliação do acabamento superficial dos stents, bem como para verificação de características microestruturais dos mesmos. Um bom acabamento superficial é fundamental para o desempenho dos stents, já que imperfeições na superfície do material podem resultar em trombogeneicidade e complicações gerais após o implante.

O equipamento utilizado para avaliação superficial dos stents foi o Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JIB- 4500 Multi Beam System. As análises foram realizadas por imagem de elétrons secundários, para avaliação topográfica, e por elétrons retroespalhados, para uma análise de número atômico médio. Também foi utilizado o Espectrômetro por Dispersão em Energia acoplado ao microscópio, para verificação da composição química das fases observadas.

4.1.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de topografia da superfície e rugosidade quantitativa foram realizadas antes e após o eletropolimento das amostras, e nos stents comerciais. A rugosidade foi medida com o Microscópio de Força atômica, NanoScope IIIa da Digital. O equipamento encontrava-se posicionado em uma câmara anti-vibratória para obtenção de medidas mais precisas de rugosidade. O modo de operação utilizado para avaliação foi o modo contato, o qual apresenta maior fidelidade à topografia da amostra. Para realização do ensaio foi utilizada uma sonda de silício monolítico, contendo quatro

ponteiras. Foi utilizada a ponteira mais dúctil, que apresenta resultados mais fiéis às características topográficas da amostra. As medidas de rugosidade média das amostras foram obtidas com a utilização do software Gwyddion.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 AVALIAÇÃO GRAVIMÉTRICA

A Figura 9 e a Tabela 3 apresentam a variação de massa dos stents antes e após o tratamento eletroquímico. Conforme observado, a perda média de massa durante o processo eletroquímico é de 8,34 mg, correspondendo a uma perda média de 29% em relação a massa original das amostras. Além disso, o processo é bastante reproduzível já que não se observa variação significativa de massa entre as amostras avaliadas. A variação de massa entre as amostras eletropolidas foi 0,55mg o que corresponde a 2,7% do total.

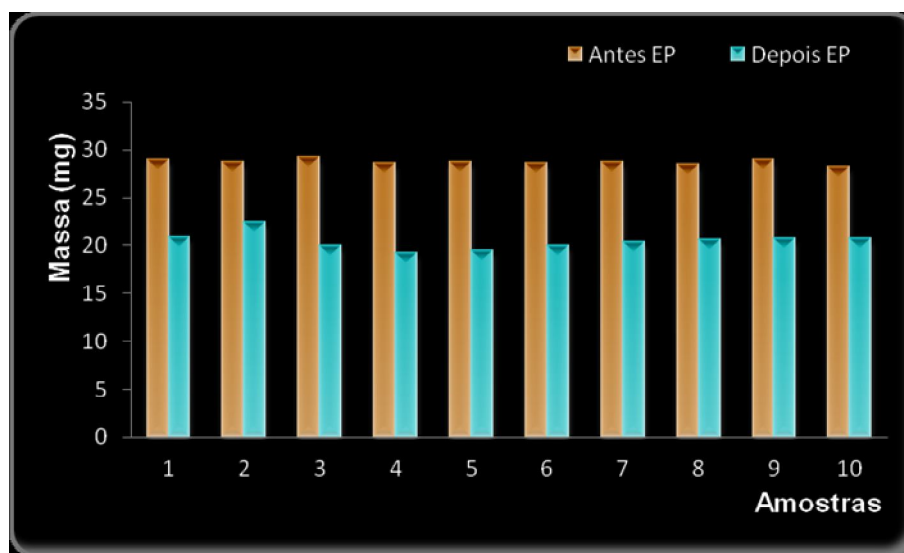


Figura 9: Variação de massa dos stents antes e após o eletropolimento

Tabela 3: Média e desvio padrão da massa (mg) dos stents antes e após o eletropolimento.

Amostras	Massa Média (mg)	Desvio Padrão das Massas (mg)	Perda Média de Massa (mg)	Perda Média de Massa(%)
Antes do EP	28,78	0,28	-x-	-x-
Depois do EP	20,44	0,90	8,34	29%

5.2 MICROSCOPIA ÓTICA (MO)

Para fins comparativos, uma amostra após tratamento eletroquímico (Stent B) e uma amostra comercial (Stent C1) foram visualizadas via microscopia ótica. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 10a e Figura 10b, respectivamente.

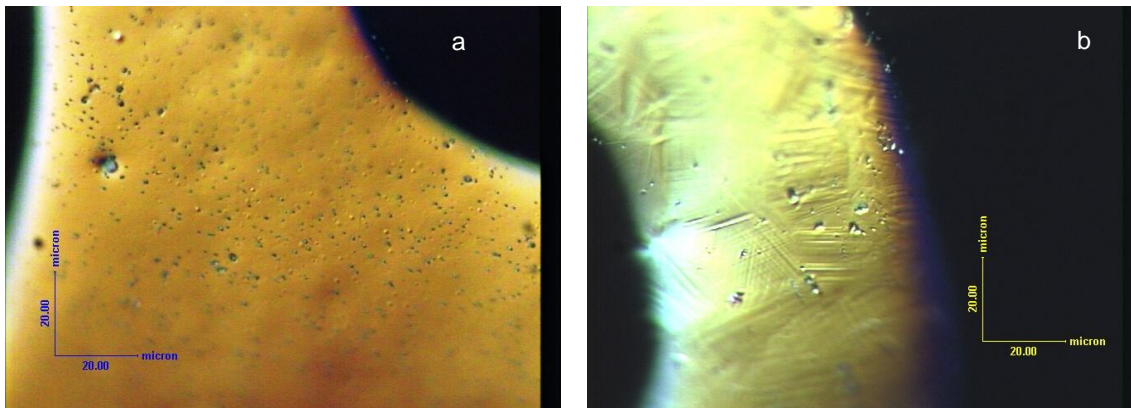


Figura 10: Microscopia ótica- a) Stent B (eletropolido). e b)Stent C1(comercial expandido) Aumento de 500x.

Como pode ser visualizado, a amostra eletropolidada apresenta uma maior concentração de inclusões quando comparada a amostra comercial. Além disso, a amostra comercial apresenta características distintas, como a presença de defeitos pela estrutura. Tais características podem ser decorrentes do processo de fabricação, do tratamento térmico, ou de deformação após a expansão desse stent.(44)

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). O modo de visualização com elétrons secundários permite uma avaliação da topografia da amostra. Já no modo com elétrons retroespalhados, a análise representa a heterogeneidade de composição da amostra. Os resultados obtidos são descritos a seguir.

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Elétrons Secundários (SE)

A Figura 11 faz uma comparação entre a amostra sem eletropolimento e a amostra eletropolida (Stent B), no modo de elétrons secundários. Conforme observado, a melhora de qualidade de superfície é bastante significativa após o tratamento eletroquímico realizado.

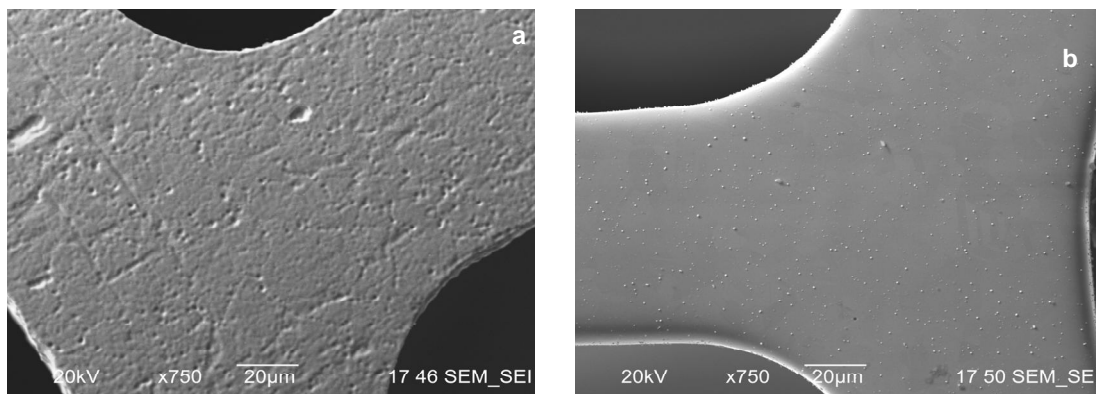


Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários das amostras antes e depois do eletropolimento . a) Stent A b) Stent B

O comparativo entre o Stent B (Figura 12a), Stent C1 (Figura 12b) e Stent C2 (Figura 12c) é apresentado a seguir. Conforme o observado, o Stent B apresenta uma quantidade significativa de precipitados claros. Tais precipitados se sobressaem na superfície da amostra, diferente do observado por microscopia ótica, os quais davam a impressão de serem vales. A amostra comercial 1 (Stent C1) também apresenta tais precipitados, mas em menor quantidade. A região visualizada na amostra comercial 2 (Stent C2), apresenta um número maior de precipitados que a amostra C1, mas ainda assim bastante inferiores quando comparadas ao Stent B. As imagens mostram que o acabamento superficial obtido para as amostras foi bastante fino, qualidade desejada para aplicação em stents (25).

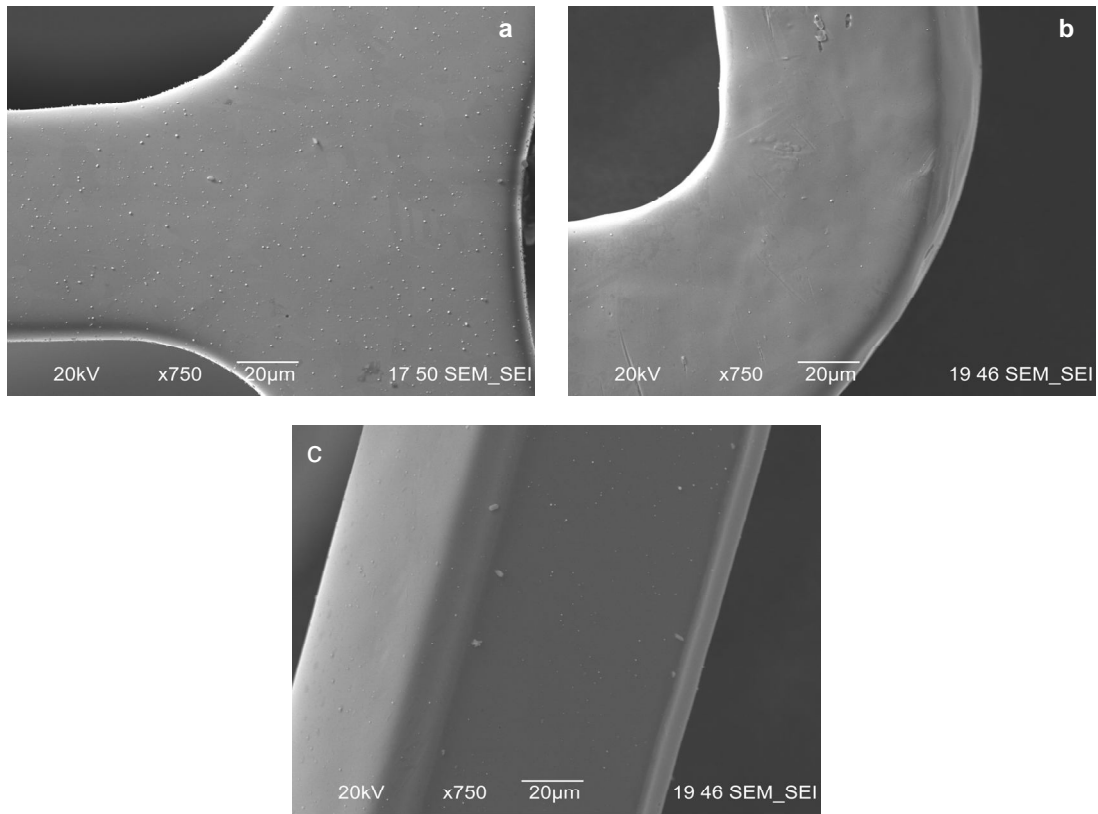
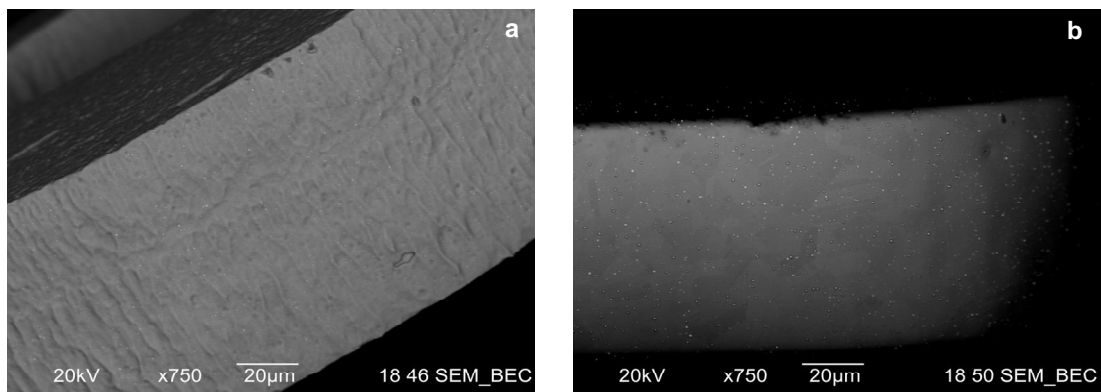


Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. a) Stent B(amostra eletropolida) b) Stent C1 (amostra comercial expandida) c) Stent C2 (amostra comercial 2)

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (BSE)

A Figura 13 é um comparativo entre as amostras, antes e depois do tratamento eletroquímico por microscopia eletrônica por elétrons retroespalhados. A qualidade de superfície é consideravelmente melhorada com o tratamento eletroquímico.



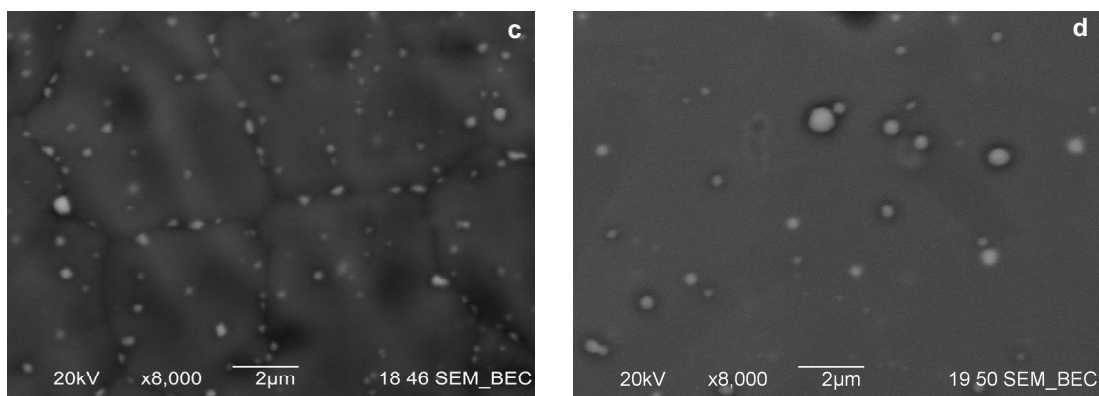


Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados das amostras antes e depois do eletropolimento . a) lateral Stent A b) Lateral Stent B c) superfície Stent A d) superfície Stent B

Além disso, no aumento de 8000x da amostra antes do eletropolimento (Figura 13c) é possível visualizar o contorno entre grãos e precipitados da ordem de $1\mu\text{m}$, preferencialmente localizados nos contornos. Na imagem eletropolida (Figura 13d) o contorno entre grãos já não é mais visível, e a magnitude média dos precipitados é maior. Tal diferença entre o tamanho médio dos precipitados é um indicativo de que o tratamento eletroquímico removeu a matriz e não atacou os precipitados, revelando-os.

A Figura 14 apresenta as fotomicrografias dos Stents B, C1 e C2 respectivamente. Nessas imagens foi possível observar maiores detalhes da microestrutura dos stents. O stent comercial C1 (Figura 14b) apresenta defeitos na estrutura, visualizadas anteriormente via microscopia ótica, provavelmente resultantes do processo de manufatura ou ocasionadas pela expansão do stent (44). Na amostra C2, o número de precipitados existentes é ainda menor quando comparado à amostra C1. Essa variação pode ser decorrente de diferenças composicionais entre as amostras comerciais, já que a precipitação e dissolução dos carbonetos variam de acordo com a composição química local e os parâmetros de tratamento térmico e resfriamento utilizados. (24)

A quantidade de precipitados é visualmente maior na amostra B, pelos mesmos motivos relatados previamente. O acabamento superficial das amostras é similar, um indicativo de que os tratamentos eletroquímicos realizados foram efetivos, proporcionando um bom acabamento de superfície.

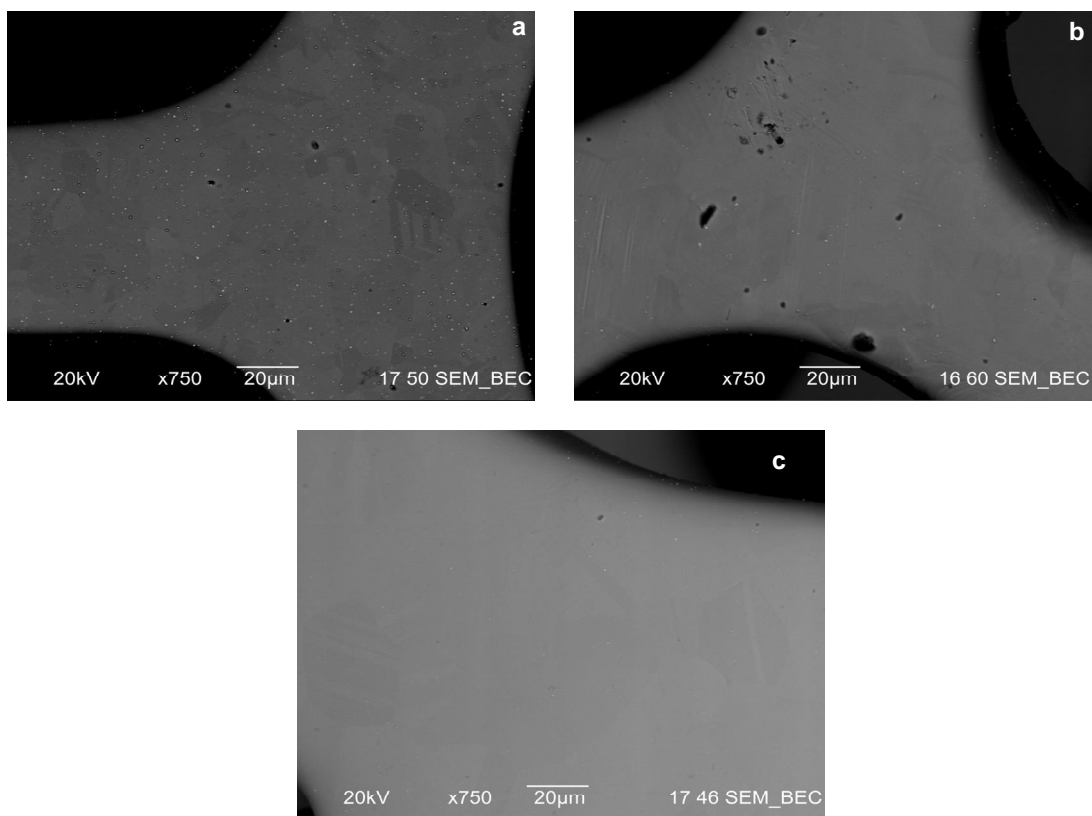


Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. a) Stent B (amostra eletropolida) b) Stent C1(amostra comercial expandida) c) Stent C2 (amostra comercial não expandida)

5.3.3 Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)

As Figura 15 e 16 apresentam os resultados obtidos por análise via EDS para as amostras Stent B e Stent C1, respectivamente. Conforme observado, os precipitados presentes em ambas as amostras são ricos em tungstênio, elemento também presente na matriz, mas em menor quantidade. Dessa forma, os precipitados formados podem ser carbeto secundários do tipo $W_{23}C_6$, normalmente observados nessa liga. (24) O resultado está de acordo com o que foi encontrado na literatura (26).

A concentração maior de W nos precipitados indica que o elemento Cr permaneceu em solução sólida, sem formar carbeto, garantindo assim a resistência à corrosão da liga. Outros elementos, presentes na matriz, também são detectados na análise dos precipitados, já que o método é sensível para volumes de $3\mu m^3$ a $5\mu m^3$, e os precipitados presentes na amostra possuem volumes na ordem de $1\mu m^3$. A natureza química desses precipitados, bem como os modos de geração e dissolução, podem influenciar as propriedades mecânicas do material e requerem maior investigação, já que a exata composição da matriz e dos precipitados não pode ser concluída com EDS. (25,26)

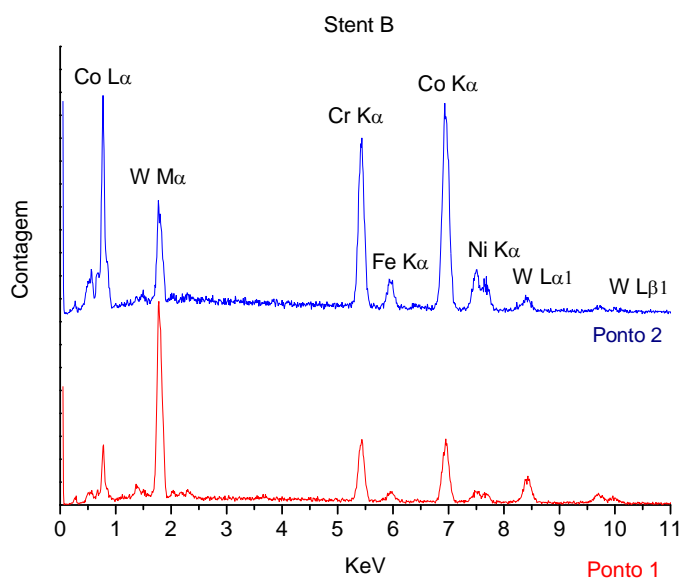
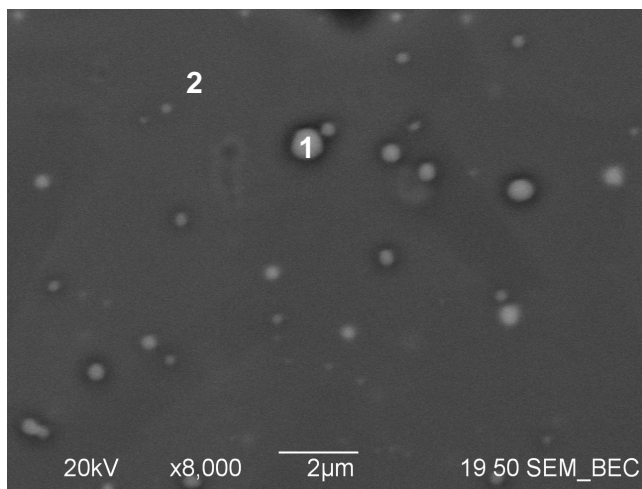


Figura 15: Análise por EDS da composição dos precipitados e da matriz_ Stent B

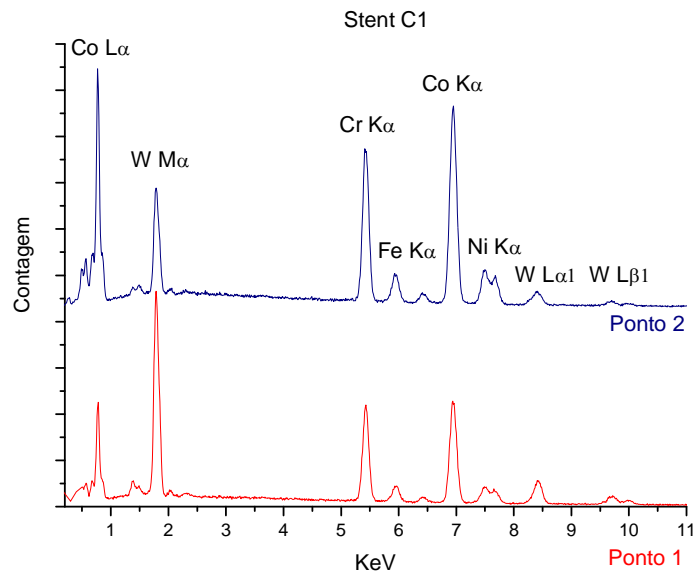
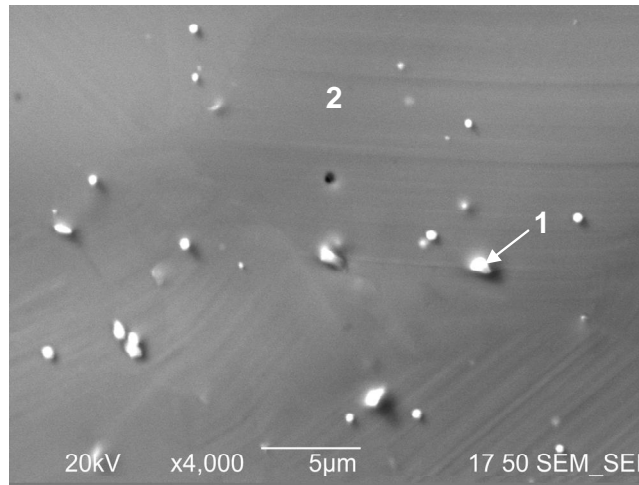


Figura 16: Análise por EDS da composição dos precipitados e da matriz_ Stent C1

5.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A Figura 17 apresenta as imagens de microscopia de força atômica, obtidas da amostra antes do eletropolimento (Stent A, Figura 17 a), após o eletropolimento (Stent B, Figura 17b), Stent C1 (Figura 17c) e Stent C2 (Figura 17d). Conforme visualizado, o eletropolimento da amostra foi efetivo, visto que a rugosidade da amostra reduziu significativamente. A amostra eletropolida apresentou um acabamento similar ao da amostra comercial, porém, apresenta maior densidade de precipitados com tungstênio, homogeneamente distribuídos. Novamente são visualizadas defeitos na amostra comercial expandida (Stent C1- Figura 17c), que podem ser resultantes do processo de manufatura do stent, ou da expansão (26). O Stent C2 apresenta menor densidade de precipitados quando

comparado às demais amostras. Além disso, apresenta o melhor acabamento superficial entre as amostras.

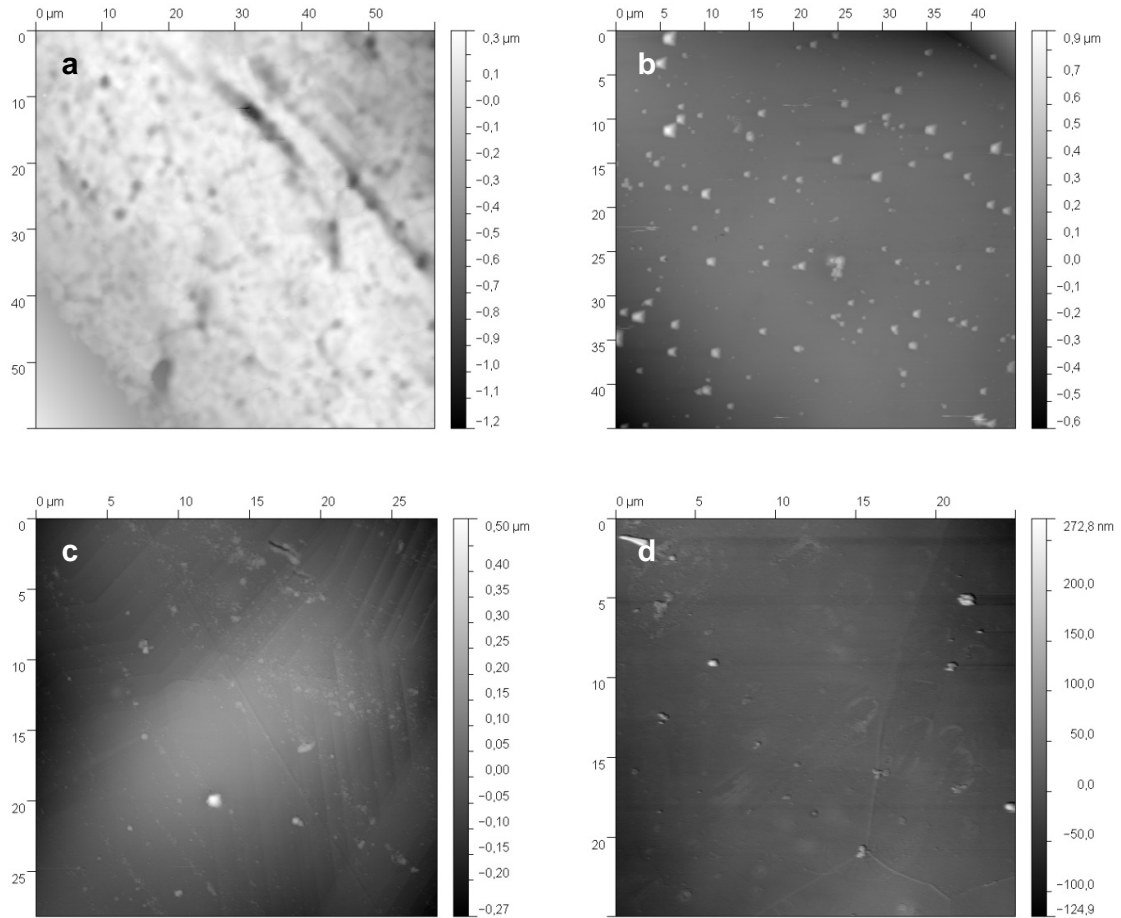


Figura 17: Microscopia de força atômica da amostras. a) Stent A b) Stent B c) Stent C1 d) Stent C2

A visualização 3D dá uma idéia melhor do perfil topográfico das amostras avaliadas. Conforme visualizado nas amostras seguintes, o eletropolimento remove preferencialmente a matriz, deixando os precipitados mais expostos na amostra eletropolida. Os precipitados apresentam menor magnitude na amostra C1 e aparecem com menor densidade na amostra C2.

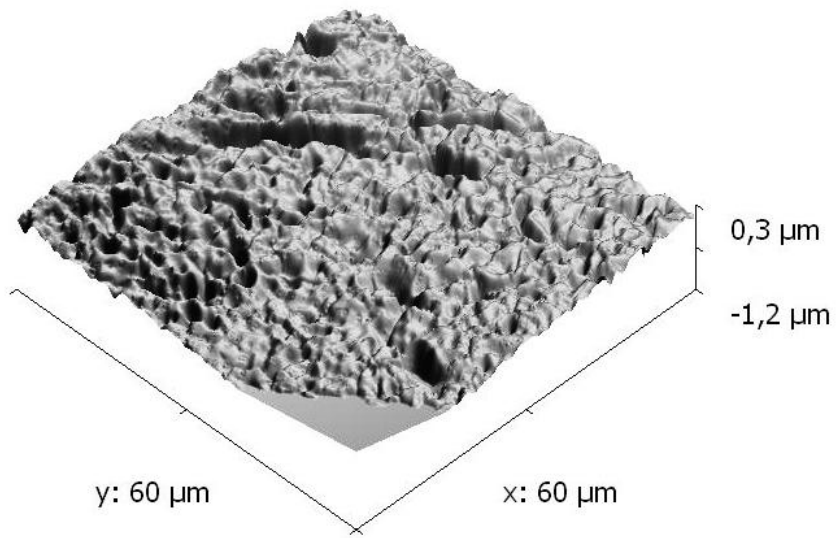


Figura 18: Topografia do Stent A.

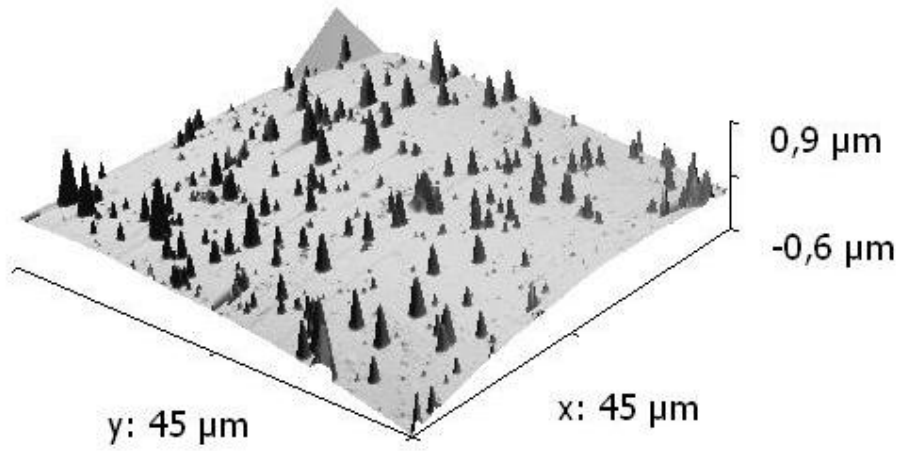


Figura 19: Topografia do Stent B.

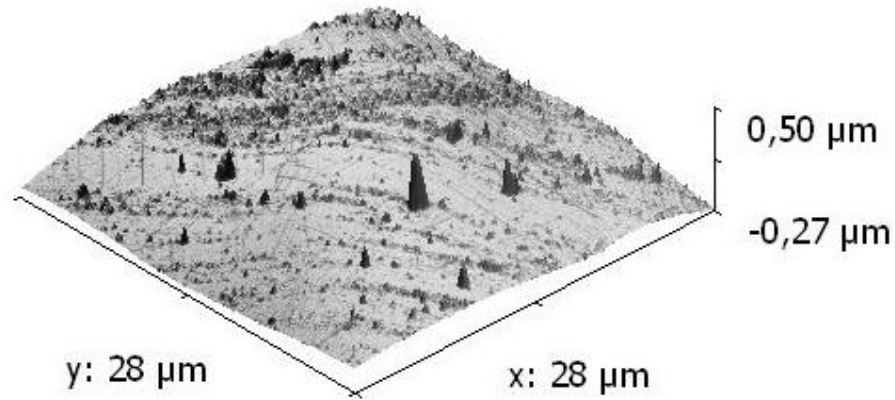


Figura 20: Topografia do Stent C1.

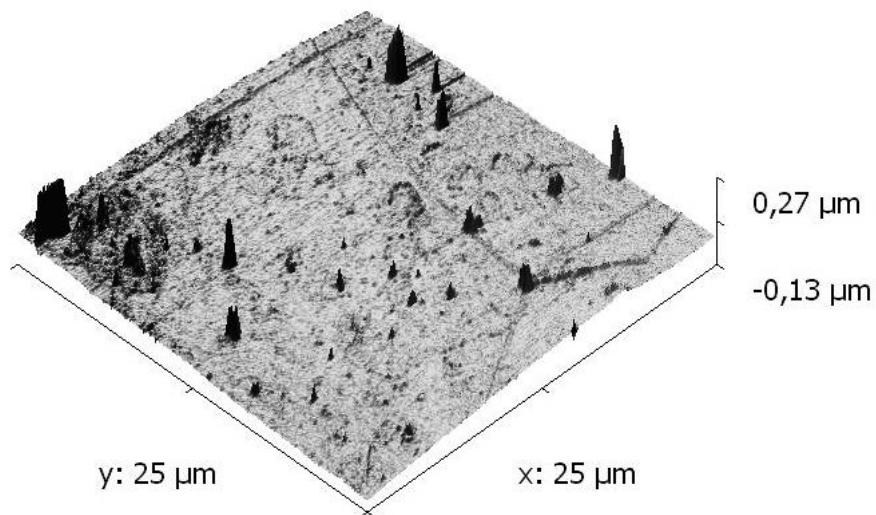


Figura 21: Topografia do Stent C2

Os parâmetros estatísticos de medida de rugosidade das amostras são apresentados na

Tabela 4. Conforme observado, os valores de Ra (Rugosidade média) e RMS (desvio padrão da rugosidade) são bastante próximos, característica de superfície com bom acabamento, ou seja, desvios pouco significativos da linha média de superfície. Além disso, a rugosidade reduziu significativamente após o eletropolimento (42%), o que é coerente com o visualizado nas imagens topográficas obtidas.

A rugosidade média da amostra eletropolida (76nm) é bastante similar a da amostra comercial C1 (74,1nm). A amostra comercial C2 apresenta a menor rugosidade média entre as

amostras analisadas, devido a existência de poucos precipitados nessa amostra. Diferenças composicionais e o uso de diferentes parâmetros de processamento, como uma maior temperatura de tratamento térmico, ou um melhor controle no resfriamento mais bem controlado, bem como diferentes condições de polimento eletroquímico, podem ter contribuído para tais características visualizadas na amostra comercial C2. (24)

Tabela 4: Parâmetros estatísticos de rugosidade das amostras.

Amostra	Ra (μm)	RMS (μm)
Stent A	0,130	0,159
Stent B	0,076	0,133
Stent C1	0,0741	0,0921
Stent C2	0,020	0,028

A fim de reduzir o efeito dos precipitados nos valores de rugosidade média obtidos, foi realizado um estudo comparativo entre a matriz das amostras comerciais e a amostra eletropolidada. Para isso, traçou-se uma linha em locais de menor densidade de precipitados e se obteve o perfil de rugosidade desse local.

A Figura 22 mostra o perfil topográfico de uma região com menor densidade de precipitados do Stent B. Conforme pode ser visualizado, o pico de rugosidade máxima apresenta 40nm. O acabamento superficial da matriz da amostra é excelente, com rugosidade média de 2nm. Desconsiderando os precipitados presentes nessa amostra, o tratamento eletroquímico realizado foi realmente efetivo, já que deixou a rugosidade da matriz a um nível nanométrico.

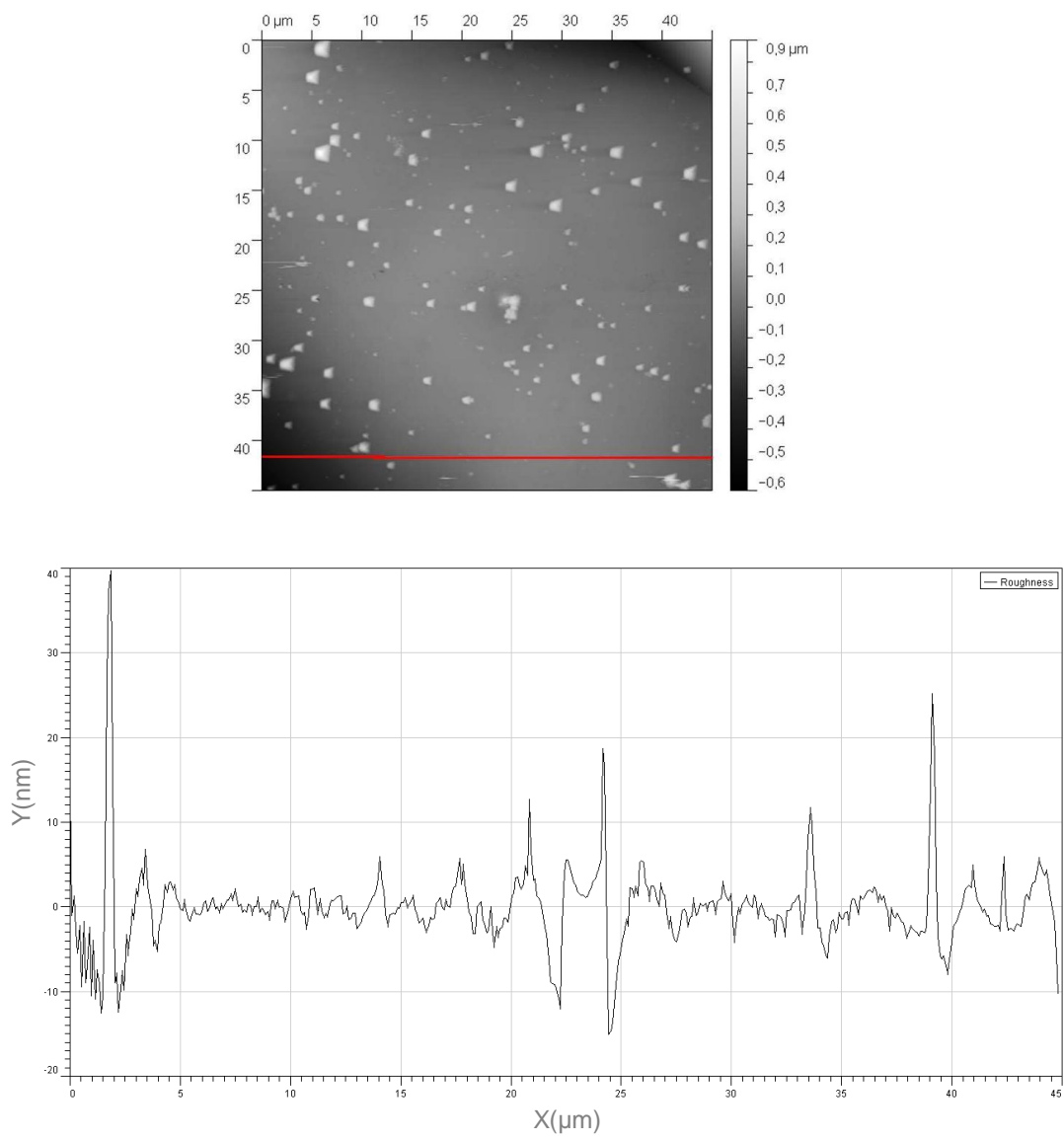


Figura 22: Perfil de rugosidade da matriz do Stent B (Ra= 2nm)

O perfil de rugosidade da matriz Stent C1 é apresentado na Figura 23. Conforme observado, o maior precipitado apresenta 45nm de altura e uma topografia com rugosidade média de 4,6nm.

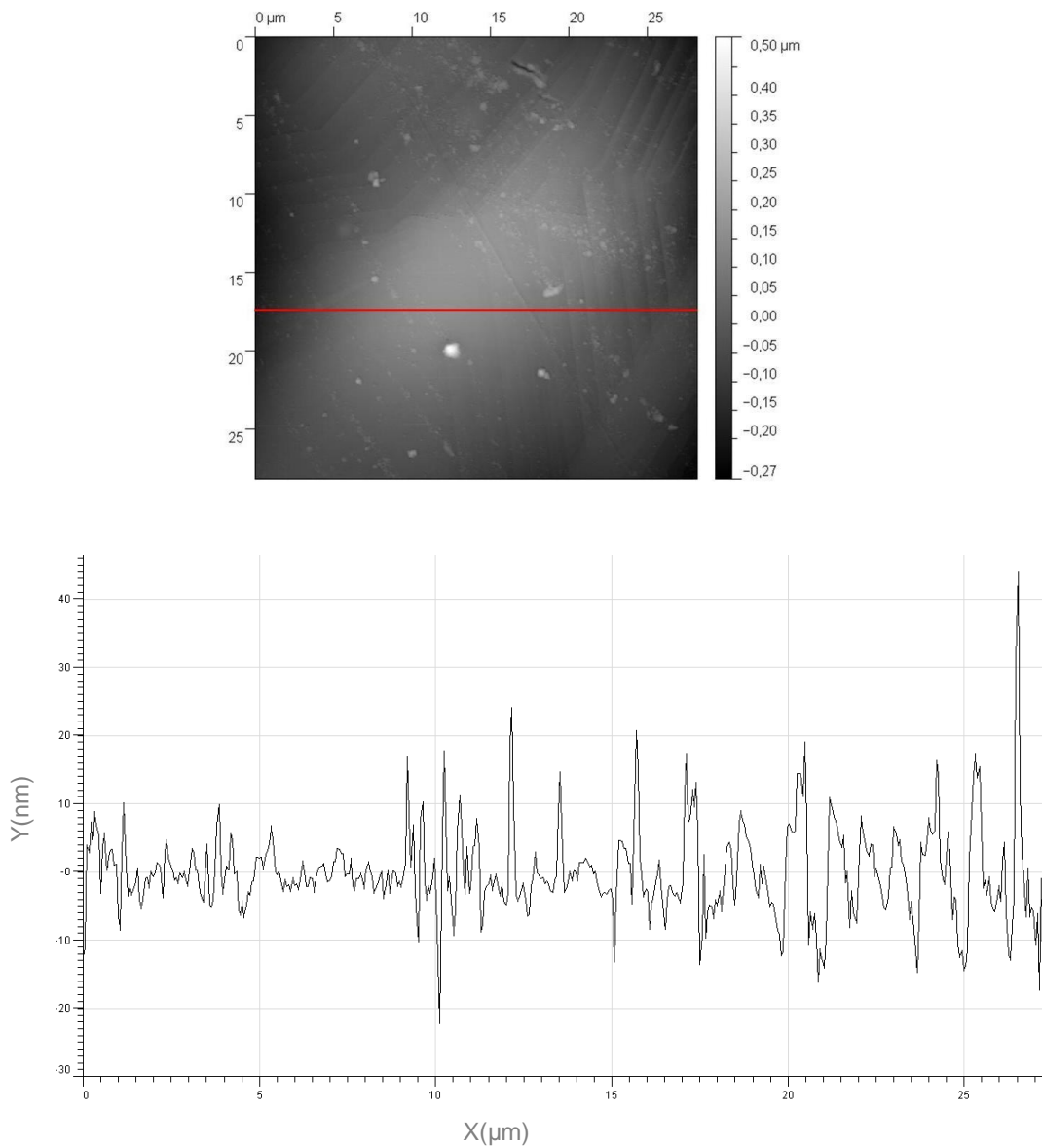


Figura 23: Perfil de rugosidade da matriz do Stent C1 ($R_a = 4,6\text{nm}$)

A Figura 24 apresenta o perfil de rugosidade de uma região da amostra com baixa densidade de precipitados do Stent C2. A rugosidade média obtida para essa amostra foi 2,2nm, e o pico mais alto observado apresentou 23nm.

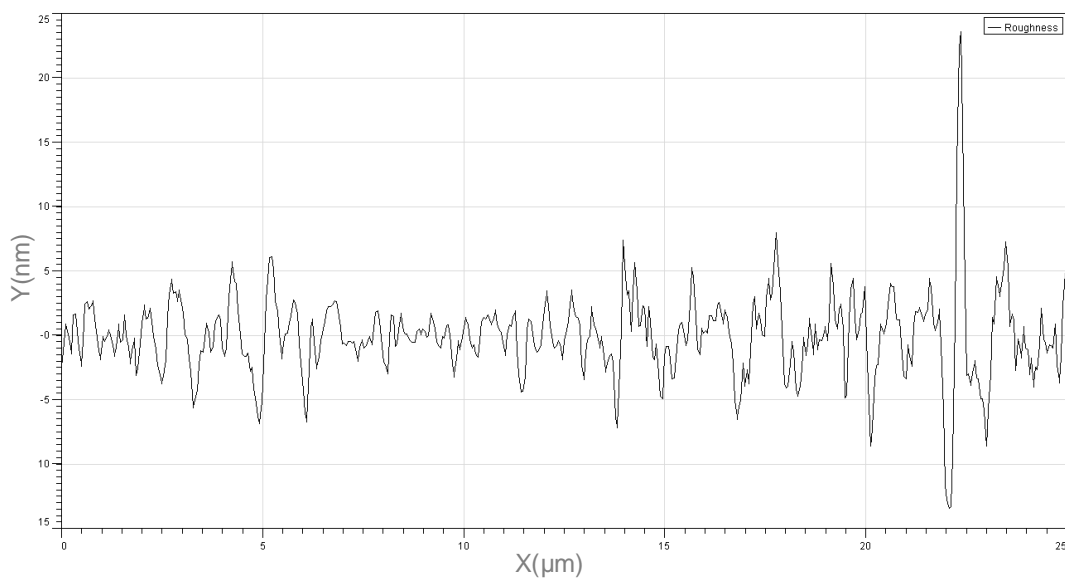
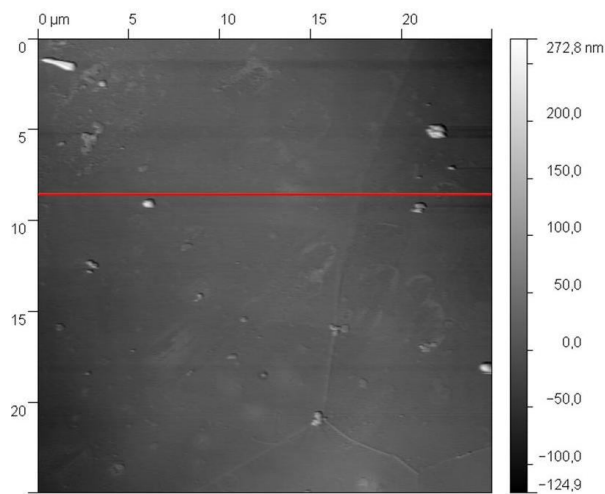


Figura 24: Perfil de rugosidade da matriz do Stent C2 (Ra= 2,2 nm)

6 CONCLUSÕES

A avaliação gravimétrica das amostras, realizada antes e após o eletropolimento, mostrou que o processo é reprodutível, já que a variabilidade de massa das amostras eletropolidas foi pequena (0,55 mg, ou seja 2,7%).

As imagens obtidas por microscopia ótica da amostra eletropolida (Stent B) e comercial expandida (Stent C1) revelaram inclusões e diferenças microestruturais em ambas as amostras. A amostra eletropolida apresentou maior quantidade de inclusões. A amostra comercial expandida apresentou inclusões em menor quantidade e defeitos na estrutura.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que as inclusões observadas em microscopia ótica eram na verdade precipitados homoganeamente distribuídos. O tratamento eletroquímico realizado no Stent B resultou em um excelente acabamento superficial, muito similar ao observado nas amostras comerciais. A amostra eletropolida apresentou maior quantidade de precipitados do que a amostra comercial. Tais resultados podem ser decorrentes das diferenças composicionais e de manufatura do stent comercial, que pode ter sido submetido a um tratamento térmico com tempo e temperatura superiores e resfriamento controlado, evitando a faixa de temperatura de precipitação.

A análise por EDS dos picos e da matriz das amostras mostrou que tais precipitados são ricos em tungstênio, podendo ser carbeto secundários do tipo $W_{23}C_6$, já que o cromo, possível carbeto secundário formado durante o tratamento térmico da liga L-605, apresenta-se em menor quantidade na análise pontual dos precipitados em relação a matriz das amostras. Torna-se necessário, porém, uma análise química para confirmação da natureza desses precipitados, bem como a uma avaliação da influência dos mesmos nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade do material.

A avaliação topográfica das amostras, realizada por AFM, mostrou a efetividade do tratamento eletroquímico realizado, que reduziu significativamente a rugosidade da amostra (42%). O acabamento superficial obtido para a amostra eletropolida é bastante fino, com rugosidade média (Ra) de 76nm. A menor rugosidade média foi do Stent C2, cujo Ra foi de 20nm. As medidas do perfil de rugosidade das amostras, em regiões com menor densidade de precipitados, revelaram que a matriz do stent eletropolido apresenta o mesmo valor de rugosidade média do stent comercial 2 (Stent C2), o melhor resultado entre as amostras avaliadas (Ra= 2nm).

O efeito dos precipitados nas propriedades mecânicas e no desempenho *in vivo* dos stents ainda é desconhecido. Tais defeitos, apesar de poderem contribuir para uma maior resistência em fadiga do stent pelo controle do crescimento de grãos durante o tratamento térmico, têm efeito direto no acabamento da superfície, podendo afetar a adesão do revestimento, a interface balão/ stent, a liberação de partículas no fluxo sanguíneo, entre outras consequências. Enquanto tais efeitos são desconhecidos, os precipitados são indesejáveis na liga. Tratamentos térmicos em maiores temperaturas e tempo, com o resfriamento controlado, podem amenizar o aparecimento dos

precipitados. Deve existir, porém, um cuidado em relação a mudanças desses parâmetros, já que tempos e temperaturas de tratamento térmico maiores podem resultar em grãos mais grosseiros e, conseqüentemente, mais suscetíveis à falha em fadiga.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuação desse trabalho, sugere-se a realização de análise química da natureza dos precipitados presentes na amostra, a análise da composição de fases presentes, bem como testes de biocompatibilidade para verificação da real influência desses precipitados na resposta biológica pós-implantação.

REFERÊNCIAS

1. WILLIAMS, D.F, Definitions in biomaterials, Progress in Biomedical Engineering, v.4, 1987.
2. MIRTCHI, A., LEMAITRE, J., MUNTING, E. Calcium phosphate cements: action of setting regulators on the properties of α - tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements. Biomaterials, v.10, p.634-638, 1989.
3. RAVAGLIOLI, A., KRAJEWSKI, A. Bioceramics: Materials, Properties, Applications. Chapman & Hall, New York, USA, 1992.
4. MACHADO, J.L.M, Dissertação de Mestrado, Desenvolvimento de cimento ósseo de fosfato de cálcio como suporte para o crescimento de tecidos, Porto Alegre, 2001.
5. WILLIAMS, D. F., On the nature of biomaterials. Biomaterials,v. 30,p. 5897–5909, 2009.
6. WILLIAMS, D.F., On the mechanisms of biocompatibility. Biomaterials, v.29, p. 2941–2953, 2008.
7. HENCH, L. L.; WILSON, J. An Introduction to Bioceramics. Singapore: World Scientific Publish Co. Ptde. Ltd., 1999.
8. CAMPOS, M. Tese de Doutorado, Síntese de hidroxiapatita e sua aplicação como biomaterial. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1991.
9. HENCH, L. ET AL., J. Introduction to bioceramics. Singapore : Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, p. 1-15, 1993.
- 10.RIGO, E. C. S., ET AL. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. Revista Brasileira de Engenharia Biomédica, Vol. 15, n. 1-2, p. 21-29, 1999.
- 11.HIN, T.S, Engineering materials for biomedical applications, Biomaterials Engineering and Processing Series, Vol 1.
- 12.CORDAS, C.M, Biomateriais: utilização e controle em meios fisiológicos, Revista Proformar, 13ª edição, pag 11, 2006.
- 13.PARK, J. B, BRONZINO, J. D, Biomaterials Principles and Applications. CRC PRESS.,p 1-5, 2003.
- 14.AZEVEDO, C. R, ET AL.,. Análise de Falhas de Implantes Cirúrgicos no Brasil: A necessidade de uma Regulamentação Adequada. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, v.5 p .1347-1358, 2002 .
- 15.CAVALCANTI, E.H, ET AL, Avaliação da resistência à corrosão de prótese total de quadril de aço inoxidável austenítico removida de paciente, 6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão Salvador – Bahia, 2002.

16. TOMÁS, H.P, Avaliação do comportamento à corrosão e da citocompatibilidade de uma liga ortopédica de Co-Cr-Mo, Tese de doutorado, FCUL– Universidade de Lisboa, 1995.
17. MORAIS, L. S ET AL, Liberação de íons por biomateriais metálicos, R Dental Press Ortodon Ortop Facial, Maringá, v. 12, n. 6, p. 48-53, 2007
18. GIERTS, S.H, Estudo da localização e acúmulo de partículas metálicas em órgãos de ratos, Dissertação de Mestrado, PUC, Curitiba, 2008.
19. THIERRY B., TABRIZIAN, M., Biocompatibility and Bioestability if Metallic Endovascular Implants: State of the art and perspectives, J. Endovascular, v.10, p.807-824, 2003.
20. OLIVEIRA, L.P , Análise química e estrutural de implantes ortopédicos de aço inoxidável, Revista Brasileira de Ortopedia, v 39 , p. 123-131, mar 2004.
21. GIORDANO, E.J.; FALLEIROS, N.A, Comportamento eletroquímico de dois aços inoxidáveis usados como biomateriais, Revista Escola de Minas, vol 63, nº 1, 2010.
22. NARAYAN, R.; Biomedical Materials, Editora Springer, Vol 1, 2009.
23. SCHNEIDER, S.G Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial, Tese de doutorado, IPEN, São Paulo, 2001.
24. DAVIS, J.R, ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt and their alloys, ASM International, 2000.
25. SOJITRA, P., Surface enhancement and characterization of L-605 cobalt alloy cardiovascular stent by novel electrochemical treatment. Trends in Biomaterials and Artificial Organs. Sep, 2010.
26. P. PONCIN, C. MILLET, J. CHEVY, Comparing and Optimizing Co-Cr Tubing for Stent Applications, Materials & Process for Medical Devices Conference, 2004.
27. Boston Scientific [Online] How stents are used to treat coronary artery disease. Disponível em: <http://www.bostonscientific.com/templatedata/imports/HTML/DES/Patient/INT/stents.html>
28. Portal do coração [Online] [Citado em 16 de dezembro de 2007]. Disponível em: <http://portaldocoracao.wordpress.com/2007/12/16/o-que-e-a-angioplastia-coronariana/>
29. FRANÇA, L. H; PEREIRA, A. H; Atualização sobre endopróteses vasculares (stents): dos estudos experimentais à prática clínica, Jornal Vascular Brasileiro, vol 7, nº 4, 2008.
30. CHAMIÉ, D.; ABIZAID, A. Stent Cronus: Chegou o Momento de Adotarmos um Stent Nacional? Rev Bras Cardiol Invas, v.17, p300-304, 2009
31. LEUNG DA, SPINOSA DJ, HAGSPIEL KD, ANGLE JF, MATSUMOTO AH. Selection of stents for treating iliac arterial occlusive disease. J Vasc Interv Radiol, 2003

32. HENRY M, KLONARIS C, AMOR M, HENRY I, TZVETANOV K. State of the art: which stent for which lesion in peripheral interventions *Tex Heart Inst J*, 2000
33. ROLLAND PH, MEKKAOUIC, VIDALV, ET AL. Compliance matching stent placement in the carotid artery of the swine promotes optimal blood flow and attenuates restenosis. *Eur J Vasc Endovasc Surg*, 2004.
34. KEREIAKES, D.J; COX, D.A; HERMILLER, J.D ET AL. Usefulness of a Cobalt Chromium Coronary Stent Alloy. *The American Journal of Cardiology*, v 92, p 463-466, 2003.
35. MARREY, R.V; BURGERMEISTER, R., ET AL. Fatigue and life prediction for cobalt- chromium stents: A fracture mechanics analysis, *Biomaterials* v27 p1988-2000, 2006.
36. HYNIEWICZ, T., ROKICKI, R. ET AL., Co-Cr alloy corrosion behaviour after electropolishing and "magneto-electropolishing" treatments, *Materials Letters*, v62, p 3073-3076, 2008.
37. PALMAZ, JC. Intravascular stents: tissue stent interactions and design considerations, 1993.
38. Fontaine AB, Borsa JJ, Hoffer E, Bloch R, So C. Evaluation of silicone as an endovascular stent membrane: in vivo canine studies. *Cardiovasc Interv Radiol*.
39. HUMBEECK, J.V; ZHAO H. et al. Electrochemical polishing of 316L stainless steel slotted tube coronary stents, *Journal of materials Science : Materials in medicine* , v13 p. 911-916, 2002.
40. Sojitra P.; Engineer C et al. Electropolishing of 316LVM Stainless Steel cardiovascular stents: an investigation of material removal, surface roughness and corrosion behavior. *Trends Biomaterial artificial organs*, vol 23 p. 115-121, 2010.
41. Y.P. Kathuria et al. The potential of biocompatible metallic stents and preventing restenosis. *Materials science and engineering* v417, p 40-48, 2006.
42. ASM Metals Handbook- Desk Editions- ASM International.
43. Paranzini, A. S, Caracterização superficial do aço inoxidável 316 eletropolido via técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica - Dissertação de mestrado, 2005.
44. Gy. Ring, E. Bognar , Coronary Stents' Materials and Examinations of Surface and Expansion Features, *Materials Science Forum*, v 537, 538 p.445-449.
45. BOY AN, B.D.; HUMMERT, T.W.; DEAN, D.D.; SCHWARTZ, Z., Role of Material Surface in Regulating Bone and Cartilage Cell Response. *Biomaterials* v.17, p 137, 1996.

46. ALBREKTSSON, T, WENNERBERG, A. Oral implant surfaces: part 1 – review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. *International Journal of Prosthodontics* v.17: p536–543, 2004.
47. WENNERBERG, A., ALBREKTSSON, T., Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review Article first published online, JUL 2009 disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0501.2009.01775.x/full>
48. VAZ, A. P, Morfologia dos revestimentos de titânio, Dissertação de mestrado, Curitiba, 2007
49. Site do Laboratório de Análise e caracterização de superfície e materiais- LASMAT- Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <http://www.biomaterial.com.br>
50. SANTOS, E.J Anodização de titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas, dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
51. JANDT D.K., Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces, *Surface Science* v.491 p 303- 332, 2001.
52. THIERRY, B., MERHI, Y., ET AL., Nitinol versus stainless steel stents: acute thrombogenicity study in an ex vivo porcine model, *Biomaterials* v.23, p 2997-3005, 2002.