

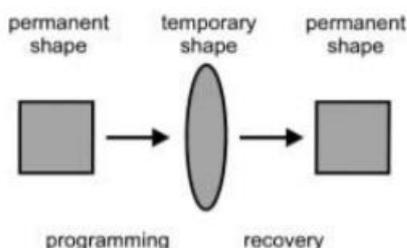
## MATERIAIS COM MEMÓRIA DE FORMA: UMA REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

Frederico L. Silva, Guilherme M. e Souza, Gustavo C. Carvalho, Miguel B. Baraldi, Pedro L. A. Dourado. [frederico.lago.silva@usp.br](mailto:frederico.lago.silva@usp.br), [guilherme.medeiros.souza@usp.br](mailto:guilherme.medeiros.souza@usp.br), [gustavo.costa.carvalho@usp.br](mailto:gustavo.costa.carvalho@usp.br), [miguel.baraldi@usp.br](mailto:miguel.baraldi@usp.br), [pedro.dourado@usp.br](mailto:pedro.dourado@usp.br)

### RESUMO

Materiais com memória de forma possuem a propriedade de responder a estímulos, tendo a capacidade de mudar de forma e posteriormente retornar à sua forma original. Este efeito de memória se relaciona com diversos fatores do material: estrutura; morfologia e com a tecnologia de processamento (LENDLEIN; KELCH, 2002). O processo de memorização desses materiais é chamado de “Programação”, na qual primeiramente o material é conformado na sua forma permanente, após isso, o material é deformado na forma temporária, fazendo assim a memória no material. Pesquisas e Indústrias estão atraídas por esse tipo de material, devido à sua funcionalidade e aplicação de formas temporárias, de acordo com a figura abaixo. (LIU; QIN et al., 2007).

Figura 1 – Representação esquemática de um material com memória



Fonte: LENDLEIN, Andreas 2002

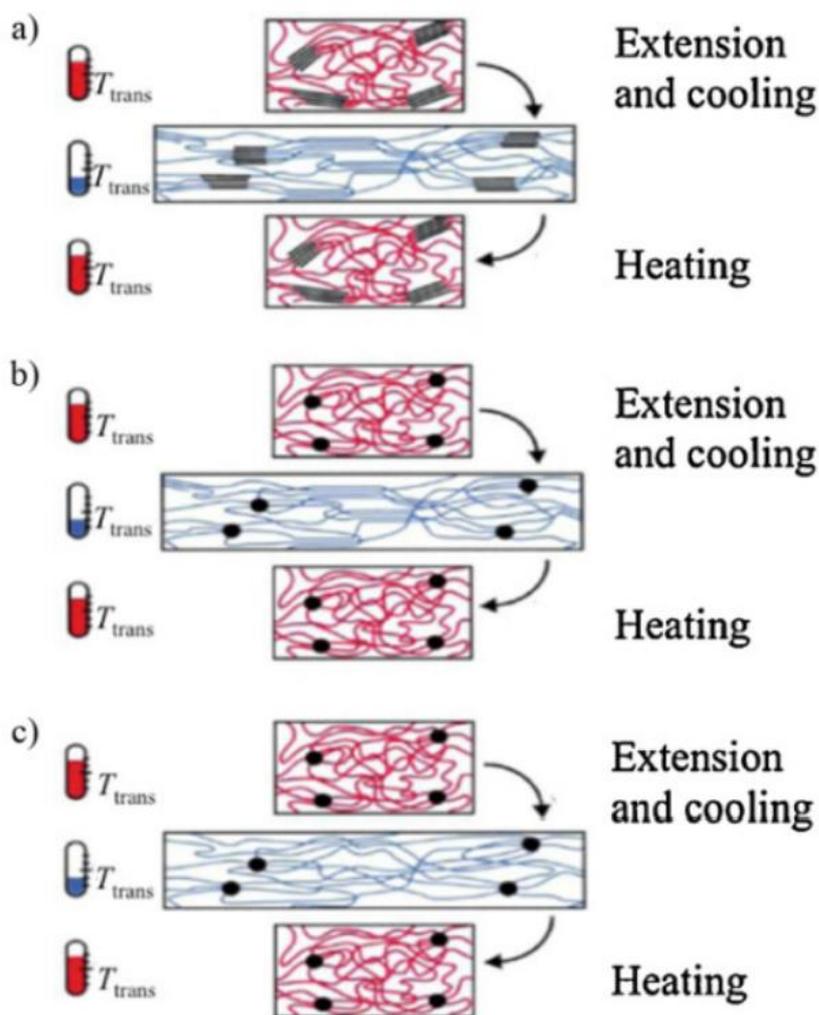
Esta classe de material reverte a sua forma temporária após uma exposição de um estímulo externo, como por exemplo: calor; luz; umidade ou campo magnético. Tendo uma enorme variedade de aplicação: estruturas espaciais; dispositivos biomédicos; adesivos secos inteligentes; dispositivos ópticos adaptáveis, entre outras aplicações. Porém, o potencial dessa classe de material, se limita ao número de formas temporárias de cada ciclo de memória e também à capacidade do ajuste temperamental ocorrida na transição para a aplicação alvo (XIE, 2010). O material com memória de forma pode ser encontrado em polímeros, metais, cerâmicas e géis. (LENDLEIN; KELCH, 2002).

O fenômeno de memória pode ser observado, principalmente, em materiais poliméricos. O princípio de memória de forma aplicada a nos polímeros está diretamente ligada a estrutura química e a morfologia das macromoléculas. Esse comportamento pode ser observado em diferentes tipos de polímero, sendo elastômeros, polímeros ou termoplásticos. Para cada um desse tipo de polímero,

existe um tipo de mecanismo diferente que justifica o comportamento de memória. Independentemente do tipo de polímero, a flexibilidade dos segmentos deve ser em função da temperatura para que a condições seja viável, dessa maneira, existe uma temperatura de transição na qual a mobilidade das cadeias permite que o material retome a forma. Essa temperatura pode ser tanto a temperatura de transição vítrea ou a temperatura de fusão (LENDLEIN, 2002).

O comportamento recuperação de forma está relacionada diretamente a presença de estruturas que proporcionem ligações cruzadas, sejam essas estabelecidas quimicamente ou fisicamente que possibilitam a “memorização” da forma permanente. Cada tipo de polímero tem uma forma de criar esses tipos de ligação nas redes como representado na figura 2 a seguir. Onde em a) mostra-se a estrutura de um copolímero em multibloco com as ligações cruzadas execução do comportamento de recuperação de forma onde a temperatura de transformação é a  $T_m$ . Em b) observa-se o mesmo comportamento para ligações cruzadas covalentes em elastômeros onde a temperatura de transformação também é a  $T_m$ . Finalmente, a figura c), um sistema polimérico semelhante onde a transição acontece em  $T_g$  (HU et al., 2012).

Figura 2 – Mecanismo de funcionamento



Fonte: (LENDLEIN, 2002)



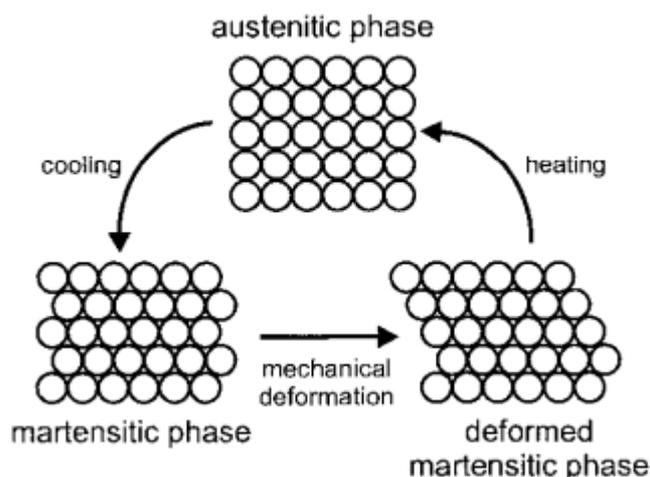
Para polímeros termoplásticos semicristalinos, existem, concomitantemente, fases cristalizadas e amorfas para temperaturas menores que  $T_m$ , de modo que a fase organizada impede a recuperação instantânea das cadeias

para a forma original “memorizando” a forma permanente. Para que haja comportamento de memória de forma, é preciso que ocorra deformação sob aquecimento. A recuperação acontece a partir da fase que tem maior temperatura de estabilidade [Jinlian Hu].

Não obstante, metais e cerâmicas também são materiais em que o fenômeno de memória pode existir.

Nos metais, foi verificado que a liga de titânio-níquel permite memória de formato. Neste caso, o efeito de memória era baseado na transição de fase que toma lugar sem difusão. Para tal, o material é resfriado de uma alta temperatura para temperatura mais baixa, transformando a estrutura austenítica em uma estrutura martensítica, que posteriormente sofre deformação mecânica e, em seguida, é aquecida, retornando à fase austenítica. Isto é, o formato temporário do material pode ser produzido pela deformação deste na fase martensítica. Este fenômeno pode ser observado conforme ilustra a figura 3 (LENDLEIN; KELCH, 2002).

Figura 3 - efeito de memória de forma em metais



Fonte: LENDLEIN, Andreas 2002

Há ainda casos de ligas com propriedades de memória de forma que podem apresentar dois modos após um treinamento térmico. Neste caso, o material não apenas lembra a forma externa da fase inicial, como também a fase externa na estrutura martensítica (LENDLEIN; KELCH, 2002).

Estudos realizados sobre a memória de forma e a pseudoelasticidade em nanofios revelam que esses metais apresentam reorientação molecular controlada pela combinação do tamanho, energia térmica e tipo de defeitos formados durante a deformação inelástica. Assim, verificou-se que alguns nanofios exibiam memória de forma e comportamento pseudoelástico (PARK; GALL; ZIMMERMAN, 2005).

Em algumas cerâmicas contendo  $ZrO_2$ , uma transformação da estrutura tetragonal para estrutura monocíclica ocorre como uma transição de fase martensítica, que é induzida termicamente, materiais estes chamados de cerâmicas martensíticas. A transformação de volta para monocíclica para a estrutura tetragonal pode ocorrer termoelásticamente. Existem algumas cerâmicas que apresentam shape memory devido à aplicação de um campo elétrico. Essas cerâmicas são observadas em cerâmicas que são originalmente antiferroelétricas, mas mudam para ferroelétricas pela ação do campo elétrico para se alterarem para o estado ferroelétrico (ATSUSHI, 2015). Este fato comprova que materiais de memória não são necessariamente dependentes de variações de temperatura para agirem como materiais de memória.

Essa classe de materiais tem como vantagem em si de serem inovadores, o que fornece incentivo para pesquisas na área, as aplicações para tais têm perspectivas de abranger casos



multidisciplinares e modelos complexos, tendo como dificuldade a necessidade de profissionais com conhecimentos diversos trabalhando juntos.

Os polímeros com memória de forma tem como o diferencial terem um menor custo, devido à simplificação da manufatura, ao meio no qual há ativação da memória e ao material; a utilização da aditivação e a facilidade na mudança da composição dos copolímeros também é um diferencial, uma vez que algumas propriedades podem ser geridas conforme a aplicação, um exemplo é a variabilidade da temperatura de mudança de forma conforme a composição dos monômeros, podendo variar de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $260^{\circ}\text{C}$ ; a alta capacidade de deformação, podendo chegar até 300% de alongação, e possibilidade de inserção de fibras para reforço, gerando um compósito, assim como normalmente vista em termoplásticos, é uma realidade para esses materiais (MORGADO; LANTADA, [s.d.]

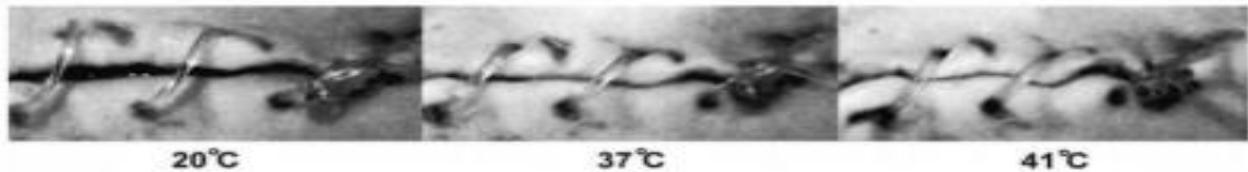
A biocompatibilidade é algo comum quando se fala de polímeros, sendo assim, a possibilidade da aplicação em organismos também se mantém nos materiais com memória e sua possível biodegradabilidade (FATIHA et al., 2002). A fácil manufaturabilidade dos compostos poliméricos gera possibilidades como a impressão 3D, rapidez em “Prototipagem Rápida” e utilização de sistemas CAD-CAM. (DUARTE, [s.d.]

Porém, esses materiais têm alguns déficits devido à sua complexidade molecular. Isso se encontra na ausência de modelos termodinâmicos para a produção e de dados detalhados das propriedades, também foi detectado problemas associados a reatividade com outros compostos poliméricos, lentidão na reação para a recuperação da forma e a capacidade de carga podem ser empecilhos para algumas aplicações (MORGADO; LANTADA, [s.d.]

#### Aplicações Básicas de materiais com memória:

- Sutura de alto ajuste: linha cirúrgica com capacidade de formar um nó ajustável de forma automática
- Fecho cirúrgico: agulha que quando é inserida há uma deformação devido a uma temperatura elevada, onde transforma-se em uma forma helicoidal o que gera integridade da sutura
- Tratamento de aneurismas: materiais com memória como fibras e espuma, que preenchem vasos sanguíneos dilatados em balão.
- Dispositivo de captura: Dispositivos que no qual é ativado pela luz, que permite a captura de concreções nas cavidades dos rins, pâncreas ou vesícula biliar.
- Preenchimento do estômago no tratamento da obesidade: Dispositivo que se desdobra no estômago, aumentando de volume e promovendo a saciedade do paciente.

Figura 4 - Suturas de polímeros de memória de forma, com auto ajuste.



Fonte: DUARTE 2018

Os materiais com memória têm um grande potencial no ramo da medicina, no caso dos materiais com memória cerâmicos, foram recentemente descobertos e agora está sendo estudado as suas aplicações no ramo da medicina ainda não foram exploradas até o momento, mas há uma forte tendência que esta área cresça. Os novos desafios estão em combinar ainda mais o ramo biológico com o ramo da ciência dos materiais o que revolucionará a medicina. Por isso, quanto mais o conhecimento desta tecnologia, a crítica deve-se tornar mais rigorosa, pois para um forte histórico, necessita-se de experiências de tentativa e erro para se chegar em um resultado positivo para o ramo biomédico (FATIHA et al., 2002).

Sabe-se que os materiais com memória poliméricos podem ser desenvolvidos e projetados para aplicações específicas, contanto, para esses projetos, são realizados testes de tentativa e erro, por isso necessita-se de um grande histórico. Já nos materiais com memória compósitos, o que inclui pelo menos um material com memória polimérico (MMP) ou material com memória de ligas (MML), pode ser facilmente manuseado por engenheiros de projetos, se as propriedades destes são conhecidas. Através do projeto, com integração de um mecanismo adicional, mais inovação serão desenvolvidas, como por exemplo a autocura de polímeros (HUANG et al., 2010).

Palavras-chave: Materiais de memória, MMP, MML, “programação” e termoelasticidade



---

## Referências

FATIHA, B. et al. Shape Memory Materials for Biomedical Applications. n. 3, p. 91–104, 2002.

Journal of Materials Chemistry. Review of progress in shape-memory polymers. Disponível no site: <<https://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/jm#!issueid=jm022048&type=archive&issnprint=0959-9428>>, acesso em 28 de agosto 2019.

HUANG, W. M. et al. Shape memory. Materials Today, v. 13, n. 7–8, p. 54–61, 2010.

PARK, H. S.; GALL, K.; ZIMMERMAN, J. A. Shape Memory and Pseudoelasticity in Metal Nanowires. v. 255504, n. December, p. 1–4, 2005.

RAFAEL, P. Impressão 3D de Polímeros Biocompatíveis. [s.d.].

MORGADO, P. L.; LANTADA, A. D. Polímeros con memoria de forma en el desarrollo de dispositivos médicos. n. March 2014, [s.d.].

LENDLEIN, Andreas. Biodegradable , Elastic Shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications. v. 296, n. May, p. 1673–1677, 2002.

HU, J. et al. Progress in Polymer Science Recent advances in shape – memory polymers : Structure , mechanism , functionality , modeling and applications. Progress in Polymer Science, v. 37, n. 12, p. 1720–1763, 2012.

C. Alvarez-Lorenzo, O. Guney, T. Oya, S. Yasuzo, K. Masatoshi, E. Takashi, T. Yukikazu, I. Toru, K. Kenichi, T. Kazunori, W. Guoqiang, A. Y. Grosberg, S. Masamune, T. Tanaka, Macromolecules 2000, 33, 8693 ± 8697.

J. M. G. Cowie, Chemie und Physik der synthetischen Polymeren, Vieweg, Braunschweig, 1997, pp. 278 ± 405; J. M. G. Cowie, Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials 2nd ed., Chapman & - Hall, London, 1991.



---

## SHAPE-MEMORY MATERIALS: A STATE-OF-THE-ART REVIEW

Keywords: Shape-memory materials, SMP, SMA, programming and thermoelasticity.