

## CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE UMA LIGA À BASE DE NIÓBIO PARA USO BIOMÉDICO

BRENDA COLARES CONCEIÇÃO<sup>1</sup>, JOSÉ ROBERTO SEVERINO MARTINS JÚNIOR<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Licenciatura em Física, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Caraguatatuba, [brenda.colares@ifsp.edu.br](mailto:brenda.colares@ifsp.edu.br)

<sup>2</sup> Orientador, IFSP, Câmpus Caraguatatuba, [jose.martins@ifsp.edu.br](mailto:jose.martins@ifsp.edu.br)

Área de conhecimento (Tabela CNPq): Engenharia biomédica. – 3.13.00.00-6

**RESUMO:** Este trabalho tem como objetivo pesquisar uma liga à base de Nióbio, Ti-50%p.Nb, e caracterizá-la estruturalmente por meio da técnica de difração de raios x. Para isso, inicialmente, foi feito um levantamento bibliográfico em artigos da área de ciência dos materiais e difração de raios x, onde foi contemplando o potencial das ligas a base de Titânio e Nióbio para uso biomédico. Estes elementos químicos, pertencentes à classe dos metais, apresentam condições não tóxicas ao organismo humano, sendo responsáveis por substituir partes danificadas ou ausentes do corpo, estando presente em próteses, válvulas cardíacas e no desenvolvimento de áreas da medicina. O estudo da liga de Ti-50%p.Nb, apresenta potencial inovador na área médica, devido ao seu baixo módulo de elasticidade e resistência à corrosão, corroborando de forma positiva para os avanços nos projetos de cura e tratamento de doenças.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biomateriais; Metais; Difração de Raios x; Ligas de Titânio.

### 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da humanidade, as condições básicas de sobrevivência foram sendo alteradas de forma a trazer inovação na utilização da matéria. A manipulação de elementos básicos, tais como o barro, argila e metais deixou de ser tratada de forma isolada e passou a ser conduzida com tratamentos térmicos, enriquecendo as técnicas de manipulação, logo, por consequência proporcionou avanço tecnológico, laborativo e medicinal (CALLISTER, 2000).

Hoje em dia, na área de ciência dos materiais, procura-se relacionar os elementos estruturais e suas propriedades, onde a escolha dos materiais é um assunto de suma importância no desenvolvimento de alguma tecnologia, pois, através das propriedades do material pode-se qualificar sua resistência, durabilidade e condições ideais de aplicação em projetos. Os materiais podem ser divididos em: metais, polímeros e cerâmicos, sendo subdivididos por características específicas em: compósitos, biomateriais e os semicondutores.

Os biomateriais são classificados como os materiais mais receptivos ao corpo humano, pois eles podem substituir alguma parte do corpo, seja ela danificada, quebrada ou ausente. Para isso, são escolhidos materiais com propriedades não tóxicas, ou seja, compatíveis com o tecido do corpo. São exemplos de biomateriais o Nióbio e Titânio, pertencentes à família dos metais e com utilidade na produção de próteses, devido à alta compatibilidade com o organismo.

A demora para a oxidação, a flexibilidade e a resistência mecânica fomentam sua utilização, em especial, na área odontológica desde 1970, pois seu baixo módulo de elasticidade e sua resistência à corrosão favorecem sua biocompatibilidade (KHAN, 1999; PARK, 2007).

## 2 TEORIA

O Titânio, pertencente à classe dos metais, quando exposto à temperatura ambiente apresenta a estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). Essa fase, do ponto de vista termodinâmico é chamada de alfa, podendo permanecer estável até a temperatura de 882 °C. A partir dessa temperatura transforma-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), representada pela fase beta, mantendo-se estável até atingir a temperatura de fusão.

O Titânio puro contém uma microestrutura e propriedades que só podem ser modificadas por sequências alteradas por tratamentos térmicos. O maior incentivo de sua procura é o baixo valor do Módulo de Young (fator que determina a rigidez de um material sólido, definindo a relação entre tensão no regime de elasticidade linear de uma deformação em um eixo), pois fica abaixo de 100 GPa (KHAN, 1999; PARK, 2007). Por ser um elemento de transição, cuja estrutura eletrônica apresenta a camada *d* incompleta, estabelece a possibilidade de formar soluções sólidas com outros elementos substitucionais, desde que o fator de tamanho atômico seja de até 20% (LIDE, 1999).

Quando o titânio é misturado com outros elementos químicos, estando em altas temperaturas (temperaturas de fusão dos elementos químicos da liga) e em atmosfera controlada pode ocorrer a formação de ligas. Para tal, existem elementos químicos que estabilizam a fase beta, estes são chamados de beta estabilizadores, por exemplo o nióbio e molibdênio, dependendo de suas quantidades.

As ligas do tipo alfa podem ter suas propriedades alteradas por tratamentos térmicos e processamentos termomecânicos. As ligas do tipo alfa + beta possuem teores bem mais elevados de elementos químicos que estabilizam a fase beta, como o nióbio e o vanádio. As ligas do tipo beta, apresentam módulo de elasticidade (módulo de Young) baixo, inferior às ligas alfa + beta, dessa forma, contribui com a melhor biocompatibilidade mecânica quando aplicadas em implantes cirúrgicos (BROOKS, 1982).

As ligas do tipo beta têm alta ductilidade e tenacidade, resistência mecânica baixa e excelente conformabilidade (pode ser prensado, dobrado, estampado ou forjado sem danificar a sua integridade física) a frio na condição solubilizada e a possibilidade de serem endurecidas para atingir níveis de resistência mecânica relativamente altos (DONACHIE, 1998).

O Nióbio, encontrado na família dos metais, tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e é conhecido por ser muito resistente ao calor e a qualquer tipo de desgaste. Tem brilho, trata-se de um bom condutor de eletricidade, tem baixa dureza e é

resistente à corrosão. O Nióbio é encontrado associado à carbonatos (em rochas), como um integrante do pirocloro e da tantalita-columbita. A adição do Nióbio em uma liga aumenta sua temperabilidade (capacidade de endurecer quando exposta ao calor e depois arrefecida). Dessa forma, materiais com nióbio podem ser submetidos a um tratamento térmico forte, pois começa a oxidar em ar a 200 °C (LIDE, 1999).

Assim, as ligas que são compostas por Titânio e Nióbio integram uma nova classe de ligas à base de titânio, sem a presença de elementos químicos que apresentam citotoxicidade (MARTINS JR, 2014). O Brasil é o maior detentor mundial de Nióbio, pois 98% da reserva mundial está em território brasileiro. O processo de extração segue a sequência de: mineração, concentração, refino e metalurgia. Gerando as vertentes classificadas como Ferronióbio, Óxidos de nióbio, Ligas de Grau Vácuo, e Nióbio metálico, onde os dois últimos são utilizados para a produção de superligas e para os lingotes (com concentração de 99% de Nióbio) que caracteriza as propriedades supercondutoras e de elevada resistência a corrosão (FAPESP, 2019). A afinidade do Nióbio com carbono e nitrogênio é capaz de aumentar, por exemplo, a resistência mecânica e o seu desgaste abrasivo. Com isso, ampliam-se suas aplicações em ligas para serem usadas em indústrias e na área médica (ATKINS, P.W.; JONES, 2006).

O espalhamento e a difração de raios x é um processo que pode ser estudado por vários níveis. Em uma das formas, tem o mais básico que se trata do espalhamento de raios x por um elétron, podendo esse assumir natureza *coerente* ou *incoerente*. A natureza coerente assume a formação de ondas em fase, com espalhamento bem definido e mesma energia em relação a onda incidente. No espalhamento incoerente a onda fica fora de fase, a diferença entre a onda incidente a espelhada ganha temperatura e a colisão é inelástica, caracterizando a vibração do átomo e por fim o efeito Compton (CALLISTER, 2014).

Quando as ondas em fase colidem, tem-se a *colisão elástica*. Ao incidirem em um átomo, para que se tenha uma interferência construtiva é necessário que se obedeça a lei de Bragg, derivada pelo físico Sir William Lawrence Bragg em 1912, em sua simplicidade confirmou a existência de partículas na escala atômica, fornecendo uma ferramenta eficiente no estudo de cristais utilizando difração de raios x, onde:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

em que:

$\lambda$  = comprimento de onda;

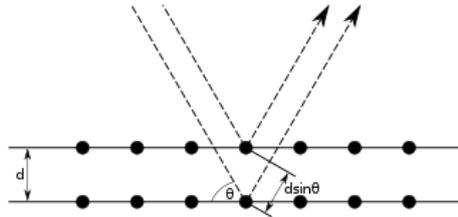
$d$  = distância entre os planos atômicos;

$\theta$  = ângulo de incidência;

$n$  = número natural.

Ao observar a figura 1, nota-se que o raio que incide no primeiro plano, para que haja uma interferência construtiva precisa ter sua reflexão com a mesma amplitude. No espalhamento de raios x está entre o raio incidente e os centros espalhadores. Agora ao comparar os caminhos ópticos entre o primeiro e segundo plano espalhador, a diferença entre os caminhos deve ser múltipla inteira do comprimento de onda, o raio da segunda camada percorre a soma dos dois trajetos extras, que nada mais é que a relação trigonométrica entre os dois, onde está o espaçamento entre os planos ( $2d \sin \theta$ ). Logo, a diferença de caminhos ópticos é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, mas somente  $n=1$  tem uma importância, considerado o *primeiro máximo de Bragg*, que finalmente identificou os raios x como um fenômeno ondulatório.

FIGURA 1: Modelo de Bragg bidimensional, onde a diferença de caminho óptico satisfaz a condição entre os dois raios atômicos de  $2d \sin\theta$ .



Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:BraggPlaneDiffraction.svg>

A equação (2), assim como (MARTINS JÚNIOR, 2014) explica, permite relacionar a distância entre os grupos entre os planos de um cristal e o ângulo com o qual estes difratam os raios x de um comprimento de onda específico. Quando divide-se ambos os lados da equação por  $n$ , pode-se assumir que  $d/n$  é igual a  $d_{hkl}$ . Ao saber o valor de  $\lambda$  e medindo o  $\theta$ , pode-se calcular o  $d_{hkl}$  e descobrir as dimensões de uma célula unitária. Obtendo por fim, a relação entre o parâmetro de rede ( $a$ ) e a distância interplanar do sistema por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2)$$

A caracterização de novos materiais, pode ser feita através de um emissor de raios x, do qual podemos extrair feixes monocromáticos e um deles, fazer incidir sobre uma estrutura cristalina desconhecida, não sabendo nem mesmo o espaçamento interatômico, mas conhecendo  $\lambda$  e usando o detector para identificar o ângulo para o qual tem o máximo de Bragg descobre o espaçamento entre os planos, logo as frequências dominantes são frequências *características*, onde o *bremstrahlung* está por baixo e a altura dos picos identifica do que o material que é feito.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

A amostra da liga Ti-50%p.Nb foi produzida por meio de fusão em um forno a arco com eletrodo de tungstênio não consumível, onde os metais precursores foram fundidos em cadinhos de cobre refrigerados à água, onde maiores informações podem ser obtidas no artigo de Martins Júnior, 2021.

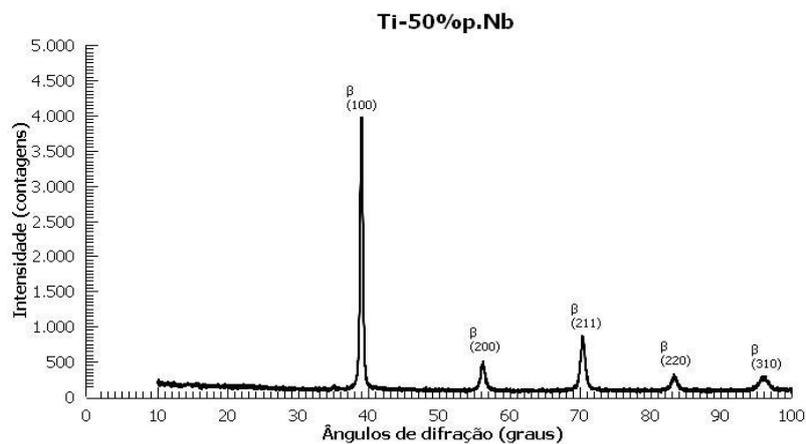
Os materiais precursores (Ti e Nb) foram fornecidos pelo Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências de Bauru da UNESP, coordenado pelo Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini. As medidas de raios X foram realizadas num difratômetro Rigaku modelo D/Max 2100/PC, com radiação Cu-K $\alpha$ = 1,544 Å, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru, adquirido por meio de um Programa Multiusuários da FAPESP.

Os dados foram coletados utilizando-se o método do pó, passo de 0,02° variando entre 10° a 100°, e no modo tempo fixo de 1,6 s, para se obter um grande número de pontos e resolução adequada (RIETVELD, 1969). Para análise dos difratogramas de raios x, foram contabilizados os dados em uma tabela do Excel e posteriormente os mesmos foram analisados em um gráfico feito pelo software Scientific Data Analysis and Visualization (SCI-DAVIS), um programa de código aberto para plotagem de gráficos científicos e análise de dados.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base na figura 2, é possível observar o difratograma da liga Ti-50%p.Nb, onde pode-se obter algumas informações relevantes sobre a estrutura cristalina da liga produzida. Pela posição dos picos de difração de raios x é possível identificar o sistema cristalino, que no caso encontrado foi o cúbico de corpo centrado (CCC). As ligas que possuem essa estrutura são chamadas de liga beta (MARTINS JÚNIOR, 2014). Com base na lei de Bragg, dada pela equação 1 e fazendo a combinação com a equação 2, referentes aos dados de espaçamento interplanar ( $D_{hkl}$ ), raio atômico ( $r$ ) e parâmetro de rede ( $a$ ) do sistema CCC foi possível encontrar os valores dessas grandezas físicas que estão indicadas na tabela 1.

FIGURA 2: Difratograma da liga Ti-50%p.Nb, onde os picos representam interferências construtivas que satisfazem a Lei de Bragg em planos cristalográficos.



Fonte: O autor.

Os valores encontrados de parâmetro de rede ( $d_{hkl}$ ) e raio atômico( $r$ ), mencionados anteriormente estão de acordo com (SEVERINO MARTINS, 2021) onde o autor obteve os mesmos resultados pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969), sendo possível observar que os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com o obtido pelo autor citado.

TABELA 1: Resultado para os dados do parâmetro de rede, espaçamento atômico e raio da liga Ti-50%p.Nb.

Liga Ti-50%p.Nb	
a (nm)	(0,3275 ± 0,0002)
r (nm)	(0,1418 ± 0,0001)

Fonte: O autor.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dessa maneira, é possível concluir que foi possível preparar a liga Ti-50%p.Nb pela técnica de fusão arco voltaica. Com a técnica de difração de raios x, foi possível obter informações estruturais da liga produzida, onde essa possui a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida por fase beta. A fase beta é de suma importância para a produção de novos biomateriais metálicos, devido à maior flexibilidade em parâmetros de processamento (tratamentos térmicos e termomecânicos) o que facilitaria a sua produção em grande escala, quando comparada à fase alfa.

Assim, o material produzido e analisado tem potencial para ser uma opção para o uso biomédico.

## REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- ASTM designation C20-00. **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, Philadelphia (USA): ASTM**, p. 1–3, 2010.
- BROOKS, C.R.; **Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys**; American Society for Metals (ASM), Metals Park, Ohio, USA, 1982, cap. 9, p.329-387.
- CALLISTER, William. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução** . Grupo Gen-LTC, 2000.
- PESQUISA FAPESP, Vasconcelos Yuri. **Revista Pesquisa FAPESP**. Edição 277, março de 2019.
- DONACHIE Jr., M.J. **Titanium A Technical Guide**; ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1988, 469 p.
- KHAN, M. A., WILLIAMS, R.L., WILLIAMS D.F. **Conjoint corrosion and wear of titanium alloys**. **Biomaterials**, v.20, p. 765-772, 1999.
- LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data**. 85 ed. CRC Press, 2004, p. 2712.
- MARTINS JÚNIOR. José Roberto Severino. **Efeitos de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, eletroquímicas e citotoxicidade de ligas do sistema Ti-15Mo-Xno.2014. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais)**. Universidade Estadual Paulista.Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.
- PARK; J; S, L. R. **Biomaterials:An Introduction**. Springer-Verlag, New York, 2007, p. 562.
- RIETVELD, Hugo M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- SEVERINO MARTINS JR, JR.; GRANDINI, CR. . **Structural analysis of a Nb-based alloy for biomedical application**. **International Journal of Advances in Medical Biotechnology - IJAMB**, v. 4, p. 1-7, 2021.