

ANÁLISE DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS DE UMA LIGA À BASE DE NIÓBIO

YARA K. C. MELO¹, JOSÉ R. S. MARTINS JR²

¹ Graduanda em Engenharia Civil, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Caraguatatuba, y.carneiro@aluno.ifsp.edu.br.

² Professor EBTT, IFSP, Câmpus Caraguatatuba, jose.martins@ifsp.edu.br

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

RESUMO: O intuito deste trabalho é pesquisar uma liga de nióbio, Ti-50Nb-3Mo, para uso como biomaterial. Para isso, foi utilizada a técnica de difração de Raios X, a fim de obter parâmetros a respeito de sua estrutura, como raio atômico e parâmetro de rede. Através desta técnica, foi possível realizar a caracterização estrutural da liga, na qual foi identificada a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Esta estrutura, também conhecida por fase beta, facilita o processo de produção de dispositivos ortopédicos, visto que, os biomateriais devem apresentar propriedades específicas coerentes à biocompatibilidade com o corpo humano.

PALAVRAS-CHAVE: titânio; biomaterial; difração de raios x; fase beta; biocompatibilidade.

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da humanidade, os materiais e a habilidade de reconhecê-los, manipulá-los e melhorá-los estão conectados com a evolução do ser humano, bem como, com sua capacidade de suprir suas necessidades básicas, como alimentação, moradia, defesa e saúde. Nota-se isto ao observar que as eras humanas foram nomeadas a partir dos materiais populares em dadas épocas, como a “Idade da Pedra”, a “Era do Bronze” ou ainda, a “Idade do Ferro”. Assim, com o avanço da ciência e tecnologia, junto da alta acessibilidade aos materiais e métodos hodiernos, atualmente, há um desenvolvimento de materiais cada vez mais avançados em diferentes áreas específicas. Neste sentido, nota-se também um maior interesse humano com o meio ambiente e seu bem estar, fazendo com que este passe a priorizar e cuidar de sua saúde. Visto isso, a implantação de biomateriais é reconhecida como uma das estratégias mais eficientes para salvar e prolongar a vida desta comunidade (WILSON, 2018).

Segundo PARK e LAKES (2007), um biomaterial pode ser definido como um material utilizado para substituir parte ou função do corpo, de forma segura, confiável, econômica e fisiologicamente saudável. Resumidamente, um biomaterial é um material possível de interagir, agregar e incorporar no tecido vivo, sem prejudicar a segurança e o funcionamento do tecido como um todo. Neste sentido, ainda segundo os autores, o funcionamento de um biomaterial, de forma adequada, dependerá de três fatores causadores: Suas propriedades e biocompatibilidade, a saúde do organismo em que for implantado, e ainda, o sucesso do cirurgião responsável pelo implante.

Contudo, quando as propriedades físicas do material não suprem as necessidades esperadas para aquele sistema biológico, são causadas reações que podem comprometer

o tecido, como falhas mecânicas, infecções, reações imunogênicas, entre outras. Historicamente, segundo PARK e LAKES (2007), o primeiro biomaterial metálico, usado em tecido humano, foi o "Aço Vanádio Sherman" para fabricação de placas e parafusos de implante ósseo. No presente, sabe-se que o vanádio é um elemento citotóxico, não sendo a melhor opção para este uso, assim como, o alumínio, que apesar de muito utilizado, estudos atuais apontam que seus íons, depositados ao longo do tempo nas correntes sanguíneas, estimulam doenças ósseas metabólicas e doenças neurológicas graves.

Logo, observa-se a importância da biocompatibilidade do material a ser implantado, para que este não venha a prejudicar o organismo em que está inserido. Além disso, nota-se também a necessidade de novas ligas, biocompatíveis, com características e propriedades apropriadas para usos biomédicos e livres de elementos tóxicos. Assim, com o objetivo de suprir todas as propriedades necessárias para eficiência de um implante, nos dias hodiernos, são utilizados diversos materiais como alternativas para biomateriais, como polímeros e metais diversos. E, entre estes últimos, em maior número e foco desta pesquisa, os mais utilizados neste campo são o aço inoxidável, o titânio, as ligas à base de cobalto e as ligas à base de tântalo.

Isto posto, nota-se a necessidade do conhecimento quanto às características de um biomaterial, a fim da eficiência do transplante. Neste sentido, o presente estudo visa o cálculo de parâmetros acerca da estrutura cristalina Ti-50Nb-3Mo, no intuito de conhecer os benefícios e desvantagens de seu uso como biomaterial.

2 TEORIA

Ao observar o material em termos de adaptação ao organismo em que este será implantado, nota-se que cada tecido corpóreo exige características específicas do biomaterial para que ocorra compatibilidade entre ambos. Para implantes ortopédicos, conforme PARK e LAKES (2007), nota-se a necessidade da compatibilidade biomecânica, criando assim uma camada passiva e firme entre o tecido ósseo e o implante. Isto é, neste caso, os implantes funcionam como alicerce, suportando a carga depositada na região óssea. Desta maneira, nesta região, não é possível existir rigidez entre o material e o tecido, de forma a causar o cisalhamento e desgaste do material, além disso, há a necessidade de alta resistência mecânica à tração, compressão, e cisalhamento, a fim de suportar a carga depositada no tecido ortopédico. Tal pois, nestes casos, há uma preocupação maior com falhas causadas pela fadiga dinâmica do material, isto é, o desgaste e o mal funcionamento causados pelo uso do material por uma determinada quantidade de tempo.

O titânio, presente na liga Ti-50Nb-3Mo, mostra-se uma boa alternativa para esta questão e passou a ser utilizado como biomaterial a partir da década de 30, com testes em felinos. As propriedades mecânicas e químicas deste, mostraram-se, também, uma excelente alternativa comparada ao aço inox, por exemplo. Atualmente, segundo WILSON (2018), cerca de 1000 toneladas de ligas à base de titânio são utilizadas como biomateriais em todo o mundo, a cada ano. Isto dá-se por conta de suas propriedades, como alta resistência mecânica, rigidez, estabilidade química, biocompatibilidade, menor peso, osseointegração, baixo módulo de Young (duas vezes menor que o aço), boa resistência à corrosão e abundância em crosta terrestre.

Segundo LIDE (2004), o material passou a ser produzido em laboratório a partir de 1946, quando Kroll demonstrou essa possibilidade. Este, quando puro, apresenta-se um metal branco e brilhante, que possui baixa densidade, fácil fabricação e possui excelente resistência à corrosão, sendo dúctil apenas livre de oxigênio. Além disso, o titânio tem resistência contra alguns gases, como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico, bem como,

alguns ácidos orgânicos. Neste sentido, sua capacidade de suportar altas temperaturas, sua baixa densidade e alta resistência, possibilitam sua utilização em fabricação, até mesmo, de aeronaves.

Entretanto, uma característica negativa deste material é a baixa proteção contra o estresse típico do osso e reabsorção óssea (transferência do cálcio do tecido ósseo para a corrente sanguínea), pontos associados aos implantes ortopédicos, que por sua vez, por receberem a carga destinada ao tecido ortopédico, estão sujeitos a altas tensões de compressão, bem como, as tensões de torque e cisalhamento gerados pela própria movimentação corporal. Desta maneira, nota-se a necessidade de melhoria da resistência e força de desgaste do titânio. Para isso, faz-se alternativa a adição de ligas ao titânio, para fins de melhorias destas propriedades. Assim, as ligas de titânio são comumente usadas em implantes ortopédicos, como em peças de reposição de joelho, quadril, materiais de fixação óssea, parafusos, placas, entre outros. Neste sentido, PARK e LAKES (2007), definem que metais com maiores pontos de fusão, como o nióbio, também biocompatível e presente na liga Ti-50Nb-3Mo, são utilizados com a finalidade de melhoria da resistência ao desgaste das ligas de titânio.

Contudo, faz-se claro que para chegar a uma liga ideal e atingir as propriedades físicas e biológicas que atendam este campo. Isto é, pode-se afirmar que o desempenho do material provém de suas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, deteriorativas, óticas, etc. E ainda, que essas propriedades provêm da forma como o material se organiza estruturalmente de forma subatômica, microscópica e macroscópica. Em conformidade, o nióbio, além de ser encontrado em grandes reservas, em território brasileiro, ainda, segundo MARTINS JR. (2014), adicionado a ligas de titânio, pode diminuir o módulo de elasticidade, a microdureza e melhorar a resistência à corrosão da liga, sem causar citotoxicidade.

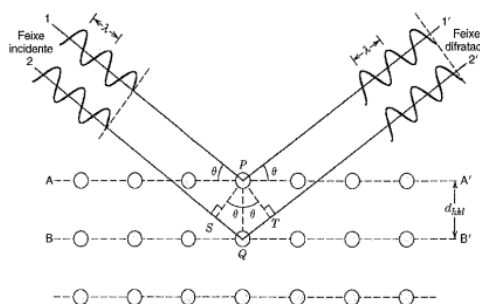
Nesta conjunção, ao falar-se de um material cristalino, diz-se aquele cujos átomos se arranjam de forma repetida e organizada ao longo de sua extensão. Este curto arranjo que se repete ao longo do corpo material, é chamado de célula unitária. As células unitárias mais conhecidas são as Cúbicas de Face Centrada (CFC), Cúbicas de Corpo Centrado (CCC) e Hexagonais Compactas (HC). Assim, cada célula unitária tem um respectivo fator de empacotamento e volume específicos, e, através destes valores podemos obter a densidade verdadeira do sólido e suas direções e planos cristalográficos. O titânio por exemplo é um material dimórfico, ou alotrópico, variando de estrutura de fase alfa (HC) para fase beta (CCC), isto é, a partir de certa temperatura (882,5°C) o titânio passa de uma estrutura hexagonal compacta, para uma estrutura cúbica de corpo centrado. Esta mudança de fase favorece características das ligas do material, como exemplo, ligas de titânio de fase beta apresentam excelente hiperelasticidade, boa resistência à corrosão e biocompatibilidade favorável. Visto isto, uma das formas de reconhecimento da estrutura cristalina do material é a técnica de difração por raios x.

A difração de raios x é a capacidade de ondas de comprimento de onda semelhantes aos espaçamentos atômicos, que, submetidas a obstáculos, se dispersam e se somam ou subtraem, gerando um feixe de onda difratado. Estes feixes de onda formam picos de difração, que por sua vez, podem ser organizados em um gráfico, chamado difratograma. Assim, com a leitura e interpretação das posições angulares de picos de difração da onda, faz-se possível entender os tamanhos e geometrias das células unitárias.

Segundo CALLISTER JR (1999) a técnica de difração emprega uma amostra pulverizada ou policristalina que consiste em muitas partículas finas e aleatoriamente orientadas, expostas a uma radiação X monocromática. Assim, cada partícula de pó (ou grão) é um cristal, e a existência de um grande número destes, com orientações aleatórias, assegura que pelo menos algumas partículas estejam orientadas da forma apropriada, de

tal modo que todos os possíveis conjuntos de planos cristalográficos estarão disponíveis para difração.

FIGURA 1. Difração por raios x



Fonte: CALLISTER JR (1999)

Segundo SASAKI (2000), os raios x são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada, sendo um dos métodos mais utilizados para produzi-los a colisão entre um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) e um alvo metálico (ânodo). Estes por sua vez, quando interpretados, mostram um padrão de difração único, revelando os planos cristalográficos do material que sofre difração, e assim, sendo possível identificar o seu sistema cristalino e suas informações estruturais..

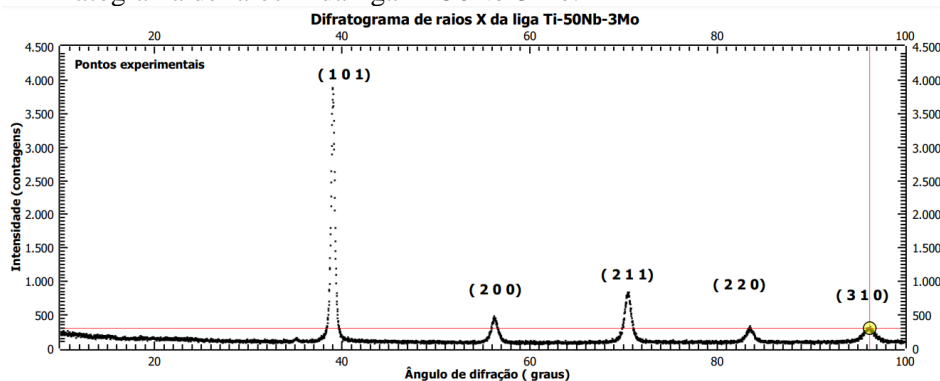
3 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras foram produzidas e disponibilizadas 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 α = 1,544 Å, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru, adquirido por meio de um Programa Multiusuários da FAPESP.

Para os cálculos dos parâmetros acerca da estrutura cristalina da liga Ti-50Nb-3Mo, foram utilizados dados experimentais obtidos em laboratório a partir dos materiais, segundo a Figura 2.

FIGURA 2. Difratoograma de raios X da liga Ti-50Nb-3Mo.



Fonte: Próprio autor (2023)

Desta forma, foram calculados o parâmetro de rede e o raio atômico da liga estudada a partir do gráfico apresentado. Primeiramente, foi determinado o valor do espaçamento interplanar, a partir da equação (1):

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (1)$$

em que,

d_{hkl} - espaçamento interplanar, nm;

λ - comprimento da onda, nm;

2θ - ângulo de difração, graus.

Em seguida, através do valor do espaçamento interplanar e as dimensões do plano cristalográfico obteve-se o parâmetro de rede da amostra, através da equação (2):

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

em que,

a - parâmetro de rede da amostra, nm;

h, k e l - dimensões do plano cristalográfico.

Em conformidade, com o valor do parâmetro de rede para a estrutura cúbica de corpo centrado, o raio atômico da amostra é calculado a partir da equação:

$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (3)$$

em que,

R - raio atômico, nm;

Tendo em vista as equações e os resultados obtidos para cada pico de intensidade, os dados da amostra e seus respectivos resultados foram computados em tabela.

Em seguida, efetuando os cálculos para os diferentes pontos experimentais, referentes aos picos de maiores intensidades do difratograma, obteve-se o valor médio do parâmetro de rede dos pontos, bem como, o valor médio do raio atômico, calculando assim, os respectivos desvios padrões e erros padrões, para cada valor médio calculado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quanto ao parâmetro de rede e ao raio atômico da amostra, tendo em vista as equações e os resultados obtidos para cada pico de intensidade e seu respectivo plano cristalográfico, os dados da amostra e seus resultados foram computados em tabela, como apresentado a seguir:

TABELA 1. Dados cristalográficos calculados

Plano	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	Θ	sen (Θ)	λ (nm)	d_{hkl} (nm)	a (nm)	R (nm)
101	1,4142	19,5050	0,3339	0,1544	0,2312	0,3270	0,1416
200	2,000	28,1150	0,4712	0,1544	0,1638	0,3276	0,1419
211	2,4495	35,2350	0,5770	0,1544	0,1338	0,3278	0,1419
220	2,8284	41,8700	0,6674	0,1544	0,1157	0,3272	0,1416
310	3,1623	48,0600	0,7438	0,1544	0,1038	0,3282	0,1421

Contudo, efetuando os cálculos para os diferentes pontos experimentais, obteve-se o valor médio do parâmetro de rede dos pontos, bem como, o valor médio do raio atômico, calculando assim, os respectivos desvios padrões e erros padrões, como mostrado no quadro a seguir:

TABELA 2. Resultados de parâmetro de rede e raio atômico da amostra

	a (nm)	R (nm)
Valor médio	0,3276	0,1418
Desvio padrão	0,0005	0,0002
Erro padrão	0,0002	0,0001

Desta maneira, para o difratograma, anteriormente apresentado (FIGURA 2), da liga Ti-50Nb-3Mo, foram obtidos, a partir dos cálculos efetuados e expressos no presente relatório, os valores de parâmetro de rede e raio atômico equivalentes a $(0,3276 \pm 0,0002)$ nm e $(0,1418 \pm 0,0001)$ nm, respectivamente.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o estudo apresentado neste trabalho, pode-se concluir que a liga Ti-50Nb-3Mo tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), com parâmetros estruturais indicados anteriormente. E contudo, faz-se clara a importância do conhecimento prévio acerca destes, para fins de discussão de sua aplicabilidade como um biomaterial.

Junto disso, visto o avanço tecnológico e as adversas reações de incompatibilidade causadas por ligas já existentes, como as de alumínio e vanádio, faz-se importante o desenvolvimento de novos biomateriais no mercado, para implantes cada vez mais biocompatíveis e eficazes. Neste sentido, ao observar a eficiência do titânio como biomaterial, junto à sua baixa resistência ao desgaste temporal que os implantes ortopédicos são submetidos, materiais como o molibdênio e o nióbio fazem de extrema valia para complementar as ligas em questão. Este último, extremamente abundante em território nacional, é uma excelente alternativa para este fim.

REFERÊNCIAS

- WILSON, Dr J. **Metallic Biomaterials: State of the Art and New Challenges**. Department of Bioelectronics and Biosensors, Alagappa University, Karaikudi, Tamilnadu, Índia.
- PARK, Joon; LAKES, R. S. **Biomaterials: An Introduction**. 3. ed. New York, NY, USA: Springer, 2007. 561 p. ISBN 978-0-387-37879-4.
- CALLISTER JR, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5. ed. Salt Lake City: LTC, 1999. 623 p.
- BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**. Universidade Federal do Ceará, Ceará, Setembro 2000
- LIDE, David R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84. ed. [S. l.]: CRC Press, 2004.
- SANTOS, Guilherme Hernandes de Oliveira; BATISTA, Cauan Ferrara; OIKAWA, Lucas Satoshi Cipriano; MARTINS JR, José Roberto Severino. **Determinação da densidade experimental de uma Liga de Titânio para Aplicações Biomédicas**. Rev. Bras. de Iniciação Científica (RBIC). 2020. Itapetinga, v. 8, ed. 021007, p. 1-18, 2021. Disponível em: <https://periodicoscientificos.itp.ifsp.edu.br/index.php/rbic/article/view/304/140>. Acesso em: 24 set. 2023.
- MARTINS JR, J.R.S. **Efeito de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, eletroquímicas e citotoxicidade de ligas do sistema Ti-15Mo-XNb**. 2014. 167f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/115723>. Acesso em: 24 set. 2023.