RGe ISSN: 2177-3246

MATERIAIS À BASE DE NIÓBIO PARA USO BIOMÉDICO: IMPORTÂNCIA CIENTÍFICA NO BRASIL E PARA O MUNDO

NIOBIUM-BASED MATERIALS FOR BIOMEDICAL USE: SCIENTIFIC IMPORTANCE IN BRAZIL AND FOR THE WORLD

MATERIALES A BASE DE NIOBIO PARA USO BIOMÉDICO: IMPORTANCIA CIENTÍFICA EN BRASIL Y PARA EL MUNDO

10.56238/revgeov17n6-034

Brenda Colares Conceição
Licenciada em Física
Instituição: Instituto Federal de São Paulo – Campus Caraguatatuba
E-mail: brenda.colares@aluno.ifsp.edu.br
Orcid: https://orcid.org/0000-0003-3590-6278

José Roberto Severino Martins Júnior
Professor Doutor
Instituição: Instituto Federal de São Paulo - Campus Caraguatatuba
E-mail: jose.martins@ifsp.edu.br
Orcid: https://orcid.org/0000-0002-2407-2346

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. Módulo de Elasticidade. Difração de Raios X. Liga de Titânio.

ABSTRACT
The objective this research was to analyse a niobium-based alloy, Ti-50%wt. Nb, and characterize it structurally using the x-ray diffraction technique. For this, initially, a bibliographic survey was made in articles in the area of materials science and x-ray diffraction, where it was contemplating the potential of titanium and niobium-based alloys for biomedical applications. These chemical elements, belong to the class of metals, present non-toxic conditions to the human body, being responsible for replacing damaged or missing parts of the body human, being present in prostheses, heart valves and in the development of areas of medicine. The study of Ti-50%wt. Nb alloy has innovative potential in

the medical field, due to its low modulus of elasticity and corrosion resistance, positively corroborating the advances in disease cure and treatment projects.

Keywords: Biomaterials. Elasticity Modulus. X-Ray Diffraction. Titanium Alloys.

RESUMEN
El objetivo de este trabajo es investigar una aleación a base de niobio, Ti-50%p.Nb, y caracterizarla estructuralmente mediante la técnica de difracción de rayos x. Para ello inicialmente se realizó un levantamiento bibliográfico en artículos del área de ciencia de materiales y difracción de rayos x, donde se contemplaba el potencial de las aleaciones a base de titanio y niobio para uso biomédico. Estos elementos químicos, pertenecientes a la clase de los metales, presentan condiciones no tóxicas para el cuerpo humano, siendo los encargados de reponer partes del cuerpo dañadas o faltantes, estando presentes en prótesis, válvulas cardíacas y en el desarrollo de áreas de la medicina. El estudio de la aleación Ti-50%p.Nb presenta un potencial innovador en el campo médico, por su bajo módulo de elasticidad y resistencia a la corrosión, corroborando positivamente los avances en proyectos de curación y tratamiento de enfermedades.

Palabras clave: Biomateriales. Módulo de Elasticidad. Difracción de Rayos X. Aleación de Titanio.

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da humanidade, as condições básicas de sobrevivência foram sendo alteradas de forma a trazer inovação na utilização da matéria (LEWIN, 1999). A manipulação de elementos básicos, tais como o barro, a argila e os metais deixaram de ser tratados de forma isolada e passaram a ser conduzidas com tratamentos térmicos, proporcionando, por consequência, avanço tecnológico, laborativo e medicinal (CALLISTER, 2002).

Hoje em dia, na área de ciência dos materiais, procura-se relacionar os elementos estruturais e suas propriedades. A escolha adequada dos materiais é um assunto de suma importância no desenvolvimento de novas tecnologias (HOLLAWAY, 2003), pois, através das propriedades de um 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 em áreas de estudo por características específicas em: compósitos, biomateriais e semicondutores (CALLISTER, 2002).

A área de biomateriais é responsável por estudar os materiais mais receptivos ao corpo humano, pois eles podem substituir alguma parte do corpo, seja ela danificada ou ausente (MAIA *et al*., 2010) para isso, são escolhidos elementos químicos com propriedades não tóxicas (MARTINS JÚNIOR, 2014). São exemplos de biomateriais o nióbio e o titânio, pertencentes à família dos metais. Características como lenta oxidação, flexibilidade e resistência mecânica potencializam suas utilizações, em especial, na área odontológica desde 1970, em função de seus baixos módulos de elasticidade e resistência à corrosão (KHAN, 1999; PARK, 2007).

Devido ao aumento da expectativa de vida dos cidadãos, nota-se uma procura crescente por biomateriais e suas respectivas aplicações. Causas como a de acidentes com lesões graves, que exigem a substituição de alguma parte do corpo, a espera por novos órgãos e o baixo número de doadores em redes públicas e privadas fomentam os estudos dessa área para aprimoramentos de biomateriais já utilizados e para a produção de novos (RATNER *et al*, 2013).

Entre os fatores negativos de não utilizar ligas adequadas na produção de próteses, está presente a necessidade de fazer correções de cirurgias em um pequeno intervalo de tempo, onde expõe novamente os pacientes ao desconforto dos procedimentos cirúrgicos, devido a incompatibilidade ou citoxidade do material (MARTINS JÚNIOR, 2014). Entre as ligas mais eficientes e exploradas têm se o Ti-6Al-4V, que se destacou inicialmente na indústria de aeronaves e mais tarde foi utilizada como biomaterial devido a sua baixa reatividade no corpo humano. Porém, os estudos mostram que o vanádio é citotóxico, enquanto o alumínio causa desordens neurológias (MARTINS JÚNIOR, 2014 (a)).

Entre os benefícios da liga estudada neste trabalho, esta apresenta cerca de 41% menos densidade quando comparada ao aço 316L, o mais utilizado no sistema único de saúde (SUS), com densidade de 8,0 $g.cm^{-3}$ (PARK, 2007). Dessa maneira, desenvolver uma liga que seja tão eficiente

quanto as já trabalhadas requer a investigação de novos elementos químicos para unir-se ao titânio, onde neste trabalho é estudado as potencialidades do nióbio, formando então a liga **Ti-50%p.Nb** (50% de titânio e 50% de Nióbio, sendo "p." o indicador de porcentagem).

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 α alfa, podendo permanecer estável até a temperatura de 885 ºC (BRAGA et al., 2006). Por ser um material alotrópico, a partir dessa temperatura torna-se uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), representando a fase β beta (MARTINS JÚNIOR, 2012 (a)).

O titânio tem uma microestrutura e propriedades que só podem ser modificadas por sequências alteradas por tratamentos térmicos (MARTINS JÚNIOR, 2012 (b)).

. O maior incentivo de sua procura é o baixo valor do módulo de Young, pois fica abaixo de 100 GPa. O módulo de Young é responsável por garantir o valor de elasticidade, ou seja, a relação entre tensão e deformação do material (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 (LIDE, 1999).

Ao ser misturado com outros elementos químicos, com temperaturas de fusão elevada, e em atmosfera controlada, têm-se a formação de ligas (BRAGA et al., 2006). Para tal, existem elementos químicos que estabilizam a fase β beta, estes são chamados de beta estabilizadores, como por exemplo o nióbio e molibdênio, dependendo de suas quantidades (MARTINS JÚNIOR, 2014 (b; MARTINS, 2014 (c)).).

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 (LEITE, 1988). É um material pouco abundante, encontrado associado a 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) pois pode ser submetido à um tratamento térmico forte (LIDE, 1999).

Assim, as ligas que são compostas por titânio e nióbio integram uma nova classe de ligas, sem a presença de elementos químicos que apresentam citotoxicidade (MARTINS JR, 2018). As ligas α alfa podem ter suas propriedades alteradas por tratamentos térmicos e processamentos termomecânicos. As ligas α alfa + β beta possuem teores bem mais elevados de elementos químicos que estabilizam a fase beta, como o nióbio. As ligas do tipo beta, apresentam módulo de elasticidade baixo, inferior às ligas alfa + beta, dessa forma, contribui com a melhor biocompatibilidade mecânica quando aplicadas em implantes cirúrgicos (BROOKS, 1982).

As ligas β beta tem alta ductilidade e tenacidade, podem ser deformadas sem que tenha um rompimento da liga e suporta altas tensões. A excelente conformabilidade, denota condições às ligas de serem prensadas, dobradas, estampadas ou forjadas sem danificar a sua integridade física na condição solubilizada, podendo ser endurecidas para atingir níveis de resistência mecânica relativamente altos (DONACHIE,1988).

O Brasil é o maior detentor mundial de nióbio, pois 98% da reserva mundial está em território brasileiro (LEITE, 1988). 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. A liga Ti-50%p.Nb foi produzida através dos lingotes (com concentração de 99% de nióbio), caracterizando propriedades supercondutoras e de elevada resistência a corrosão (FAPESP, 2019). A afinidade do Nióbio com carbono e o 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 na área de biomateriais (ATKINS, 2006).

Este trabalho tem por objetivo a preparação de uma liga com a seguinte composição Ti-50%p.Nb, esta será caracterizada pelas técnicas: densidade volumétrica e difração de raios X. E com isto será possível calcular informações estruturais através da Lei de Bragg, tais como raio atômico, parâmetro de rede.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para os estudos das ligas, tem-se a técnica de espalhamento e difração de raios x que consiste em um processo que pode ser estudado em vários níveis (LIMA, 2009). Em uma das formas, tem-se 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 e a diferença entre a onda incidente e a espelhada ganha temperatura, provendo a colisão é inelástica, caracterizando a vibração do átomo e por fim o efeito Compton (CALLISTER, 2002).

Quando as ondas em fase colidem, tem-se a colisão elástica (COURA, 2018). Ao incidirem em um átomo, para que se tenha uma interferência construtiva é necessário que se obedeça a lei de Bragg (CULLITY,1978). Derivada pelo físico Sir William Lawrence Bragg, em 1912, a descoberta confirma a existência de partículas em escala atômica, fornecendo uma ferramenta eficiente no estudo de cristais utilizando difração de raios x, onde:

$$n.\lambda = d.\sin\theta \qquad (1)$$

em que:

λ= comprimento de onda;

d= distância entre os planos atômicos;

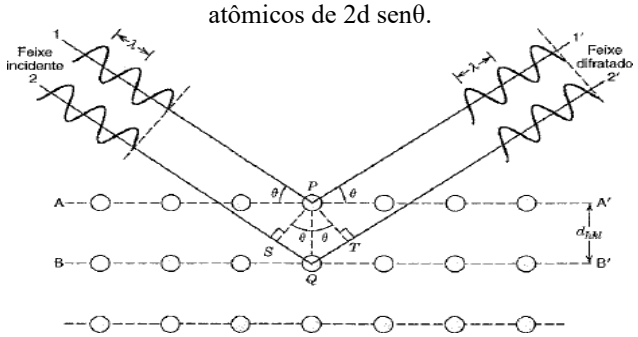
θ= ângulo de incidência;

n= número natural.

Ao observar a Figura 1, tem -se um raio que incide no primeiro plano, porém para que haja uma interferência construtiva este deve refletir com a mesma amplitude de incidência (CALLISTER, 2002), pois o efeito de espalhamento de raios x só acontece 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, onde o raio da segunda camada percorre a soma dos dois trajetos extras, que nada mais é do que a relação trigonométrica entre os dois, onde está o espaçamento entre os planos (2dsenθ) (CALLISTER, 2002). Logo, a diferença de caminhos ópticos torna-se um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, mas somente quando n = 1 tem uma importância (FILHO *et al*, 2022), pois n = 1 é considerado o primeiro máximo de Bragg, identificando 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 senθ.



Fonte: CALLISTER (2002).

A equação (1), assim como (CULLITY,1978) 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 se divide ambos os lados da equação por n, pode-se assumir que d/n é igual a *Dhkl*. Ao saber o valor do comprimento de onda λ e medindo o ângulo de reflexão θ, pode-se calcular o *Dhkl* e descobrir as dimensões de uma célula unitária. Obtendo por fim, a relação entre o parâmetro de rede (a) e a distância interplanar (*Dhkl*) do sistema por:

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

a =parâmetro de rede;

D_{hkl}= distância interplanar;

hkl = índices de Miller.

A caracterização de novos materiais, pode ser feita através de um emissor de raios x, do qual podemos extrair feixes monocromáticos e um deles ao incidir sobre uma estrutura cristalina desconhecida, não sabendo nem mesmo o espaçamento interatômico *Dhkl,* mas conhecendo lambda λ e usando o detector para identificar o ângulo θ para o qual tem o máximo de Bragg, tem-se o espaçamento entre os planos, logo as frequências dominantes são frequências características, onde ocorre o *bremsstrahlung* (VIEIRA, 2009).

2.1 ESTRUTURA DOS SÓLIDOS CRISTALINOS

Através da técnica de difração de raio x define-se a estrutura dos materiais, os conceitos de cristalinidade e não cristalinidade. A partir do conceito de célula unitária, exploram-se os pontos, as direções e os planos cristalográficos. Um sólido pode ser classificado de acordo com a regularidade pela qual os seus átomos estão arranjados em relação aos outros.

Nos materiais cristalinos os átomos estão distribuídos obedecendo um arranjo repetitivo, tanto que quando ocorre a solidificação eles se arranjam num modelo tridimensional, onde os átomos são esquematicamente ligados aos seus vizinhos. Os materiais que não se cristalizam não têm essa ordem atômica e são chamados de não cristalinos ou amorfos.

Algumas propriedades dos sólidos cristalinos dependem da estrutura cristalina do material, dependem da forma que os átomos íons e moléculas estão organizados no espaço e obedecem a uma entre várias configurações, onde estabelecem-se 7 sistemas e 14 redes cristalinas, os átomos são arranjados de forma regular e seguem um padrão de repetições, seguindo uma geometria comum às configurações cristalinas (SHACKELFORD,2008).

Uma forma de quantificar o padrão de repetição da rede cristalina é identificar o modelo que ela segue, isso se padroniza através do estudo da célula unitária, que nada mais é do que a descrição completa do padrão que irá se repetir. Qualquer estrutura grande obedece a um padrão pequeno, geométrico básico. Existem 7 formas exclusivas de células unitárias, definidos como sistemas cristalinos (CALLISTER, 2002).

As células unitárias podem ser empilhadas, mas obedecem a um limite de empilhamento, criando uma rede cristalina que graças a Auguste Bravais (1811-1863) são determinadas a partir de 14 arranjos de pontos possíveis, pontos teóricos organizados no espaço tridimensional (SHACKELFORD, 2008).

O foco deste trabalho é caracterizar a estrutura cristalina da liga Ti-50%p. Nb com estrutura (estrutura cúbica de corpo centrado (CCC)). A fase beta é mais condizente de ser trabalhada pois

apresenta menos dureza, boa forjabilidade e tenacidade. A estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) contém um átomo centrado em cada célula unitária e ⅛ nos seus cantos, compartilhados por células adjacentes. Compreendendo o total de 2 átomos por célula unitária.

2.2 TITÂNIO E SUAS PROPRIEDADES

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 (α), podendo permanecer estável até a temperatura de 885 ºC (BRAGA et al., 2006). Trata-se de um material com baixa densidade, onde na fase α (20 ºC) tem 4,51 $g.cm^{-3}$ e fase β (885 ºC) tem 4,35 $g.cm^{-3}$. Por ser um material alotrópico, a partir da temperatura de 885 ºC torna-se uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), representando a fase β beta (MARTINS JÚNIOR, 2014 (a)).

O maior incentivo de sua procura é o baixo valor do Módulo de Young (elasticidade), 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 (LIDE, 1999).

Ao ser misturado com outros elementos químicos, com temperaturas de fusão elevada, e em atmosfera controlada, têm-se a formação de ligas (BRAGA et al., 2006. O titânio suporta o ataque de ácidos inorgânicos, de parte dos orgânicos e do cloro. Reage com oxigênio (O), nitrogênio (N), carbono (C) e hidrogênio (H) (GRANDINI, 2009). Apesar de ter tenacidade, quando ocorre a contaminação, mesmo quando em pequenas quantidades com os elementos O, N, C e H tornam-se quebradiço. A reatividade depende da temperatura, sendo que em altas temperaturas esta tende a aumentar, constituindo uma desvantagem em seu processamento (LIDE, 1999).

Entre seus usos e funções destaca-se o dióxido de titânio em pó, empregado como pigmento, amplamente utilizado em indústrias de papel, borrachas tintas, cosméticos, plásticos, cerâmicas e metais (LYND, 1985).

Tabela 1 - Propriedades estruturais do Titânio

Propriedades do Titânio	
Número atômico	22
Massa atômica (g/mol)	47,88
Valência	+2, +3 e +4
Ponto de fusão (ºC)	1.668
Eletronegatividade	1,54
Ponto de ebulição (ºC)	3.287
Estrutura Cristalina	T < 882 ºC α (HC), T > 882 ºC β (CCC)

Temperatura de transição de fase (º)	(882 ± 2)
Módulo de elasticidade (GPa)	110
Densidade (g.cm^{-3})	fase α (20 ºC) 4,51 e fase β (885 ºC) 4,35
Parâmetro de rede cristalina	α a = 0,295; c = 0,468; β a = 0,332 (900ºC)

Fonte: LIDE,1999.

2.3 LIGAS DE TITÂNIO E SUAS RELAÇÕES COM AS FASES ALFA A E B BETA

Quando o titânio é misturado com outros elementos químicos, com temperaturas de fusão elevada, e em atmosfera controlada, têm-se a formação de ligas (BRAGA et al., 2006). Para tal, existem elementos químicos que estabilizam a fase β beta, como por exemplo o nióbio e molibdênio, dependendo de suas quantidades (MARTINS JÚNIOR, 2014 (a)).

Os elementos que estabilizam a fase alfa, como por exemplo o alumínio, o vanádio, o tântalo e o nióbio, dependendo de suas proporções podem ser classificadas em cinco grupos, das fases presentes à temperatura ambiente: a) Ligas alfa; b) Ligas quase alfa; c) Ligas alfa + beta; d) Ligas quase beta; e) Ligas beta.

As ligas alfas podem ter suas propriedades alteradas por tratamentos térmicos e processamentos termomecânicos. As ligas alfas + 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 betas tem alta ductilidade e tenacidade, resistência mecânica baixa e excelente conformabilidade, podendo ser prensado, dobrado, estampado ou forjado sem danificar a sua integridade física na condição solubilizada. Além de ter a possibilidade de serem endurecidas para atingir níveis de resistência mecânica relativamente altos (DONACHIE,1988).

2.4 NIÓBIO E SUAS PROPRIEDADES

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 (MARTINS, 2014). Seu ponto de fusão é ao redor de 2.477 ºC, logo torna-se refratário, além de ter uma densidade relativamente pequena (8,57 g.cm^{-3}). Tem brilho, trata-se de um bom condutor de eletricidade, tem baixa dureza e é resistente à corrosão (LEITE, 1988). É um material pouco abundante, encontrado associado a carbonatos (em rochas), como um integrante do pirocloro e da tantalita-columbita, não sendo encontrado em sua forma metálica ou elementar. A adição do nióbio em uma liga tem a funcionalidade de fortalecê-la, pois pode aumentar sua temperabilidade quando submetido à um tratamento térmico forte (LIDE, 1999).

O Brasil é o maior detentor mundial de nióbio, pois 98% da reserva mundial está em território brasileiro, localizadas nos estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás e Rondônia. Na década de 50, a maior jazida do minério pirocloro, contendo esse metal, foi descoberta no Brasil pelo geólogo brasileiro Djalma Guimarães, nesse sentido, observa-se que a descoberta foi durante a Guerra Fria, um momento em que o interesse por metais leves e resistentes ao calor estavam sendo procurados, devido a corrida aeroespacial (LEITE, 1988).

O processo de obtenção do nióbio segue o processo de mineração, concentração, refino e metalurgia. Gerando as ligas de ferronióbio, óxidos de nióbio, ligas de grau vácuo, e nióbio metálico, onde os dois últimos são utilizados para a produção de superligas (usadas em turbinas de aeronaves e reatores nucleares) e para os lingotes (FAPESP, 2019). Apesar do Brasil ter as maiores jazidas do metal, a demanda comercial ainda não é alta, pois são necessárias poucas quantidades do material para a composição das ligas. Vale ressaltar então, a importância do desenvolvimento de novas tecnologias no país, que agreguem o nióbio e suas aplicações, possibilitando assim valorização do material (DE SOUZA *et al,* 2013).

O nióbio é procurado para aplicações que variam de uma prótese dentária à composição dos mecanismos de foguetes, pois uma pequena quantidade do material pode modificar, por exemplo, uma tonelada de ferro, tornando-o mais leve e resistente à corrosão. Sua resistência à corrosão, perde somente para o ácido fluorídrico (HF) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4), pois em temperatura ambiente cria uma camada de proteção, chamada óxido de nióbio. A afinidade do nióbio com carbono e nitrogênio é capaz de aumentar, por exemplo, a resistência mecânica e o desgaste abrasivo. Com isso, ampliam-se suas aplicações em ligas para serem usadas em indústrias e na área médica (ATKINS, 2006).

Tabela 2 - Estrutura das propriedades do nióbio.

Propriedades do Nióbio	
Número atômico	41
Massa atômica (g/mol)	92,90638(2)
Raio atômico (nm)	0,146
Valência	+ 2, +3, +4
Eletronegatividade	2,16
Ponto de fusão (ºC)	2.477(10)
Ponto de ebulição (ºC)	4.744
Estrutura Cristalina	CCC
Parâmetros de rede cristalina (nm)	a = b = c = 3,3007
Densidade ($g.cm^{-3}$)	8,57

Fonte: LIDE, 1999.

2.5 CÁLCULO TEÓRICO DE DENSIDADE DAS LIGAS

Para fazer a representação da densidade teórica em ligas de acordo com (SANTOS *et al,* 2021) é necessário conhecer a porcentagem que antecede a substância química e multiplica-la pela densidade da mesma, para que se possa somar as unidades conforme a equação (3) (CALLISTER, 2002). A densidade volumétrica ou massa específica trata-se de uma grandeza física que tem como unidade, a partir do Sistema Internacional (SI), kg/m³, mas, também é comum identifica-la pela unidade g/cm³ ou g.cm^{-3} (CALLISTER, 2002):

$$D_{Teórica} = \frac{100\%}{\frac{C1}{D1}+\frac{C2}{D2}} \quad (3)$$

$D_{Teórica}$ = Densidade teórica;

D_1 = Densidade da substância 1;

D_2= Densidade da substância 2;

C_1 = Porcentagem da massa da substância 1;

C_2 = Porcentagem da massa da substância 2.

2.6 CÁLCULO EXPERIMENTAL DE DENSIDADE DAS LIGAS

A densidade experimental, conhecida como o princípio de Arquimedes (SANTOS *et al,* 2021) é representada pela equação (4). Para obter a densidade da amostra, toma-se como princípio as medições experimentais, onde ao avaliar a equação leva-se em conta as forças submetidas na amostra (força peso e empuxo) (KELLER, 1999). Em que:

$$D_{amostra} = \frac{M_{am}}{M_{am}-M_{liq}} * D_{líquido} \quad (4)$$

$D_{amostra}$ = Densidade da amostra;

$D_{líquido}$ = Densidade do líquido;

M_{am} = Massa da amostra no ar;

M_{liq} = Massa da amostra no líquido.

2.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

No final do século XIX, a partir da experimentação feita com os tubos de raios catódicos, se deu a descoberta dos raios x (GONÇALVES, 2018). O aparato era constituído por um tubo de vidro,

alimentado por uma bomba de vácuo que ao aplicar uma diferença de potencial entre os terminais opostos, gerava uma corrente elétrica dentro do tubo. Em 1876, Thomson, demonstrou que os raios emitidos do cátodo eram compostos de partículas carregadas negativamente, sendo sua massa 1/1800 do átomo de hidrogênio. Os raios provenientes do cátodo também absorviam a matéria e eram inversamente proporcionais à aceleração, além de quando incidido em alguns materiais provocarem a emissão de luz visível, mais conhecido pelo aspecto de "fluorescência". À essas partículas, denominou-se *elétron*, tendo sua carga absoluta, medida por Robert Millikan em 1910 (GOLÇALVES *et al*, 2018).

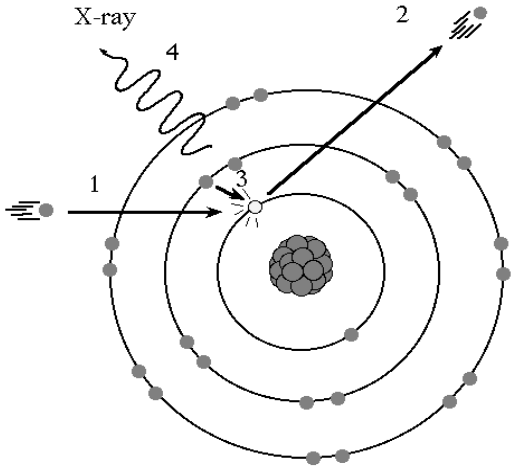
O físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen, por volta de 1894, começou a se aplicar nos estudos dos "raios catódicos", onde observou que a radiação que posteriormente seria chamada de raios-x, era totalmente diferente e desconhecida. Mesmo que tivesse propriedades similares à da luz, tratava-se de um fenômeno invisível (ANDRADE MARTINS, 1998). Suas principais propriedades, como indiferença a campos magnéticos, propagação em linha reta, alta capacidade de penetração e sensibilidade à chapas fotográficas - desse último item, tem-se a radiografia clássica mostrando a mão de sua esposa - o fez propor que estava estudando algo revolucionário. Tal constatação, se deu ao publicar o seu trabalho sobre a radiação para vários cientistas, que confirmaram sua descoberta. A notícia se espalhou rapidamente e Roentgen foi premiado com o primeiro Nobel de Física. Mais tarde, clínicas, hospitais, indústrias e por fim o mundo todo estava utilizando a radiografia da forma mais presente no dia a dia, para visualizar o interior de objetos ou pessoas (LIMA et al, 2009).

Quando uma partícula, contendo altos valores de energia cinética é desacelerada, tem-se os raios-x (CULLITY, 1978). Para isso apropriam-se do método onde um elétron de alta energia, gerado no cátodo do tubo catódico venha colidir com um alvo metálico, o ânodo. Observando essa interação a nível atômico, ver figura 7, tem se um elétron altamente energético atingindo a camada K (primeira camada no sentido do núcleo para fora), quando isso ocorre é liberado na forma de fotoelétron um átomo, com isso cria-se uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado pelo elétron, outro elétron de camada mais externa passa à camada K, liberando energia na forma de um fóton de raios x.

Ao calcular a diferença de energia entre essas duas camadas, tem sem a energia desse fóton. Ao aumentar a diferença de potencial entre os terminais, aumenta a intensidade e a faixa de comprimentos de onda produzidos pelo tubo.

Ao analisar o espectro, tem-se que para altas voltagens os comprimentos de onda têm intensidade mais alta, com isso tem-se a *radiação característica* do alvo. Os comprimentos de onda menores, assim como a luz branca e o ruído branco, são formados por vários comprimentos de onda. O termo *bremsstrahlung*, radiação de frenamento, demonstra que quanto mais se aumenta a diferença de potencial, mais a *radiação característica* sobressai em relação à radiação contínua, fornecendo a utilização de um comprimento de onda que deve ser pré-estabelecido (CULLITY, 1978).

Figura 7: Comportamento do elétron em nível atômico.

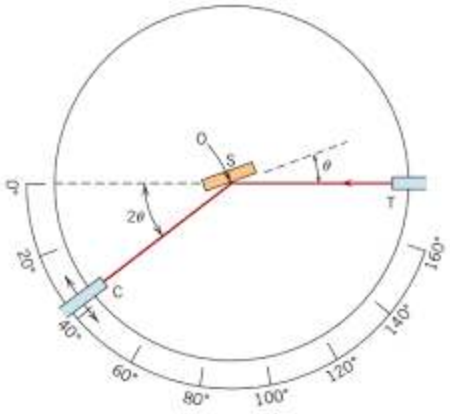


Fonte: Adaptado de CULLITY,1978

2.8 DIFRATÔMETRO

O difratômetro é um aparelho que determina os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras policristalinas ou pulverizadas, essas amostras são partículas finas e orientadas de forma aleatória, logo torna-se necessário que haja a manipulação correta da amostra, para que os elétrons que são incididos possam captar sinais em diferentes planos e centros cristalográficos (CALLISTER, 2002). Na figura 8, a letra T evidencia a fonte de raios - x, esta incide o feixe de elétrons na amostra, representada pela cor amarela. A intensidade dos feixes difratados são captadas pelo detector, que determina os ângulos ao longo da escala que constroem interferências construtivas ou destrutivas.

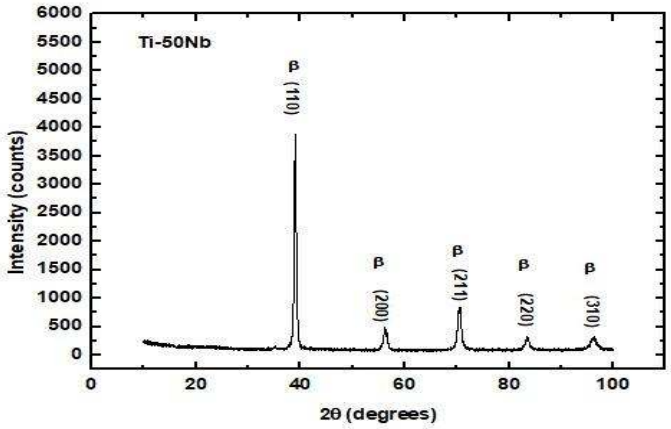
Figura 8: Representação gráfica do esquema de funcionamento do difratômetro.



Fonte: adaptado de (CALLISTER,2002)

Conforme o contador se movimenta com uma velocidade angular constante, um registrador plota, de forma automática a intensidade do feixe difratado em função do espaçamento interplanar. Os picos de alta intensidade vão acontecer toda vez que a Lei de Bragg for satisfeita por algum conjunto de plano cristalográfico, gerando um gráfico de Intensidade (contagens), por Ângulos (graus) semelhante ao da figura 9:

Figura 9: Gráfico do difratograma de Intensidade de contagens por ângulos em graus. Onde os picos representam interferências construtivas que satisfazem a Lei de Bragg em planos cristalográficos.



Fonte: Os autores.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra da liga Ti-50%p.Nb foi produzida e fornecida pelo Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Unesp de Bauru, coordenado pelo Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini. A técnica utilizada foi por 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 e colaboradores (Martins, 2011; Martins Jr, 2018). Para os ensaios de densidade volumétrica foi utilizado uma balança analítica Ohaus, modelo Explorer como mostrado na figura 10, pertencente ao pelo Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Unesp de Bauru.

Figura 10: Balança analítica Ohaus, modelo Explorer



Fonte: Os autores.

As medidas de raios X foram realizadas num difratômetro Rigaku modelo D/Max 2100/PC, com radiação Cu-Kα= 1,544 Å, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru, adquirido por meio de um Programa Multiusuários da FAPESP.

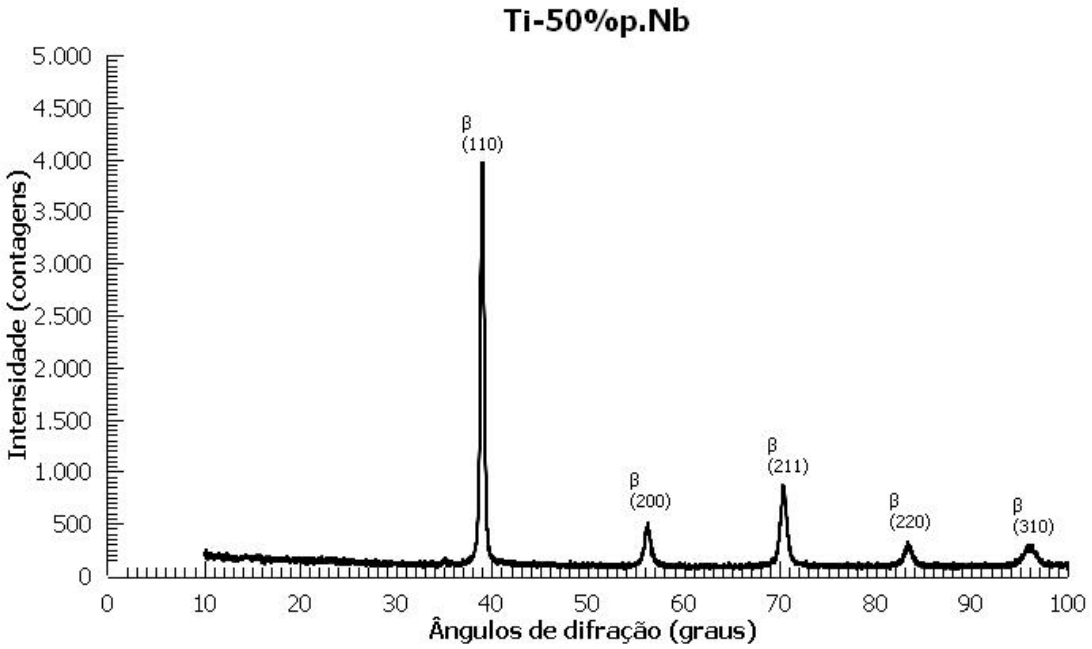
Os dados foram coletados utilizando-se o método do pó, passo de 0,02º variando entre 10º a 100º, e no modo tempo fixo de 1,6 s, para se obter um grande número de pontos e resolução adequada

(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 RESULTADO E DISCUSSÕES

Com base na figura 11 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 (Dhkl), raio atômico (r) e parâmetro de rede (a) do sistema CCC foi possível encontrar os valores dessas grandezas físicas que estão indicadas na tabela 3.

Figura 11: Difratograma da liga Ti-50%p.Nb. Onde os picos representam interferências construtivas que satisfazem a Lei de Bragg em planos cristalográficos



Fonte: Os autores.

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 3 - 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: Os autores.

Após esses cálculos analisou-se de forma teórica os dados obtidos referentes a densidade da liga, utilizando as equações 3 e 4, para que se pudesse assim comparar a densidade experimental e teórica de outras 17 ligas comerciais de titânio.

Tabela 4 - Comparação entre os valores de densidade experimental e teórica das ligas.

Fase	**Ligas**	**Densidade Experimental ($g.cm^{-3}$)**	**Densidade Teórica ($g.cm^{-3}$)**
α Alfa e quase α Alfa	Ti-8Al-1Mo-1V	4,37	4,3134
	Ti-5Al-5Sn	4,48	4,4100
	Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo	4,48	4,9085
	Ti-3Al-2.5V	4,48	4,3134
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si	4,56	4,4514
	IMI 230 Ti-2.5Cu	4,56	4,5657
α Alfa + β Beta	Ti-7Al-4Mo	4,48	4,4016
	IMI 367 Ti-6Al-7Nb	4,52	4,4783
	Ti-6Al-6V-2Sn	4,54	4,4173
	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	4,54	4,4964
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	4,65	4,5551
	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	4,65	4,5743
β Beta e quase β Beta	Ti-50V-2Fe-3Al	4,65	5,0822
	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	4,76	4,6806
	Ti-13V-11Cr-3Al	4,82	4,7613
	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	4,82	4,7803
	Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	5,06	4,9692
	Ti50%p. Nb	**5,91**	**5,930 ± 0,003**

Fonte: Os autores.

O primeiro ponto observado foi em relação a discrepância dos valores de densidade experimental quando comparados ao teórico. Apenas a liga IMI 230 Ti-2.5Cu obteve os dois resultados associadamente, de 4,56 $g.cm^{-3}$ para a densidade experimental e 4,5657 $g.cm^{-3}$ para a densidade teórica, enquanto a liga Ti-50V-2Fe-3Al apresentou 4,65 $g.cm^{-3}$ para a densidade experimental e 5,0822 para a teórica, uma diferença de 0,4322 $g.cm^{-3}$, o que equivale a um erro porcentual de 8,5%p. em relação a teoria, o que segundo (MARTINS JÚNIOR, 2018) é aceitável, pois além de ser uma liga com mais 4 elementos químicos diferentes, tem-se a dificuldade de homogeneizar a liga, além de aumentar seu índice de pequenas contaminações, logo entende-se que é coerente que haja uma diferença porcentual entre a composição química e a nominal (SANTOS *et al*, 2021).

No laboratório para que se obtivesse uma média do valor real de densidade das ligas efetuou-se 5 medidas consecutivas, onde obteve-se o valor da massa no líquido e o valor da massa no ar como demonstra a tabela 5.

Tabela 5 - Densidade da liga **Ti-50%p. Nb** pela técnica de Arquimedes.

Medidas	Massa no ar (g)	Massa no líquido (g)	Densidade (g.cm^{-3})
1º	36,5739	30,4251	5,9333
2º	36,5745	30,4291	5,9366
3º	36,5739	30,4312	5,9392
4º	36,5757	30,4269	5,9336
5º	36,5758	30,4270	5,9336

Fonte: Os autores.

Com base na teoria dos erros (SANTORO *et al*, 2008) calculou-se o erro padrão e a forma correta (tabela 6) após obter os resultados de densidade com equação 4 da liga Ti-50%p. Nb, à temperatura de 23ºC, obtendo um valor experimental de densidade de (5,935 ± 0,001 g.cm$^{-3)}$. Conforme (MARTINS JÚNIOR, 2018) explica as ligas de titânio, quando estão de acordo com as normas técnicas tem uma tolerância de erro de até 3,0%p. do valor teórico, o que fornece um resultado singular para a liga estudada, já que esta encontra-se dentro desse limite com apenas 0,34%p. de discrepância.

Tabela 6 - Densidade experimental da liga **Ti50%p. Nb** com a teoria dos erros.

Liga Ti-50%p. Nb	Densidade (g.cm^{-3})	Temperatura ºC
Valor médio	5,935	
Erro Padrão	0,001	23
Valor real	5,935 ± 0,001	

Fonte: Os autores.

Conforme (MARTINS JÚNIOR, 2018) explica as ligas de titânio, quando estão de acordo com as normas técnicas tem uma tolerância de erro de até 3,0%p. do valor teórico, o que fornece um resultado singular para a liga estudada, já que esta encontra-se dentro desse limite com apenas 0,34%p. de discrepância.

5 CONCLUSÃO

Dessa maneira, é possível concluir que foi possível preparar a liga Ti-50%p. Nb pela técnica de fusão arco voltaica e posteriormente analisá-la através técnica de difração de raios x, obtendo informações estruturais da liga produzida e demonstrando que essa possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida por fase β beta. A fase beta β 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 materiais em fase alfa.

Mesmo que este seja um trabalho inicial tem grande relevância na área de pesquisa, pois na literatura existem poucos trabalhos que estudam as ligas à nível estrutural conforme fora apresentado. Conclui-se assim, que o material produzido e analisado tem potencial para ser uma opção para o uso biomédico, pois suas características estruturais e baixo valor de Young tendem a garantir avanço científico, no que se diz respeito ao conforto para os pacientes que necessitam de próteses de biomateriais metálicos.

Estudos futuros podem agregar este trabalho, com pesquisas a respeito do comportamento dessa liga em tecido humano. Confirmando, por exemplo, de forma experimental sua viabilidade de utilização e duração.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BRAGA, NEILA DE ALMEIDA, *et.al*. Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. Química Nova [online]. 2007, v. 30, n. 2

BROOKS, C.R.; Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys; American Society for Metals (ASM), Metals Park, Ohio, USA, cap. 9, p.329-387. 1982.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.
Traduzido por Sérgio Murilo Stamile Soares 5.ed Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing
Company, Inc. Second Edition,. U.S.A,1978.

DE SOUSA, Raquel Maria Ferreira; FERNANDES, Lucianno Eduardo; GUERRA, Wendell. Nióbio. química nova na escola, vol. 35, n° 1, p. 68-69, fevereiro, 2013.

DE ANDRADE MARTINS, ROBERTO. A descoberta dos raios x: O primeiro comunicado de Roentgen. Revista Brasileira de Ensino de Física vol. 20, n. 4, p. 373, 1998.

DONACHIE Jr., M.J. Titanium A Technical Guide; ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1988.

GONÇALVES AB, Marco Aurélio Clemente; PINHEIR OC, Mariele Regina; ORTIZB, Pablo Eduardo. A Descoberta dos Raios-X: um Provável Caso de Observação de Segunda Ordem. Rev. Ens. Educ. Cienc. Human., v. 19, n.4, p. 403-409, 2018.

GRANDINI, C.; KAMIMURA, E.; MARTINS, J.; SANDIM, H. et al. Diffusion of Nitrogen in Ti-13V-11Cr-3Al Alloys. Diffusion in Solids and Liquids Iv, 283-286, p. 38-44, 2009.

HOLLAWAY, L. Polymer composites for civil and structural engineering. Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow G64 2 NZ, 1993.

KHAN, Mushfiquddin *et.al*. Conjoint corrosion and wear of titanium alloys. Biomaterials, v.20, p. 765-772, 1999.
KELLER, F. J.; GETTYS, W. E.; SKOVE; J, M. Física. Pearson Education do Brasil, 1999, p. 640.

LEITE, R.C.C.; COMIN, A.; MACHADO JUNIOR, D.L.; PEREIRA, E.S.; MITLAG, H. e QUEIROZ, S.R. Nióbio, uma conquista nacional. São Paulo: Duas Cidades, 1988.

LEWIN, R. Evolução humana. São Paulo: Atheneu, 1999

LIDE, D. R. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical dat. 85 ed. CRC Press, 1999.

LIMA, R.S, AFONSO, J.C E P., FERREIRA, L.C. Raios-x: fascinação, medo e ciência. Química Nova [online]. 2009.

LYND, L. E. Titanium. Mineral Facts ans Problems, Bureau of Mines, 1985.

MARTINS, JR.; NOGUEIRA, R.; DE ARAUJO, R.; DONATO, T. *et al.* Preparation and Characterization of Ti-15Mo Alloy used as Biomaterial. Materials Research-Ibero-American Journal of Materials, 14, n. 1, p. 107-112, 2011

MARTINS JR, J.R.S., GRANDINI, C.R. Structural characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial by Rietveld method. Journal of Applied Physics, v. 111, p. 083535-8, 2012. (a)

MARTINS JR, J. R.S. NOGUEIRA, R. A., ARÁUJO, R. O ; GRANDINI, C. R. Diffusion of Oxygen and Nitrogen in the Ti-15Mo Alloy Used for Biomedical Applications. Defect and Diffusion Forum , v. 326-328, p. 696-701, 2012. (b)

MARTINS JÚNIOR. J.R.S. Efeitos de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, eletroquímicas e citotoxidade de ligas do sistema Ti-15Mo-Xno.2014. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Universidade Estadual Paulista.Faculdade de Ciências, Bauru, 2014. (a)

MARTINS JR, J. R. S.; GRANDINI, C. R. The Influence of Heat Treatment on the Structure and Microstructure of Ti-15Mo-xNb System Alloys for Biomedical Applications. Materials Science Forum. 783-786: 1255-1260 p. 2014. (b)

MARTINS JR, J. R. S.; KAMIMURA, E. H.; SANDIM, H. R. Z.; GRANDINI, C. R. Anelastic spectroscopy in Ti-13V-11Cr-3Al alloy. Journal of Materials Science: Springer US. 22: 7864-7869 p. 2014. (c)

MARTINS JÚNIOR, J. R. S.; MATOS, A. A.; OLIVEIRA, R. C.; BUZALAF, M. A. R. et al.Preparation and characterization of alloys of the Ti-15Mo-Nb system for biomedical applications. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 106, n. 2, p. 639-648, 2018.

PARK; J; S, L. R. Biomaterials: An Introduction. Springer-Verlag, New York, 2007, p. 562.

RATNER BD; HOFFMAN AS; SCHOEN FJ; LEMONS JE. Biomaterials science - An introduction to materials in medicine; Elsevier: Oxford, cap. Biomaterials Science: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor. 2013.

PESQUISA FAPESP, Vasconcelos Yuri. Revista Pesquisa FAPESP. Edição 277, março de 2019.

RIETVELD, Hugo M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of applied Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

SANTOS, Guilherme Hernandes de Oliveira; BATISTA, Cauan Ferrara; OIKAWA, Lucas Satoshi Cipriano; MARTINS JÚNIOR, José Roberto Severino. Determinação da densidade experimental de uma liga de titânio para aplicações biomédicas, Rev. Bras. de Iniciação Científica (RBIC), Itapetininga, v. 8, e021007, p. 1-18, 2021.

SANTORO, A.; MAHON, J. R.; OLIVEIRA, J. H. C. L.; MUNDIM FILHO, L. M. et al. Estimativas e erros em experimentos de física. 2 ed. EdUERJ, 2008.

SHACKELFORD, J. F. Ciência dos Materiais.6.ed. Traduzido por Daniel Vieira. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.

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.

VIEIRA, Victor Santos; TONINI, Eduardo Valente. Eficiência na produção de bremsstrahlung gravitacional na colisão de dois buracos-negros. IV Jornada de Iniciação Científica do Ifes II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do Ifes 21-22/10/2009.