

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM

COMPARAÇÃO DE DIFERENTES BIOMATERIAIS METÁLICOS UTILIZADOS EM
IMPLANTES CIRÚRGICOS

por

ELISABETH PINHEIRO DA SILVA
ENGENHEIRA INDUSTRIAL MECÂNICA

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica da
Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do
Sul, dentro do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Meta-
lúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

PORTO ALEGRE

1992

COMPARAÇÃO DE DIFERENTES BIOMATERIAIS METÁLICOS UTILIZADOS EM
IMPLANTES CIRÚRGICOS

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia Meta-
lúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos
para a obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - METALURGIA DE TRANSFORMAÇÃO

por

ELISABETH PINHEIRO DA SILVA
Engenheira Industrial Mecânica

1992

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração: Metalurgia de Transformação e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós - Graduação.

Orientador: LÍRIO SCHAEFFER

Doutor em Engenharia

UFRGS - PPGEMM

Banca Examinadora:

IDUVIRGES LOURDES MÜLLER

Doutora em Engenharia

UFRGS - PPGEMM

MILTON ZARO

Doutor em Engenharia

UFRGS - PROMEC

Coordenador do PPGEMM

CARLOS HOFFMANN SAMPAIO

Doutor em Engenharia

Para

Maria de Lourdes Finheiro da Silva,

Marco Aurélio Kondracki de Alcântara,

Flávio Kieckow e

Sandi Itamar Schäfer de Souza.

IV

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Lirio Schaeffer, por proporcionar o meu ingresso na área da Engenharia Biomédica;

a Felipe Rinaldo Queiroz de Aquino (FAENQUIL - Lorena - SP), a quem devo o exemplo de dedicação ao trabalho;

a Daltro Garcia Pinatti e a Hugo Ricardo Z. Sandim (FAENQUIL - CEMAR - Lorena - SP), pelas valiosas experiências;

aos engenheiros E. B. Medeiros e Hugo Vasquez;

à CAPES;

ao diretor do Biotério do Instituto de Biociências da UFRGS;

a Edela Puricelli, Dalva M.P. Padilha, Adriana Bedim, Rosmeri Peschke, Juliana Barata e Fernando Dal'Alba, do departamento de Cirurgia da Faculdade de Odontologia da UFRGS;

a Maria Antonieta Lopes de Souza, do departamento de Histologia da faculdade de Odontologia da UFRGS;

a Murilo Nogueira Santos, do departamento de Histologia da Faculdade de Medicina Veterinária da UFSM;

à equipe da oficina mecânica da ETESG "Prof. José Sant'Ana de Castro" - Cruzeiro - SP;

à equipe do Laboratório de Ensaios Mecânicos da Fábrica Nacional de Vagões - Cruzeiro - SP;

a Juliana Zart, da Biblioteca da Escola de Engenharia da UFRGS;

aos colegas da Casa do Estudante Universitário da UFRGS, cuja camaradagem lembrarei sempre.

SUMÁRIO

FIGURAS.....	IX
TABELAS.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 TITÂNIO/LIGAS DE TITÂNIO.....	3
2.1.1 Histórico/Características Gerais.....	3
2.1.2 Propriedades mecânicas.....	7
2.1.3 Biocompatibilidade.....	11
2.1.4 Resistência à corrosão.....	20
2.2 NIÓBIO.....	30
2.2.1 Histórico/Características Gerais.....	30
2.2.2 Propriedades mecânicas.....	33
2.2.3 Biocompatibilidade.....	38
2.2.4 Resistência à corrosão.....	39

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.1 "IN VIVO".....	41
3.2 "IN VITRO" - Ensaio de resistência à corrosão.....	52
3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	58
4. RESULTADOS OBTIDOS.....	61
4.1 "IN VIVO".....	61
4.2 "IN VITRO".....	65
4.3 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	68
5. CUSTOS.....	71
6. DISCUSSÃO.....	81
6.1 TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO, TiAl6V4, TiAl4V4.....	81
6.2 NIÓBIO COMERCIALMENTE PURO.....	84
7. CONCLUSÕES.....	88
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

APÊNDICE I - TECNOLOGIA DO FEIXE DE ELÉTRONS.....	97
APÊNDICE II - TECNOLOGIA DE REFINO DE NIÓBIO POR FEIXE ELETRÔNICO.....	103
APÊNDICE III - TECNOLOGIA DE REFINO DE TITÂNIO POR FEIXE ELETRÔNICO.....	111
APÊNDICE IV - TECIDO ÓSSEO.....	114
APÊNDICES - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120

FIGURAS

2.1 - Densidade de corrente X ddp entre anodo e catodo para diferentes metais, em soluçao de Hank e dentro de sistema redox.....	25
3.1 - Formas e dimensões das peças de implante.....	43
3.2 - Corte do tecido de revestimento, após limpeza superficial (remoção da camada pilífera local e desinfecção com álcool).....	44
3.3 - Tecido muscular ainda revestido pela aponeurose.....	45
3.4 - Remoção da aponeurose.....	45
3.5 - Corte das primeiras fibras musculares.....	46
3.6 - Corte das fibras musculares mais profundas.....	46
3.7 - Corte das fibras musculares mais profundas.....	47
3.8 - Incisão profunda no tecido ósseo para a colocação da peça de implante.....	47
3.9 - Peça implantada.....	48
3.10 - Sutura das fibras musculares.....	48
3.11 - Após o sacrifício do animal, vista do tecido ósseo revestido pelo perióstio e por uma fina camada muscular.....	51
3.12 - Corte transversal da região femural apresentada na fig. 3.11 - preparação para o corte histológico.....	51
3.13 - Preparação para o exame histológico.....	52
3.14 - Esquema do circuito potenciostático utilizado para a obtenção de curvas de polarização anódica dos metais em estudo.....	55
3.15 - Geometria do corpo de prova para ensaios de tração.....	59
4.1 - Radiografias dos fêmures que receberam implantes da liga TiAl6V4.....	63
4.2 - Curvas de polarização anódica.....	67

I.1 - Interação do feixe de elétrons com o metal.....	101
II.1 - Princípio de fusão e refino por feixe eletrônico.....	105
II.2 - Concentrações de O e N em nióbio, após cada etapa de refino, obtidas experimentalmente, pela teoria cinética e pela teoria empírica.....	109
II.3 - Coleta de amostras em lingotes de nióbio.....	109
IV(A-B-C-D) - Desenhos esquemáticos mostrando o processo de reparação da fratura por formação de novo tecido ósseo a partir do endóstio e do perióstio.....	119

TABELAS

2.1 - Mínimos valores de propriedades mecânicas do titânio e suas ligas.....	8
2.2 - Módulos de elasticidade do osso e de alguns materiais para implantes.....	8
2.3 - Resistência de polarização de biomateriais metálicos em solução de Hank e dentro de um sistema estável redox.....	23
2.4 - Dados termodinâmicos para alguns óxidos (produtos da corrosão em elementos de materiais para implantes cirúrgicos).....	28
2.5 - Dados fisiológicos e bioquímicos para alguns elementos de materiais para implantes cirúrgicos.....	29
2.6 - Algumas propriedades físicas do titânio e do nióbio.....	37
2.7 - Constante dielétrica ϵ e calor de formação ΔH de produtos primários de corrosão (comparados à água).....	40
3.1 - Composição química dos materiais para implantes usados neste trabalho.....	42
3.2 - Dimensões do corpo de prova para ensaios de tração, segundo a norma ABNT MB-4,	59
4.1 - Potenciais de breakdown e de repouso obtidos nos ensaios de polarização anódica.....	66
4.2 - Titânio comercialmente puro: resultados obtidos nos ensaios de tração.....	68
4.3 - TiAl6V4: resultados obtidos nos ensaios de tração.....	69
4.4 - TiAl4V4: resultados obtidos nos ensaios de tração.....	69
4.5 - Nióbio comercialmente puro: resultados obtidos nos ensaios de tração.....	70
5.1 - Necessidades, matérias-primas, produtos e subprodutos na produção de 1 kg de Nb metálico.....	74

5.2 - Produção de 1 kg de titânio metálico - núme- ros característicos.....	78
6.1 - Efeito do dispersóide TiO_2 sobre as propriedades mecânicas do nióbio.....	86
II.1 - Parâmetros de refino e fusão de Nb por feixe e- letrônico.....	106
II.2 - Composição química e dureza típica de produtos ATR e nióbio metálico.....	110
III.1 - Impurezas contidas na esponja de titânio impor- tada.....	111
III.2 - Parâmetros de fusão e refino de Ti e da liga TiAl4V4 por feixe eletrônico.....	113

RESUMO

Desenvolver materiais que possam permanecer em contato com fluidos e tecidos humanos por extensos períodos de tempo sem causarem reações biológicas adversas é, para os pesquisadores, um dos maiores desafios desta década.

Até muito recentemente cada estudo era, simplesmente, um processo de tentativa e erro onde materiais eram selecionados baseados em suas propriedades mecânicas, disponibilidade ou relatos anedóticos de compatibilidade. Como resultado surgiam materiais, a princípio interessantes, mas que causavam coágulos sanguíneos, morte do tecido e/ou eram rejeitados pelo corpo, imediatamente ou anos depois.

Este trabalho de dissertação apresenta, primeiramente, as características que fazem de titânio e nióbio bons materiais para implantes. Em seguida, apresenta os resultados obtidos (biocompatibilidade, resistência à corrosão, propriedades mecânicas) com os metais "brasileiros" (extraídos, fundidos e refinados no País).

A liga TiAl4V4 é apresentada pela primeira vez também neste trabalho, como uma possível substituta da liga TiAl6V4, bastante conhecida e utilizada como biomaterial. Para tanto, são apresentados os resultados obtidos com essas duas ligas.

Também são apresentadas análises de custos e da viabilidade de fabricação desses metais no Brasil.

ABSTRACT

Developing materials that can remain in contact with human tissues and fluids for extended time periods without evoking adverse biological reactions is one of the greatest challenges researchers will face in the 1990s.

Until very recently, such development was a purely trial and error process of selecting materials on the basis of their mechanical properties, availability, or anecdotal reports of compatibility. The result often were interesting materials that caused blood clotting, tissue death, and/or were encapsulated or rejected by the body, either immediately or years later.

This work presents, first, the characteristics that makes titanium and niobium good implants materials. It is presented, after, the results (biocompatibility, resistance to corrosion, mechanical properties) obtained with "brazilian" materials (extracted, cast and refined here in Brazil).

In a first time, TiAl4V4 alloy is presented as a possible substitute of TiAl6V4 alloy.

Costs and viability of these metals fabrication are also discussed here.

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa de materiais que possam vir a ser utilizados em implantes cirúrgicos vem de longa data. Materiais metálicos, particularmente, são usados como implantes desde o século XVI.

Quando se investiga um biomaterial, objetiva-se estudar as reações mútuas entre implante e tecido, a fim de se obter um funcionamento tão prolongado quanto possível.

Para tal, recorre-se à ciência dos materiais juntamente com uma avaliação biológica e clínica desse material. O objetivo central é encontrar um material que, em contato com o meio tecidual - uma solução de aproximadamente 1 molar de NaCl contendo ácidos orgânicos, proteínas, oxigênio dissolvido, nitrogênio e dióxido de carbono, exiba alta resistência mecânica e à corrosão, além de baixo grau de toxidez, e que suporte grandes carregamentos cíclicos nesse meio.

Materiais nobres como ouro, prata e platina foram utilizados e descartados por serem muito onerosos e por não apresentarem propriedades mecânicas adequadas.

Ligas como "stellite", "vitallium" e aço inoxidável apresentaram resultados mais positivos, passando a ser usados com frequência até os dias de hoje.

No entanto, com o desenvolvimento de novos materiais metálicos, estão sendo descartados e substituídos, dia a dia,

por titânio, ligas de titânio e também por nióbio e ligas de nióbio.

O Brasil possui as maiores reservas mundiais dos minérios de titânio e de nióbio. E detém boa porcentagem da tecnologia de purificação, fusão e refino desses minérios.

O pirocloro, minério de nióbio, é purificado a dióxido de nióbio na CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). O dióxido de nióbio, ainda em escala piloto, é fundido e refinado, até grau II de pureza, no CEMAR-FAENQUIL (Centro de Materiais Refratários - Faculdade de Engenharia Química) - Lorena - SP.

O anatásio, minério oxidado de titânio, é exportado voltando sob a condição de esponja de titânio, que é fundida e refinada até grau II também no CEMAR-FAENQUIL.

Este trabalho de dissertação apresenta, primeiramente, as características que fazem de titânio e nióbio bons materiais para implantes. Em seguida, apresenta os resultados obtidos (biocompatibilidade, resistência à corrosão, propriedades mecânicas) com os metais "brasileiros" (extraídos, fundidos e refinados no País).

A liga TiAl4V4 é apresentada pela primeira vez também neste trabalho, como um possível substituto da liga TiAl6V4, bastante conhecida e utilizada como biomaterial. Para tanto, são apresentados os resultados obtidos com essas duas ligas.

Também são apresentadas análises de custos e da viabilidade de fabricação desses metais no Brasil.

2. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

2.1 TITÂNIO/LIGAS DE TITÂNIO

2.1.1 Histórico/Características gerais

O emprego de materiais metálicos em implantes cirúrgicos data desde o século XVI /1/.

O titânio, como metal biocompatível, tem sua "história" desde o início dos anos 40, apesar de já ter sido descoberto por Willian Gregor em 1798 /2/.

Os primeiros estudos feitos por Bothe et al. /3/ e Leventhal /4/ mostraram que implantes de titânio eram bem tolerados em animais. Posteriormente, Laing et al. /5/, Rhineland et al. /6/, Hochman e Marek /7/ e outros confirmaram a boa resistência à corrosão do titânio em testes "in vitro" ou "in vivo".

Hille /8/, Williams e Meachim /9/ e Laing /10/, em 1979, afirmaram que testes "in vivo" indicaram que titânio e algumas de suas ligas já podiam ser considerados como os materiais metálicos de melhor biocompatibilidade e resistência à corrosão existentes até aquela época /11/.

Contudo, ainda pouco se conhecia das propriedades biocompatíveis e/ou do comportamento biológico da liga Ti-Al-V, desenvolvida originalmente para atender às necessidades da indústria aeroespacial e não às da engenharia biomédica /12/.

Das ligas de titânio, a mais conhecida e utilizada é a TiAl6V4, freqüentemente preferida ao metal puro devido às suas melhores propriedades mecânicas combinadas com uma boa resistência à corrosão /13/, características essas essenciais para a implantação em tecidos duros.

No entanto, estudos recentes em tecidos duros /14 - 16/ apresentaram evidência experimental de que o titânio comercialmente puro, tanto quantitativa quanto qualitativamente, é circundado por mais osso e é, assim, fixado mais rigidamente do que a liga.

O mecanismo responsável por esta diferença na fixação implante-osso não é totalmente conhecido. Acredita-se que a presença de alumínio seja um fator importante /16/.

Considerado o metal do século, o titânio é o quarto elemento metálico mais abundante na crosta terrestre /17/, com reservas equivalentes às do Fe, Mn e Nb /18/.

Para a extração do titânio a partir do minério é necessária uma energia bastante elevada (aproximadamente $500 \cdot 10^{12}$ J/t) comparada com a requerida para a extração do ferro (aproximadamente 22J/t). Embora o processo extrativo seja de custo elevado, a exploração das propriedades mecânicas do metal, aplicado em diferentes segmentos industriais, pode tornar viável a sua obtenção.

No Brasil, o processo mais empregado é o de Kroll, que transforma o minério de titânio (anatásio - ilmenita -

rutilo) em tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) por cloração seletiva /18/. A etapa da cloração é a mais complexa e onerosa de todo o processo de obtenção do titânio puro a partir do minério. Hoje, no Brasil, a única empresa que detém tal tecnologia é a CVRD (Companhia Vale do Rio Doce), mas não a concretiza, há anos, justamente pelo fator custo.

Sendo assim, o que se vê hoje, no país, é a extração e exportação do minério (principalmente o anatásio, que é o mais abundante /19/) e a importação do titânio comercialmente puro, do $TiCl_4$ ou do TiO_2 (esponja de titânio).

A tecnologia para a obtenção do titânio comercialmente puro a partir da esponja é totalmente dominada no Brasil. Um dos lugares que detém esta tecnologia é o CEMAR - FAENQUIL (Centro de Materiais Refratários - Faculdade de Engenharia Química) - Lorena - SP, que obtém o metal pela fusão e refino via feixe de elétrons ("Electron Beam").

A produtividade industrial (extração - transformação - aplicação) de titânio em termos mundiais tem crescido muito nos últimos 30 anos /20/.

O crescimento da produção e do emprego do titânio deve-se às suas notáveis propriedades, que são:

- alta resistência mecânica combinada com baixo peso específico (o qual é cerca de 42% inferior aos aços ligados /21/; e
- elevada resistência à fadiga e à corrosão.

Em trabalhos de conformação a quente do titânio puro, a melhor temperatura empregada está em torno dos 950°C ($\pm 30^\circ\text{C}$), utilizando-se normalmente atmosfera inerte para evitar a contaminação superficial do hidrogênio acima dos 150°C, pelo oxigênio acima dos 700°C e pelo nitrogênio acima dos 815°C, sendo que após a conformação é conveniente a remoção da camada superficial fragilizada /22/.

O titânio puro é um metal alotrópico, podendo existir em duas formas cristalográficas diferentes /22/. Abaixo de 882°C, a estrutura é hexagonal compacta, designada por fase α , com uma relação $c/a = 1,587$ (c =altura, a =lado da base). A partir de 882°C, esta se transforma em CCC, conhecida como fase β , a qual é estável até a temperatura de fusão, que é da ordem de 1678°C.

A deformação plástica do titânio puro, à temperatura ambiente, pode ocorrer através de dois mecanismos diferentes: por escorregamento e por maclação. Para baixas temperaturas o mecanismo de maclação prevalece e, a altas temperaturas, prevalece o mecanismo de escorregamento /20/.

As ligas TiAl6V4 têm o tipo de estrutura $\alpha + \beta$, apresentando boa conformabilidade e boa resistência à fadiga a frio. São tratáveis termicamente.

O alumínio, atuando sob a forma substitucional, é um estabilizador da fase α , resultando num acréscimo da temperatura de transformação $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ para um valor entre 979°C e 1007°C /23/.

O vanádio, atuando também sob a forma substitucional, é um estabilizador da fase β na temperatura ambiente. Sua adição na liga melhora a conformabilidade a quente. A causa disso, geralmente, é a ductilidade da fase β presente nas temperaturas para trabalhos a quente /23/.

A adição de alumínio e vanádio na liga faz com que a temperatura de transição das fases $\alpha + \beta$ decresça, sendo assim podemos encontrar as fases $\alpha + \beta$ à temperatura ambiente.

Para a liga TiAl6V4, a temperatura normalmente utilizada para trabalho a quente é 950°C .

2.1.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do titânio e de suas ligas superam as propriedades requisitadas para um material de implante /1/. A tabela 2.1 mostra os valores mínimos de algumas propriedades mecânicas do titânio graus 1-2-3-4 e da liga TiAl6V4. Comparando-se os valores de resistência máxima à tração desses metais com o do osso (de 83 a 117 MPa), pode-se confirmar o anteriormente mencionado.

Tabela 2.1 - Mínimos valores de propriedades mecânicas do titânio e suas ligas /1/.

	res. máx. à tração [MPa]	res. ao escoamento [MPa]	alonga/o [%]	redução de área [%]
Ti grau 1	241	172	24	30
Ti grau 2	345	276	20	30
Ti grau 3	448	379	18	30
Ti grau 4	558	483	15	25
TiAl6V4 ELI*	862	793	10	25

*ELI= Extra Low Interstitial

A tabela 2.2 faz uma comparação entre valores de módulos de elasticidade do osso e de alguns materiais metálicos usados em implantes cirúrgicos.

Tabela 2.2 - Módulos de elasticidade do osso e de alguns materiais para implante /1/.

material	mód. de elasticidade [MPa].10 ³
osso	16,5
316 L aço inoxidável	193,1
liga Cr-Co-Mo	234,4
TiAl6V4 ELI	113,8
Ti graus 1-2-3-4	103,4
TiAl6V4 (steel wool pad)	34,5 a 69,0
Ti cp (wire mesh)	27,6 a 62,1

É de grande importância a característica "biofuncional" do titânio e de suas ligas em apresentar módulos de elasticidade mais próximos ao módulo de elasticidade do osso. A carga funcional no implante é melhor transmitida, assim como a formação de novo osso é estimulada /25/. Havendo uma maior deformação elástica no implante, uma maior pressão é transferida ao osso /26/.

Uma vez que o titânio e suas ligas oferecem um largo domínio de propriedades mecânicas (tabela 2.1), suas aplicações em implantes cirúrgicos são muitas.

Como a liga TiAl6V4 apresenta propriedades mecânicas consideravelmente maiores em relação ao metal puro, seu uso é preferencialmente indicado em situações onde as tensões são maiores: em implantes de tecidos duros (por exemplo: em quadris, juntas de joelhos, fêmures etc.) /13/.

Já o metal puro é preferencialmente usado em tecidos moles (como, por ex., em implantes dentários), uma vez que preenche os requisitos mecânicos necessários e gera uma fixação mais rígida.

Sabe-se /27/ que a ligação superficial implante - osso pode ser aumentada criando-se uma rugosidade, ou melhor ainda, uma camada superficial porosa no implante. Se os poros forem do tamanho correto (entre 100 e 300 μm) e o implante biocompatível, o osso crescerá dentro destes poros gerando uma fixação bastante rígida. É o que geralmente é feito nos implantes à base de Cr - Co.

Já com o titânio, gerar esta rugosidade torna-se complicado /24/. A preparação do pó para sinterização é difícil, a compactação deve ser feita sob grandes pressões e a sinterização em fornos a vácuo; assim, tratamentos alternativos foram desenvolvidos para a produção de camadas superficiais porosas, tais como: com ácidos /28/, "flame - sprayed" de pó de titânio /29/ etc.

No entanto, a criação de uma camada superficial porosa no implante pode gerar problemas sérios /24/ como:

- . redução da vida (limite à fadiga) do material, pois poros agem como áreas de concentração de tensões. O limite à fadiga de uma liga de TiAl6V4 pode cair de 620 a 140 MPa. As chances de quebra do implante são aumentadas, principalmente em pacientes jovens e ativos;

- . detrimento das funções do implante devido à maior área superficial que passa a ter contato direto com o meio biológico;

- . alterações sistêmicas devido ao excesso de íons metálicos expostos. O titânio é um elemento não essencial ao corpo humano e sua presença em excesso pode gerar reações toxicológicas ou cancerígenas.

Fundição, soldagem, conformação, usinagem, metalurgia

do pó etc. são processamentos possíveis e utilizados na confecção de diferentes peças de implantes /25/. Um exemplo: enquanto o corpo (a haste) de uma peça para implante em quadris é forjado em dimensões padrão ou usinado individualmente em máquinas CNC, os "sockets" (a "cabeça") desta mesma peça podem ser feitos por fundição de precisão, garantindo uma microestrutura (com grãos finos) favorável.

Vários artigos /25, 24, 1, 30/ confirmam a importância que deve ser atribuída ao projeto e construção dos materiais a serem implantados. Os aspectos relevantes são: bom projeto, bom acabamento superficial e dimensões ótimas. Em geral, problemas que surgem após a inserção do implante (rejeições, fraturas etc.) são, em sua maioria, gerados por erros relacionados com estes três aspectos.

2.1.3 Biocompatibilidade

Os requisitos clínicos para o sucesso de um material para implante não são poucos, pois além de desempenhar a função para a qual é destinado, não deve causar nenhum prejuízo ao meio biológico [como distesia (perda de sensibilidade), desconforto, dor, infecção, rejeição do osso ou efeitos psicológicos /31/].

Os mais recentes resultados com implantes de titânio têm mostrado que este tem sido bem aceito pelo meio biológico,

por ser fisiologicamente indiferente e bastante benigno sob o ponto de vista toxicológico /24/.

Atualmente, muito se tem estudado sobre a resposta biológica ao titânio, no local de sua implantação. A finalidade é a de se definir com maior precisão as propriedades interfaciais do titânio (isto é: saber o que ocorre na interface entre o metal e o tecido vivo).

* Interface tecido - implante /24/

A resposta biológica na interface tecido-implante depende da localização e das propriedades superficiais do implante.

Em um implante femural ou de quadril, por exemplo, a interface consiste quase que integralmente de osso. Já num implante dentário, o material fica em contato com osso, tecido conectivo e epitélio.

Por isso, torna-se imprescindível saber quais os efeitos do titânio quando em contato com cada um desses tecidos vivos.

. Interface titânio - tecidos duros /24/

Uma resposta biológica comum quando da presença de um corpo estranho é o isolamento deste via encapsulamento por

tecido fibroso. Geralmente ocorre com implantes de polímeros de silicone e o material, então, é considerado inerte.

Contudo, quando o implante tem como função suportar esforços (como o que acontece com o de titânio), este tipo de resposta não é aceitável, já que gera uma condição de instabilidade para o implante, podendo conduzir para uma deslocação (quando usado em substituição de juntas) ou até rejeição óssea ao redor do implante.

O titânio tem a vantagem de ser um material que não produz essa barreira de tecido fibroso quando em contato com um osso são. Ao contrário: ele permite que o osso "cresça" permitindo, assim, que todos os espaços entre osso e implante sejam preenchidos. O implante fica, então, envolto por osso. A esse fenômeno dá-se o nome de osseointegração, composto de vários estágios:

- imediatamente após a colocação, o implante não está perfeitamente congruente com o osso. Parafusos permitem uma penetração óssea e prendem o implante ao osso, mas geram traumatismos. Surgem hematomas nas reentrâncias das roscas do parafuso e há também uma camada de osso danificado resultante do traumatismo térmico e mecânico gerado pela operação;

- durante a cicatrização, os hematomas gradualmente são transformados em novo osso e o osso danificado sofre um processo de

revascularização e remineralização;

- quando se completa a cicatrização, o novo osso está em contato direto com o implante (não há presença de camada intermediária de tecido fibroso).

O fenômeno da osseointegração é tão marcante no titânio que, após o último estágio (quando a cicatrização é total), só se consegue retirar o implante quebrando-se o osso.

O porquê do titânio apresentar esta resposta favorável, comparando-o com quase todos os outros metais, ainda não é bem conhecido; sabe-se que um fator que muito contribui é a estabilidade do óxido de titânio na superfície do metal.

Há uma hipótese /24/ de que o que ocorre na interface metal-osso não é função do metal em si, mas da camada de óxido existente na superfície do metal. Sabendo-se que este óxido é o mesmo para o titânio e para suas ligas, pode-se inferir que as ligas de titânio são tão biocompatíveis quanto o metal puro.

Observação: há o papel dos íons metálicos, que ficam ao redor dos tecidos, que não estão sendo considerados nesta hipótese.

. Interface titânio - tecidos moles /24/

Usando-se técnicas de análise por ativação de nêutrons, quantidades significativas de titânio foram detectadas

em tecidos moles adjacentes aos implantes. Não aparentaram apresentar quaisquer efeitos nocivos, nem causar reações sistêmicas nos pacientes. Isto indica que há realmente uma significativa liberação de íons metálicos da superfície do implante, que podem levar à descoloração do tecido situado ao redor do implante /32, 5/; mas, mesmo assim, a excelente biocompatibilidade do titânio é confirmada.

Mesmo quando uma cápsula fibrosa é formada /5/ em implantes de titânio e de TiAl6V4, ela é extremamente mais fina do que, por exemplo, a formada pela implantação de uma liga Cr-Co ou aço inoxidável 316L em tecidos.

No sistema implante/corpo pode ocorrer uma série de interações /25/:

- devido ao processo de corrosão, um fluxo de elétrons no metal de implante e um fluxo de íons ao redor do tecido é produzido. O fluxo de íons no tecido pode perturbar o movimento iônico fisiológico das células nervosas;

- reações orgânicas do implante (ou dos produtos primários de corrosão) na solução dos íons metálicos presentes no fluido corpóreo, ocasionando produtos que possam vir a ser transportados a diferentes órgãos. Com isso, podem ocorrer efeitos sistêmicos ou hipersensitivos se o limite de toxidez, para um determinado material, for excedido;

- reações orgânicas diretas do implante (ou dos produtos primários de corrosão) com proteínas do tecido, gerando processos inflamatórios. Estas reações podem ocorrer de três diferentes maneiras: por coagulação e precipitação de proteínas ocasionadas pelo efeito eletrostático dos íons metálicos, pela formação de ligações complexas entre proteínas/íons metálicos e pelo encapsulamento dos produtos sólidos da corrosão pelas proteínas;

- produção de H_2O_2 pelas células inflamadas e reação da H_2O_2 com íons metálicos gerando radicais hidroxila (capazes de causar rejeição em sistemas biológicos como, por ex., deterioração de biomembranas /33, 34/).

A ocorrência (ou não) de uma (ou mais) dessas interações vai depender das propriedades físicas e químicas do material de implante utilizado. Titânio é um ótimo material pois, ao oxidar-se, forma em sua superfície uma camada protetora e este óxido formado isola o tecido de uma descarga de elétrons e também de um fluxo de íons.

Uma outra forma de se analisar a biocompatibilidade de um material é através de testes clínicos. Informações essenciais são obtidas contando-se o número de vasos sanguíneos presentes em camadas bem próximas ao implante. Logicamente, quanto maior for o número de vasos encontrados, menos interferên-

ciais são obtidas contando-se o número de vasos sanguíneos presentes em camadas bem próximas ao implante. Logicamente, quanto maior for o número de vasos encontrados, menos interferência o implante oferece a nível fisiológico e, conseqüentemente, mais biocompatível ele é /35/.

Em uma camada de 0.4mm próxima à superfície de um implante de aço inoxidável 316L, não foi encontrado nenhum vaso sanguíneo. Já em uma camada de iguais 0,4mm, próxima à superfície de um implante de titânio puro, o número de vasos encontrado foi de aproximadamente 40. Na camada seguinte, a proporção foi de 12 e 45, respectivamente /35/.

Estudos quantitativos histomorfométricos foram feitos com o objetivo de se avaliar reações "in vivo" de tecidos quando em presença de titânio e de ligas de titânio /36/.

Foi dada ênfase nas reações em tecidos moles pois estes são mais sensíveis às diferenças entre os materiais de implante do que o próprio osso. Além do mais, implantes ortopédicos e/ou ortodônticos ficam, raramente, somente em contato com o tecido ósseo.

As diferenças mais notáveis, quanto às respostas orgânicas a nível celular foram:

- Em comparação com Ti cp (comercialmente puro), o aço inoxidável 316L induziu rapidamente a formação de fibrócitos (unidades formadoras das cápsulas fibrosas). Estes fibrócitos não diminuí-

- Alguns implantes de titânio puro receberam um revestimento de TiO_2 antes da inserção. Estes implantes induziram a uma menor reação de tecido;
- Impurezas (principalmente Cl e F) foram encontradas na interface metal-óxido (ou próximas a esta), mas se mostraram tão estáveis quanto o TiO_2 . Estes elementos estranhos apareceram durante o processo de preparação da superfície;
- Em solução aquosa, bem como sob condições fisiológicas, a camada de óxido de titânio transforma-se em $Ti(OH)_4$, que é estável em tecidos normais /37/. Conseqüentemente, titânio "in vivo" apresenta somente uma pequena quantidade de produtos solúveis;
- Em uma situação biológica, devido às propriedades anfóteras do $Ti(OH)_4$, aminoácidos - que também são anfóteros - podem apresentar uma reação reversível muito forte com a superfície do material /38/. O comportamento eletroquímico do titânio pode explicar, portanto, a excelente tolerância deste material em tecidos orgânicos;
- Embora a toxidez intrínseca do vanádio seja bem conhecida /25/, sua presença na liga TiAl6V4 não demonstrou ser responsável pela toxidez do implante. Isto pode ser explicado pela grande resistência de polarização da camada de óxido formada,

que é similar à observada com Ti cp na mesma condição fisiológica /39/.

De acordo, a quantidade de íons de vanádio presentes, na ausência de fratura/atrito do implante, é praticamente desprezível. Os resultados apresentados por Gold et al. /40/ suportam esta hipótese quando mostram que vanádio não é detectado na camada de óxido antes da inserção do implante nem na camada orgânica após a implantação. Ânions de vanádio têm uma grande solubilidade e, certamente, são dissolvidos no primeiro banho eletrolítico durante a preparação do material /40/;

- Analisar biocompatibilidade através da variação de espessura da cápsula fibrosa não mostrou ser um bom parâmetro, pois esta comporta-se invariável com o tempo e com os diferentes materiais de implante utilizados /36/.

As diferenças aparecem nos estudos quantitativos histomorfométricos, que mostram as variações entre as cinéticas de formação de fibrócitos para cada caso.

Assim, constata-se que:

- . a densidade de fibrócitos diminui com o tempo para o Ti cp /36/;
- . a densidade de fibrócitos permanece inalterada para o 316L /36/;
- . a resposta orgânica ao Ti cp é similar à ao TiAl6V4 /36, 12/.

. a resposta orgânica ao Ti cp é similar à ao TiAl6V4 /36, 12/.

Como já mencionado no item 2.1.1, estudos recentes em tecidos duros /14 - 16/ apresentaram evidência experimental de que Ti cp, tanto quantitativa quanto qualitativamente, é circundado por mais osso e é, assim, fixado mais rigidamente do que a liga Ti-Al-V. Já foi mencionado, também, que o mecanismo responsável por esta diferença ainda não é totalmente conhecido, acreditando-se que a presença de alumínio na liga seja um fator importante /16/.

É possível que os íons metálicos, se acumulados localmente, afetem funções celulares interfaciais de forma diferente dependendo do tecido "hospedeiro".

Em tecidos moles, Ti é raramente encontrado nas proximidades do implante de Ti cp /41/. O mesmo não acontece em tecidos duros, onde constata-se a presença de Ti e Al nas proximidades do implante de Ti-Al-V /16/.

Constatou-se também que os íons de alumínio inibem a mineralização óssea em estudos experimentais "in vivo"/42/, sendo detectados a 100 μ m de proximidade da superfície do implante de Ti-Al-V.

2.1.4 Resistência à corrosão

Foi justamente por problemas relacionados à corrosão que os aços inoxidáveis, em implantes cirúrgicos, passaram a

1940 já era bem conhecida a resistência à corrosão do titânio na água do mar; daí, como o fluido corpóreo (meio fisiológico), sob condições normais, consiste basicamente de uma solução aquosa com 80,9% NaCl e $\text{pH} \approx 7,4$, a comparação foi feita e vieram os estudos sobre a viabilidade de implantes de titânio /2/.

Os materiais metálicos usados em implantes mais resistentes à corrosão são titânio e suas ligas, nióbio e tântalo, seguidos por vitallium e aço inoxidável /43, 44/.

Titânio é um metal bastante reativo; em compensação, o óxido que se forma sobre sua superfície (TiO_2) é extremamente estável e apresenta um efeito passivador sobre o metal, fazendo com que sua corrente de corrosão seja bastante baixa. Assim, somente poucos μg de metal reagem por dia e por implante /25/.

De uma maneira geral, pode-se dizer que, em um implante cirúrgico metálico, reações teciduais e/ou reações alérgicas podem ocorrer e, se ocorrem, certamente são provenientes dos íons metálicos da superfície do implante /45/.

A movimentação desses íons metálicos é função:

- . da corrosão, ou taxa de oxidação do metal;
- . da solubilidade do estado oxidado (ou dos primeiros produtos de corrosão formados) /46, 47, 35/.

Há várias técnicas ("in vitro" e/ou "in vivo") que

podem ser usadas para se medir fenômenos de corrosão /45/, como:

- . métodos gravimétricos;
- . análise espectroquímica do eletrólito (para biomateriais metálicos - resistentes - estas técnicas acima mencionadas não são suficientemente sensíveis);
- . métodos eletroquímicos de polarização anódica e catódica (que podem não ser adequados para experimentos "in vivo", uma vez que a polarização pode perturbar grandemente o sistema, alterando o meio - pH, potencial - e as reações biológicas podem alterar o ataque da corrosão, "mascarando" os resultados);
- . método de polarização linear /48, 49/. Nesta técnica, o espécime é polarizado com poucos mV (anodicamente e/ou catodicamente) e a diferença de corrente é medida. A relação entre a polarização e a diferença de corrente é chamada de resistência de polarização e é diretamente associada à taxa de corrosão. A tabela 2.3 mostra valores de resistência de polarização para diferentes materiais usados em implantes cirúrgicos /43/.

Tabela 2.3 - Resistência de polarização de biomateriais metálicos em solução de Hank e dentro de um sistema estável redox /43/.

material	Rp [kΩ.cm ²]
Au	0,28
FeCrNiMo (316L)	4,38
CoNiCr (trabalhado)	3,32
Ti cp	714
TiAl6V4	455
Nb cp	455
Ta cp	1430

A seguir são apresentados resultados do comportamento de corrosão de alguns materiais para implantes, submetidos a várias técnicas.

- Foram realizados experimentos "in vitro" com a finalidade de se obter curvas de polarização anódica para vários materiais usados em implantes cirúrgicos, da seguinte maneira /50/: os espécimes foram polidos mecanicamente (até 0.05µm Al₂O₃) e polarizados anodicamente, em uma solução de Hank, a 37°C, pH 7,4, com o potencial sendo aumentado numa razão de 0,006V/min (referência: eletrodo de calomelano saturado).

Os resultados foram diversos, mas puderam ser agrupados em três categorias:

A- Quebra da passividade ≈ 0,4V: aço inox 316L e ligas Cr-Co-Mo e Co-Ni-Cr;

B- Quebra da passividade ≈ 1,2V: ligas de titânio com Ni;

C- Quebra da passividade $\approx 2,0V$: Ti, Ta e as ligas de Ti sem Ni.

- Foram realizados estudos "in vitro" de repassivação. /50/ Uma camada superficial de óxido pode ser removida ou alterada por abrasão, atrito (placa - parafuso), fratura ou cortes. Logo, é importante analisar a cinética de repassivação e a estabilidade da nova camada formada, para constatar se o material é capaz de conservar sua integridade e resistência à corrosão.

Estes estudos foram feitos em solução de Hank, a $37^{\circ}C$, com TiAl6V4, que teve sua camada de óxido removida com SiC. Foram aplicadas ddps de 0, +600mV, +1500mV (referência: eletrodo de calomelano saturado). Constatou-se que a estabilidade do filme de óxido de titânio persiste até 2,4 V. Este resultado é excelente quando comparado ao aço inoxidável 316L (instável a 0,2V) e à liga Cr-Co-Mo (instável a 0,42V).

- Foram realizados experimentos com a finalidade de se obter curvas de potencial de circuito aberto x tempo (este método mostra, por exemplo, se pré - tratamentos ácidos ou básicos afetam a formação do filme de óxido). O material estudado foi o titânio comercialmente puro em diferentes situações iniciais:

- . polido mecanicamente e esterilizado em vapor;
- . polido mecanicamente, lavado em solução fervente de NaCl 3,5% por 30min e esterilizado em vapor;
- . polido mecanicamente, lavado em solução de HNO_3 30% a $60^{\circ}C$

por 15 min e esterilizado em vapor.

Constatou-se que, apesar dos resultados iniciais serem bastante diferentes no início, com a formação de diferentes óxidos para cada tipo de pré-tratamento, com o decorrer do tempo o potencial de corrosão estabilizou-se em um patamar de $\approx +0,2V$ (em relação ao eletrodo de hidrogênio).

A figura 2.1 mostra a densidade de corrente em função da diferença de potencial para diferentes materiais submersos em solução de Hank ($37^{\circ}C$, $pH=7,4$) e dentro de um sistema redox estável /43/. Ti e suas ligas, Ta e Nb comportam-se mais nobremente que o aço inox AISI 316L e a liga trabalhada Co-Ni-Cr.

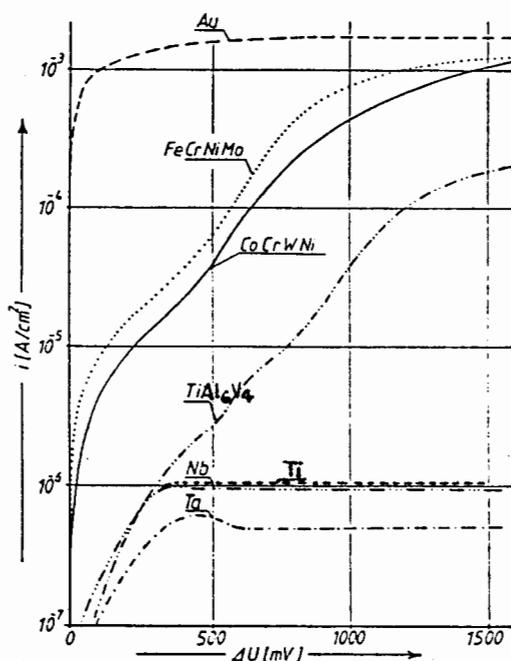


Figura 2.1 - densidade de corrente x ddp entre anodo e catodo para diferentes metais, em solução de Hank e dentro de sistema redox.

* Aplicação da termodinâmica à corrosão e à interação metal - tecido /35/:

É de suma importância as análises de cinética de corrosão e de taxa de reação entre produtos de corrosão e matéria orgânica.

Um estudo termodinâmico pode avaliar esses dois itens.

Corrosão não ocorrerá a menos que a direção espontânea da reação indique oxidação do metal (imunidade).

A oxidação pode gerar produtos termodinamicamente estáveis que podem fazer com que a taxa de corrosão caia drasticamente (passivação).

Diagramas potencial - pH (conhecidos como diagramas de Pourbaix) delineiam áreas onde o metal, seus íons e seus óxidos hidratados são estáveis, i.é., representam estados de energia livre mínima /35/.

Os diagramas de Pourbaix:

- . informam a direção espontânea das reações;
- . permitem especificar a natureza dos produtos de corrosão;
- . informam quais alterações no meio podem prevenir ou reduzir ataques corrosivos.

Em relação à toxidez de metais, os fatores mais importantes a serem considerados são /35/:

- . dosagem;
- . toxidez intrínseca do elemento;
- . habilidade do metal de se ligar a macromoléculas (onde estão envolvidas propriedades físico - químicas específicas, como o caráter eletroquímico e o estado de oxidação do metal, a solubilidade/estabilidade do metal inserido no meio biológico e a intensidade hidrolítica do metal).

Pode-se utilizar somente dados eletroquímicos para estimar o potencial de formação de complexos, com uma eventual ação tóxica (subsequente) dos metais /35/.

Mesmo ignorando constantes de formação do metal-complexo, a direção espontânea num campo de reações competitivas

$\text{complexo-metal} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{metal-hidróxido} + \text{complexo-próton}$
pode ser determinada a partir das solubilidades conhecidas dos produtos inorgânicos de corrosão.

Constantes de equilíbrio podem ser usadas ao invés das solubilidades, num modelo similar. Mas, neste caso, surge uma barreira importante que é a hidrólise /35/.

A água deve ser considerada como levemente ácida, com um $\text{pK} \approx 14$. Se é complexada a um íon metálico, elétrons serão afastados dos prótons e o pK cairá, i.é., o complexo terá o comportamento de um ácido forte.

Poucos íons metálicos dissolvidos não competem com os

prótons preponderantes. Disso resulta que:

Interação não ocorrerá a menos que a direção espontânea da reação indique a formação de um metal - complexo e, se $pK > 14$ para o metal - hidróxido, a interação nunca ocorrerá.

A tabela 2.4 mostra dados termodinâmicos para alguns óxidos, hidratados ou não (produtos da corrosão em materiais de implantes); dados de acordo com Pourbaix /35/.

Tabela 2.4 - Dados termodinâmicos para alguns óxidos (produtos da corrosão em elementos de materiais para implantes cirúrgicos). Valores a 25°C, pH=7 (ou especificado, se hidrolisado).

elemento	produto de corrosão	íon dissolvido	pK da reação
V	V_2O_4	$HV_2O_6^-$	+10,3
Ni	NiO hydr.	Ni^{++} (pH=6,9)	-12,2
Fe	FeO hydr.	Fe^{++} (pH=9,1)	-13,3
	Fe_2O_3 hydr.	$Fe(OH)_2^+$	-14
Al	Al_2O_3 hydr.	AlO_2^- (pH=6,8)	+14,6
Ti	TiO_2 hydr.	$HTiO_3^-$	+18
Nb	Nb_2O_5	ã conhecido	>20

A tabela 2.5 apresenta dados fisiológicos e bioquímicos para os mesmos materiais /35/.

A comparação das tabelas 2.4 e 2.5 mostra que:
 . o comportamento inerte de um material metálico existe se seu

óxido apresentar um $pK > 14$;

. se a formação de um metal-complexo é possível, a ação tóxica é específica para os elementos como, por exemplo: Ni, Fe.

Tabela 2.5 - Dados fisiológicos e bioquímicos para alguns elementos de materiais para implantes cirúrgicos, onde:

(a) caracterização de crescimento de tecido quando em teste de corrosão "in vivo":

- . toxidez = necrose ou reação celular de grande amplitude
- . encapsulamento = formação de uma membrana de tecido conectivo ao redor do implante
- . inércia = reação celular mínima

(b) concentração metal - cloreto que gera uma inibição de 10% no crescimento.

elemento	reação ao implante em tecido mole (a)	crescimento de cultura orgânica	
		reação ao implante	nível de toxidez (b)
V	toxidez	(?)	2.10 - 5M
Ni	encapsulamento	inibição	1.10 - 4M
Fe	encapsulamento	inibição	
Al	encapsulamento	(?)	
Ti	inércia	sem efeito	
Nb	inércia	sem efeito	

Em geral, cloretos (denominados ions agressivos) tendem a promover corrosão por pites em materiais metálicos. Um metal que se exclui dessa regra geral é justamente o titânio, que está mais sujeito à corrosão por frestas.

Quando este tipo de corrosão (por frestas) ocorre em um implante cirúrgico, geralmente localiza-se no contato entre placa - parafuso e não na interface osso - placa. O pH da solução (meio fisiológico), na região da fresta, pode cair drasticamente até valores próximos de $\text{pH}=1$.

2.2 NIÓBIO

2.2.1 Histórico / Características Gerais

Durante os últimos 30 anos, o nióbio tem emergido como um dos elementos bastante consumidos nas indústrias metalúrgicas /51/. Em particular, as aciarias têm sido as principais beneficiadas, com o desenvolvimento dos chamados ARBL (aços resistentes de baixa liga), que consistem em aços adicionados de pequena porcentagem de outros elementos como, por exemplo, o nióbio, gerando aumento de resistência mecânica através da combinação de refino de grão e endurecimento por precipitação /52, 53/. Refino de grão é importante, pois é o único mecanismo que proporciona, simultaneamente, aumento de resistência mecânica e tenacidade; precipitação pode ser usada para propiciar resistência mecânica adicional /54/.

Outros usos significantes para o nióbio incluem superligas, supercondutores e, mais recentemente, a possibilidade de seu uso como biomaterial.

Outros usos significantes para o nióbio incluem superligas, supercondutores e, mais recentemente, a possibilidade de seu uso como biomaterial.

O nióbio foi descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett. Ele o chamou, na época, de colúmbio. Contudo, Hatchett não isolou o elemento. Isso foi feito pelo alemão Heirinch Rose em 1844, quando separou Nb_2O_5 da tantalita. Rose, notando que havia descoberto um novo elemento, renominou-o de nióbio /55/.

Aplicações com nióbio iniciaram por volta de 1925 quando foi adicionado aos aços como um substituto do tungstênio nas ferramentas de corte. Posteriormente, em 1933, ele foi utilizado para estabilizar interstícios em aços inoxidáveis austeníticos. Esta tornou-se a maior aplicação do nióbio até então /55/.

Em 1935, nióbio foi adicionado às superligas para o uso em turbinas a gás /55/.

Em 1948, o nome "nióbio" foi adotado oficialmente pela International Union of Chemists embora o nome original, colúmbio, ainda seja largamente utilizado especialmente nos EUA, Canadá e México /55/.

O maior desenvolvimento no que diz respeito ao quadro

O nióbio é abundante. Sua concentração na crosta terrestre está aproximadamente entre a do cobre e a do chumbo. Vários são os seus minérios. O pirocloro é, sem dúvida, o mais abundante, sendo responsável por 85% do suprimento mundial.

O minério de columbita-tantalita, assim como as escórias de estanho, constituíram a base para grande parte da produção comercial de nióbio até os anos 60. Contudo, com a descoberta da mina de Araxá, contendo grandes depósitos de pirocloro, a columbita e as escórias de estanho perderam grande parte da sua importância. A mina de Araxá está sendo explorada pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Segundo a CBMM, esta reserva é de ≈ 460 milhões de toneladas de minério, sendo suficiente para vários séculos /54/.

Em suma, podemos dizer que o uso do nióbio aumentou de quantidades pequenas, na primeira metade deste século, para mais de 10 mil toneladas por ano no início dos anos 80 /54/.

As razões para este crescimento de utilização são muitas e variadas. Contudo, acredita-se que em todas as aplicações, do aço ao supercondutor, dos materiais para motores a jato a materiais para implantes cirúrgicos, sua crescente aceitação baseia-se em três importantes razões: versatilidade, vantagens econômicas e disponibilidade para vários séculos /54/.

2.2.2 Propriedades Mecânicas

O nióbio apresenta uma larga região plástica, o que o torna relativamente insensível a parâmetros de deformação (o que não ocorre quando em estado ligado) /56/.

Funde-se a 2468°C, bem acima do ponto de fusão da maioria dos outros materiais. Como resultado, deve ser purificado por fusão a vácuo de 5.10^{-5} torr, necessário para a evaporação das impurezas /56/.

Impurezas remanescentes (níveis baixos: <100 ppm) são, em sua maioria, solúveis no nióbio puro. Os materiais não solúveis concentram-se nos contornos de grão. Conseqüentemente, é aí (nos contornos de grão) onde se encontra a maior probabilidade de fratura /56/.

O nióbio é tenaz e dúctil na sua forma pura e o lingote fundido pode ser trabalhado à temperatura ambiente. Precauções são necessárias devidas somente às impurezas residuais presentes no lingote (oxigênio, nitrogênio, carbono, silício). Essas impurezas causam redução na ductilidade, principalmente nos contornos de grão; sendo assim, são necessárias técnicas para eliminação de fraturas intergranulares durante processos de deformação /56/.

Para lingotes de nióbio puro, técnicas de processa-

mento são simples. Impurezas são determinadas por análise das amostras e, de uma maneira geral, seus efeitos são demonstrados pelo grau de dureza.

HB < 60 indica que o lingote não sofrerá fratura durante deformação. Quando a dureza é > 60 HB, quem a está causando são justamente as impurezas, e a ductilidade cai. Assim, durante a deformação, o lingote deve ser aquecido a uma temperatura > 400°C para gerar ductilidade nas partes endurecidas do lingote (i.é.: os contornos de grão) /56/.

Embora o nióbio seja macio e dúctil, não é facilmente soldável. Já dobras, cortes, laminações são feitos com relativa facilidade. É necessário preparar o nióbio para fabricação produzindo uma superfície bem polida. Se existirem vazios internos, comportar-se-ão como regiões frágeis. Antes de qualquer operação de trabalho, a superfície do nióbio deve ser inspecionada detalhadamente. As técnicas mais utilizadas incluem líquidos penetrantes, ultra-som e inspeção por raios-x /56/.

Após a primeira deformação no lingote, de no mínimo 65% de redução a frio, um tratamento térmico de recristalização, em um vácuo de 1.10^{-6} torr, é conveniente. Assim os novos grãos serão refinados e as impurezas, originalmente localizadas na superfície dos contornos de grão, serão dispersadas através da matriz como faixas de segunda fase /56/.

Para a maioria das aplicações, uma microestrutura recristalizada uniforme e fina é benéfica. Nióbio é sensível aos parâmetros de tempo e temperatura, principalmente quanto maior for seu grau de pureza. Impurezas residuais agem como inibidores à recristalização e ao crescimento de grão. Como a dureza do lingote torna-se superior a 60 HB, a resposta ao recozimento é afetada suficientemente; isto requer uma avaliação minuciosa dos procedimentos desses recozimentos de tal forma a determinar qual o tempo e temperatura ótimos capazes de gerar uma recristalização uniforme e fina /56/.

Deformações a morno ou a quente (550°C a 1100°C) produzem uma secção transversal que varia suficientemente de modo a produzir uma larga gama de respostas a um ciclo de recozimento através dessa secção transversal /56/.

Assim, a microestrutura pode sofrer uma nucleação de novos grãos nas bandas grandemente trabalhadas, um crescimento crítico de grãos em bandas levemente trabalhadas, ou ainda pode permanecer estável e não nuclear novos grãos nem sofrer crescimento crítico de grãos nas bandas centrais /56/.

Em suma: o nióbio puro é tenaz e maleável na maioria das condições. A microestrutura fina e uniforme é recomendada quando se quer trabalhar ou soldar uma peça, porque grãos finos resistem à ruptura (associada às falhas dos contornos de grão /56/.

* Produção de nióbio em pó:

O pó de nióbio é produzido pela redução do K_2NbF_7 por sódio. Apresenta partículas dendríticas com grande área superficial acompanhadas por grandes inserções de oxigênio /57/.

Seu uso é predominante naquelas áreas onde a produção metalúrgica do metal requer microestruturas diferenciadas e distribuição de fases, ou quando a porosidade do material não pode ser obtida pelo processo de fusão em Electron Beam /57/.

Quando sua aplicação necessita de grande resistência mecânica, grande densidade é requerida. Esta pode ser obtida usando-se grandes temperaturas de sinterização. Contudo, este processo é extremamente oneroso. Uma forma alternativa de obtenção de grande densidade consta da adição de dispersóides (ativadores de sinterização) que não comprometam seriamente as propriedades mecânicas ou químicas /57/.

Este método foi, justamente, o usado por Shider et al. /58/, em seus estudos sobre a viabilidade do nióbio como material para implantes.

Com o objetivo de aumentar a resistência mecânica do material e aumentar sua resistência à fratura sem a adição de elementos de liga (pois o metal puro é mais biocompatível do

que o ligado), foram usadas técnicas de metalurgia do pó, com a adição de dispersóides similares e de dispersóides não similares ao nióbio (Nb_2O_5 e TiO_2/TiO , respectivamente) /58/.

A adição dos dispersóides foi feita durante a preparação do pó (moagem), seguida por compactação, sinterização e, posteriormente, usinagem /58/.

O aumento da resistência à tração chegou a ≈ 1100 N/mm², o alongamento resultou $> 10\%$ e a resistência à fadiga resultou > 350 N/mm² /58/.

Para fins de comparação, é interessante mencionar que nióbio puro (sob a condição metalúrgica recozida), apresenta, a 20°C, um limite de resistência à tração de ≈ 172 N/mm² e um alongamento de $\approx 25\%$ /54/.

A tabela 2.6 apresenta alguns dados sobre nióbio e titânio /59/, para fins de comparação.

Tabela 2.6 - Algumas propriedades físicas do titânio e do nióbio /59/.

metal	densidade [g/cm ³]	pto de fusão [°C]	res. à tração [N/mm ²]	alongamento [%]	mód. de elasticidade [10 ³ N/mm ²]
Ti	4,5	1670	380-480	4-28	108
Nb	8,6	2468	200-500	1-40	105

2.2.3 Biocompatibilidade

Os estudos sobre a biocompatibilidade do nióbio são bastante recentes. Os primeiros resultados positivos realizados em experimentos "in vivo" e "in vitro" datam do início da década de oitenta, com os trabalhos de Schider et al. /59/. Segundo /59/, nióbio pode ser introduzido no grupo dos biocompatíveis, pois combina excelente resistência à corrosão e bioinércia, com boa ductilidade (boa trabalhabilidade) aliada a uma boa resistência mecânica.

Foram realizados, a partir daí, extensos estudos com cobaias, em implantes sujeitos e não sujeitos a esforços (rótulas, endopróteses totais de quadris etc.). E, em termos de biocompatibilidade e bioadesão, foram observados resultados similares aos obtidos com titânio e suas ligas. O nióbio apresentou o fenômeno da osseointegração em experimentos "in vivo" /58/.

Este fenômeno também foi observado por Brème /25/. Segundo Brème, nióbio é biocompatível pois, assim como o titânio, é capaz de formar, no meio fisiológico, camadas superficiais protetoras de óxidos. Estes óxidos isolam o tecido de uma descarga de elétrons e também de um fluxo de íons. As características isolantes dos óxidos são diretamente proporcionais aos valores de suas constantes dielétricas. Sob este aspecto, o óxido de nióbio (Nb_2O_5) comporta-se mais nobremente (i.é, é

mais isolante) do que o óxido de titânio (TiO_2), uma vez que suas constantes dielétricas são 280 e 48, respectivamente.

Um outro aspecto interessante, ligado à biocompatibilidade de materiais para implantes cirúrgicos, diz respeito ao calor de formação dos produtos primários de corrosão. Segundo Brème, a interação entre óxidos/hidróxidos e o fluido corpóreo é aumentada se o calor de formação do óxido/hidróxido também o é. Sendo assim, mais uma vez o nióbio comporta-se mais nobremente que o titânio, uma vez que seu óxido, o Nb_2O_5 , apresenta um calor de formação = -1905 kJ/mol, enquanto o TiO_2 apresenta calor de formação \approx -940 kJ/mol.

A tabela 2.7 mostra valores de constantes dielétricas ϵ e de calores de formação ΔH dos produtos primários de corrosão dos principais materiais metálicos usados em implantes cirúrgicos.

2.2.4 Resistência à corrosão

Estas informações já foram abordadas, juntamente com as referentes ao titânio, no item 2.1.4.

Tabela 2.7: constante dielétrica ϵ e calor de formação δH dos produtos primários de corrosão (comparados à água).

produtos primários de corrosão	ϵ /1.60/	$-\delta H_{298}$ [kJ/mol] /1.61/
Al_2O_3	5-10	1675
$Al(OH)_3$		916
CoO		239
Cr_2O_3	12	1141
CrO_3		595
$Cr(OH)_3$		988
FeO		
Fe_2O_3	100	82,2
$Fe(OH)_2$	30-38	56,8
MoO_3		71,2
NiO		240
$Ni(OH)_2$		532
NbO		486
Nb_2O_5	280	1905
Ta_2O_5	12	2090
TiO		518
TiO_2 anatásio	48	935
TiO_2 ilmenita	78	
TiO_2 rutilo	110	943
VO		410
V_2O_5		1560
H_2O	78	273

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Consta dos seguintes itens: "in vivo" (onde são abordadas as metodologias que foram empregadas durante o processo de implantação, em cobaias, de diferentes biomateriais metálicos), "in vitro" (onde são abordadas as metodologias que foram empregadas nos ensaios de resistência à corrosão) e propriedades mecânicas.

3.1 "IN VIVO"

As cobaias utilizadas foram ratos brancos (*Rattus Norvegicus Var Albinus Rodentia Mamalia*) com as seguintes características:

- . peso \approx 300g
- . idade \approx 3 meses (adultos jovens)
- . sexo: masculino

Ao todo foram usadas 52 cobaias:

- 12 receberam implante de titânio comercialmente puro - grau II;
- 12 receberam implante da liga TiAl6V4 - grau V;
- 08 receberam implante da liga TiAl4V4;
- 12 receberam implante de nióbio comercialmente puro - grau II;
- 04 receberam implante de platina;

- 04 serviram como controle.

A composição química dos materiais para implantes utilizados está apresentada na tabela 3.1. Encontra-se dentro do estabelecido pelas normas ASTM F 67-89 (para titânio) /62/, ASTM F 1108-88 (para ligas de titânio) /63/ e ASTM B 392-89 (para nióbio) /64/.

Tabela 3.1 - Composição química dos materiais para implantes usados.

composição química				
	Ti	TiAl6V4	TiAl4V4	Nb
Nb	-	-	-	restante
Ti	restante	88,63%	91,25%	-
Al	90 ppm	6,7%	4,3%	-
V	-	4,4%	4,2%	-
Fe	380 ppm	0,05%	0,07%	-
N2	40 ppm	0,01 ppm	0,01 ppm	< 30 ppm
O2	500 ppm	0,15 ppm	0,15 ppm	< 50 ppm
H2	-	0,06 ppm	0,05 ppm	-
S	-	-	-	-
C	45 ppm	-	-	< 30 ppm
Si	120 ppm	-	-	< 30 ppm

Os implantes foram inseridos na região femoral. Suas formas e dimensões estão apresentadas nas figuras 3.1(a)(b).

Após a confecção, as peças foram decapadas em banhos rápidos com H_2SO_4 30%, a $60^\circ C$, e posteriormente lavadas com água destilada em abundância (norma ASTM B 600 - 91) /65/. Este procedimento foi repetido três vezes para cada peça.

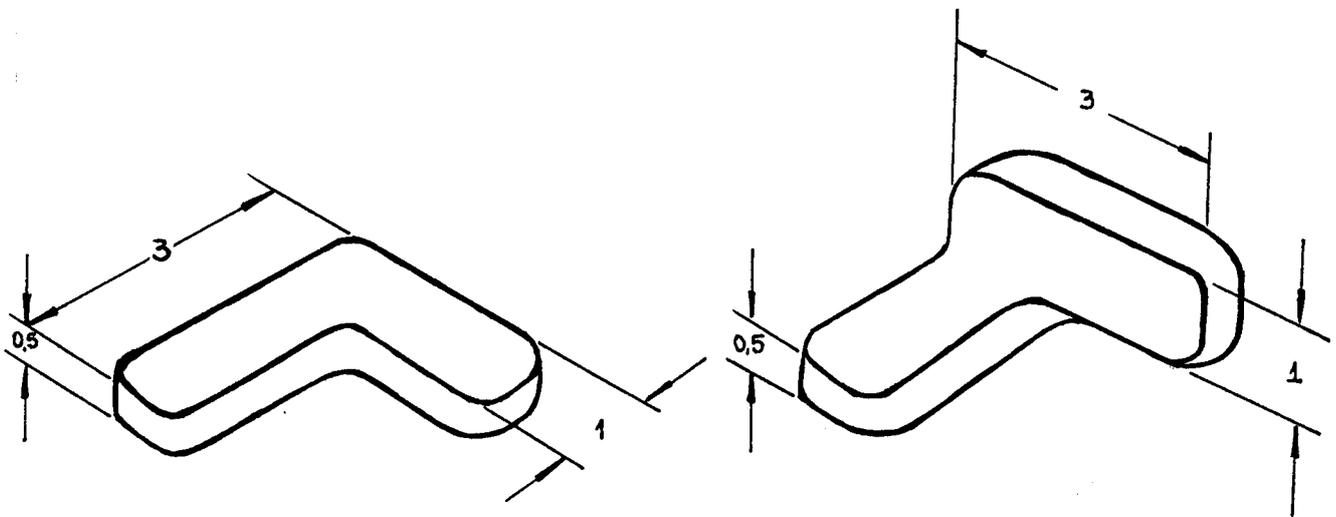


figura 3.1(a): conformação efetuada nos materiais que não permitiram o dobramento: TiAl6V4, TiAl4V4.

figura 3.1(b): conformação preferível devido à melhor fixação da peça no tecido ósseo. Foi efetuada nos materiais que permitiram o dobramento (sem quebrar): Ti cp, Nb cp, Pt.

As cobaias foram anestesiadas com éter sulfúrico (anestesia inalatória).

Após uma profunda incisão na região femural (antes da

incisão foi feita (limpeza superficial, com retirada da camada pilífera local e desinfecção com álcool), atingindo inclusive o fêmur até a medula óssea (figuras 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8), as peças foram implantadas, uma em cada animal, de maneira que metade da peça ficasse em contato direto com a medula óssea e, a outra metade, em contato direto com a secção transversal do tecido (figura 3.9).

Após a implantação, os tecidos musculares e de revestimento foram reposicionados e suturados (figura 3.10).

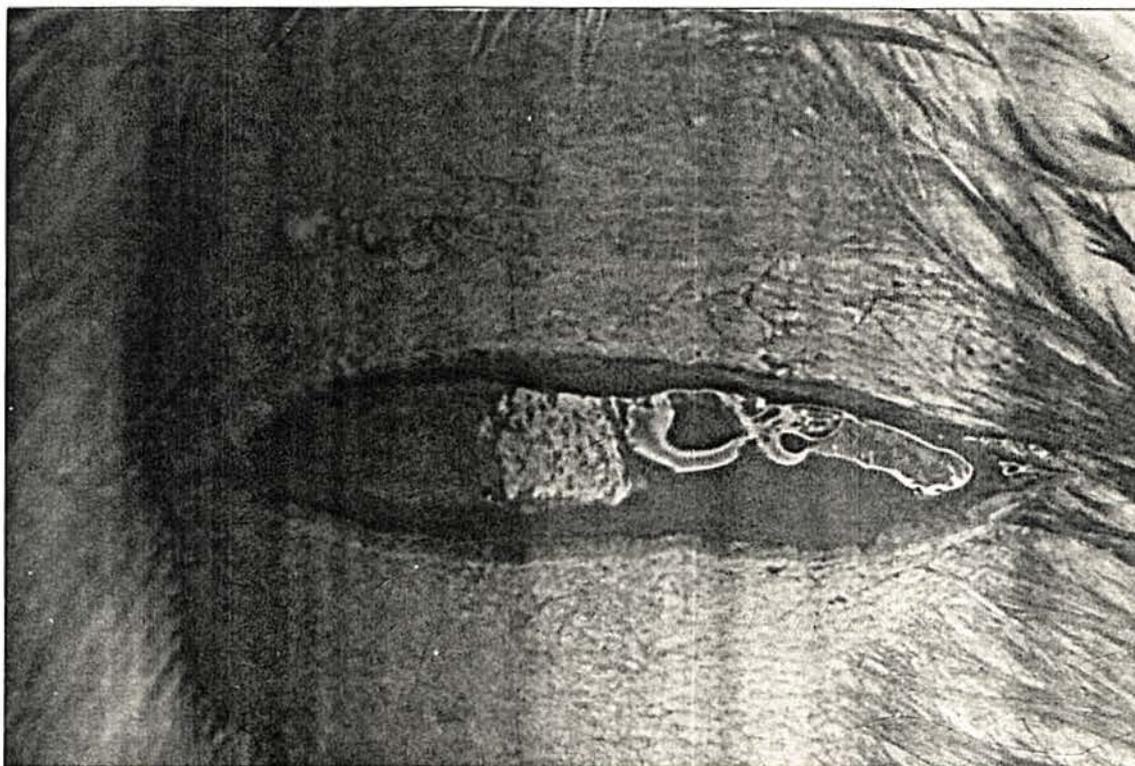


Fig. 3.2 - Corte do tecido de revestimento, após limpeza superficial (remoção da camada pilífera local e desinfecção com álcool).

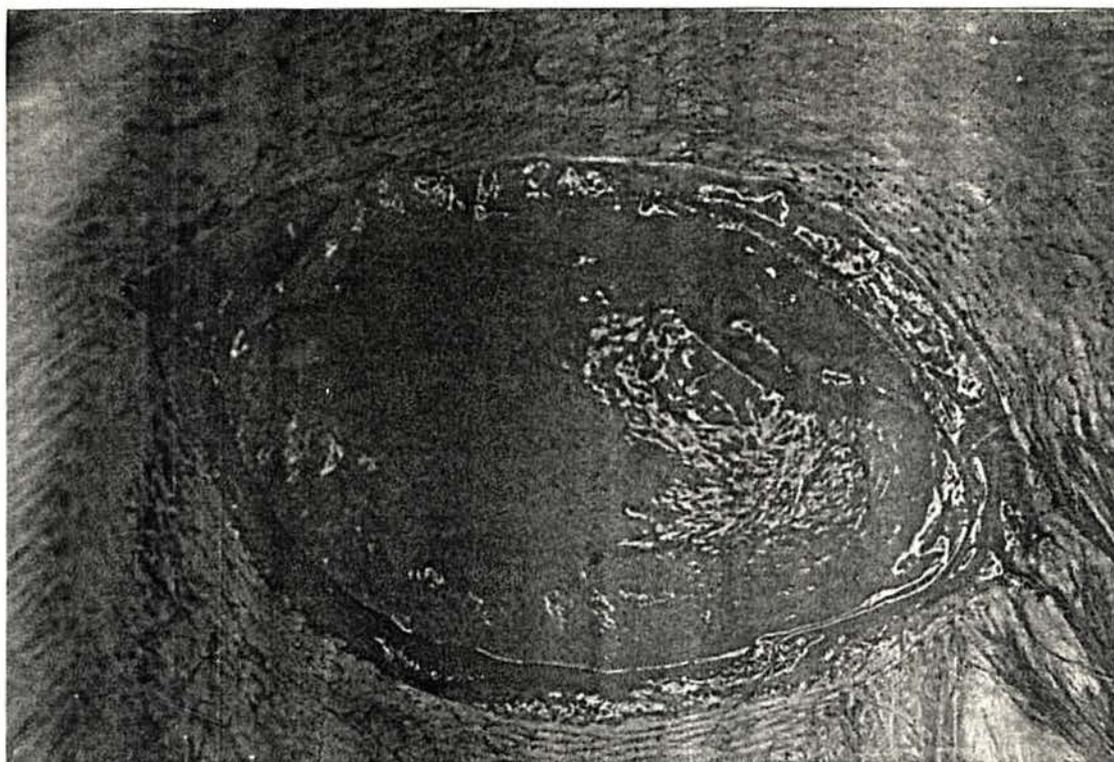


Fig. 3.3 - Tecido muscular ainda revestido pela aponeurose.

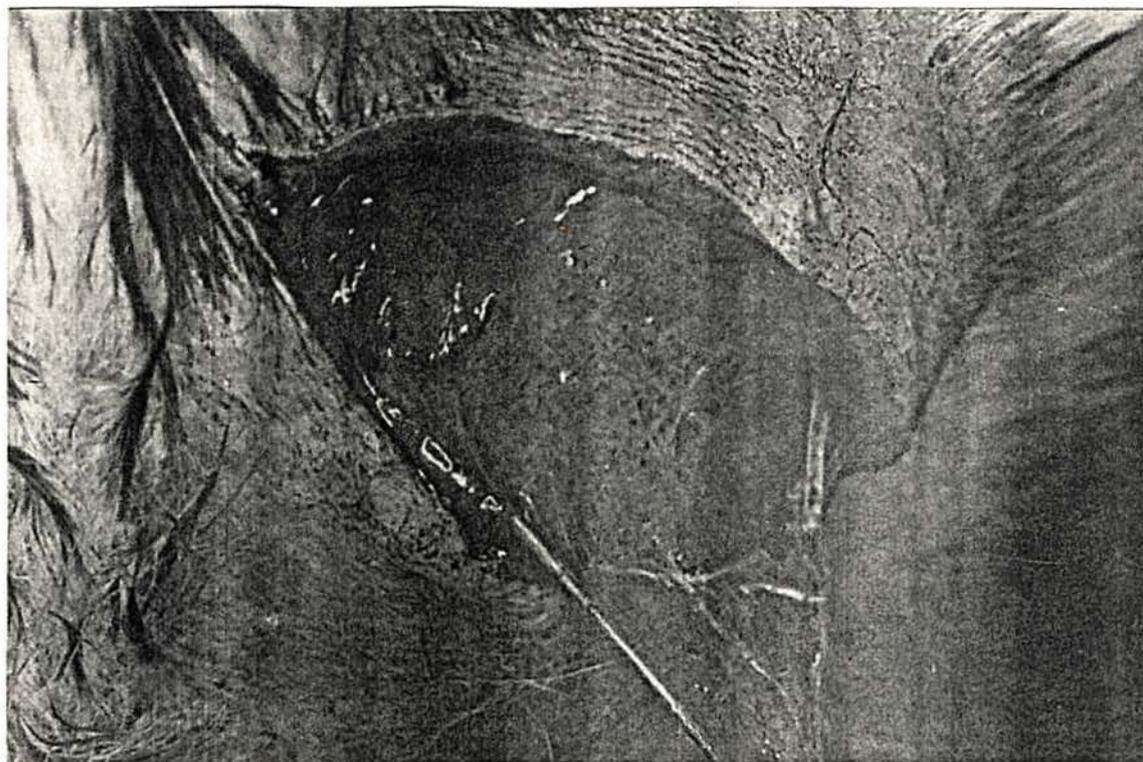


Fig. 3.4 - Remoção da aponeurose.

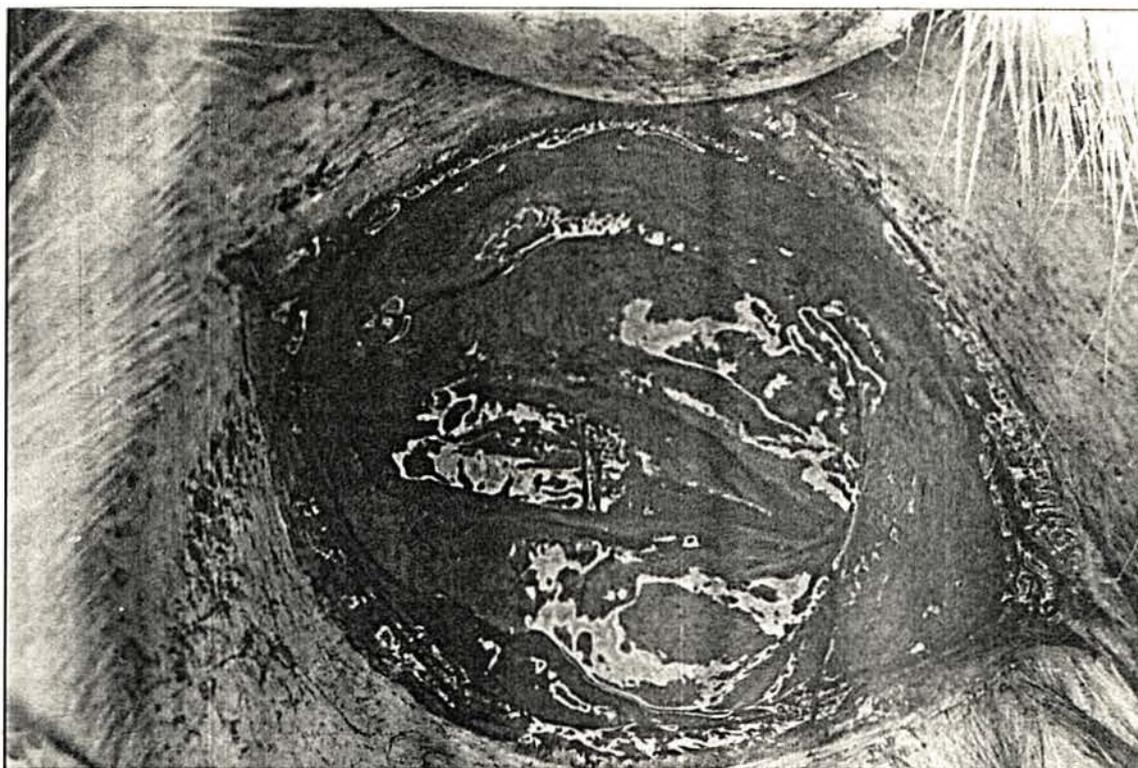


Fig. 3.5 - Corte das primeiras fibras musculares.

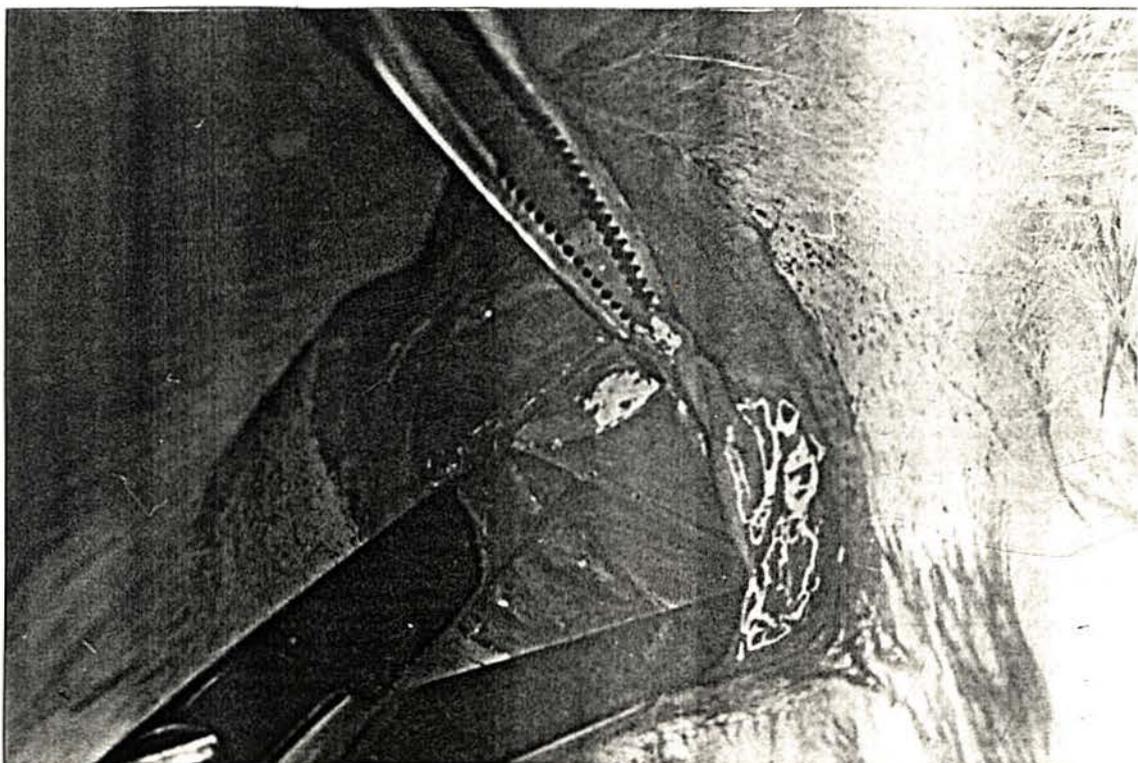


Fig. 3.6 - Corte das fibras musculares mais profundas.

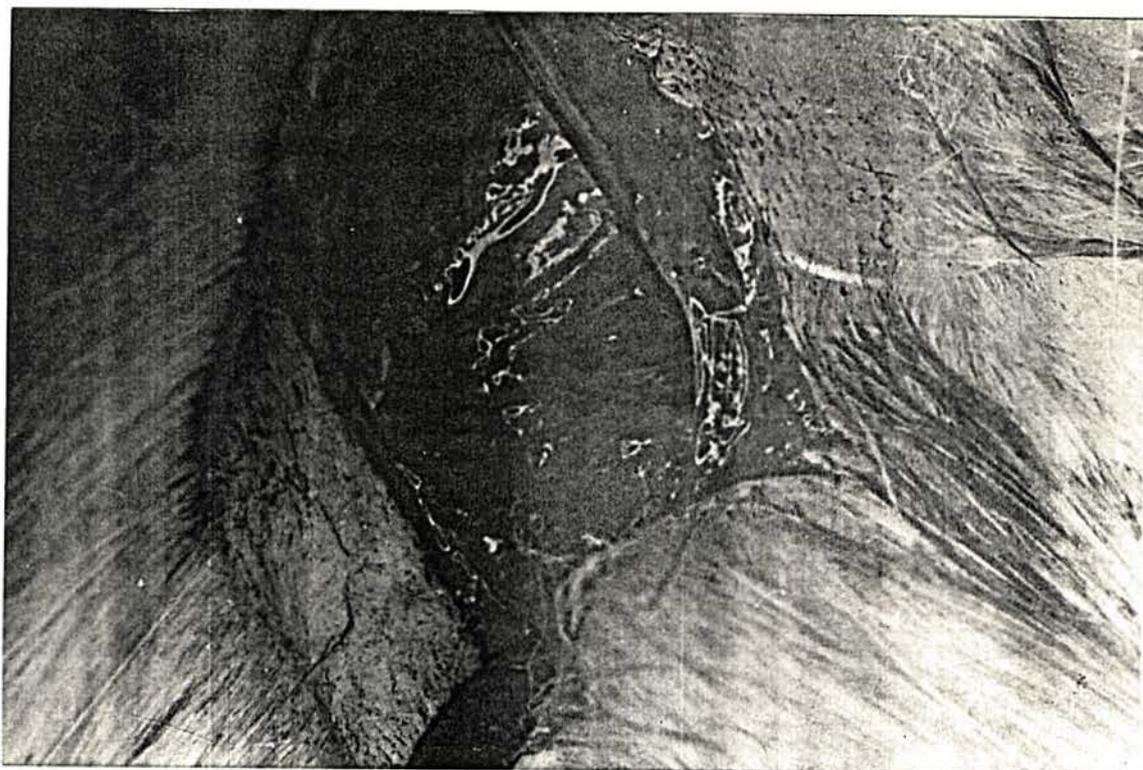


Fig. 3.7 - Corte das fibras musculares mais profundas.



Fig. 3.8 - Incisão profunda no tecido ósseo para a colocação da peça de implante.



Fig. 3.9 - Peça implantada.

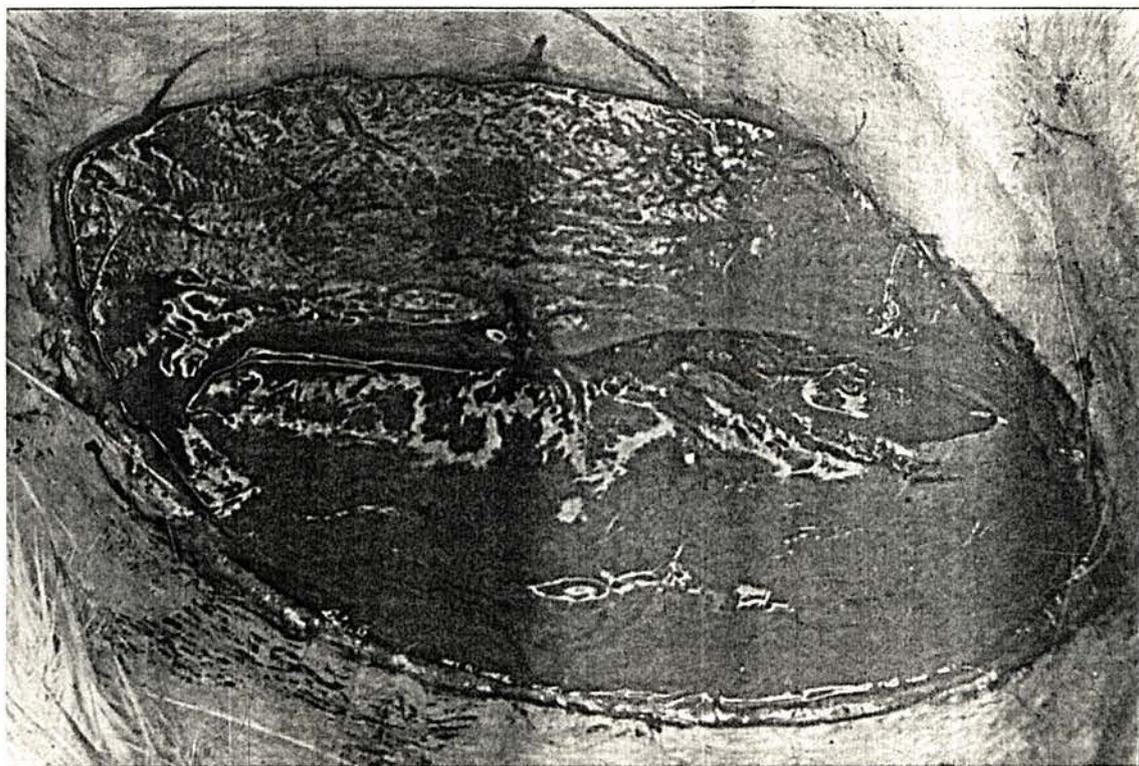


Fig. 3.10 - Sutura das fibras musculares.

O tempo de observação foi dividido em 4 períodos: 15, 30, 45 e 60 dias. Em cada período foram observadas:

- 3 cobaias que receberam implante de Ti cp;
- 3 cobaias que receberam implante de TiAl6V4;
- 2 cobaias que receberam implante de TiAl4V4;
- 3 cobaias que receberam implante de Nb cp;
- 1 cobaia que recebeu implante de Pt;
- 1 cobaia - controle.*

* As cobaias que serviram como controle passaram por todo o esquema de implantação mencionado anteriormente (limpeza superficial - incisão - sutura), mas não receberam a inserção de nenhuma peça de implante.

O objetivo deste procedimento foi o de comparar as respostas orgânicas destas cobaias. Isto porque, de modo geral, em cobaias - controle,

- em 15 dias o processo de regeneração medula/tecido ósseos está em fase bastante adiantada;
- em 30 dias o processo de regeneração está em seu ápice;
- em 45 dias o processo de regeneração já está completado;
- em 60 dias todo o quadro orgânico está normalizado.

Os animais foram sacrificados em grupos de 13 (respeitando-se o final de cada período); os fêmures foram extirpados (fig.3.11) e radiografados.

Conforme os fêmures iam sendo extirpados, estes eram colocados em formol a fim de não se decomporem nem sofrerem qualquer tipo de alteração até que fossem realizados exames histológicos.

O procedimento preparatório para a realização dos exames histológicos consistiu em retirar a maior quantidade possível de tecido muscular que envolvia os fêmures, cortá-los transversalmente em comprimentos de ≈ 2 cm (figura 3.12) e cortá-los longitudinalmente (figura 3.13), a fim de que as medulas ósseas e as peças implantadas ficassem à mostra.

-Observação importante: para evitar contaminação com metais, as suturas de todos os tecidos foram feitas com fios de nylon ou com "catigut".

Sempre que possível, foram usados instrumentos de plástico, vidro, ágata ou à base de carbonetos durante as análises.

Quando isto não era possível (como, por exemplo, nas incisões, em que os bisturis eram de aço inoxidável), procurou-se manter o tempo de contato, desses instrumentos com o material de análise, bastante curto.

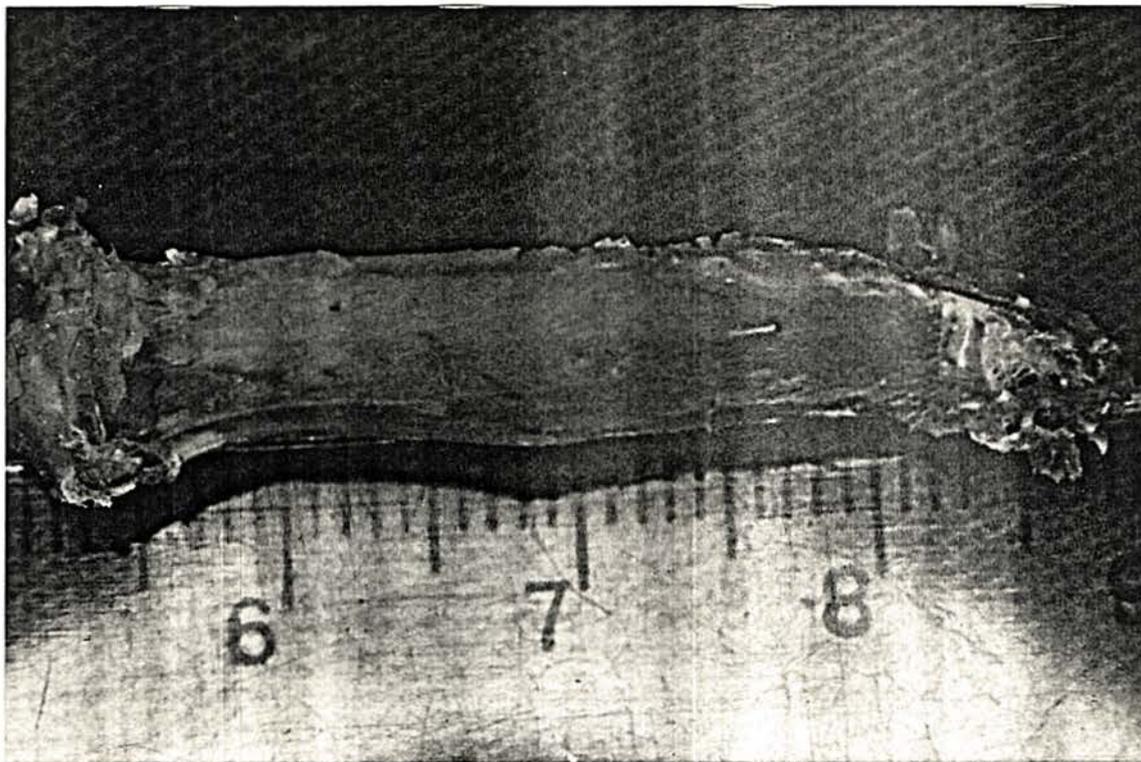


Fig. 3.11 - Após o sacrifício do animal, vista do tecido ósseo revestido pelo perióstio.

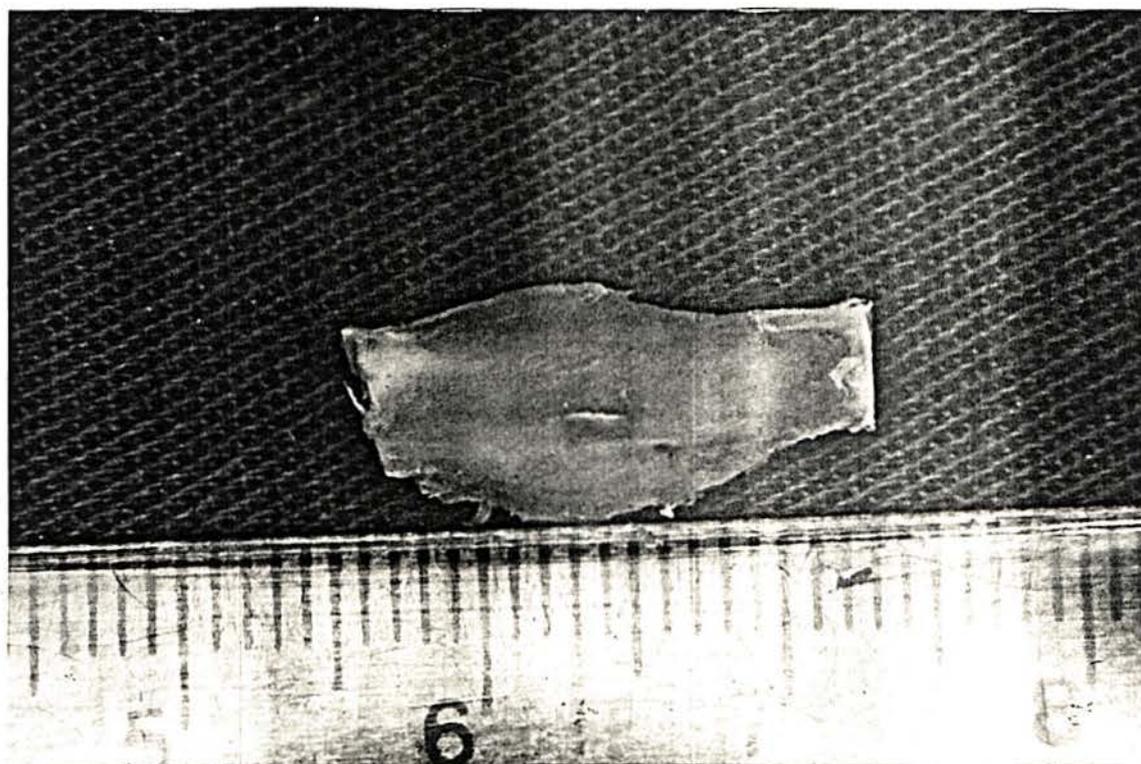


Fig. 3.12 - Corte transversal da região femoral apresentada na fig. 3.11 - preparação para o exame histológico.

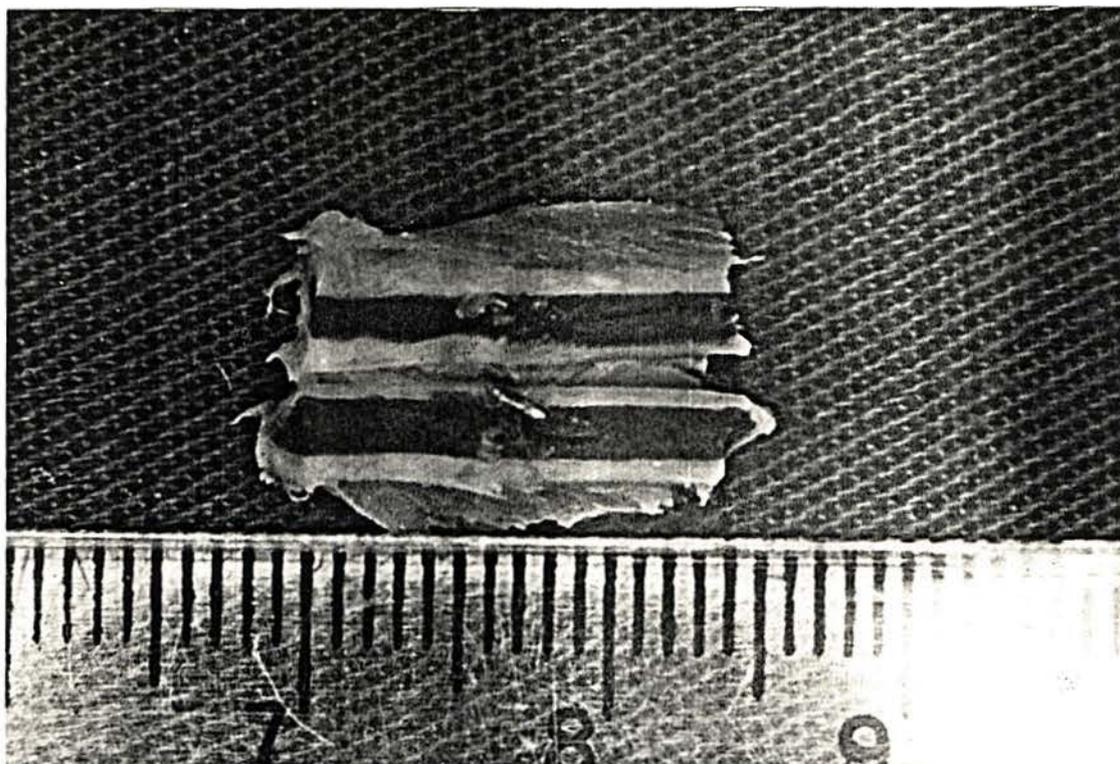


Fig. 3.13 - Corte longitudinal - preparação para o exame histológico.

3.2 - "IN VITRO" - Ensaios de resistência à corrosão

Entre os numerosos métodos cinéticos eletroquímicos utilizados em estudos de corrosão, aqueles que se baseiam na medição e avaliação do tipo de sobrepotencial ocupam um lugar de destaque /66/. Consistem em aplicar um potencial externo controlável a um eletrodo de trabalho cujo comportamento se quer caracterizar em determinado meio e em determinadas condições; dessa forma, são medidos os valores da corrente em função do potencial aplicado ou vice e versa. Obtém-se uma relação : $E=f(I)$ ou $I=f(E)$ e as curvas correspondentes chamam-se curvas de polarização.

As curvas de polarização a potencial controlado podem ser de dois tipos /66/:

- potenciocinética: é aquela onde se tem variação contínua do potencial de eletrodo, em função do tempo t . A medição de $I=f(t)$ dá $I=f(E)$, uma vez que se conhece $E=f(t)$;

-potenciostática: é aquela onde se tem variação descontínua do potencial de eletrodo, modificando-o gradualmente, ponto a ponto, e medindo-se a corrente correspondente, após sua estabilização ou um tempo pré-determinado.

Da mesma forma, as curvas de polarização a corrente controlada podem ser: galvanocinética e galvanostática.

As correntes, anódicas ou catódicas, freqüentemente são expressas como densidade de corrente, ou seja, corrente por unidade de área, que é uma propriedade específica independente da área da superfície.

Os ensaios eletroquímicos de corrosão em laboratório empregam equipamentos eletrônicos especiais como potenciostatos, fontes de tensão contínua, registradores etc. O corpo de prova do material a ser estudado, juntamente com o meio (eletrolito) em que será feito o ensaio, são colocados na chamada célula de polarização, onde se procura reproduzir, tanto quanto

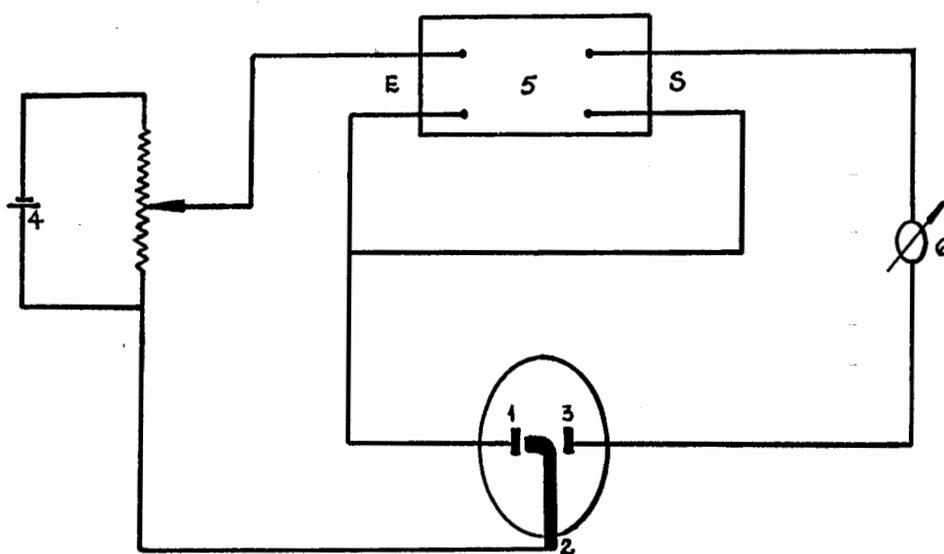
possível, as condições encontradas na prática para o tipo de estudo a ser conduzido no laboratório.

Na célula de polarização utiliza-se o chamado eletrodo triplo, que consiste de um eletrodo de trabalho (material a ser ensaiado), de um eletrodo de referência e de um contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar (geralmente de platina). A medição do potencial é efetuada na interface metal-solução, procurando-se eliminar toda a possível contribuição ôhmica da solução.

Os métodos eletroquímicos de polarização permitem avaliar, de maneira rápida e reprodutível, o desempenho de diferentes materiais face à corrosão. Seu domínio de aplicação é extenso, podendo-se enumerar, entre outras aplicações: avaliação de ligas, pesquisa de inibidores, proteção anódica e catódica, avaliação de revestimentos, estudo de corrosão galvânica, determinação dos efeitos de agentes corrosivos específicos (por exemplo, íons cloreto) etc/66/.

No presente trabalho, os metais em estudo (Ti cp, TiAl6V4, TiAl4V4 e Nb cp) foram submetidos ao método potencioestático de polarização anódica, com o objetivo de se obter os potenciais de pite destes metais.

A figura 3.14 mostra um esquema do circuito potencioestático montado para tal fim.



- 1...eletrodo de trabalho
- 2...eletrodo de referência
- 3...eletrodo auxiliar
- 4...circuito potenciométrico
- 5...potenciostato
- 6...amperímetro e registrador de corrente contínua
- E...entrada
- S...saída

Fig. 3.14 - Esquema do circuito potenciostático utilizado para a obtenção de curvas de polarização anódica dos metais em estudo.

Foi utilizado um aparelho tipo Corroscript, procedência Tacussel, que possui basicamente um potenciostato modelo 10-0.5, um milivoltímetro tipo MVN 79 e um registrador tipo EPL 2B. O potenciostato mantinha o eletrodo de trabalho a um potencial constante e tinha uma velocidade de resposta suficientemente alta. Para isso, o potenciostato aplicava um potencial constante (em intervalos constantes de tempo) ao eletrodo de trabalho, em relação ao eletrodo de referência e, para mantê-lo, o aparelho aplicava a corrente necessária entre o eletrodo

de trabalho e o eletrodo auxiliar. A diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (platina) e o eletrodo de referência (calomelano) era lido no display do potenciostato; também a corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar pôde ser lida aí, porém era registrada automaticamente no registrador.

O potencial final na varredura anódica variou na faixa de +1500mV a +4000mV, tendo em vista que os potenciais de pite do Ti, de suas ligas e do Nb são muito elevados. A velocidade de varredura foi de 1 cm/min. A temperatura da solução estava em $\approx 37^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$) e a concentração de NaCl na solução aquosa era de 0,9% (o sal utilizado era da Merck, P.A.); o pH era $\approx 7,0$; o meio, arejado. Com isso, buscou-se simular um meio fisiológico (solução de Hank).

Os corpos de prova utilizados foram os seguintes:

- Ti cp (grau II) fundido ("as cast");
- Ti cp (grau II) laminado a quente;
- liga TiAl6V4 (grau V) fundida ("as cast");
- liga TiAl6V4 (grau V) laminada a quente;
- liga TiAl4V4 fundida ("as cast");
- Nb cp (grau II) recozido;
- Nb cp (grau II) recozido e laminado a frio.

Com exceção da liga TiAl4V4 e do Nb cp, os demais materiais foram testados sob duas condições metalúrgicas: fundidos ("as cast") e laminados.

A razão deste procedimento foi a seguinte: nos ensaios "in vivo" de implantação de peças metálicas em cobaias, os materiais usados estavam sob a condição laminada (exceto a liga TiAl4V4, que estava sob a condição "as cast"). Já nos ensaios de tração - verificação de propriedades mecânicas, os corpos de prova empregados estavam sob a condição "as cast" (com exceção do Nb cp).

Conseqüentemente, tornou-se de grande importância, para fins de análise comparativa, a realização de ensaios onde os materiais pudessem ser testados sob as duas condições metalúrgicas mencionadas anteriormente, o que pôde ser concretizado nos ensaios potencioestáticos de polarização anódica.

Os corpos de prova foram preparados da seguinte maneira:

- . As peças laminadas estavam sob a forma de finas chapas de \approx 0,5 mm de espessura, o que dificultava o manuseio; sendo assim, precisaram ser embutidas em resina acrílica;
- . foram feitos furos, um em cada peça, para posteriores conexões com fios de cobre;
- . as peças sofreram lixamento úmido (com lixas 100, 220, 320, 400, 600 e 1000 mesh) e polimento em disco de veludo com alumi-

na (1,0 e 0,3 μ);

. pelos furos já mencionados anteriormente, foram conectados fios de cobre (para os contatos elétricos);

. os fios de cobre foram isolados por intermédio de tubos de vidro (para que fosse evitado o contato com a solução da célula de polarização). A conexão metal em estudo x fio de cobre foi revestida de Araldite cola rápida (para vedação);

. a delimitação da área da superfície metálica foi feita com Araldite cola lenta.

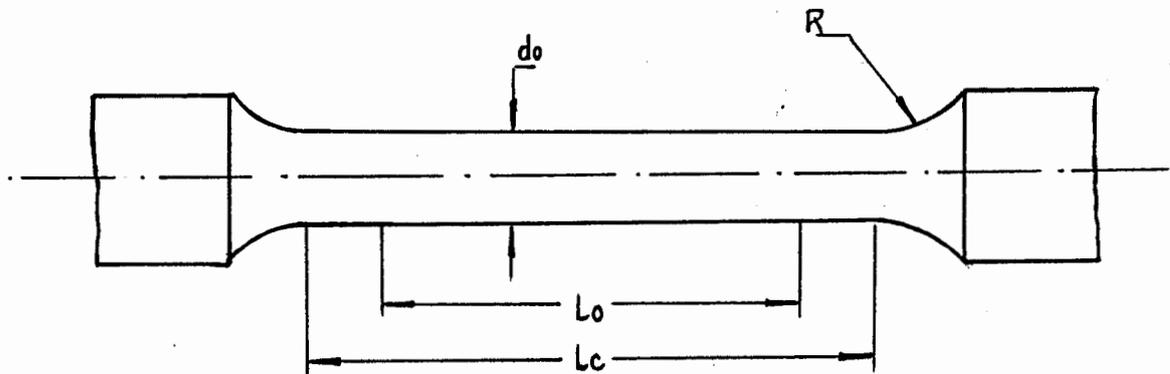
3.3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os materiais foram submetidos a ensaios de tração (máquina de ensaios de tração AMSLER - Schaffhouse - Suisse 699/493 - capacidade 40000 kgf), com o objetivo de se determinar as propriedades mecânicas dos mesmos: tensão de escoamento, tensão máxima e alongamento.

Cada corpo de prova foi usinado a fim de se obter a geometria prescrita pela norma ABNT MB-4 /67/ para ensaios de tração.

A figura 3.15 mostra a geometria do corpo de prova para ensaios de tração e, a tabela 3.2, as dimensões do mesmo segundo a norma ABNT MB-4.

Foram confeccionados dois corpos de prova de Ti cp, dois cdps de TiAl6V4, dois cdps de TiAl4V4 e um de Nb cp (devido à pouca quantidade deste último material). Sendo assim, com exceção do Nb, os demais materiais sofreram dois ensaios de tração.



Lc...comprimento da parte útil;
do...diâmetro da parte útil do cdp de secção reta circular;
R...raio de concordância;
Lo...comprimento inicial (base de medida).

Fig. 3.15 - Geometria do corpo de prova para ensaios de tração.

Tabela 3.2 - Dimensões do corpo de prova para ensaios de tração, segundo a norma ABNT MB-4 (dimensões em mm).

	do	Lo	Lc	R
dimensões ABNT MB-4	10±0,075	5d	Lo + 2d	d
empregadas no trab.	10±0,075	50,0	70,0	10,0

Como já foi mencionado no item 3.2, os materiais (com exceção do nióbio) foram ensaiados sob a condição metalúrgica "as cast". Suas composições químicas estão apresentadas na tabela 3.1, encontrando-se dentro do estabelecido pelas normas ASTM F 67-89 (para Ti) /61/, ASTM F 1108-88 (para ligas de Ti*) /63/ e ASTM B 392-89 (para Nb) /64/.

* Convém ressaltar que, no presente trabalho, esta norma só pôde ser aplicada para a liga TiAl6V4, uma vez que não há literatura no que tange à liga TiAl4V4.

O nióbio cp foi ensaiado sob a condição recozida, que consistiu nos seguintes princípios gerais de manufatura:

- aquecimento do lingote fundido a 200°C;
- redução da área de secção transversal (65%) por forjamento rotativo (swaging);
- limpeza e recozimento e vácuo de $1,0 \cdot 10^{-5}$ torr, 1100°C, durante 1 h;
- à temperatura ambiente, redução do material (65%), a frio, por swaging;
- recozimento à 1100°C.

4. RESULTADOS OBTIDOS

4.1 - "IN VIVO"

Observação importante: para um bom entendimento deste item, é de suma importância a leitura prévia do Apêndice IV - "Tecido Ósseo", que consta de um resumo das características básicas deste tecido, bem como de definições de termos técnicos muito usados em histologia e que serão abordados, com frequência, nas próximas páginas.

4.1.1 - Análise do processo de regeneração do tecido via radiografias convencionais

Em uma primeira análise, observa-se que a presença do material de implante, mesmo em contato direto com a medula e tecido ósseos, não afetou o processo normal de regeneração deste último. Observando-se as radiografias tiradas dos fêmures das cobaias que receberam implantes de Ti cp, TiAl6V4, TiAl4V4 e de Nb cp, nota-se que não há diferenças perceptíveis entre elas.

É importante ressaltar que estas afirmações resultam de uma primeira análise, de caráter comparativo, onde resultados são analisados via mera inspeção visual (a olho nu).

Nota-se a presença de regiões extensas, esbranquiçadas e pouco nítidas (como se estivessem "fora de foco"), próximas às áreas fraturadas.

Estes são indícios de uma proliferação de fibroblastos. O tom "esbranquiçado" demonstra que o tecido que estava se formando apresentava menor quantidade de minerais (por isso, há uma maior permeabilidade aos raios-x). A baixa nitidez é típica de um tecido em formação, cujas fibras ainda não apresentam organização definida - o que é comum na formação de tecido ósseo primário.

Também se nota, nitidamente nas radiografias tiradas após 45 e 60 dias após a inserção do implante, a reconstituição total da estrutura que o osso possuía antes da fratura. Essas regiões aparecem, nas radiografias, bastante nítidas e brancas.

A figura 4.1 mostra radiografias dos fêmures que receberam implantes da liga TiAl6V4. As demais radiografias (dos fêmures que receberam implantes de Ti cp, TiAl4V4 e Nb cp) apresentaram resultados similares

Os quatro biomateriais em estudo apresentam, a princípio, um comportamento "bioinerte".

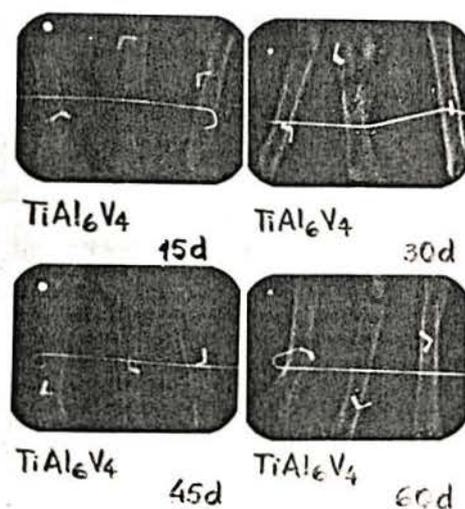


Fig.4.1 - Radiografias convencionais dos fêmures que receberam implantes da liga TiAl6V4 - 15, 30, 45 e 60 dias.

4.1.2 - Análise do processo de regeneração do tecido via exames histológicos

Os exames histológicos foram concluídos apenas nos espécimes que receberam implantes de titânio comercialmente puro e da liga TiAl6V4.

Os resultados obtidos, para a liga TiAl6V4, foram os seguintes:

. 15 dias: Em cortes transversais da metáfise aparecem áreas de proliferação de tecido ósseo esponjoso subperiosteal com intensa atividade osteoblástica e vários osteoclastos formando

lacunas superficiais. A atividade osteocítica é normal. Em outros cortes, associada à proliferação óssea subperiosteal, há proliferação conjuntiva, com áreas pobres em colágeno, que invade a medula óssea através de solução de continuidade do osso compacto cortical. Esse tecido transforma-se em osteoblastos com a formação de osso trabecular que se projeta para o canal medular. No corte longitudinal observam-se proliferações de osso trabecular, tanto subperiosteal como endosteal.

. 30 dias: cortes transversais de metáfise mostrando intensa proliferação de osso trabecular (esponjoso) subperiosteal, envolvendo toda a superfície óssea. Essa proliferação não é uniforme, mas forma projeções irregulares que se continuam por tecido cartilaginoso imaturo. A atividade osteoblástica é intensa. A proliferação endosteal também é intensa, com trabéculas ósseas substituindo, quase que totalmente, o canal medular que mostra, no centro, áreas de fibroplasia com vasos sanguíneos. Em outros cortes, o osso cortical exhibe muitas lacunas osteocíticas vazias e sinais de dissolução da matriz óssea (necrose) com muitas linhas de cementação. Do perióstio prolifera abundante tecido mesenquimatoso rico em matriz e núcleos grandes que se continuam por tecido cartilaginoso imaturo, circundando ninho de tecido ósseo trabecular. Aparece ainda, entre o perióstio e essa área, lacuna alongada circundada por tecido necrótico.

. 45 dias: Corte transversal de osso cortical com medula óssea atravessado por trabéculas ósseas interligadas. Nos espaços entre elas, aparece tecido medular. Em algumas áreas do córtex aparecem ninhos de tecido cartilaginoso.

. 60 dias: Corte transversal de tecido ósseo compacto com discretas trabéculas ósseas proliferando para o canal medular.

4.2 - "IN VITRO"

As curvas de polarização anódica obtidas nos ensaios de resistência à corrosão do Ti cp, TiAl6V4, TiAl4V4 e Nb cp estão apresentadas na figura 4.2.

A excelente resistência à corrosão do titânio e de suas ligas foi confirmada. Nióbio puro também apresentou excelente resultado.

É interessante notar a presença da larga região passiva, presente em todas as curvas, que se estende até o potencial de pite.

As ligas TiAl6V4 e TiAl4V4 apresentaram o mesmo nível de resposta, de onde se pode inferir que a diminuição de 2% de alumínio não produz alterações perceptíveis na camada superficial de óxido. Nióbio comercialmente puro apresentou o maior

potencial de pite.

Não se observa diferenças significativas entre as curvas obtidas para um mesmo material, sob condições metalúrgicas diferentes.

Os potenciais de pite e de repouso estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Potenciais de pite e de repouso obtidos nos ensaios de polarização anódica (referência: eletrodo de calomelano saturado).

metal	potencial de pite [V]	potencial de repouso [V]
Ti laminado a quente	2,36*	-0,242
Ti "as cast"	2,41*	-0,198
TiAl6V4 lam. a quente	2,02	-0,294
TiAl6V4 "as cast"	2,01	-0,306
TiAl4V4 "as cast"	2,02	-0,290
Nb recozido e lam. a frio	2,55	-0,145
Nb recozido	2,58	-0,138

* Segundo Müller, I.L. (Comunicação verbal), estes valores não correspondem aos potenciais de pite do titânio puro; os valores corretos são superiores a 5,0 V.

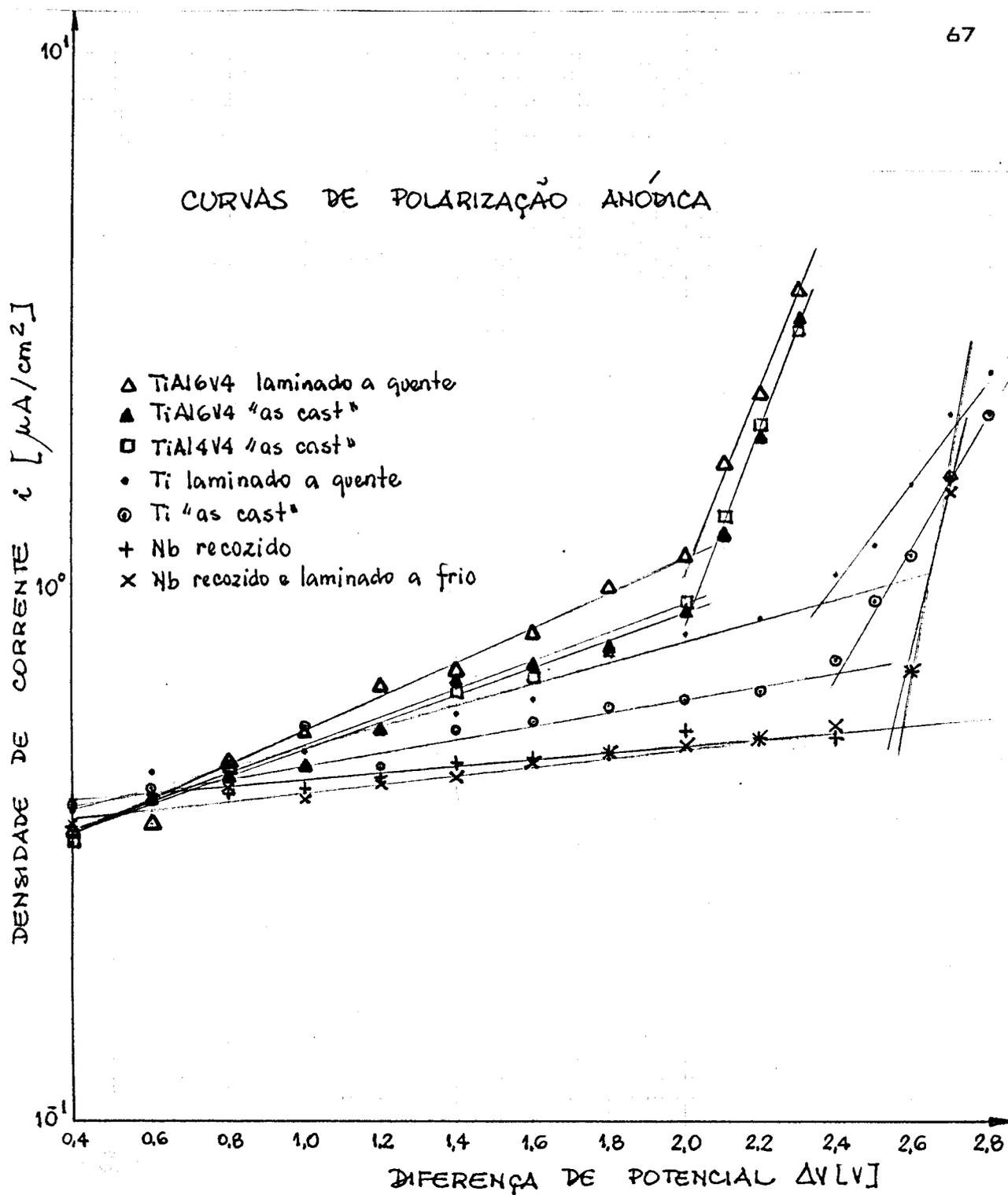


Figura 4.2 - Curvas de polarização anódica para Ti cp, TiAl6V4, TiAl4V4 e Nb cp. Medições potenciostáticas efetuadas em solução de Hank.

4.3 - ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A tabela 4.2 mostra os resultados obtidos nos ensaios de tração de titânio comercialmente puro. Os testes foram realizados com dois corpos de prova.

Tabela 4.2 - Titânio comercialmente puro: resultados obtidos.

	cdp 1	cdp 2	média	ASTM
tensão de escoamento [N/mm ²]	280	285	283	>275
tensão real máx. [N/mm ²]	372	370	371	>345
alongamento-pto máx. [%]	10	7	9	>20 [rup]
mód. de elasticidade [N/mm ²]	91703	71475	82000	-

A norma ASTM F 67 - 89 diz respeito, justamente, à especificação padrão para o uso do titânio em implantes cirúrgicos. Vê-se que o metal empregado neste trabalho, na condição metalúrgica "as cast", preenche os requisitos de tensão de escoamento e tensão real máxima. Em relação aos valores obtidos para o alongamento, não é possível fazer uma avaliação precisa uma vez que os parâmetros considerados são diferentes (ponto máximo X ruptura). O valor obtido para o módulo de elasticidade resultou menor que o conhecido de literatura ($\approx 1,0 \cdot 10^5$ MPa /1/).

As tabelas 4.3 e 4.4 mostram os resultados obtidos nos ensaios de tração das ligas TiAl6V4 e TiAl4V4, respectiva-

mente. Os testes, para cada material, foram realizados com dois corpos de prova.

Tabela 4.3 - TiAl6V4 : Resultados obtidos.

	cdp 1	cdp 2	média	ASTM
tensão de escoamento [N/mm ²]	795	775	785	>758
tensão real máx. [N/mm ²]	901	901	901	>860
alonga/o pto máx. [%]	16	18	17	>8 (rup)
mód. de elasticidade [N/mm ²]	108900	94600	102000	-

Tabela 4.4 - TiAl4V4 : Resultados obtidos.

	cdp 1	cdp 2	média	ASTM
tensão de escoamento [N/mm ²]	760	780	770	>758
tensão real máx. [N/mm ²]	893	886	890	>860
alonga/o pto máx. [%]	12	12	12	>8 (rup)
mód. de elasticidade [N/mm ²]	93646	108682	101000	-

A norma ASTM F 1108 - 88 diz respeito, somente, à especificação padrão para o uso da liga fundida de TiAl6V4 em

implantes cirúrgicos. Vê-se que as ligas de TiAl6V4 e TiAl4V4 empregadas neste trabalho (sob a condição metalúrgica "as cast") preenchem todos os requisitos mecânicos. Os valores obtidos para os módulos de elasticidade são coerentes com dados de literatura ($\approx 1,1 \cdot 10^5$ MPa /1/).

A tabela 4.5 mostra os resultados obtidos nos ensaios de tração de nióbio comercialmente puro. O teste foi realizado com apenas um corpo de prova.

Tabela 4.5 - Nióbio comercialmente puro : resultados obtidos.

		ASTM
tensão de escoamento [N/mm ²]	100	>85
tensão real máx. [N/mm ²]	182	>125
alongamento pto máx. [%]	10	>25
mód. de elasticidade [N/mm ²]	100000	-

A norma ASTM B 392 - 89 diz respeito à especificação padrão para vergalhões de Nb e de ligas de Nb. Diferentemente das normas anteriormente mencionadas (para o Ti e para a liga TiAl6V4), não é específica para o uso do nióbio em implantes cirúrgicos. Aliás, até o presente momento não existe nenhuma especificação (para o nióbio) para estas aplicações.

No entanto, vê-se que os resultados obtidos para o nióbio são muito inferiores àqueles obtidos para o Ti e suas ligas.

5. CUSTOS

Resumo: este capítulo discute a viabilidade da confecção de materiais para implantes cirúrgicos no País, a partir de um estudo econômico dos processos de produção de nióbio metálico, titânio metálico e da liga TiAl4V4 via purificação por fundição a feixe eletrônico nas instalações do CEMAR (Centro de Materiais Refratários) - FAENQUIL (Faculdade de Engenharia Química) - Lorena - SP.

Este é um estudo preliminar e, logicamente, está sujeito a futuros ajustes.

Os dados utilizados foram fornecidos por pesquisadores do CEMAR.

Os materiais a serem fundidos e refinados partem das seguintes condições iniciais:

- nióbio: Nb_2O_5 , comprado da CBMM pelo preço de U\$ 14 o kg;
- titânio: esponja, importada do Japão ao preço de U\$ 16 o kg;
- TiAl4V4: TiAl6V4, proveniente da EMBRAER - sem preço definido.

5.1 NIÓBIO

O processo de obtenção deste metal apresenta três estágios distintos:

- redução por aluminotermia;
- fusão e refino;

- análises e testes.

Com os dados apresentados na tabela II.1, é possível estabelecer o nível de produção de uma planta piloto, dependendo do número de fusões necessárias.

Para três fusões, é gasto um tempo extra de 11h, necessário para: limpeza e preparação do equipamento, formação de vácuo, aquecimento.

Sendo assim, pode-se determinar qual o tempo total do processo de obtenção de nióbio metálico a partir do Nb_2O_5 :

$$(8,0 + 7,5 + 6,0) + 11,0 = 32,5 \text{ h (tempo necessário para a obtenção de 176 kg de Nb metálico).}$$

Assumindo uma eficiência de 80% na produção total, pode-se considerar:

. número de horas por ano (360 dias).....	8.640 h
. interrupção para reparos.....	1.728 h
<hr/>	
horas previstas para produção.....	6.912 h

Considerando três fusões, um possível nível de produção da planta pode ser:

$$6.912 : 32,5 = 212,68$$

$$212,68 \times 176 \text{ kg} = 37.431,68 \approx 38.000 \text{ kg/ano (lingote de metal puro)}$$

Observação: se for necessária mais uma fusão, haverá uma redução de 16,3% no nível da produção; se for necessária uma 5a. fusão, a redução será de 28,3% em relação ao nível original da produção.

. Consumo de energia elétrica:

Considerando o equipamento instalado, obtêm-se os seguintes dados:

. para a 1a. fusão:

feixe eletrônico.....	8 h X 240 kW =	1.920
bombas.....	24 h X 64 kW =	1.536
aquecimento.....	2 h X 30 kW =	60

3.516 kW.h

. para a 2a. fusão:

feixe eletrônico.....	7,5 h X 240 kW =	1.800
bombas.....	24 h X 64 kW =	1.536
aquecimento.....	1 h X 30 kW =	30

3.366 kW.h

. para a 3a. fusão:

feixe eletrônico.....	6 h X 240 kW =	1.440
bombas.....	24 h X 64 kW =	1.536
aquecimento.....	1 h X 30 kW =	30

3.006 kW.h

TOTAL NAS TRÊS FUSÕES : 9.888 kW.h

A tabela 5.1 apresenta números característicos no processo de produção de nióbio metálico.

Tabela 5.1 - Necessidades, matérias-primas, produtos e subprodutos na produção de 1 kg de Nb metálico.

Nb ₂ O ₅	kg	2,21
alumínio	kg	0,83
mistura	kg	3,04
produto aluminotérmico	kg	1,37
escória	kg	1,46
metal/escória	kg	0,18
perdas em redução	kg	0,03
lingote bruto	kg	1,00
lingote usinado	kg	0,90
número de fusões	unidade	3
energia elétrica	kWh/kg	56,18

Custos: para o cálculo dos custos, são considerados os custos variáveis e os custos fixos.

Custos variáveis: matéria-prima + energia elétrica + materiais secundários + transporte & frete + despesas gerais.

Custos fixos: salários + taxas + depreciação + manutenção.

A seguir são apresentados cálculos de previsão orçamentária para uma planta de produção de nióbio metálico, obtido a partir de Nb₂O₅, com 3 fusões e capacidade para 38.000 kg/ano de Nb puro.

Os dados sobre o valor do kWh industrial foram fornecidos pela CEE, em 27/10/92: cr\$ 768,011560; sobre o valor do dólar comercial em 27/10/92, pela EXPRINTER Casa de Câmbio: cr\$ 7.510,00; e sobre o valor do kg de alumínio 99,7% pureza pela CBA: cr\$ 12.650,00 + 4% CPI.

Custos variáveis:

Nb ₂ O ₅	38.000 X 2,21 X 14	= U\$ 1.175.720,00
Alumínio.....	38.000 X 0,83 X 1,7518	= U\$ 55.262,00
energia elétrica.....	38.000 X 56,18 X 0,1023	= U\$ 218.320,00
restante (considera-se U\$ 0,01 por kWh)		= U\$ 21.029,00
		<hr/>
		U\$ 1.470.331,00

Custos fixos:

Considera-se como sendo igual a 20% do custo total.

Custos fixos = U\$ 367.583,00

TOTAL: U\$ 1.837.914,00

* Preço do kg de Nb metálico: U\$ 48,37

Observação: um fator que não foi considerado nos cálculos diz respeito à possibilidade de reaproveitamento de alguns produtos/sub-produtos obtidos na produção de lingotes de nióbio metálico.

Esses produtos/subprodutos podem ser reutilizados em

algum estágio do processo de produção ou comercializados, gerando "créditos" em ambos os casos.

Por exemplo:

- escória obtida na etapa de redução aluminotérmica: consiste basicamente em alumina. Se purificada, pode ser comercializada. Inclusive, a alumina é uma cerâmica fina que pode ser utilizada, dentre outras aplicações, como biomaterial, seja em "coatings" de implantes metálicos, seja como material de implante;
- escória obtida na etapa da purificação: análises químicas desse subproduto indicam que contém cerca de 60% de Nb; pode ser comercializada com aciarias que produzam a liga FeNb.

O kg do lingote de nióbio metálico importado está taxado em U\$ 75,00; portanto, sob o ponto de vista econômico, o processo de produção de Nb metálico em uma planta piloto como a do CEMAR é viável, uma vez que o preço do kg do lingote caiu sensivelmente (36%) em um primeiro estudo orçamentário.

5.2 TITÂNIO

O processo de obtenção deste metal também apresenta três estágios:

- redução por aluminotermia;

- fusão e refino;
- análises e testes.

Utilizando-se os dados apresentados na tabela III.2, estabelece-se o nível de produção da planta. A fusão e refino do titânio necessita de 2 fusões. É gasto um tempo extra de 8 h.

Sendo assim, o tempo total do processo de obtenção de titânio metálico a partir da esponja é:

$$(7,0 + 6,0) + 8,0 = 21,0 \text{ h (tempo necessário para a obtenção de 120 kg de Ti metálico).}$$

Considerando-se 2 fusões e 6.912 horas previstas para a produção anual, um possível nível de produção pode ser:

$$6912 : 21,0 = 329,14$$

$$329,14 \times 120 = 39.496,80 \approx 40.000 \text{ kg/ano (lingote de metal puro)}$$

. Consumo de energia elétrica:

. para a 1a. fusão:

feixe eletrônico.....	7 h X	240 kW =	1.680
bombas.....	24 h X	64 kW =	1.536
aquecimento.....	2 h X	30 kW =	60

3.276 kW.h

. para a 2a. fusão:

feixe eletrônico.....6 h X 240 kW = 1.440
 bombas.....24 h X 64 kW = 1.536
 aquecimento.....1 h X 30 kW = 30

3.006 kW.h

TOTAL NAS DUAS FUSÕES : 6.282 kW.h

A tabela 5.2 apresenta números característicos no processo de produção de titânio metálico.

Tabela 5.2 - Produção de 1 kg de titânio metálico - números característicos.

esponja	kg	2,59
alumínio	kg	1,77
mistura	kg	4,72
lingote bruto	kg	1,00
lingote usinado	kg	0,90
número de fusões	unidade	2
energia elétrica	kWh/kg	52,35

Custos: a seguir são apresentados cálculos de previsão orçamentária para uma planta de produção de titânio metálico, obtido a partir da esponja, com 2 fusões e capacidade para 40.000 kg/ano de Ti puro.

Custos variáveis:

esponja.....	40.000 X 2,59 X 16	= U\$ 1.657.600,00
alumínio.....	40.000 X 1,77 X 1,7518	= U\$ 124.027,00
energia elétrica.....	40.000 X 52,35 X 0,1023	= U\$ 214.216,00
restante (considera-se U\$ 0,01 por kWh)		= U\$ 20.940,00

U\$ 2.016.783,00

Custos fixos:

Considera-se como sendo igual a 20% do custo total.

Custos fixos = U\$ 504.195,00

TOTAL : U\$ 520.978,00

* Preço do kg de Ti metálico: U\$ 63,02

Observação: Também não foi considerado nestes cálculos, tal como nos cálculos referentes aos custos do nióbio, a possibilidade do reaproveitamento de alguns produtos/subprodutos obtidos na produção de lingotes de titânio metálico.

Um exemplo:

A alumina também é a escória predominante na etapa de redução aluminotérmica do titânio. Se purificada, pode ser comercializada.

O kg do lingote de titânio metálico importado está taxado em U\$ 100,00; portanto, sob o ponto de vista econômico, o processo de produção de Ti metálico em uma planta piloto como a do CEMAR é bastante viável, uma vez que o preço do kg do lingote caiu 37% em um primeiro estudo orçamentário.

5.3 TiAl4V4

O processo de obtenção de TiAl4V4 a partir de TiAl6V4 é bastante simples: consiste em uma única etapa de fusão/refino por feixe eletrônico por um período de 7 h. Ao se aquecer TiAl6V4 até seu ponto de fusão, parte do alumínio da liga evapora e condensa nos painéis refrigerados da câmara de fusão.

Torna-se difícil apresentar cálculos de previsão orçamentária para uma planta de produção de TiAl4V4, obtido a partir de TiAl6V4, por dois aspectos importantes:

- não se tem conhecimento de nenhuma planta similar, a nível mundial;
- para ser viável economicamente no País, a planta deve usar como matéria prima "retalhos" de TiAl6V4 usado na indústria aeronáutica e a EMBRAER, que até 1991 era a maior fornecedora desses "retalhos", está passando por seríssima crise financeira.

6. DISCUSSÃO

6.1 TITÂNIO CP, TiAl6V4, TiAl4V4

Titânio comercialmente puro e a liga TiAl6V4 são, atualmente, dois dos materiais para implantes mais utilizados em cirurgias dentárias e ortopédicas. A liga tem sido frequentemente preferida ao metal puro devido às suas melhores propriedades mecânicas associadas a uma boa resistência à corrosão, características necessárias nos implantes em tecidos duros.

Contudo, antes da introdução da liga TiAl6V4 no "universo dos biomateriais" não havia nenhum estudo publicado tratando de suas propriedades como material biocompatível nem tampouco de seu comportamento biológico. Ainda hoje há pouca literatura a respeito.

Publicações muito recentes (de 1989 para cá) têm apresentado evidências experimentais de que peças implantadas de titânio puro são circundadas por mais osso; conseqüentemente, são melhores por serem mais rigidamente fixadas do que a liga TiAl6V4. O mecanismo responsável por esta diferença não é bem conhecido, mas sabe-se que tem a ver com a presença do alumínio na liga.

A liga TiAl4V4, que está sendo "apresentada" pela primeira vez neste trabalho de dissertação (pois não há, até o presente momento, nenhuma pesquisa publicada a respeito), merece uma ênfase toda especial. Afinal, ela apresenta as mesmas características mecânicas (à temperatura ambiente) da liga TiAl6V4 e também as mesmas características relacionadas com a resistência à corrosão, com a vantagem de ter 2% a menos de alumínio na liga (ou 33% do total de alumínio na liga). Isso é muito importante, pois trata-se do primeiro estudo que busca aperfeiçoar um material para implante já usado no mercado de forma a melhorar suas propriedades orgânicas (ligadas a interações biológicas), o que é de suma importância para a longa vida deste implante.

Se um material não preenche considerações biológicas, não pode ser inserido no corpo, não importando quão teoricamente inerte ele é ou quão aceitáveis suas demais propriedades mostram ser.

Recordando o que já foi mencionado neste trabalho, no item 2.1.2:

Quando Al e V são adicionados ao Ti em pequenas concentrações, a resistência da liga aumenta consideravelmente. O Al é estabilizador da fase α e o V é estabilizador da fase β . Os dois juntos fazem com que a temperatura de transição das fases $\alpha + \beta$ decresça, sendo assim é possível encontrar estas

fases à temperatura ambiente.

A adição de 6% de Al estabiliza a fase α , resultando num acréscimo da temperatura de transformação $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ para um valor entre 979°C e 1007°C; além disso, aumenta o nível de resistência mecânica a altas temperaturas.

Os 4% de V aumentam o nível de resistência mecânica através de dois mecanismos: por solução sólida substitucional e por estabilização da fase β na temperatura ambiente.

Portanto, como se pode ver, a liga necessita dos 6% de Al quando sua aplicação é requerida para a indústria aeroespacial (motivo pela qual ela foi desenvolvida). Na "indústria" biomédica o Al se faz necessário mas não necessariamente na composição de 6% na liga. Já o V, na composição de 4%, é fundamental.

Este é um assunto que merece ser discutido, uma vez que muitos artigos mencionam a alta toxidez deste último elemento.

Embora a toxidez intrínseca do vanádio seja bem conhecida, estudos recentes afirmaram que sua presença na liga Ti-Al-V não demonstrou ser responsável pela toxidez do implante.

Segundo esses estudos, ânions de vanádio têm uma grande solubilidade e, certamente, são dissolvidos no primeiro banho eletrolítico durante a preparação do material.

Esses são temas polêmicos, que ainda permanecem em aberto e que merecem ser mais profundamente estudados.

Em relação aos resultados obtidos nos ensaios de tração, é interessante observar que os obtidos com as ligas TiAl6V4 e TiAl4V4 preencheram todos os requisitos mecânicos estipulados pelas normas ASTM F 67-89 e ASTM F 1108-88. Os materiais foram ensaiados sob a condição metalúrgica "as cast"; não há necessidade, portanto, de se fazer quaisquer tratamentos térmicos e/ou mecânicos a fim de se obter as propriedades desejadas.

6.2 NIÓBIO CP

Nos ensaios de resistência à tração, como já foi mencionado anteriormente no item 4.3, os resultados obtidos para o nióbio foram muito inferiores aos obtidos para o titânio e suas ligas.

O valor da resistência máxima à tração, obtido no ensaio do nióbio, resultou em aproximadamente metade do valor obtido para o titânio cp e em $\approx 1/5$ do valor obtido para as ligas TiAl6V4 e TiAl4V4. Isto torna inapropriado o seu uso (na condição metalúrgica recozida) em aplicações médicas ligadas a implantes, onde maior resistência mecânica é requerida.

O nióbio não foi ensaiado sob a condição "as cast" e sim sob a condição recozida, onde passou por uma série de processos termo-mecânicos (aquecimento, reduções de área via swaging etc.), já mencionadas no item 3.3. O objetivo desse procedimento foi de, justamente, elevar a resistência mecânica do metal puro via refino de grão. Isso foi obtido, mas em grau ainda bastante insuficiente. Como o nióbio apresenta uma larga região plástica, alta temperatura de recristalização e não possui fases alotrópicas, é relativamente insensível a parâmetros de deformação, o que significa inferir que é impossível aumentar substancialmente sua resistência mecânica e tenacidade por intermédio de tratamentos mecânicos e/ou térmicos usuais.

Sendo assim, para que o nióbio possa ser introduzido no papel dos biocompatíveis, devem ser utilizadas técnicas de metalurgia do pó - compactação, sinterização e trabalho a quente em combinação com aumento de resistência mecânica via dispersóides. São processos complexos e ainda onerosos, mas cujas pesquisas estão em pleno desenvolvimento no País.

Um exemplo é o que está sendo desenvolvido no CEMAR - FAENQUIL (Lorena - SP). A tecnologia em desenvolvimento baseia-se em hidrogenação, moagem do NbH, desidrogenação e recristalização. Os conceitos básicos são publicados de longa data; porém, os detalhes para a produção de pó de Nb de alta qualidade e baixo custo estão em andamento. O dispersóide utilizado

nas pesquisas do CEMAR é o TiO_2 . A tabela 6.1 mostra o efeito desse dispersóide sobre as características mecânicas do Nb.

Tabela 6.1 - Efeito do dispersóide TiO_2 sobre as propriedades mecânicas do nióbio /58/.

resistência à tração	res. ao escoamento [N/mm ²]	res.máx. [N/mm ²]	along. [%]
Nb + 1% TiO_2 - compactação	987	1090	4,5
Nb + 1% TiO_2 - compactação e sinterização	926	1100	20,8
Nb + 3% TiO_2 - compactação	988	1025	1,3
Nb + 3% TiO_2 - compactação e sinterização	746	870	16,1

Um outro aspecto relevante diz respeito à massa específica do nióbio cp: 8,6 g/cm³ contra 4,5 g/cm³ do titânio cp. Esta é uma característica de muita importância, que inviabiliza o seu uso em implantes relativamente grandes (como fêmures, quadris etc.), pois serão muito pesados gerando reações adversas ao paciente.

Devido a esse fator limitante, o uso do nióbio como biomaterial deverá ser restrito ao campo da odontologia, como um provável substituto do Ti cp (e não da liga Ti-Al-V).

Cabe a pesquisas futuras a determinação de um "ponto ótimo", dentro da técnica "metalurgia do pó + dispersóides",

que confira ao nióbio características mecânicas similares às do titânio comercialmente puro.

7. CONCLUSÕES

O titânio comercialmente puro (biomaterial que já vem sendo utilizado como implante cirúrgico há vários anos com resultados satisfatórios), importado sob a condição de esponja e purificado, fundido e refinado no Brasil nas instalações do CEMAR-FAENQUIL apresentou resultados ligados à resistência mecânica e resistência à corrosão compatíveis com os dados conhecidos de literatura. Não há variação perceptível no potencial de pite (potencial de breakdown) das amostras ensaiadas sob a condição metalúrgica "as cast" e laminada a quente. Nos ensaios "in vivo" apresentou características de bioinércia. Seu beneficiamento até grau 2 de pureza em uma planta - piloto como a do CEMAR-FAENQUIL é viável economicamente, com uma redução nos custos de 36% em relação ao metal importado; essa redução pode ser ainda maior se novos cálculos forem feitos levando-se em consideração o reaproveitamento de alguns produtos/subprodutos de reação e uma produção em maior escala.

O nióbio comercialmente puro, extraído e beneficiado (até grau 2 de pureza) totalmente no Brasil, apresentou resultados condizentes à literatura geral, pois até o momento não há literatura específica no que tange às suas propriedades para usos em implantes cirúrgicos. Esses resultados são os seguintes: em relação às propriedades mecânicas apresentou, sob a condição recozida, baixos valores de resistência à tração (cerca de metade dos valores obtidos nos ensaios de tração do titânio comercialmente puro), o que inviabiliza a sua aplicação

na área médica, sob esta condição metalúrgica. Deve ser aplicada a técnica "metalurgia do pó + dispersóides" para a obtenção da resistência mecânica necessária. Nos ensaios de resistência à corrosão, apresentou um elevado potencial de pite, superior aos obtidos com os demais materiais em estudo. Não há variação perceptível no potencial de pite das amostras ensaiadas sob a condição recozida e recozida/ laminada a frio. Nos ensaios "in vivo" apresentou características de bioinércia. Seu beneficiamento até grau 2 de pureza em uma planta-piloto como a do CEMAR-FAENQUIL é viável economicamente, com uma redução nos custos de 37% em relação ao metal importado; tal como para com o titânio comercialmente puro, essa redução pode ser ainda maior se forem considerados o reaproveitamento de produtos/subprodutos de reação e uma produção em maior escala.

A liga TiAl4V4, apresentada pela primeira vez neste trabalho, apresentou resultados ligados às propriedades mecânicas e resistência à corrosão muito similares aos obtidos com a liga TiAl6V4 que, por sua vez, apresentou resultados condizentes com a literatura específica que trata de seu uso em implantes cirúrgicos. Não há diferença perceptível no potencial de pite das amostras ensaiadas sob a condição "as cast" e laminada a quente. Nos ensaios "in vivo" apresentou características de bioinércia. Este estudo deve ser aprofundado a fim de se investigar a tendência de menor toxidez dessa liga em relação à TiAl6V4, devido à menor porcentagem de alumínio.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo aprofundado do diagrama de fases ternário Ti-Al-V, com o objetivo de se determinar qual o mínimo teor de alumínio que pode ser usado na liga de tal maneira que não haja diminuição das propriedades mecânicas à temperatura ambiente.
- Continuação da pesquisa "presença de alumínio no implante versus reação biológica" - realização de exames histológicos minuciosos nas regiões circunvizinhas ao implante.
- Desenvolvimento do biomaterial Nióbio via metalurgia do pó + adição de dispersóides - obtenção de características mecânicas similares às do titânio comercialmente puro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BANNON, B.P. MILD, E.E. Titanium alloys for biomaterial application: an overview. In: LUCKEY, H.A., KUBLI Jr., F. Eds.). **Titanium alloys in surgical implants.** Philadelphia, Pa.: American Society for Testing and Materials, 1983. p.7-15. (ASTM. STP, 796).
- 2 - LUDWIGSON, D.C. **Requirements for metallic surgical implants and prosthetic devices.** Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1965. p.2-.
- 3 - BOTHE, R.T., BEATON, L.E., DAVENPORT, H.A. Reaction of bone to multiple metallic implants. **Surgery, Gynecology and Obstetrics**, v.71, p.598-602, 1940.
- 4 - LEVENTHAL, G.S. **Journal of Bone and Joint Surgery**, v.33A, n.2, p.473-, Apr.1951.
- 5 - LAING, P.G., FERGUSON, A.B., HODGE, E.F. **Biomedical Materials Research**, v.1, p.135-, 1967.
- 6 - RHINELANDER, F.W. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.1, p.135-, 1967.
- 7 - HOCHMAN, R., MARECK, M. In vivo evaluation of mechanical and corrosion characteristics of titanium and Ti-6-4 ELI. In: MATCOM, 1974, Detroit. **Proceedings...** Detroit: ASM/AIME, 1974.
- 8 - HILLE, G.H. **Journal of Metals**, v.1, n.2, p.373-, 1966.
- 9 - WILLIAMS, D.F., MEACHIM, G. **Journal of Biomedical Materials Research Symposium**, V.5, n.1, p.1-, 1974.
- 10 - LAING, P.G. Tissue reaction to biomaterials. In: SYMPOSIUM ON RETRIEVAL AND ANALYSIS OF ORTHOPEDIC IMPLANTS, 1977, Gaithersburg, Md. Washington: National Bureau of Standards, 1977. p.31- (Special Publication, 472).
- 11 - SOLAR, R.J. **Corrosion and degradation of implant materials.** Philadelphia, Pa.: American Society for Testing and Materials, 1979. p.259-273. (ASTM. STP, 684)
- 12 - JOHANSSON, C.B. et al. A quantitative comparison of the cell response to commercially pure titanium and Ti-6Al-4V implants in the abdominal walls of rats. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**,

- v.3, p.126-136, 1992.
- 13 - WILLIAMS, D.F. **Biocompatibility of clinical implant materials.** London: CRC Press, 1972. v.1.
 - 14 - JOHANSSON, C.B. et al. **Journal of Biomedical Engineering,** v.11, p.3-, 1989.
 - 15 - JOHANSSON, C.B., ALBREKTSSON, T., THOMSEN, P. **Clinical implant materials.** Amsterdam: Elsevier, 1990. v.9, p.85-.
 - 16 - JOHANSSON, C.B. et al. [Trabalho a ser publicado]. In: **Journal of Materials Science: Materials in Medicine,** v.3, p.126-136, 1992.
 - 17 - SCHAEFFER, L. Determinação de parâmetros de conformação mecânica no forjamento de ligas de titânio. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 5, 1982, Porto Alegre. Anais...** Porto Alegre: PFGEMM/UFRGS, 1982. v.2, p.51-60.
 - 18 - ALMEIDA, T.F. Titânio: perspectivas brasileiras. In: **CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 41, 1986, São Paulo.**
 - 19 - PAGNANO, C.A.G., ROVER, C.F.S. **Produção de titânio puro no Brasil.** Palestra apresentada no 11º Seminário Nacional de Forjamento, Porto Alegre, 1991. 17p.
 - 20 - BRICK, R.M., PENSE, A.W., GORDON, R.B. **Structures and properties of engineering materials.** New York: McGraw-Hill, 1977.
 - 21 - OSAKA TITANIUM. **Titanium sponge.** Amagasaki, 1961.
 - 22 - CLAUSER, H.R. **Industrial and engineering materials.** New York: McGraw-Hill, 1975.
 - 23 - CONDIMET GMBL. **Krefeld properties of Condimet AlV64.** Berlin, 1966. (Titanium Engineering Bulletin, 1/2).
 - 24 - VAN NOORT, R. Titanium: the implant material of today. **Journal of Materials Science,** v.22, p.3801-3811, 1987.
 - 25 - BRÈME, J. Titanium and titanium alloys, biomaterials of preference. **Revue de Métallurgie, Mémoires et études Scientifiques.** p.625-637, Oct.1989.
 - 26 - HEIMKE, G. et al. **International Journal of Artificial Organs,** v.5, p.207-, 1982.

- 27 - PILLIAR, R.M. *Clinical Orthopedic*, v.176, p.42-, 1983.
- 28 - ROBERTS, W.E. et al. *American Journal of Orthodontics*, v.95, p.95-, 1984.
- 29 - SCHROEDER, A. et al. *Journal of Maxillofacial Surgery*, v.9, p.15-, 1981.
- 30 - DOBBS, H.S., SCALES, J.T. Behavior of commercially pure titanium and Ti-318 (Ti-6Al-4V) in orthopedic implants. In: LUCKEY, H.A., KUBLI Jr., F. (Eds.). **Titanium alloys in surgical implants**. Philadelphia, Pa.: American Society for Testing and Materials, 1983. p.173-186. (ASTM.STP, 796)
- 31 - ATWOOD, A.D. *Journal of Prosthetic Dentistry*, v.51, p.601-, 1984.
- 32 - EMNEUS, H., STEURAM, V., BAECKLUND, J. *Acta Orthopedics Scandinavica*, v.30, p.226-, 1960.
- 33 - BABIOR, B.M., KIPNES, R.S., Curnette, J.T. *Journal of Clinical Investment*, v.52, p.741-, 1973.
- 34 - KELLOG, E.W., FRIDOVITCH, J. *Journal of Biological Chemistry*, v.250, p.6812-, 1975.
- 35 - STEINEMANN, S.G., PERREN, S.M., MÜLLER, M.E. Titanium alloys as metallic biomaterials. In: LUCKEY, H.A., KUBLI Jr, F. (Eds.). **Titanium alloys in surgical implants**. Philadelphia, Pa.: American Society for Testing and Materials, 1983. p.1327-1334. (ASTM.STP, 796)
- 36 - THERIN, M., MEUNIER, A., CHRISTEL, P. A histomorphometric comparison of the muscular tissue reaction to stainless steel, pure titanium and titanium alloy implant materials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.2, p.1-8, 1991.
- 37 - STEINEMANN, S.G. Corrosion of implants alloys. In: **BIOMATERIALS SYMPOSIUM: TECHNICAL PRINCIPLES, DESIGN AND SAFETY OF JOINT IMPLANTS**, 3, 1987, Göttingen.
- 38 - GOLD, J.M., SCHIMIDT, M., STEINEMANN, S.G. *Helvetica Physica Acta*, v.62, p.246-, 1989.
- 39 - SIMPSON, J.P. **Biological and biomechanical performance of biomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 1986. p.63-.
- 40 - GOLD, J.M., SCHIMIDT, M., STEINEMANN, S.G. **Clinical implant materials**. Amsterdam: Elsevier, 1990. v.9,

p.69-.

- 41 - ERICSON, L.E. et al. **The bone biomaterial interface.** Toronto: University of Toronto, 1991.
- 42 - GOODMAN, W.G. **Kidney International**, v.29, n.18, p.32-, 1986.
- 43 - ZITTER, H., PLENK Jr., H. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.21, p.881-, 1987.
- 44 - FRAKER, A.C. et al. In: **TITANIUM 80.** New York: Plenum, 1980. p.2447-.
- 45 - STEINEMANN, S.G. **Corrosion of titanium and titanium alloys for surgical implants.** Philadelphia, Pa.; American Society for Testing and Materials, 1983. p.1373-1379.
- 46 - LUCKEY, T.D., VENUGOPAL, B. **Metal toxicity in mammals.** New York: Plenum, 1977.
- 47 - STEINEMANN, S.G. **Evaluation of biomaterials.** Chichester: John Wiley, 1980.
- 48 - STERN, M., GEARY, A.L. **Journal of Electrochemical Society**, v.104, p.56-, 1957.
- 49 - STERN, M., WELSERN, E.D. **Proceedings of the ASTM**, v.59, p.1280-, 1959.
- 50 - FRAKER, A.C. et al. Surface preparation and corrosion behavior of titanium alloys for surgical implants. In: LUCKEY, H.A., KUBLI Jr., F. (Eds.), **Titanium alloys in surgical implants.** Philadelphia, Pa.: American Society for Testing and Materials, 1983. p.206-219. (ASTM.STP, 796)
- 51 - BORDIGNON, P.J.F. Niobium: an overview about reserves - supply - demand. In: STATUS SEMINAR - NIOBIUM TECHNOLOGY, 1984, Guaratinguetá, SP. **Proceedings...**Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial, 1984. v.4
- 52 - GLADMAN, T., DULIEU, D., McIVOR, I.D. Structure property relationships. In: **MICROALLOYING**, 1975, Washington. p.1-3.
- 53 - IRVINE, K.J. **The development of high - strength structural steels: strong, tough structural steels.**

Philadelphia, Pa.: Institute for Scientific Information, 1967. (ISI Report, 104).

- 54 - COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. **Nióbio: características, aplicação, consumo.** Araxá [198-] 22p.
- 55 - STUART, H., HEISTERKAMP, F. In: FERROALECIONES, 1982, ILAFA, Santiago. p.61-.
- 56 - McDONALD, W.K. **Fabrication of niobium and niobium alloys.** Albany: Teledyne Wah Chang Albany, 1981. Publicação interna.
- 57 - KREHL, M., PETZOV, G. Production of niobium powders and their P/M processing. In: STATUS SEMINAR - NIOBIUM TECHNOLOGY, 1984, Guaratinguetá, SP. **Proceedings...** Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial, 1984. v.3
- 58 - SCHIDER, S. et al. Dispersionsgehartetes Niob für Hochbelastet implantate. In: INTERNATIONAL PLANSEE SEMINAR, 11., 1985, Reutte Tirol, Austria. p.9-36.
- 59 - SCHIDER, S. et al. Tantal und Niob, zwei neue Werkstoffe for Implantate in Vergleich mit anderen Implantatwerkstoffen. In: PLANSEE SEMINAR, 10., 1981, Metallwerk Plansee, Reutte, Austria. v.2, p.131-160.
- 60 - LANDOLT, BÖRNSTEIN. **Magnetische Eigenschaften.** Berlin: Springer, 1962.
- 61 - KUBASCHEWSKI, O., EVANS, E.C., ALCOCK, C.B. **Metallurgical thermochemistry.** London: Pergamon, 1967.
- 62 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for unalloyed titanium for surgical implant applications: F 67-89.** Philadelphia, Pa., 1989. 3p.
- 63 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for Ti6Al4V alloy castings for surgical implants: F 1108-88.** Philadelphia, Pa., 1989. 2p.
- 64 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for niobium and niobium alloy bar, rod, and wire: B 392-89.** Philadelphia, Pa., 1983. 3p.
- 65 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard guide for descaling and cleaning titanium alloy surfaces: B 600-91.** Philadelphia, Pa., 1991. 2p.
- 66 - GENTIL, V. **Corrosão.** Rio de Janeiro: Guanabara Dois,

1982.

- 67 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação das propriedades mecânicas à tração de materiais metálicos: MB-4.** Rio de Janeiro, 1977.

APÊNDICE I

TECNOLOGIA DO FEIXE DE ELÉTRONS

I.1-Desenvolvimento da tecnologia do feixe de elétrons

Devido à necessidade de vácuo para sua existência, a tecnologia do feixe eletrônico está diretamente relacionada com os avanços da engenharia de vácuo.

Os primeiros experimentos desenvolvidos por Marcelo Von Pirani não foram bem sucedidos /I.1/, pois os requisitos básicos de focalização e direcionamento do feixe e os equipamentos de vácuo ainda eram primitivos e não permitiam operação satisfatória.

A partir dos anos 30, os sistemas de focalização se aperfeiçoaram (Manfred Von Ardenne e R.Ruhle) e as primeiras lentes magnéticas apareceram /I.1/. Com o desenvolvimento dos sistemas de alto vácuo na década de 50, vários centros de pesquisa passaram a investir na tecnologia do feixe de elétrons.

Atualmente, as aplicações desta tecnologia são cada vez mais diversificadas e novos processos surgem, sempre com uma crescente preocupação com a automatização e computadorização dos processos.

Basicamente, a gama de processos via feixe de elétrons engloba: soldagem, fusão e refino, tratamentos

térmicos, processos não térmicos para a microeletrônica, caracterização e análise de superfícies, técnicas de radiação e outras /I.1/.

A preocupação de vários países desenvolvidos como Alemanha, EUA, CEI, Grã-Bretanha e Japão têm fomentado a otimização dos processos e ampliado a gama de aplicações. O Brasil se insere neste contexto, desenvolvendo e aperfeiçoando a tecnologia de refino de metais por feixe de elétrons desde 1970, a nível de pesquisa acadêmica na UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas - SP) com a aquisição de um forno com potência nominal de 60 kW, e mais recentemente em 1980, a nível piloto, utilizando um forno de 300 kW (ES 2/18/300 CF), ambos adquiridos da Leybold - AG (RFA). Conseqüentemente, todo um "know how" de controle da qualidade destes produtos foi desenvolvido no CEMAR - FAENQUIL (Lorena - SP). Esta planta, com produção anual de aproximadamente 30 toneladas, tem funcionado como um verdadeiro laboratório de pesquisas tecnológicas nas mais variadas áreas.

O IPT adquiriu em 1989 um forno com potência nominal de 90 kW, com capacidade de produção estimada em 48 ton/ano. Trata-se de um forno adquirido da Kombinat VEBLENV Henningsdorf (RDA) e será utilizado na produção de aços ultra - limpos, Ti e Zr metálicos. A UNICAMP também adquiriu um forno similar.

No intuito de verticalizar a produção de Nb metálico, a CBMM adquiriu um forno de 500kW da Leybold AG em 1988, instalado em 1989, com produção em 40 ton/ano de nióbio

metálico de alta pureza.

Qualquer processo via feixe eletrônico deve considerar alguns aspectos básicos:

- viabilidade econômica (adequação do uso);
- geração e focalização do feixe (adequação do tipo de canhão ao processo);
- direcionamento do feixe via lentes magnéticas (flexibilidade de operação);
- distribuição otimizada de potência;
- sistema de alto vácuo compatível;
- conhecimento prévio das variáveis do processo.

I.2-Aspectos fundamentais/I.2/

O princípio básico, no caso da fusão, é a aceleração dos elétrons, em alto vácuo, de modo que adquiram uma grande energia cinética durante o percurso cátodo - alvo. Ao colidirem com o alvo (metal a ser fundido), transformam esta energia cinética em energia térmica, em regiões restritas (pequena área). Isto permite a obtenção de uma elevada densidade de

energia (aproximadamente $1,0 \cdot 10^9$ W/cm²), viabilizando a fusão dos metais com alto ponto de fusão ($T > 1600^\circ\text{C}$).

As tensões de aceleração variam de 10 kV a 150 kV, sendo que em alguns processos atingem 300 kV. Raramente se opera com tensões da ordem de megavolts.

A energia adquirida pelo elétron é:

$$E = e \cdot U_b$$

onde e = carga do elétron ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ A.s)

U_b = tensão de aceleração do feixe [V]

No caso da planta do CEMAR - FAENQUIL (ES 2/18/300 CF), a velocidade calculada é aproximadamente 102.700 km/s, correspondendo a 0,34c, para uma tensão nominal de 30 kV.

No ponto de colisão dos elétrons, há interações de toda ordem, variando principalmente com a energia do elétron e seu volume de interação (fig.I.1). Dentre as principais, podemos citar:

- conversão da energia cinética em energia térmica, elevando a temperatura do metal no ponto de incidência;
- condução térmica para as zonas frias da peça;
- produção de raios-x devida à desaceleração súbita do elétron;

- liberação de calor irradiado para as vizinhanças;
- produção de elétrons secundários, com energia da ordem de 50 eV;
- produção de elétrons termoiônicos, com energia da ordem de 1 eV;
- projeção de elétrons retroespalhados ("back-scattered"), cuja energia pode variar desde zero até a própria energia do elétron incidente ($e \cdot U_b$);
- produção de íons do metal e das impurezas. Este fenômeno é prejudicial ao sistema, pois parte da energia fornecida é devolvida parcialmente a outros pontos de atuação, resultando numa menor eficiência térmica.

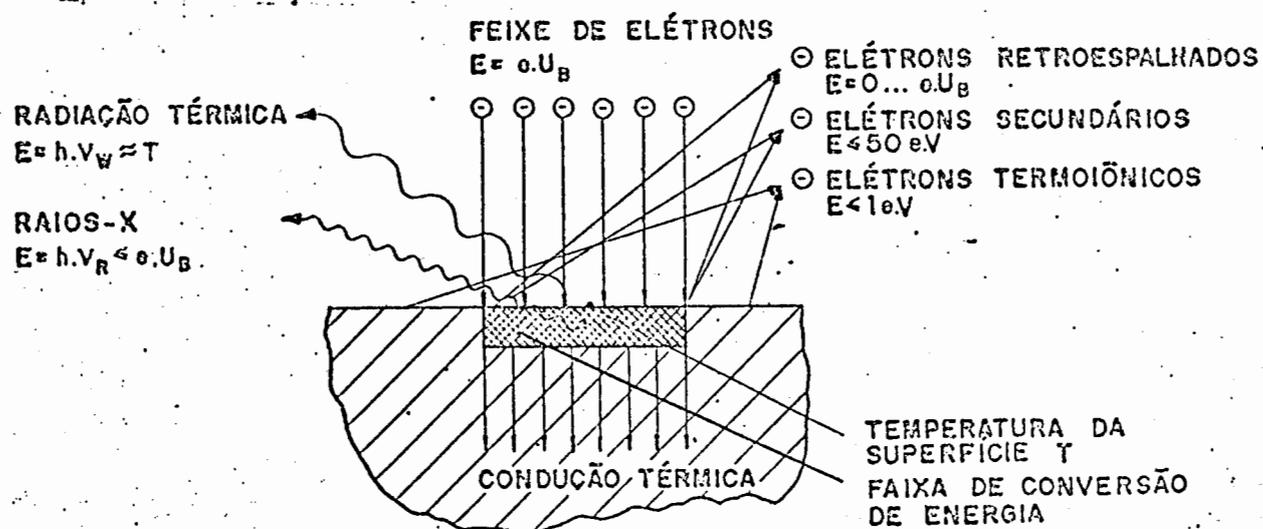


Fig.I.1 - Interação do feixe de elétrons com o metal.

As colisões entre os elétrons e os átomos da rede cristalina do metal a ser fundido são de natureza elástica e inelástica, até que se dê a completa penetração dentro do material. A intensidade da penetração depende fundamentalmente da energia do elétron. Como o elétron é muito pequeno em relação aos núcleos atômicos, as perdas de energia durante a colisão são pequenas, sendo constantemente refletido; logo, será necessário um grande número de colisões para que o elétron ceda toda sua energia para o material.

Para o refino por feixe eletrônico, a planta do CEMAR - FAENQUIL (ES 2/18/300 CF) utiliza-se, portanto, de um forno com capacidade nominal de 40 ton/ano, com dois canhões de 30 kV cada e potência total de 300 kW. Há uma câmara de fusão, mantida sob vácuo da ordem de $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar através de um conjunto de três bombas mecânicas e uma bomba difusora (20.000 l/s).

O vácuo nos canhões de feixe de elétrons é obtido por uma bomba mecânica e duas bombas turbomoleculares (de aproximadamente $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar)/1.3/.

O transformador para 30 kV é alimentado com 440 V (AC) trifásico. Há dois transformadores de 3 kV que são alimentados com 380 V (AC) ou 220 V (DC) monofásico. Ambos possuem retificadores AC-DC. O tipo de canhão utilizado possui apenas um estágio de evacuação, e com boa aproximação pode-se considerar que a pressão no canhão é a mesma que a do interior da câmara de fusão.

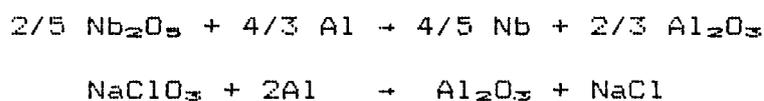
APÊNDICE II

TECNOLOGIA DE REFINO DE Nb POR FEIXE ELETRÔNICO

Resumo: é aqui apresentado o processo de refino de Nb por feixe eletrônico desde a redução de seus óxidos até a obtenção do lingote de alta pureza.

II.1-Processo de redução aluminotérmica

As reações se passam de acordo com as equações abaixo /II.1/:



O clorato de sódio é adicionado para aumentar o calor de reação, possibilitando alcançar a temperatura necessária para a completa separação metal - escória. Os tempos de reação são da ordem de 30s.

II.2-Refino por feixe eletrônico (EB)/I.2/

A fig. II.1 mostra um esquema do princípio de refino

e fusão em um forno de feixe de elétrons. A câmara de fusão é revestida com painéis de cobre refrigerados a água. Na parte superior da câmara ficam localizados os canhões e na parte inferior, ao centro, localizam-se o suporte e o cadinho de cobre refrigerado a água. Ao se aquecer os materiais aos seus pontos de fusão, as impurezas metálicas com pressão de vapor maior do que o metal base evaporam e se condensam nos painéis refrigerados da câmara de fusão. As impurezas intersticiais são refinadas de duas formas: o oxigênio sai sob a forma de óxido, que evapora e condensa nos painéis. Nitrogênio, hidrogênio e carbono (como CO) saem sob a forma de gases e são bombeados pelo sistema de vácuo.

Na primeira fusão, os eletrodos ATR são alimentados horizontalmente para o interior da câmara em direção ao cadinho. Um dos feixes é dirigido para o eletrodo e o outro é focalizado no cadinho, mantendo a piscina de metal líquido.

O material do eletrodo ATR goteja sobre uma base de metal inserida no cadinho e inicia-se o lingotamento do metal, prosseguindo a medida que o cadinho se enche de metal líquido, num processo conhecido como "continuous casting".

O lingote obtido nessa primeira fusão, após resfriar, é suspenso verticalmente e novamente dirigido para o cadinho. Inicia-se a segunda fusão, agora com os feixes tocando o lingote vertical em apenas um ponto cada.

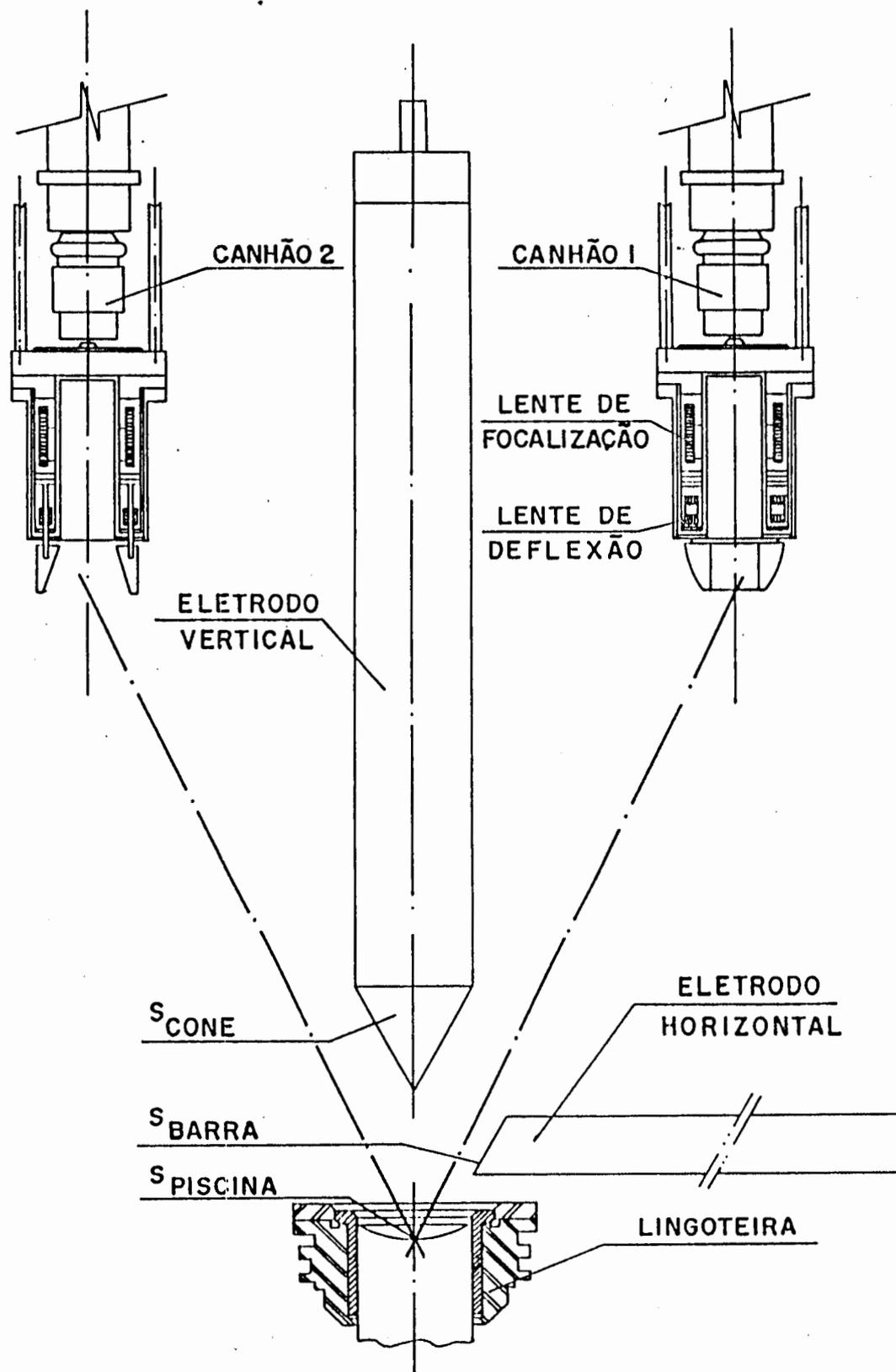


Fig.II.1 - Princípio de fusão e refino por feixe eletrônico.

Para evitar concentração excessiva de energia, o lingote gira em baixa rotação em torno de seu eixo. Isso permite também uma maior homogeneização durante a fusão.

O metal fundido goteja no cadinho, o qual é lingotado como na primeira fusão. O lingote assim obtido é resfriado na lingoteira sob atmosfera de argônio. Procede-se da mesma forma para as fusões subsequentes, até que o metal atinja as especificações da norma.

A tabela II.1 mostra os parâmetros principais de refino para Nb.

Tabela II.1 - Parâmetros de refino e fusão de Nb por feixe eletrônico.

	tempo de fusão [h]			potência [kW]			pressão na câmara [mbar.10 ⁻⁴]			pressão nos canhões [mbar.10 ⁻²]		
	1a.	2a.	3a.	1a.	2a.	3a.	1a.	2a.	3a.	1a.	2a.	3a.
Nb	8,0	7,5	6,0	240	240	240	1,5	0,6	0,5	4,8	1,4	1

II.3 - Interação metal - gás

O objetivo final do refino e fusão de metais e ligas é obter produtos dentro das especificações de norma ou adequadas a cada aplicação. Para se atingir esse objetivo é

necessário determinar quantas etapas de fusão serão necessárias, e como os parâmetros de refino e fusão deverão ser ajustados para que, a partir das concentrações iniciais das impurezas contidas no produto ATR, seja possível calcular concentrações finais no metal puro.

Até a efetivação desse trabalho em 1984, todo o projeto e construção de fornos de feixes de elétrons eram baseados em resultados obtidos a partir de regras empíricas fundamentadas na termodinâmica de equilíbrio das reações entre o metal e os gases a serem refinados /II.2/.

A planta piloto do CEMAR - FAENQUIL foi projetada e construída baseada na teoria cinética da interação metal - gás que havia sido desenvolvida pelo MPI-Stuttgart desde 1960/II.3/.

Como resultado, a planta teve seu tamanho e capacidade de vácuo reduzidos 5 vezes em relação às plantas que eram comercialmente disponíveis.

Partindo das mesmas condições iniciais, os cálculos feitos pela regra empírica levam a resultados totalmente em desacordo com os resultados experimentais /II.4/. Utilizando as equações da cinética, obtém-se uma concordância total entre os valores calculados e os experimentais (fig.II.2)/II.5/.

II.4 - Controle da Qualidade/I.2/

Após a terceira fusão, os lingotes são usinados em três secções, conforme mostra a fig.II.3.

São coletadas amostras na forma de cavacos para análise de traços metálicos (Al, Si, Fe, Ti) e filetes com 1 - 2 mm de espessura para análise de intersticiais (N, O, C).

Durante a coleta o lingote é resfriado com uma emulsão para evitar aquecimento local. Após a coleta as amostras são identificadas e seguem para o laboratório de controle da qualidade. Nas secções usinadas, o lingote é lixado e é feito teste de dureza em cada secção, com 10 pontos cada. As medidas são repetidas a 180° da posição inicial.

Após análise de traços metálicos e intersticiais, se o lingote foi aprovado dentro dos valores especificados, ele é usinado por completo, exceto a região correspondente à base (aproximadamente 120 mm).

Faz-se o lixamento completo do lingote até #500. Após a limpeza, é feito teste com líquido penetrante para detecção de trincas na superfície. Caso se detecte alguma trinca, o lingote é novamente usinado até que o defeito desapareça ou até que o diâmetro do lingote seja 136 mm. Se a trinca persistir, o lingote é refundido.

Em seguida, faz-se a decapagem química, que revela a

estrutura do grão. O tamanho médio dos grãos é medido ao longo do lingote de acordo com procedimento de norma/II.6/.

Após deca-pagem o lingote é pesado e embalado. Os lingotes de Nb são expedidos com diâmetro de aproximadamente 138 mm e comprimento de aproximadamente 1200 mm.

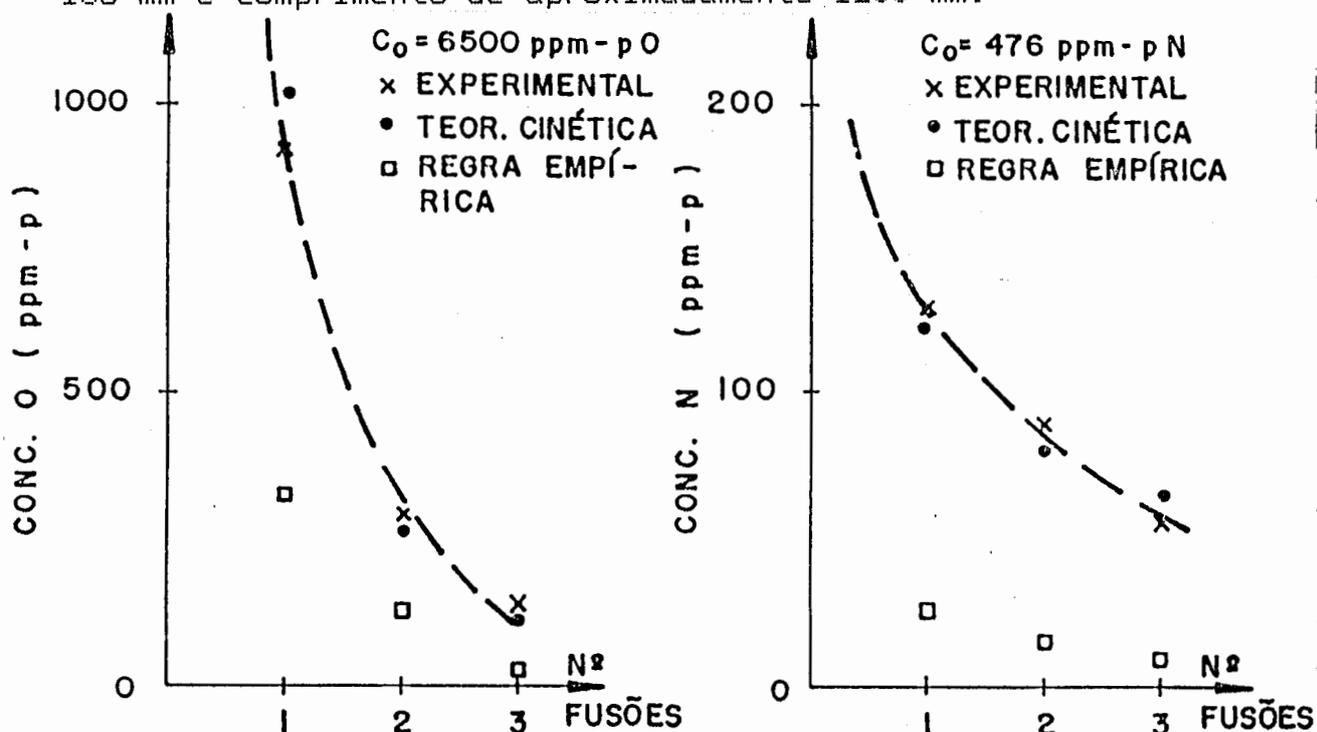


Fig. II.2 - Concentrações de O e N em nióbio, após cada etapa de refino, obtidas experimentalmente, pela teoria cinética e pela teoria empírica.

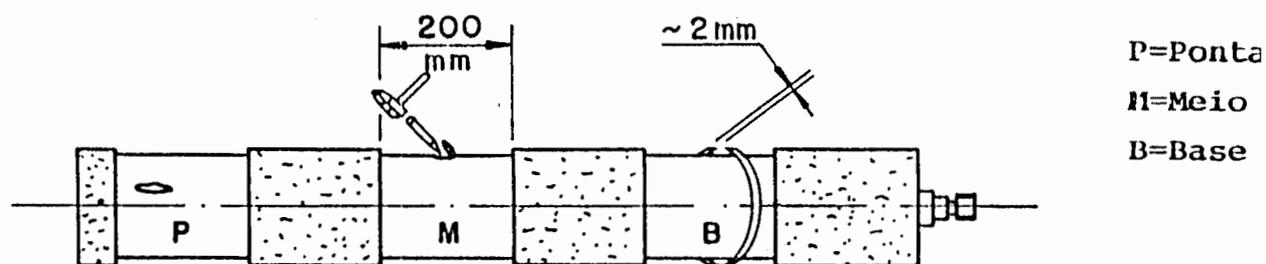


Fig. II.3 - Coleta de amostras em lingotes de nióbio.

A tabela II.2 dá a composição química e dureza típicas de lingotes de Nb nas três fusões e também os valores para os respectivos produtos ATR.

Tabela II.2 - Composição química e dureza típica de produtos ATR e nióbio metálico.

elemento [ppm]	produto ATR	1a. fusão	2a. fusão	3a. fusão	especificação*
Al	4-7%	4000	30	< 10	< 20
Si	3500	< 300	100	< 30	< 50
O	5000	< 1000	<150	< 50	<150
N	< 150	-	< 50	< 30	< 50
C	< 50	-	-	< 30	< 50
dureza [HV10]	-	-	90	70	< 85
tam. de grão [mm]	-	-	-	11	< 15

* Metals Handbook, vol.3, ASM, 1980.

II.5 - Conformação mecânica/I.2/

O forjamento e conformação de produtos não planos (laminação de barras e trefilação) são realizados na Eletrometal - Metais especiais. A laminação de produtos planos é feita na Acesita Cia. de Aços Especiais Itabira e na Laminação Nacional de Metais.

APÊNDICE III

TECNOLOGIA DE REFINO DE TITÂNIO POR FEIXE ELETRÔNICO

III.1 - Introdução

Não há no Brasil, atualmente, nenhum projeto em andamento para o desenvolvimento de plantas-piloto visando a produção de esponjas de titânio a partir do minério.

A planta piloto do CEMAR - FAENQUIL opera com a fusão e refino do titânio a partir da sua esponja - importada de Toho, Japão. As impurezas contidas na esponja estão especificadas na tabela III.1.

Tabela III.1 - Impurezas contidas na esponja de titânio importada (Toho, Japão).

C	Cl	Fe	H	Mg	Mn	N	O	Si	imp.
100	800	500	30	400	30	100	600	200	ppm

III.2 - Processo de redução aluminotérmica

As reações, para a obtenção do lingote de titânio de alta pureza, se passam de acordo com as reações abaixo/III.1/:



Tal como no processo de redução do nióbio, o clorato de sódio é adicionado para aumentar o calor de reação, possibilitando alcançar a temperatura necessária para a completa separação metal - escória.

III.3 - Refino por feixe eletrônico ("EB")

O processo é bastante semelhante ao empregado para o refino de nióbio. No entanto, no caso do refino de titânio e suas ligas (que contêm elementos com alta pressão de vapor), faz-se necessário utilizar um canhão diferente do utilizado no refino do nióbio: com estágios diferenciados de pressão./I.2/

Na região de formação do feixe a pressão é da ordem de $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Mais abaixo, há um "gap" com pressão intermediária, o qual faz a evacuação dos gases oriundos da câmara de fusão, cuja pressão é da ordem de $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Nesta pressão reduz-se a taxa de evaporação dos elementos de liga (Ti, Al, Zr), assegurando homogeneidade na composição./I.2/

A tabela III.2 mostra os parâmetros principais de refino para Ti e para a liga TiAl4V4.

Tabela III.2 - Parâmetros de refino e fusão de Ti e da liga TiAl4V4 por feixe eletrônico.

material	tempo de fusão [h]		potência [kW]	
	1a.	2a.	1a.	2a.
Ti	7	6	240	240
TiAl4V4	7	-	240	-

APÊNDICE IV

TECIDO ÓSSEO /IV.1/

O tecido ósseo é um dos mais resistentes e rígidos do corpo humano. Constituinte principal do esqueleto, serve de suporte para as partes moles e protege órgãos vitais. Aloja e protege a medula óssea, formadora das células do sangue. Proporciona apoio aos músculos esqueléticos.

É formado por células e um material intercelular calcificado, a matriz óssea. As células são:

. os osteócitos, que se situam em cavidades ou lacunas no interior da matriz. Como não existe difusão de substâncias através da matriz calcificada do osso, a nutrição dos osteócitos depende de canaliculos que existem na matriz;

. os osteoblastos, produtores da parte orgânica da matriz;

. os osteoclastos, células gigantes multinucleadas, relacionadas com a reabsorção do tecido ósseo e que participam dos processos de remodelação dos ossos.

Todos os ossos são revestidos em suas superfícies externas e internas por membranas conjuntivas, o periósteeo e o endósteeo, respectivamente.

Os osteócitos são essenciais para a manutenção da matriz mineralizada do osso e sua morte é seguida por reabsorção da matriz.

Os osteoblastos sintetizam a parte orgânica (colágeno e glicoproteínas) da matriz óssea. Possuem prolongamentos citoplasmáticos que se prendem aos dos osteoblastos vizinhos. Esses prolongamentos tornam-se mais evidentes quando um osteoblasto é envolvido pela matriz, pois são responsáveis pela formação dos canaliculos que se irradiam das colunas. Uma vez aprisionado pela matriz recém sintetizada, o osteoblasto passa a ser chamado de osteócito. A matriz se deposita ao redor do corpo da célula e de seus prolongamentos, formando assim as lacunas e os canaliculos, respectivamente.

A matriz óssea adjacente aos osteoblastos ativos e que não está ainda calcificada recebe o nome de osteóide ou pré-osso.

Os osteoclastos são células globosas, gigantes, móveis, contendo de 6 a 50 núcleos ou mais, que aparecem nas superfícies ósseas quando ocorre reabsorção do tecido.

O papel exato dos osteoclastos na reabsorção óssea não está ainda perfeitamente esclarecido. Todavia, há evidências de que eles secretam enzimas colagenolíticas que atacam a parte orgânica da matriz óssea.

A parte inorgânica representa cerca de 50% do peso da matriz óssea. Os íons mais encontrados são o fosfato e o cálcio.

A parte orgânica da matriz é formada por fibras colágenas (95%) e por pequena quantidade de substância fundamental amorfa que contém mucopolissacarídeos ácidos e neutros associados a proteínas.

As superfícies internas e externas dos ossos são recobertas por membranas conjuntivas, que formam o endóstio e o perióstio, respectivamente. O revestimento das superfícies ósseas é essencial para a manutenção do tecido, pois áreas de reabsorção óssea aparecem nos locais que perderam o revestimento conjuntivo ou a camada de osteoblastos. Por isso, nas cirurgias do osso dá-se uma atenção especial ao endóstio e ao perióstio.

As células do perióstio, que morfologicamente são fibroblastos, transformam-se muito facilmente em osteoblastos e têm importante papel no crescimento dos ossos e na reparação das fraturas.

As principais funções do perióstio e do endóstio são nutrir o tecido ósseo e servir como fonte de osteoblastos para o crescimento e reparação dos ossos.

Nos ossos longos (como, por exemplo, fêmures), as extremidades (ou epífises) são formadas por osso esponjoso com

uma delgada camada superficial compacta, com pequena quantidade de osso esponjoso na sua parte profunda, delimitando o canal medular.

As cavidades do osso esponjoso e o canal medular da diáfise (parte cilíndrica) dos ossos longos são ocupados pela medula óssea.

Histologicamente, há dois tipos de tecido ósseo:

- . o imaturo ou primário;
- . o maduro, secundário ou lamelar.

Os dois tipos possuem as mesmas células e os mesmos constituintes da matriz; diferem-se no que diz respeito à disposição das fibras colágenas (irregular ou regular).

O tecido ósseo primário é o primeiro tecido ósseo a ser formado, sendo substituído gradativamente por tecido ósseo secundário. Apresenta fibras colágenas sem organização definida, tem menor quantidade de minerais e maior porcentagem de osteócitos do que o tecido ósseo secundário.

Nas fraturas ocorre sempre hemorragia local, pela lesão dos vasos sanguíneos do osso e do periósteeo. Nota-se, também, destruição da matriz e morte de células ósseas junto ao local fraturado. Para que a reparação se inicie, o coágulo sanguíneo e os restos celulares e da matriz devem ser removidos. O periósteeo e o endósteeo próximos à área fraturada respondem com uma intensa proliferação de seus fibroblastos,

que formam um tecido muito rico em células, constituindo um colar em torno da fratura e penetrando entre as extremidades ósseas rompidas (figuras IV.A e IV.B). Algumas dessas células diferenciam-se em macrófagos e fagocitam os restos de tecido e o coágulo.

Esse processo evolui de modo a aparecer, após algum tempo, um calo ósseo constituído por tecido ósseo imaturo que se formou de modo desordenado, mas que une provisoriamente as extremidades do osso fraturado (figuras IV.C e IV.D).

Com a volta gradual do osso às suas atividades, as trações normais a que está sujeito voltam a atuar e vão determinar a remodelação do calo ósseo. Como essas forças são as mesmas que atuaram durante o crescimento do osso, condicionando sua estrutura, a remodelação do calo irá reconstituir a estrutura que o osso possuía antes da fratura.

Pouco a pouco o tecido ósseo primário do calo vai sendo reabsorvido e substituído por tecido ósseo lamelar, até que a estrutura que o osso apresentava antes da fratura seja totalmente refeita.

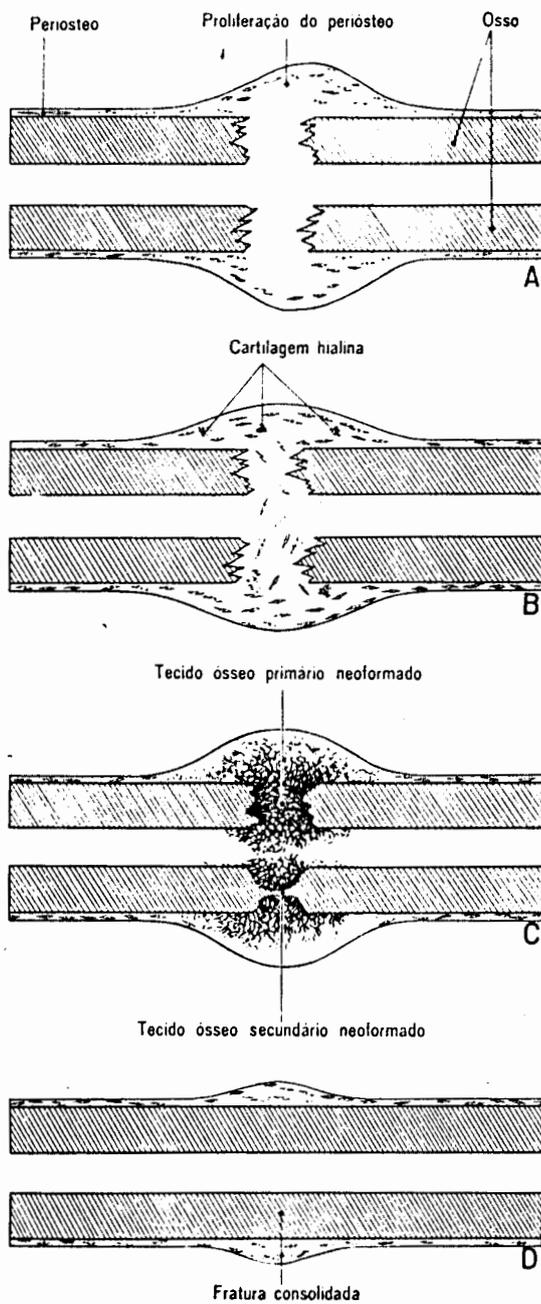


Fig.IV - Desenhos esquemáticos mostrando o processo de reparação da fratura por formação de novo tecido ósseo a partir do endóstio e do perióstio.

APÊNDICES - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- I.1 - SCHILLER, S., HEISIG, U., PANZER, S. **Electron beam technology**. New York: John Wiley, 1982.
- I.2 - SANDIM, H.R.Z. **Interação metal - gás no refino de molibdênio por feixe eletrônico**. Lorena: Faculdade de Engenharia Química, Centro de Materiais Refratários, 1991. Dissertação de Mestrado.
- I.3 - PINATTI, D.G. et al. Electron beam refining of Nb in the Lorena plant. In: STATUS SEMINAR - NIOBIUM TECHNOLOGY, 1984, Guaratinguetá, SP. **Proceedings...** Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial, 1984. v.1
- II.1 - KUBASCHEWSKY, D. et al. (Eds.) **Metallurgical thermochemistry**, Oxford: Pergamon, 1967.
- II.2 - STEPHAN, H. Principle technology of electron beam melting process. In: ELECTRON BEAM PROCESSING SEMINAR, 2, [197-] Frankfurt am Main.
- II.3 - FROMM, E., GEBHARDT, E. **Gase und Kohlenstoff in Metallen**. Berlin: Springer, 1976.
- II.4 - CONTI, R.A., PINATTI, D.G. Kinetics of E.B. refining of niobium. In: STATUS SEMINAR - NIOBIUM TECHNOLOGY, 1984, Guaratinguetá, SP. **Proceedings...** Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial, 1984. v.2
- II.5 - CONTI, R.A. **Interação metal - gás no refino de nióbio**. Lorena: Faculdade de Engenharia Química, Centro de Materiais Refratários, 1991. Dissertação de Mestrado.
- II.6 - ANSI/AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Estimating the average grain size of metals: E 112**. Philadelphia, Pa., 1980.
- III.1 - PINATTI, D.G. et al. Characteristics of alumina from aluminothermic reduction. In: STATUS SEMINAR - NIOBIUM TECHNOLOGY, 1984, Guaratinguetá, SP. **Proceedings...** Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial, 1984. v.1.
- IV.1 - JUNQUEIRA, L.C., CARNEIRO, J. **Histologia básica**. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1974. p.132-155.