

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E SUA UTILIZAÇÃO
COMO REFORÇO EM MATRIZ DE HIDROXIAPATITA**

ALICE GONÇALVES OSORIO

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E SUA UTILIZAÇÃO
COMO REFORÇO EM MATRIZ DE HIDROXIAPATITA**

ALICE GONÇALVES OSORIO
Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2008

Esse trabalho foi julgado adequado como Dissertação de Mestrado em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovado em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientador: Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia – UNICAMP

Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue – PUC/RS

Profa. Dra. Juliane Vicenzi – bolsista da CAPES

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Gostaria de registrar meus sinceros agradecimentos ao professor Carlos Pérez Bergmann e ao professor Luis Alberto dos Santos, pela orientação deste trabalho.

Aos colegas de pós-graduação do Laboratório de Materiais Cerâmicos/Ufrgs pelo auxílio prestado, bem como por suas sugestões e observações valiosas.

Agradeço ainda aos bolsistas de Iniciação Científica Viviane Lutz e Maíra Lucena pela ajuda indispensável para o desenvolvimento deste trabalho.

Registro também meu agradecimento aos inúmeros laboratórios os quais foram utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo auxílio financeiro.

E, por fim, a minha família e a todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	4
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1 Carbono	6
4.2 Estrutura e Propriedades dos NTCs.....	8
4.2.1 Estrutura dos NTCs	9
4.2.2 Propriedades Mecânicas dos NTCs	11
4.3 Síntese dos NTCs.....	11
4.3.1 Descarga de arco	11
4.3.2 Ablação a laser	11
4.3.3 Deposição Química de Vapor Catalisada (CVD).....	12
4.4 Funcionalização de NTCs	13
4.5 Biomateriais.....	14
4.5.1 Biomateriais reforçados com NTC.....	15
4.6 Fosfato de cálcio	16
4.7 Dispersão e Potencial Zeta	19
4.8 Compósitos	22
4.9 Métodos de Caracterização.....	23
4.9.1 Microscopia Eletrônica	23
4.9.2 Espectroscopia Raman.....	23
4.9.3 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	25
4.9.4 Análise Termogravimétrica (ATG).....	27
4.9.5 Difração de Raios X (D-RX).....	27
4.9.6 Ensaio de compressão diametral	28
4.9.7 Ensaio para determinação de Tenacidade à Fratura	28
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
5.1 Materiais Utilizados	39
5.1.1 Nanotubos de Carbono	39
5.1.2 Hidroxiapatita	39
5.2 Metodologias.....	42
5.2.1 Funcionalização dos NTCs	42

5.2.2 Compósito NTCs/HAp	44
5.2.3 Caracterização mecânica dos compósitos NTCs/HAp	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
6.1 Funcionalização de NTC	47
6.1.1 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)	47
6.1.2 Caracterização por Espectroscopia Raman.....	48
6.1.3 Análise Termogravimétrica (ATG)	49
6.1.4 Caracterização por IR- Transformada de Fourier.....	50
6.1.5 Análise de Dispersão	52
6.2 Compósito	54
7. CONCLUSÕES.....	68
8. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Publicação de artigos por ano relacionados à aplicação de NTC em biomateriais (HARRISON e ATALA, 2007).	2
Figura 4.1 Formas alotrópicas de carbono: a) átomos de carbono arranjados em um cristal de diamante; b) átomos de carbono arranjados em folhas de grafite (CAPAZ e CHACHAN, 2003).....	7
Figura 4.2 A molécula do fulereno C ₆₀ (CAPAZ e CHACHAN, 2003).....	7
Figura 4.3 Tipos de NTCs: (a) MWNT; (b) SWNT (CAPAZ e CHACHAN, 2003).....	8
Figura 4.4 Diferentes tipos de NTCs, quanto a sua quiralidade (MEYYAPPAN, 2005).....	10
Figura 4.5 Defeito Stone-Wales encontrado em NTCs (THOSTENSON <i>et al.</i> , 2001).	10
Figura 4.6: Crescimento dos NTCs pelo método CVD (DRESSELHAUS, 2001).....	12
Figura 4.7: Modelo elétrico da camada dupla de uma superfície sólida com carga negativa (REV. MEIO FILTRANTE, 2003).	19
Figura 4.8: Modos de concentração de tensões (RICHERSON, 1992).	29
Figura 4.9: Corpo-de-prova proposto por Guo para determinar tenacidade à fratura (WANG e XING, 1999).	31
Figura 4.10: Simulação da distribuição de tensões em disco brasileiro (RASCH, 2005).	32
Figura 4.11: Ilustração do corpo-de-prova modificado por Wang (WANG e XING, 1999).....	33
Figura 4.12: Variação do fator de intensidade de tensões adimensional (Φ) em função da razão adimensional a/R (WANG e XING, 1999).	34
Figura 4.13: Curva típica do ensaio de discos brasileiros modificados (WANG e XING, 1999).....	35
Figura 4.14: Curvas características de ensaios mecânicos inválidos para o cálculo de K_{IC} (WANG e WU, 2004b).....	36
Figura 5.1: Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.	38
Figura 5.2: Difratoograma de raios X da matéria-prima a base de hidroxiapatita utilizada.	40
Figura 5.3: Curva de calibração para a análise quantitativa de difração de raios X da fase β -TCP.	41
Figura 5.4: Variação do potencial zeta em função do pH para a solução de HAp.....	42

Figura 6.1: Micrografia por MET de NTCs não funcionalizados de parede múltipla (esquerda) e de parede simples (direita).....	47
Figura 6.2: Micrografia de NTCs funcionalizados (NTCns) obtidas por MET.	48
Figura 6.3: Espectro Raman de NTC funcionalizados com diferentes ácidos, comparados com NTCs não funcionalizados.....	49
Figura 6.4: Análise termogravimétrica de NTCs submetidos a diferentes tipos de funcionalizações comparados a NTCs não funcionalizados.....	50
Figura 6.5: Espectros de infravermelho dos NTCs, submetidos a diferentes tipos de funcionalizações, comparados com o de NTCs não funcionalizados.	51
Figura 6.6: Dispersão de NTC e NTCsn em meio aquoso: recém disperses, 24h e 20 dias após dispersão.	53
Figura 6.7: Dispersão de NTCsn e NTCn em meio aquoso: recém disperses, 24h e 20 dias após dispersão.	53
Figura 6.8: Valores de tensão obtidos na ruptura de compósitos de HAp reforçados por NTCs funcionalizados e por NTCs não funcionalizados.....	56
Figura 6.9: Valores obtidos para a resistência à tração indireta de compósitos de HAp reforçados por NTCs funcionalizados e por NTCs não funcionalizados.	56
Figura 6.10: Valores obtidos para a tenacidade à fratura dos compósitos HAp/NTC a partir do ensaio mecânico de compressão. Micrografias obtidas por microscopia óptica da face de fratura (Aumento de 50x).....	58
Figura 6.11: Micrografia obtida por MEV da face fraturada da amostra de hidroxiapatita pura (Aumento de 100x).....	59
Figura 6.12: Micrografia por MEV da face fraturada da amostra de hidroxiapatita pura (Aumento de 15000x).....	60
Figura 6.13: Micrografia por MEV da face fraturada da amostra de hidroxiapatita reforçada por 0,1% de NTCsn - H01 - (Aumento de 100x).....	61
Figura 6.14: Imagem da superfície fraturada obtida por Balani <i>et al.</i> (2007), apresentando a tenacificação do material a partir da formação de pontes (<i>bridge</i>).....	61
Figura 6.15: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 0,1% de NTCsn - H01 - (Aumento de 50000x).	62
Figura 6.16: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada com 0,5% de NTCsn - H05 - (Aumento de 20000x).	62
Figura 6.17: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 1% de NTCsn – H1 - (Aumento de 15000x).	63
Figura 6.18: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 1% de NTCsn – H1 - (Aumento de 5000x).	64

Figura 6.19: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 1% de NTCsn – H1 - (Aumento de 30000x).....	64
Figura 6.20: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 2% de NTCsn - H2 - (Aumento de 100x).....	65
Figura 6.21: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 2% de NTCsn - H2 - (Aumento de 30000x).....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Tipos de fosfato de cálcio sintéticos e suas relações Ca/P.	17
Tabela 4.2: Valores de tenacidade à fratura para HAp e TCP.	18
Tabela 5.1: Formulações desenvolvidas para análise quantitativa em D-RX.	40
Tabela 5.2: Identificação das amostras de NTC, segundo a funcionalização praticada.	43
Tabela 5.3: Formulações preparadas de HAp+NTC _{sn}	45
Tabela 6.1: Resultados obtidos e calculados (resistência mecânica à tração e K_{IC}) nos ensaios de compressão diametral, para os compósito investigados HAp/NTCs investigados	54
Tabela 6.2: Valores obtidos de densidade aparente e porosidade para os compósito de HAp/NTCs investigados.	55
Tabela 6.3: Concentração dos elementos químicos obtidos por EDS dos aglomerados presentes no compósito de HAp reforçado com 2% de NTC _{sn}	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NTC – nanotubos de carbono

HAp – hidroxiapatita

MWNT – nanotubos de carbono de parede múltipla

SWNT – nanotubos de carbono de parede simples

C_h – vetor de quiralidade

θ - ângulo de quiralidade

CVD – deposição química de vapor catalisada

TCP – fosfato tricálcico

PAA_NH₄ – poliacrilato de amônia

MO – microscopia ótica

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

FT-IR – espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier

ATG – análise termogravimétrica

D-RX – difração de raios X

K_{IC} – tenacidade à fratura

RBM – *radial breathing mode*

PVAI – álcool polivinílico

NTCsnc – NTC funcionalizados por HNO₃/H₂SO₄/HCl

NTCsn – NTC funcionalizados por HNO₃/H₂SO₄

NTCn – NTC funcionalizados por HNO₃

RESUMO

A presente dissertação de mestrado investigou a funcionalização de nanotubos de carbono (NTCs) e sua utilização como reforço em compósitos de matriz de hidroxiapatita (HAp). A HAp é um biomaterial utilizado na substituição de tecidos ósseos e apresenta elevada biocompatibilidade, porém baixa tenacidade à fratura, o que restringe sua utilização em locais de baixa sollicitação por cargas. Os NTCs são folhas de grafeno enroladas na forma cilíndrica que apresentam excelentes propriedades. Estes têm sido utilizados para reforçar materiais devido seu elevado valor de resistência mecânica. A funcionalização teve como objetivo aprimorar a ligação entre os NTCs e a matriz de HAp, além de contribuir na dispersão deste material para maior homogeneização, quando adicionado por via úmida à HAp. Três funcionalizações, com diferentes ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 e HCl) foram testadas e avaliadas através de técnicas como microscopia eletrônica, espectroscopia Raman e de infravermelho, termogravimetria e análise de dispersão em meio aquoso. A funcionalização que levou à melhor dispersão de NTCs em meio aquoso foi, então, utilizada para preparar suspensões com HAp. Seis diferentes formulações foram testadas: sem NTCs, e com 0,1, 0,5, 1,0 e 2,0% em peso de NTCs funcionalizados e 1,0% em peso de NTCs não funcionalizados. Os compósitos foram compactados e sinterizados em Ar a 1200°C , e então submetidos a ensaio de compressão. O valor de K_{IC} foi calculado pelo método do *disco brasileiro*. A face fraturada dos corpos-de-prova foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos indicaram que a estrutura dos NTCs foi mantida após a funcionalização. A adsorção de grupos funcionais foi mais eficiente em duas das três formulações investigadas. Os ensaios mecânicos indicaram uma maior resistência à tração e K_{IC} para o compósito de HAp reforçado com 1% de NTCs funcionalizados. A partir deste teor, a resistência mecânica diminuiu. A análise da microestrutura dos compósitos revelou, contudo, uma considerável aglomeração do material reforço quando adicionados 2% de NTCs na matriz cerâmica, o que foi associado à perda de resistência mecânica. A adição de NTCs não funcionalizados já aumenta consideravelmente a resistência mecânica do material e K_{IC} . Os valores passaram respectivamente de 13,8 MPa e $1,48 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ do compósito HAp sem NTC, para 21,5 MPa e $2,15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ no compósito HAp com 1% de NTCs sem funcionalização e para 25,1 MPa e $2,47 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ no compósito com 1% NTCs funcionalizados. As análises das faces fraturadas confirmaram a presença de mecanismos de tenacificação do tipo ponte (*bridging*), arrancamento (*pullout*) e fratura do reforço.

ABSTRACT

The present report evaluated the functionalization of carbon nanotubes (CNTs) and its application as reinforcement in composites of hydroxyapatite (HAp) matrices. HAp is a biomaterial used to replace bone tissues and is very biocompatible; however it presents low values of fracture toughness. This characteristic limited its usage to sites with low load solicitation. The functionalization of CNTs aims the improvement of the bonding between the matrix and the reinforcement. This method also contributes to the dispersion of CNTs when it is added to the HAp in an aqueous media, aiming the homogeneity of the solution. Three functionalizations, using different acids (H_2SO_4 , HNO_3 e HCl) were tested and evaluated using techniques like electronic microscopy, Raman and infrared spectroscopy, thermogravimetry and water dispersion analysis. Thereafter, functionalization that showed better dispersion in aqueous media was utilized to prepare specimens of Hap/NTCs. Six different formulations were analyzed: without and with 0.1, 0.5, 1.0 and 2.0% in weight of functionalized CNTs and 1% in weight of non-functionalized CNTs. The powder composite was compressed and sintered in argon at 1200°C . Specimens obtained were submitted to compressive mechanical test and their fracture toughness was calculated using the *flattened Brazilian disc specimen*. The fractured face of specimens was evaluated by a scanning electronic microscope (SEM). Experimental results obtained indicated the maintenance of the structure of CNTs after all oxidations tested and the adsorption of functional groups showed more efficiency in two of the three methodologies studied. Mechanical tests pointed a higher tensile resistance and fracture toughness for the composite reinforced with 1% of functionalized CNTs. Above this content, mechanical resistance values decrease. The analysis of the microstructure of composites revealed, nevertheless, a considerable agglomeration of the reinforcement when 2% of CNTs was added to the ceramic matrix. This agglomeration is associated to the decrease on mechanical resistance of the material. The addition of non-functionalized CNTs increases significantly the mechanical resistance and the fracture toughness of the material. Values improved from 13,8 MPa and $1,48 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ to pure HAp composite to 21,5 MPa and $2,15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ to the composite of HAp with 1% of non-functionalized CNTs and to 25,1 MPa and $2,47 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ to the composite with 1% of functionalized CNTs. Analyzing the faces of fracture of the specimens it was confirmed the presence of toughness mechanisms type bridging, pullout and fracture of the reinforcement.

1. INTRODUÇÃO

Nanotubos de carbono (NTCs) têm atraído a atenção de inúmeros pesquisadores devido suas extraordinárias propriedades estruturais, mecânicas, elétricas e térmicas. Tais propriedades fazem deles um elemento fundamental no mundo da Nanotecnologia. Por causa de sua escala e ampla gama de propriedades únicas, os pesquisadores sempre desejaram fazer uso dos nanotubos. Os NTCs já vêm sendo empregados em inúmeras áreas. Na Biotecnologia, por exemplo, estuda-se sua utilização para transporte de medicamento a um determinado local. A aplicação de NTCs como transistores já pode ser encontrada na Indústria Eletrônica, além de sua utilização em diferentes compósitos para inúmeras aplicações (MEYYAPPAN, 2005; THOSTENSON *et al.*, 2001).

A incorporação de NTCs em matrizes, tanto cerâmicas, como poliméricas, vêm sendo uma área de intensa pesquisa e desenvolvimento. O principal foco de interesse tem sido a interface entre a matriz e o NTC, considerada fundamental na definição do efeito reforço nas propriedades mecânicas do compósito.

A utilização de uma combinação de materiais para a obtenção de um melhor conjunto de propriedades é uma técnica bastante consolidada. Os produtos obtidos a partir desta combinação são classificados como materiais compósitos. Sua capacidade de combinar duas ou mais propriedades de materiais distintos em uma mesma estrutura são objeto de inúmeros estudos. Para a fabricação de um compósito, no entanto, alguns pontos relevantes devem ser estudados, destacando-se a interface entre matriz/reforço e a quantidade, percentual de reforço a ser adicionada. A interface e o percentual de reforço devem ser avaliados e utilizados baseando-se nas propriedades de interesse.

A adição de NTCs em diferentes matrizes vem sendo utilizada em diversos campos da Engenharia. Entre essas, a área de biomateriais é bastante emergente, como pode ser observado pelo estudo realizado por Harrison e Atala (2007). Observa-se um considerável aumento em artigos publicados relacionados à aplicação de NTCs em materiais biomédicos desde 2000 (Figura 1.1). No Brasil, atualmente, existem excelentes linhas de pesquisa em biomateriais envolvendo a Odontologia, Ortopedia, Traumatologia e Cardiologia. Entre essas, citam-se os trabalhos feitos para a obtenção de implantes ósseos, a partir do uso de hidroxiapatita sintética.

A hidroxiapatita (HAp) é o principal constituinte mineral dos ossos humanos, representando de 30 a 70% da massa. A HAp é um fosfato de cálcio, tendo como fórmula estequiométrica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão Ca/P igual a 1,67. Estudos recentes vêm analisando a obtenção de implantes ósseos a partir do emprego de hidroxiapatita sintética, por suas propriedades de biocompatibilidade e osteointegração (favorece o crescimento de tecido ósseo sobre sua superfície). Além da HAp, vários outros fosfatos de cálcio são empregados para fins biológicos, pois estes também apresentam biocompatibilidade.

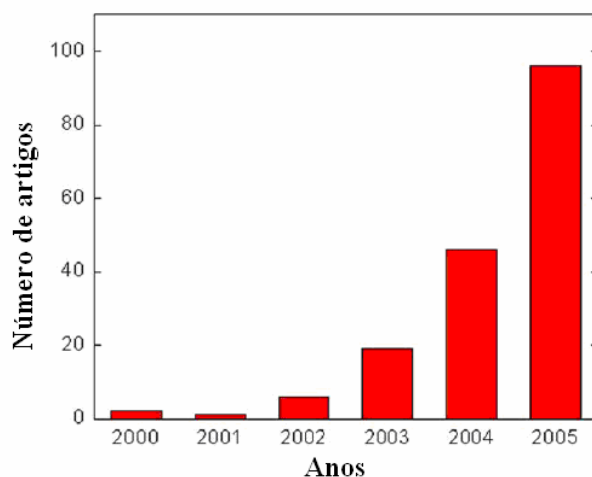


Figura 1.1 Publicação de artigos por ano relacionados à aplicação de NTC em biomateriais (HARRISON e ATALA, 2007).

Os NTCs possuem uma estrutura superficial bem estável, de difícil interação superficial, na qual somente poucos ácidos, quando muito concentrados, são capazes de quebrar as suas ligações. Conseqüentemente, quando um NTC é utilizado como reforço para um compósito, a elevada estabilidade superficial se torna um empecilho na interação da matriz com o reforço. Outra dificuldade notável que interfere na utilização tecnológica de NTCs é sua incontável tendência a formar aglomerados devido a seu tamanho nanométrico.

Para aumentar a interação dos NTCs com uma outra superfície, uma alternativa é o processo de funcionalização. Funcionalização é um processo químico que consiste na inserção de grupos funcionais nas paredes e extremidades do material. Em compósitos, isso proporcionaria uma melhor interação dos NTCs com a matriz. A funcionalização destes proporcionaria também a obtenção de uma melhor dispersão do nanomaterial em uma matriz.

Assim, a funcionalização de NTCs representa potencialmente um fator de otimização da dispersão e da interação de NTCs com a matriz de HAp. Estas características facilitariam a utilização de NTC como material de reforço, visando uma possível aplicação do compósito NTCs/HAp como um biomaterial.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação foi investigar diferentes processos químicos de funcionalização de NTCs, avaliando seu efeito na dispersão dos NTCs em meio aquoso. Além disto, o efeito da adição de NTCs funcionalizados ou não, em uma matriz a base de hidroxiapatita foi investigado em termos de propriedades mecânicas.

Para atingir-se esse objetivo, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- i) Definir uma sistemática para funcionalizar NTCs;
- ii) Dispersão de NTCs em meio aquoso;
- iii) Dispersão de NTCs em uma solução aquosa de HAp;
- iv) Secagem de solução NTCs/HAp;
- v) Conformação e queima de corpos-de-prova a partir de pós NTCs/HAp;
- vi) Avaliação de propriedades mecânicas do compósito NTCs/HAp;
- vii) Associação entre o comportamento mecânico e a microestrutura dos compósitos NTCs/HAp;

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

- i) Os NTCs utilizados são referentes a uma amostragem pontual, aleatória, podendo haver diferenças com outros NTCs, com outras arquiteturas;
- ii) A extrapolação para produção industrial dos resultados obtidos deve levar em conta principalmente o processo de secagem e compactação e o tipo de queima praticada: i) o processo de secagem utilizado não considerou a aplicação industrial, devido à pequena amostragem utilizada. Outros processos de secagem, quando utilizados em grandes quantidades, podem ser aplicados; ii) na conformação dos corpos-de-prova, foi empregada a prensagem axial de duplo efeito. A compactação de pós, obtida por esse processo é típica, não podendo ser transposta diretamente e inteiramente para outros processos de compactação; iii) a queima praticada em laboratório em fornos elétricos tipo mufla difere da queima praticada industrialmente para este tipo de produto.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Carbono

Materiais a base de carbono podem ser encontrados na natureza em diversas formas alotrópicas, carbono amorfo ou cristalino, em forma de grafite ou diamante. Estas inúmeras formas encontradas ocorrem devido à hibridização dos orbitais atômicos, que consiste na formação de orbitais híbridos em sua configuração eletrônica.

Carbono (C) é o sexto elemento da tabela periódica. Cada átomo de carbono possui seis elétrons que ocupam os orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. A mistura dos orbitais $2s$ e $2p$ é chamada de hibridização, onde ocorre a sobreposição do orbital $2s$ semi-preenchido (apenas um orbital) com um, dois ou três elétrons de $2p$ que é denominada hibridização sp^n , onde $n = 1, 2$ ou 3 . Estas hibridizações possibilitam ao carbono ligar-se em diferentes estruturas, como planar, quando ocorre hibridização sp^2 e tetraédrica, quando sp^3 (DRESSELHAUS, 2001).

A literatura cita com maior frequência as quatro seguintes formas alotrópicas do carbono: grafite, diamante, fulereno e nanotubo. Recentemente, foi descoberta a forma alotrópica de nanoespumas.

O diamante é formado por um arranjo periódico de átomos de carbono, onde cada um deles está ligado a quatro vizinhos dispostos simetricamente (Figura 4.1a), ligados quimicamente por covalência. O diamante é um material extremamente duro e possui uma condutividade elétrica muito baixa.

A estrutura do grafite é composta de camadas arranjadas hexagonalmente por átomos de carbono (Figura 4.1b); cada átomo de carbono é ligado por uma forte ligação covalente com três vizinhos coplanares. O quarto elétron da ligação forma uma fraca ligação do tipo van der Waals entre as camadas, com isso a clivagem interplanar é facilitada, o que produz excelentes propriedades lubrificantes (CALLISTER, 2002).

Uma única camada de átomos de carbono, densamente empacotados como em um anel benzênico, é denominado grafeno, este descreve um único plano de grafite, ou seja, uma lâmina de carbono puro com a espessura de um único átomo. Os fulerenos constituem-se de moléculas esféricas e ocas de carbono com uma superfície curva semelhante a uma folha de grafeno. As ligações químicas entre os átomos de carbono estabelecem configurações

geométricas hexagonais e pentagonais. O exemplo mais conhecido é o fulereno C_{60} , mostrado na Figura 4.2, contendo 60 átomos de carbono.

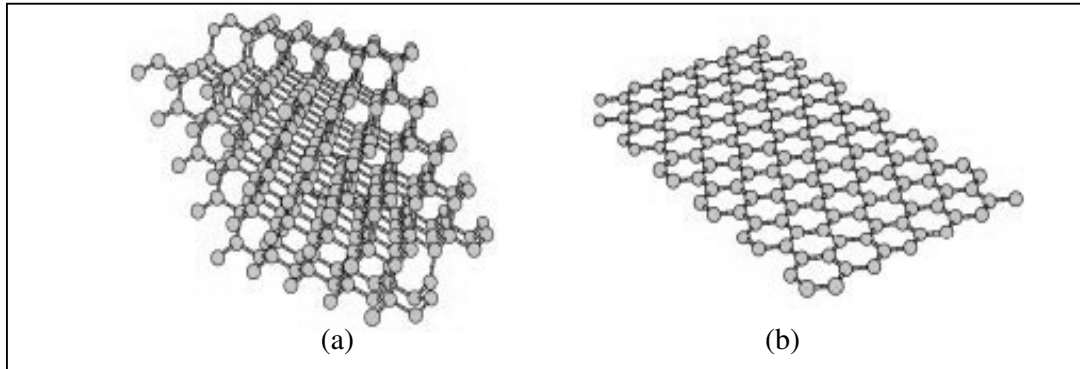


Figura 4.1 Formas alotrópicas de carbono: a) átomos de carbono arranjados em um cristal de diamante; b) átomos de carbono arranjados em folhas de grafite (CAPAZ e CHACHAN, 2003).

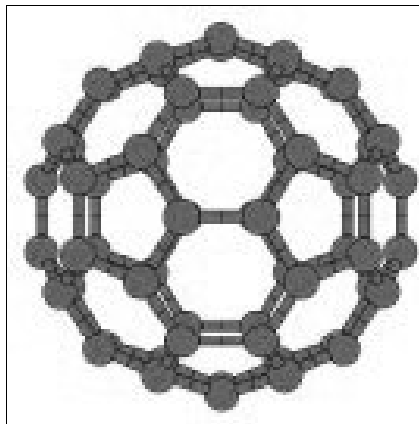


Figura 4.2 A molécula do fulereno C_{60} (CAPAZ e CHACHAN, 2003).

A quinta forma alotrópica do carbono, a nanoespuma, consiste em uma espuma nanométrica de carbono de baixa densidade, apresentando ligações sp^3 em grande parte de sua estrutura (RODE *et al.*, 2000).

Em 1991, Sumio Iijima (1991) demonstrou a existência de outra família de formas elementares de carbono: os nanotubos. Nanotubo de carbono (NTC) é uma forma alotrópica do carbono que possui uma estrutura formada por uma ou múltiplas folhas de grafeno

enroladas de forma concêntrica e cilíndrica, com as extremidades fechadas por um tipo de “abóbada” de grafite. Estes podem ser de dois tipos: os da parede simples (conhecidos como SWNT, do inglês *single-walled nanotubes*), ou seja, formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno (Figura 4.3b), e os de paredes múltiplas (MWNT – *multi-walled nanotubes*), onde várias folhas de grafeno se enrolam de forma concêntrica (Figura 4.3a) para formar os nanotubos de carbono (THOSTENSON *et al.*, 2001).

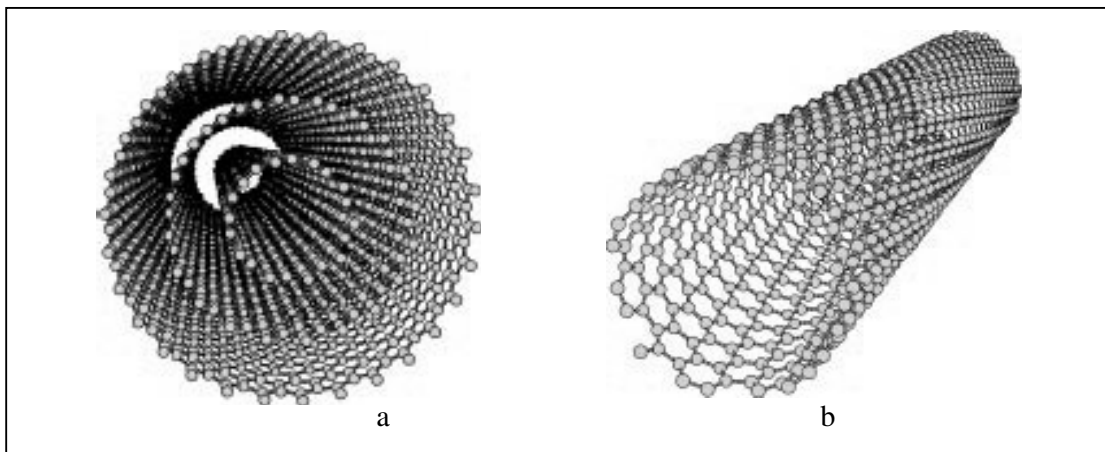


Figura 4.3 Tipos de NTCs: (a) MWNT; (b) SWNT (CAPAZ e CHACHAN, 2003).

Desde a descoberta dos NTCs por Iijima em 1991, tem ocorrido um enorme avanço em inúmeras áreas da Ciência, como no desenvolvimento de materiais avançados e/ou inteligentes, dispositivos eletrônicos, células combustíveis, entre outros. Os NTCs apresentam várias estruturas e propriedades importantes, o que os potencializa a uma série de aplicações práticas.

4.2 Estrutura e Propriedades dos NTCs

Dados experimentais provam as elevadas propriedades e inúmeras aplicações possíveis para nanotubos de carbono, tornando este material um dos mais estudados do último século. Com tamanho potencial, foi dado um grande incentivo tanto industrial quanto acadêmico para o desenvolvimento e pesquisa dos NTCs. Modificação química, funcionalização, preenchimento do tubo, material de reforço e dopagem são algumas das áreas de estudo dos nanotubos. Separação, manipulação e caracterização de NTC individuais

já são bem conhecidas. Atualmente, NTCs já são utilizados em raquetes de tênis, tubos de raios X, biosensores, baterias de lítio-íon entre outros.

4.2.1 Estrutura dos NTCs

Os NTCs podem ser vistos, então, como folhas de grafite enroladas em forma de cilindro, com ligações essencialmente sp^2 (MEYYAPPAN, 2005). A força-motriz para a formação de nanoestruturas fechadas tem sido atribuída à instabilidade do grafeno em dimensões nanométricas provocada pela alta energia das ligações errática (*dangling bond*) em átomos periféricos. Desta maneira, a eliminação de tais ligações seria alcançada com o fechamento da estrutura. (FERREIRA, 2003 *apud* AJAYAN, 1999).

As propriedades dos NTCs dependem de seu arranjo atômico, diâmetro e comprimento do tubo, morfologia e nanoestrutura.

A estrutura dos NTCs é descrita por sua quiralidade, que é definida por um vetor quiral, C_h , e um ângulo de quiralidade, θ (THOSTENSON *et al.*, 2001). Segundo Meyyappan (2005), os NTCs de parede simples, são construídos enrolando a folha de grafeno de modo que os dois pontos finais do vetor de quiralidade se sobreponham. Três estruturas podem ser obtidas para NTC: tipo *zigzag*, *armchair* e *chiral* (Figura 4.4).

O vetor de quiralidade pode ser descrito pela Equação 4.1:

$$C_h = na_1 + ma_2, \quad (4.1)$$

onde a_1 e a_2 são vetores unitários do retículo do grafeno e n e m são números inteiros (direção x e y na camada do grafeno).

O ângulo quiral é definido pela Equação 4.2:

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+2}\right), \quad 0 \leq \theta \leq 30^\circ \quad (4.2)$$

O ângulo quiral para NTCs do tipo *zigzag*, *armchair* e *chiral* é $\theta = 0^\circ$, $\theta = 30^\circ$ e $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, respectivamente. Cada par (n, m) gera um modo diferente de enrolar a folha de grafeno, gerando diferentes tipos de nanotubos. Quando $n = m \neq 0$, formam-se tubos *armchair* e quando $m = 0$ e $n \neq 0$ se obtêm tubos *zigzag*. Para qualquer outra combinação (m, n) , tubos *quirais* são formados (DRESSELHAUS, 2001).

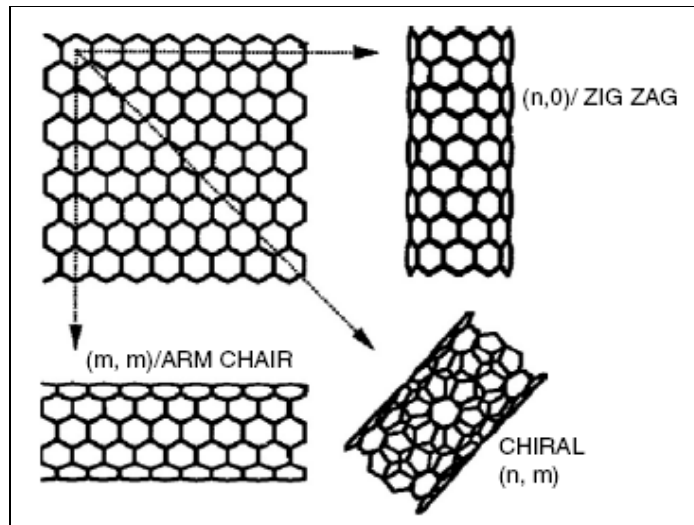


Figura 4.4 Diferentes tipos de NTCs, quanto a sua quiralidade (MEYYAPPAN, 2005).

Segundo Thostenson *et al.* (2001), a quiralidade dos NTCs tem significativa influência nas propriedades do material. A quiralidade do tubo aparenta ter um forte impacto nas propriedades eletrônicas do material. Os NTCs podem ser condutores ou semicondutores, dependendo de sua quiralidade.

Assim como na maioria dos materiais, os NTCs também apresentam defeitos em sua estrutura. Uma forma de defeitos bastante encontrada em NTC são dois pentágonos e dois heptágonos em par, criados pelo rearranjo das ligações covalentes (Figura 4.5).

Estes defeitos são chamados de *Stone-Wales*. Acredita-se que estes defeitos ocorram quando um NTC *armchair* é tensionado na direção axial, resultando em uma deformação plástica (THOSTENSON *et al.*, 2001).

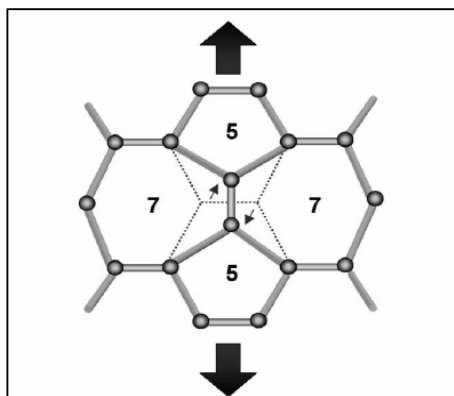


Figura 4.5 Defeito *Stone-Wales* encontrado em NTCs (THOSTENSON *et al.*, 2001).

4.2.2 Propriedades Mecânicas dos NTC

De um modo geral, o comportamento mecânico de um material consiste em sua resposta a uma tensão mecânica. Particularmente, o modo de fratura, frágil ou dúctil, irá depender da quiralidade dos nanotubos. Os NTCs apresentam aparentemente elevada tenacidade, suportando elevadas tensões sem se romper (LOISEAU *et al.*, 2006).

É da resistência das ligações C-C que surge o enorme interesse nas propriedades mecânicas dos NTCs. Teoricamente, os NTCs deveriam ser mais resistentes e rígidos que qualquer outro material. O módulo de elasticidade dos NTCs varia de 3 GPa a 1,8 TPa, dependendo do método de síntese, que definirá sua quiralidade e percentual de defeitos. Emaranhados de SWNT e MWNT apresentam, geralmente, elevada maleabilidade, flexibilidade (GOGOTSI, 2006).

4.3 Síntese dos NTCs

Dentre os métodos conhecidos para a síntese de NTC, destacam-se os métodos de descarga de arco, deposição química de vapor catalisada (CVD) e ablação a *laser*.

4.3.1 Descarga de arco

Este método consiste em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite, em uma câmara que contém um gás inerte. Entre os eletrodos (cátodo e ânodo) passa uma corrente, onde é gerado um plasma. Assim, átomos de carbono são sublimados do ânodo e, então, depositados na forma de nanotubos no cátodo. Este método é excelente para a produção de NTCs tanto de parede simples quanto de parede múltipla de elevada qualidade (DRESSELHAUS, 2001).

Na síntese de descarga de arco, os NTCs obtidos apresentam alguns defeitos como pentágonos e heptágonos nas paredes dos tubos.

4.3.2 Ablação a *laser*

Pela ablação a *laser*, o grafite é vaporizado da superfície de um bastão de grafite pela radiação *laser* na presença de um gás inerte. O fluxo de gás inerte arrasta as espécies de carbono geradas, e as deposita na forma de nanotubos em um coletor cônico de cobre (TERRONES, 2004).

4.3.3 Deposição Química de Vapor Catalisada (CVD)

Na CVD ou CCVD (*Catalytic Chemical Vapour Deposition*), um substrato contendo partículas metálicas catalisadoras (Fe, Ni, Co, Mo) é inserido em um forno sob atmosfera inerte ou redutora, no qual um fluxo de gás contendo hidrocarbonetos insaturados (acetileno, benzeno) é introduzido. De um modo geral, o crescimento de tubos envolve a dissociação de hidrocarbonetos, catalisados pelas partículas metálicas, e saturação dos átomos de carbono em uma nanopartícula metálica, como ilustrado pela Figura 4.6 (DESSELHAUS, 2001).

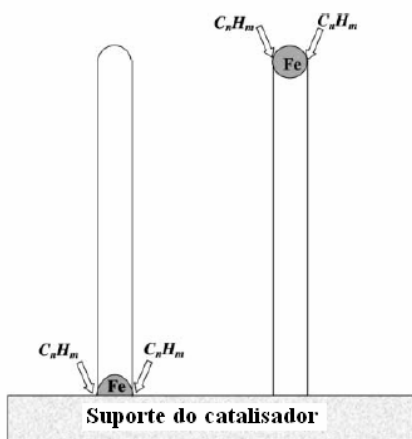


Figura 4.6: Crescimento dos NTCs pelo método CVD (DRESSELHAUS, 2001).

A precipitação de carbono a partir de uma partícula metálica saturada leva à formação de carbonos sólidos tubulares em uma estrutura sp^2 . A formação tubular é favorecida porque um tubo não apresenta ligações erráticas (*dangling bonds*) além de estar em uma forma de baixa energia. A razão para a escolha de catalisadores como Fe, Ni e Co para o crescimento de nanotubos se resume ao diagrama de fases para estes metais e carbono. A elevadas temperaturas, o carbono apresenta uma solubilidade finita nestes metais, o que leva a formação de soluções de carbono-metal e, então, o crescimento tubular mencionado acima (DRESSELHAUS, 2001).

Após sua síntese, uma etapa de purificação é necessária para remover impurezas metálicas derivadas do substrato e dos catalisadores, bem como o carbono amorfo remanescente. Diferentes métodos podem ser utilizados para a purificação do material, tais como tratamento com plasma, métodos térmicos e químicos (YUN *et al.*, 2007).

4.4 Funcionalização de NTCs

O processo de funcionalização de um material consiste na ligação de elementos externos aos átomos superficiais do material, adsorvendo grupos funcionais que irão mudar quimicamente a superfície do mesmo. Especificamente, este procedimento irá mudar a molhabilidade e adsorção e, conseqüentemente, as propriedades superficiais. Geralmente, os NTCs não são estruturalmente perfeitos, apresentando defeitos em suas paredes, além disso, as extremidades dos NTCs são lugares de alta reatividade quando comparados com os átomos do interior do tubo. A estrutura única dos NTCs não impede a existência de valências insaturadas de átomos de carbono localizadas nos defeitos externos e extremidades dos tubos onde os átomos de carbono apresentam algum caráter sp^3 e, ainda, entre as camadas, para o caso de MWNT. O caráter sp^3 e a maior probabilidade de apresentar defeitos nas extremidades dos NTCs acarretam em uma maior funcionalização em suas extremidades (YUN *et al.*, 2007).

Existem diferentes métodos para permitir esta ligação de grupos funcionais na superfície do material, podendo ser química ou termicamente introduzidos. Tratamento com plasma, processos químicos e ácidos são os métodos mais utilizados (YUN *et al.*, 2007).

No procedimento experimental de funcionalização via produtos químicos, NTCs são imersos em um banho de ácidos e submetidos a ultrassom. Em alguns casos, temperatura e agitação são adicionadas ao processo. A vantagem de utilizar o ultrassom durante a presença de ácidos oxidantes é que o ataque do ácido às paredes do NTC é levado ao subsequente rompimento total do tubo no local do ataque. Uma exposição mais prolongada a estes ácidos levaria, porém, ao ataque contínuo às extremidades rompidas, diminuindo o comprimento destes nanotubos (LIU *et al.*, 1998). Após o ataque ácido, os NTCs devem ser filtrados e lavados inúmeras vezes para retirar qualquer ácido ainda presente.

Quando submetidos ao processo de funcionalização, os átomos de carbono ligados a defeitos ou de caráter sp^3 irão, então, reagir com outros elementos, adsorvendo quimicamente diferentes grupos funcionais, dependendo da temperatura e do tipo de material. O oxigênio é o elemento mais facilmente ligado à superfície de carbono. Um aumento na temperatura já eleva as chances de adsorção. Dentre os grupos funcionais que podem ser adicionados, encontra-se carboxila, hidroxila, éster, carbonila, amina, entre outros. O grupo funcional a ser adicionado vai depender do processo utilizado e da capacidade oxidativa do meio.

A adsorção de grupos funcionais à superfície de nanotubos é um processo que tem sido amplamente utilizado, tendo como finalidade tornar os NTCs mais reativos ao meio que

se encontram. NTCs são relativamente inertes quimicamente, reagindo apenas com oxidantes fortes como H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, OsO_4 , CCl_4 , $\text{O}_2(\text{g})$, CF_4 e SF_6 (YUN *et al.*, 2007). Entre esses reagentes, segundo Liu *et al.* (1998), é possível distinguir a taxa de ataque e a reação com os nanotubos. A utilização de ácido sulfúrico e nítrico (3:1) teria, por exemplo, uma taxa de ataque de 130nm/h, enquanto que na utilização do ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (4:1) a taxa de ataque é de 200nm/h.

A funcionalização de NTCs viabiliza, potencialmente, inúmeras aplicações. Entre essas, pode-se citar a dispersão de NTCs em meio aquoso. A elevada área superficial dos nanotubos acarreta em uma grande aglomeração dos mesmos. Com a adição de grupos funcionais, os NTCs tendem a se repelir uns dos outros, mantendo-se em suspensão.

Em um compósito, por exemplo, os grupos aderidos aos NTCs atuam como ramificações, aderindo melhor à matriz. A funcionalização, no entanto, pode ser um tanto quanto prejudicial em algumas aplicações: a condutividade elétrica de um compósito reforçado com NTC pode, eventualmente, diminuir devido a mudança de hibridização sp^2 para sp^3 (YUN *et al.*, 2007).

4.5 Biomateriais

Biomaterial é uma substância (com exceção de drogas) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que durante um período de tempo indeterminado é empregado como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecido, órgão ou função corporal (Conferência de Consenso em Biomateriais para Aplicações Clínicas de 1982).

Os biomateriais são comumente classificados de acordo com o seu comportamento fisiológico em (SANTOS, 2002 *apud* HENCH, 1993):

Biotoleráveis: materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes por meio da formação de camada envoltória de tecido fibroso. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso formada, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos assim como a grande maioria dos metais.

Bioinerte: materiais também tolerados pelo organismo, mas em que a formação de envoltório fibroso é mínimo, praticamente inexistente. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio e carbono.

Bioativos: materiais em que ocorrem ligações de natureza química entre material e tecido ósseo (osteointegração). Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a eles, permitindo a osteocondução por meio do recobrimento por células ósseas. Os principais materiais desta classe são os vidros e vitrocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

Absorvíveis: materiais que, após certo período de tempo em contato com os tecidos, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas em função de ser desnecessária nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante. Os principais exemplos desses materiais são o fosfato tricálcico (TCP) e o poli(ácido lático).

4.5.1 Biomateriais reforçados com NTCs

A maioria dos materiais biomédicos com NTCs está em fase de pesquisa e desenvolvimento. A sua utilização nesta aplicação está relacionada às elevadas propriedades apresentadas pelos NTCs. Os estudos nesta área resumem-se atualmente ao aprimoramento de biomateriais já conhecidos e utilizados comercialmente, com a possibilidade de novas aplicações.

Na engenharia de tecidos biológicos, existem quatro áreas relevantes que os nanotubos de carbono podem ser aplicados:

- i) Rastreamento e indicação de células: nanotubos de carbono estão sendo vistos como um material em potencial para ser utilizado como agente de contraste de imagens para ressonância ótica e magnética;
- ii) Monitoramento do comportamento celular: as propriedades elétricas, grande área superficial e capacidade de reter, imobilizar DNA e outras proteínas apresentada pelos NTCs os tornam componentes ideais para utilização em nanosensores;
- iii) Ampliação, interferência no comportamento celular: nanotubos de carbono poderiam ser componentes dos sistemas de liberação de drogas. Sua vantagem com relação às nanopartículas esféricas é sua possibilidade de funcionalização heterogênea. O fim dos tubos apresenta reatividade química diferente das paredes, o que pode facilitar uma dupla funcionalização;

iv) Utilização em arcabouços para crescimento tecidual (*scaffolds*): os nanotubos proporcionam o reforço estrutural necessário para suporte de tecidos. Pesquisadores já comprovaram que, dispersando uma pequena fração de nanotubos de carbono em um polímero, observa-se uma significativa melhora em sua resistência mecânica (HARRISON e ATALA, 2007).

Além da aplicação em tecidos biológicos, inúmeros estudos têm sido realizados na área biomédica, na obtenção de compósitos reforçados com NTCs, tanto com matriz cerâmica como polimérica. O material cerâmico hidroxiapatita é um dos materiais de grande estudo nesta área. Este material vem sendo reforçado com NTCs, tanto para revestimentos como para um produto final, visando um aumento das propriedades mecânicas deste material.

Hidroxiapatita está sendo muito utilizada também como revestimento de próteses de quadril devido à sua elevada similaridade com o tecido ósseo, induzindo a osteointegração e garantindo uma boa fixação da prótese. A incorporação de NTCs nestes revestimentos vem sendo investigada com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas da hidroxiapatita (BALANI *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2006). A funcionalização dos NTCs é outro grande foco de interesse no momento, para tornar este material viável para aplicações comerciais (ARYAL *et al.*, 2006; LIAO *et al.*, 2007).

Além de estudos de revestimento e tratamento superficial, alguns estudos de sinterização de produtos finais compósitos de HAp e nanotubos de carbono podem ser encontrados na literatura. Segundo Li *et al.* (2007), que investigou a possibilidade de fabricação de um produto com HAp e NTCs, os valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura de HAp reforçada com NTCs são superiores a HAp pura.

4.6 Fosfato de cálcio

Uma maneira conveniente de classificar componentes de fosfato de cálcio é por grupos de razão Ca/P definidas. Geralmente, inúmeros tipos de fosfatos de cálcio, apresentando uma razão Ca/P entre 2,0 e 0,5, podem ser sintetizados a partir da mistura de soluções iônicas de cálcio e fosfato sob condições ácidas ou alcalinas. A Tabela 4.1 apresenta vários tipos de fosfatos de cálcio sintéticos. Os fosfatos de cálcio com elevada razão Ca/P são precipitados em meio básico, enquanto que os que apresentam valores baixos para esta razão são precipitados em meio ácido (AOKI, 1991).

Entre os possíveis fosfatos de cálcio a serem obtidos, na área de biomateriais destacam-se a hidroxiapatita (HAp), whitlockita ou fosfato tricálcico (TCP- β), fosfato de cálcio monohidratado e apatita insaturada. (KALITA *et al.*, 2007). As fases a serem obtidas pelo material irão depender do método e parâmetros de fabricação.

A densidade teórica da hidroxiapatita e TCP são 3,16 e 3,07 g/cm³, respectivamente. A Tabela 4.2 apresenta valores teóricos de tenacidade à fratura para estes materiais. Segundo Aoki (1991), a tenacidade à fratura e resistência à flexão de TCP tendem a apresentar valores maiores que os da hidroxiapatita.

A hidroxiapatita é o principal constituinte mineral de ossos e dentes humanos, representando de 30 a 70% da massa. Esta é muito empregada nas áreas odontológica e médica. Na área odontológica, a hidroxiapatita é utilizada para evitar perda óssea após a restauração ou extração de um dente e, na médica, no revestimento de implantes metálicos.

Tabela 4.1: Tipos de fosfato de cálcio sintéticos e suas relações Ca/P

Ca/P	Fórmula	Nome	Abreviação
2,0	Ca ₄ O(PO ₄) ₂	Fosfato tetracálcico	TeCP
1,67	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hidroxiapatita	HAp
	Ca _{10-x} H _{2x} (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Fosfato de cálcio amorfo	ACP
1,50	Ca(PO ₄) ₂	Fosfato tricálcico (α , β , γ)	TCP
1,33	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·5H ₂ O	Fosfato octacálcico	OCP
1,0	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	Fosfato dicálcico dihidratado (brushita)	DCPD
1,0	CaHPO ₄	Fosfato dicálcico (monetita)	DCP
1,0	Ca ₂ P ₂ O ₇	Pirofosfato de cálcio (α , β , γ)	CPP
1,0	Ca ₂ P ₂ O ₇ ·2H ₂ O	Pirofosfato de cálcio dihidratado	CPPD
0,7	Ca ₇ (P ₅ O ₁₆) ₂	Fosfato heptacálcico (tromelita)	HCP
0,67	CaH ₂ P ₆ O ₂₀	Fosfato tetracálcico dihidrogênio	TDHP
0,5	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	Fosfato monocálcico monohidratado	MCPM
0,5	Ca(PO ₃) ₂	Metafosfato de cálcio (α , β , γ)	CMP

*Fonte: Aoki, 1991.

Tabela 4.2: Valores de tenacidade à fratura para HAp e TCP (AOKI, 1991)

	Tenacidade à Fratura [$MPa\sqrt{m}$]
HAp	1,00
TCP	1,30

A hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, sem apresentar qualquer efeito citotóxico. Vem sendo estudada e aplicada em implantes e próteses (JACKSON e YAVUZER, 2000). A fórmula estequiométrica da hidroxiapatita é $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, com razão Ca/P igual a 1,67.

Inúmeros processos vêm sendo utilizados para a síntese de fosfatos de cálcio, os quais podem ser divididos em dois grandes grupos: (i) método a úmido e (ii) reações em estado sólido. O método a úmido pode, ainda, ser subdividido em (a) precipitação, (b) técnica hidrotérmica e (c) hidrólise de fosfatos de cálcio. Dependendo da técnica, podem ser obtidos materiais com diferentes morfologias, estequiometrias e nível de cristalinidade. Reações em estado sólido, por exemplo, geralmente resultam em um produto bem cristalino, porém exigem elevadas temperaturas e longos períodos de tratamento térmico. Já no caso de precipitação, a temperatura não excede $100^{\circ}C$ e cristais de tamanho nanométrico podem ser preparados. Sua cristalinidade e razão Ca/P dependem fortemente das condições de preparação. Quando utilizada a técnica hidrotérmica, geralmente se obtém um material com elevada cristalinidade e uma razão Ca/P bem próximo ao estequiométrico. A hidrólise de fosfatos de cálcio requer baixas temperaturas e resulta em partículas micrométricas na forma de agulhas (MOBASHERPOUR *et al.*, 2007).

4.7 Dispersão e Potencial Zeta

Dispersão é qualquer disseminação de uma substância ao longo de todo o volume de outra substância. Uma dispersão é formada pela combinação de um dispersante com um disperso (disseminado).

Segundo Pandolfelli *et al.*(2000), tendo como critério o tamanho das partículas dispersas, as dispersões se classificam em:

- Solução: quando as partículas dispersas têm até 1 nm de diâmetro. Não é possível ver as partículas dissolvidas nem com microscopia eletrônica, e a separação das substâncias (disperso e dispersante) é feita através da destilação. Ex.: água + sal.
- Colóide (ou dispersão coloidal): quando as partículas dispersas têm entre 1 nm e 100 nm de diâmetro. Realizando uma centrifugação, é possível separar o disperso do dispersante. Ex.: fumaça, gelatina.
- Suspensão: quando as partículas dispersas têm mais de 100 nm de diâmetro. É possível ver as partículas a olho nu. Geralmente usa-se a decantação ou filtração para separar as substâncias. Ex.: água + areia.

Na dispersão coloidal, quando se adiciona um pó fino a um líquido para formar uma suspensão coloidal, depara-se freqüentemente com o problema de aglomeração das partículas que permanecem unidas por atrações de origem eletrostática. Em suspensões de pós muito finos, a elevada área superficial do pó acentua as forças de superfície (PANDOLFELLI *et al.*, 2000). Para superar este problema, obtendo-se suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas deve ser maior que as forças atrativas. Três mecanismos de dispersão são amplamente conhecidos e utilizados:

- Estabilização Eletrostática: onde as forças de repulsão se originam através do desenvolvimento de cargas elétricas nas partículas em decorrência da interação eletrostática da superfície com o meio líquido.
- Estabilização Estérica: as forças de repulsão são originadas da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico).
- Estabilização Eletroestérica: adsorção de moléculas com grupos funcionais ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas. Os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam, então, uma barreira eletrostática ao efeito estérico.

Para se obter uma estabilização eletrostática, pode-se utilizar do meio em questão, através do pH da solução ou ainda no uso de polieletrólitos. O uso de polieletrólitos para promover a estabilização de suspensões contra a floculação tem sido uma das alternativas mais utilizadas na indústria cerâmica. Esta classe de polímero caracteriza-se por apresentar grupos ionizáveis às cadeias, proporcionando um efeito de repulsão eletrostática que se soma

à barreira estérica oferecida por moléculas poliméricas. Entre os polieletrólitos mais utilizados, encontra-se o ácido poliacrílico (PAA) e o ácido polimetacrílico (PMAA).

De um modo geral, nos produtos vendidos comercialmente, os grupos ácidos desses polieletrólitos são neutralizados com hidróxido de sódio, ou amônia, formando respectivamente o poliacrilato e o polimetacrilato de sódio (Na) ou amônia (NH₄) (ORTEGA *et al.*, 1997).

Na superfície de partículas sólidas cristalinas, os planos cristalográficos de átomos estão normalmente expostos e há um grande número de ligações atômicas incompletas tanto nas superfícies quanto nas arestas e vértices das partículas cristalinas. Devido à presença de tais insaturações, partículas colocadas em meio aquoso desenvolvem cargas superficiais. O aparecimento de cargas elétricas na superfície das partículas gera, então, um potencial elétrico superficial positivo ou negativo. O valor de pH no qual a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio (H₃O⁺) e hidroxila (OH⁻) é conhecido como ponto de carga zero do material (pcz) uma vez que corresponde a condição de neutralidade elétrica da partícula (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

O potencial elétrico originado das partículas sólidas atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária presentes na solução ao seu redor. Estes íons formam uma camada denominada camada de Stern, reduzindo o potencial elétrico de superfície (Figura 4.7). Estes íons irão atrair contra-íons para regiões próximas à partícula, formando uma camada denominada camada difusa. Esta região de desequilíbrio de cargas na interface partícula/líquido é conhecida como a dupla camada elétrica da partícula (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

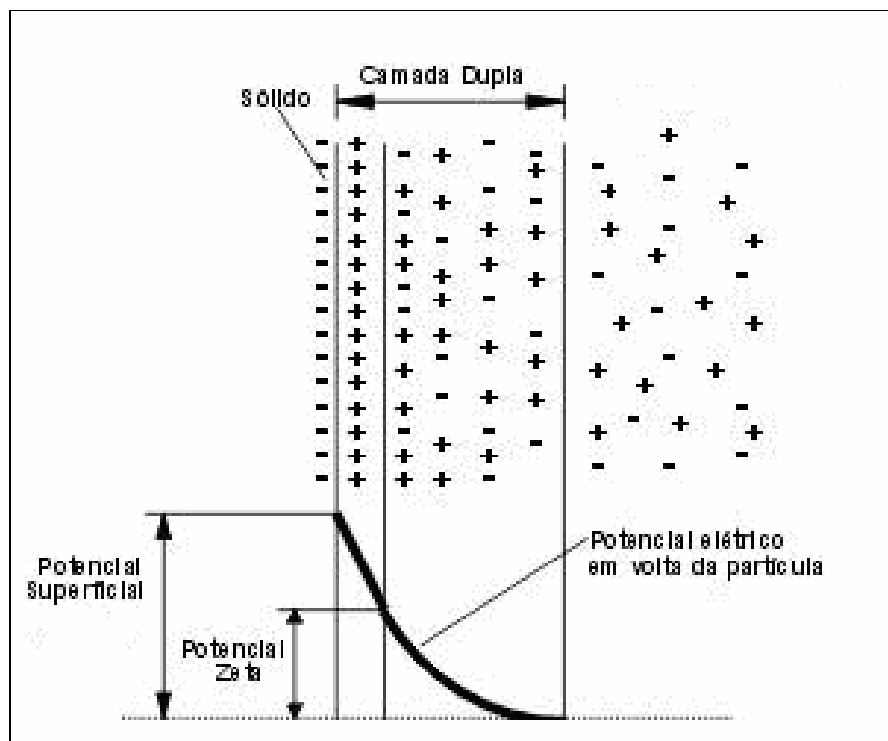


Figura 4.7: Modelo elétrico da camada dupla de uma superfície sólida com carga negativa (REV. MEIO FILTRANTE, 2003).

Um dos efeitos de superfície mais importantes que ocorrem em partículas quando em meio líquido é o efeito electrocinético, efeito este originado pelas cargas presentes na interface destas partículas. Os fenômenos electrocinéticos estão associados ao movimento de partículas carregadas através de um meio contínuo ou do movimento do meio contínuo sobre uma superfície carregada. Este efeito causado pela formação de cargas elétricas nas interfaces é chamado de potencial zeta.

Os conhecimentos sobre o potencial zeta são muito úteis para entender e controlar as suspensões coloidais. A parte da Ciência que estuda o movimento das partículas num eletrólito (a migração das partículas de uma solução coloidal sob a influência de um campo elétrico) é chamada eletroforese.

O potencial zeta pode ser quantificado medindo a velocidade das partículas coloidais em um campo elétrico. Desta maneira o potencial zeta pode ser medido de uma maneira simples, enquanto que o potencial superficial não pode ser medido. Esta é uma maneira efetiva de controlar o comportamento do colóide, uma vez que ele indica mudanças do potencial superficial e das forças de atração/repulsão dos colóides.

Quando o potencial zeta está sendo medido, pode haver um ponto em que a curva passa através do potencial zero. Este ponto é chamado ponto isoelétrico, muito importante sob o ponto de vista prático, pois em sistemas coloidais, este ponto seria o de maior instabilidade do sistema. O ponto isoelétrico indica a ausência de movimentação das partículas carregadas, na presença de um campo elétrico, sugerindo que as cargas eletrostáticas estão em equilíbrio.

4.8 Compósitos

Atualmente, a utilização de uma combinação de dois ou mais materiais para a obtenção de um melhor conjunto de propriedades é uma técnica muito utilizada, originando a classe de materiais compósitos. Estes materiais têm sido objeto de inúmeros estudos devido à sua capacidade de combinar duas ou mais propriedades de materiais distintos em uma mesma estrutura. Os materiais que compõem um compósito são classificados em matriz e reforço, sendo o material matriz o que confere estrutura ao produto.

Como exemplo de materiais compósitos em biomateriais, cita-se a deposição de filme de fosfato de cálcio (hidroxiapatita) sobre a superfície do titânio poroso, cuja combinação melhora a biocompatibilidade do implante com o osso (MULLER *et al.*, 2008).

Uma microestrutura cerâmica apresenta sempre defeitos e trincas em seu interior, se o material é carregado por uma tensão uniforme, uma fratura irá iniciar na maior falha presente em sua microestrutura, esta indicará a tensão crítica do material. Abaixo deste valor, o material está essencialmente estocando energia elástica. Quando a tensão crítica é atingida, uma trinca se inicia e a energia estocada se concentra na ponta da trinca que se propaga pelo material. Um cerâmico típico não apresenta nenhum mecanismo para impedir esta propagação, resultando em uma fratura frágil catastrófica.

Mecanismos de tenacificação são, então, utilizados para evitar ou retardar esta fratura frágil, dentre eles citam-se (i) transferência de módulo, (ii) aplicação de uma pré-carga, (iii) deflexão de fissuras, (iv) pontes (*bridging*), (v) arrancamento (*pullout*) e (vi) blindagem da trinca por microtrincamento, zona dúctil e transformação de fase (RICHERSON, 1992). Estes mecanismos visam à dissipação da energia que seria utilizada para a propagação da trinca. A utilização de nanotubos de carbono como reforço baseia-se na utilização de dois destes mecanismos de tenacificação: a transferência de módulo e o arrancamento.

Transferência de módulo envolve um material reforço de elevado módulo elástico em uma matriz de baixo módulo elástico. Quando uma tensão é aplicada no material compósito,

esta tensão é transferida da matriz para o reforço. Neste mecanismo, inúmeros são os fatores que contribuem para uma maior tenacificação do material, dentre eles destacam-se a diferença entre os módulos elásticos, que devem ser o maior possível; a fração em volume do reforço; a razão aspecto, caso esta seja o reforço; e a ligação interfacial da matriz com o reforço. Para a transferência de tensão, o material requer um nível de ligação razoável para que não ocorra cisalhamento nesta interface, reduzindo a quantidade de carga transferida.

O mecanismo de arrancamento consiste no arrancamento do reforço presente na matriz, quando na propagação de uma trinca. Parte da energia que seria despendida para a propagação é utilizada para arrancar o material da matriz. Este mecanismo é frequentemente acompanhado pela tenacificação por pontes.

4.9 Métodos de Caracterização

4.9.1 Microscopia Eletrônica

A observação direta da estrutura morfológica de um material está limitada a 70 μ m (olho humano). A microscopia surgiu para suprir esta limitação humana, produzindo imagens ampliadas do material.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) estão entre as principais técnicas utilizadas para estudar materiais nanoestruturados. A técnica de MET, por exemplo, é a única que permite observar diretamente detalhes da morfologia dos NTCs, como, por exemplo, contar o número de paredes, o espaçamento entre estas e observar o preenchimento ou não da cavidade interna do nanotubo.

4.9.2 Espectroscopia Raman

Espectroscopia é a ciência que trata da interação da matéria com vários tipos de radiação eletromagnética. Nesta técnica ocorre o levantamento de dados físico-químicos através da transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra.

Em nível molecular, a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, e este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico é chamado de espalhamento Raman. No espalhamento inelástico de

luz, a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula e pode ser entendido como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia. Sua atividade depende da variação do momento de dipolo (pelo campo eletromagnético incidente) com a vibração.

Este processo inelástico de espalhamento pode ocorrer com uma mudança da energia vibracional, rotacional ou eletrônica da molécula, e é denominado de efeito Raman. No efeito Raman, ocorre a absorção do fóton em uma excitação eletrônica da molécula, geração ou absorção de um fônon e emissão de um fóton.

A probabilidade de o espalhamento Raman ocorrer é muito pequena (aproximadamente 1 em 10^7 fótons) devido ao fato de que isto envolve a excitação para um nível de energia virtual que é apenas permitido por um período muito curto de tempo. Se a energia fóton absorvido ou emitido coincidir com a energia de umas das transições eletrônicas da molécula, a probabilidade desse processo ocorrer se torna bastante elevada. Este fenômeno é denominado de espectroscopia Raman ressonante.

Basicamente, a Espectroscopia Raman está interessada na leitura das variações de energias entre os fótons difundidos, quando os primeiros atingem uma porção de matéria. Este fenômeno é explicado pelos princípios da Mecânica Quântica que demonstra que o efeito fotoelétrico ocorre devido à luz ser constituída de fótons cuja energia ($h\nu$) pode ser transferida para um elétron, quando aqueles colidem com uma superfície. A teoria também nos diz que um elétron, ao receber esta quantidade de energia, poderá passar de um nível de menor energia para um de maior e, em seguida, retornar ao estado de energia anterior. Este retorno implicará na emissão de um fóton.

Especificamente, a Espectroscopia Raman permite ler a diferença de energia entre os fótons incidentes e a energia dos fótons emitidos pela parcela de elétrons que não retornam exatamente para o mesmo nível. Se a energia dos fótons incidentes for muito superior à distância energética entre os dois níveis vibracionais, a probabilidade de absorção é quase nula; assim, se o nível final do elétron for o mesmo do inicial, não haverá variação de energia. Agora, se o nível final for diferente do inicial, é porque ocorreu uma re-emissão do fóton em outra direção qualquer ao decair do nível de energia, indicando perda ou ganho de energia pela molécula e o fóton difuso terá uma energia diferente do fóton incidente. Neste caso, a molécula e sua vibração roubaram um pouco da energia do fóton. Esse é um tipo de espalhamento Raman.

Outro tipo de espalhamento Raman é quando o elétron já se encontra em um nível de energia acima do estado fundamental e, quando o fóton incide sobre a molécula, este elétron é excitado e decai para seu estado fundamental. Neste caso, o fóton é que está roubando um pouco de energia da molécula.

Quando a energia do fóton diminui, gerando uma vibração da molécula, o processo é chamado de Stokes. No outro caso, em que a energia do fóton aumenta, roubando energia de vibração da molécula, o processo é chamado de anti-Stokes.

A agitação térmica é que faz as moléculas começarem a vibrar, mesmo antes de receberem luz, o ambiente que se encontra a amostra, troca calor com as moléculas, excitando algumas delas a seus modos normais de vibração. São essas que podem produzir o espalhamento Raman anti-Stokes. Normalmente, em uma amostra a temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado fundamental é muito maior que o de moléculas já excitadas termicamente. Portanto, o número de processos do tipo Stokes é maior que o número de processos anti-Stokes.

A luz Raman espalhada é coletada por um espectrômetro, onde sua intensidade é mostrada em função de sua mudança de frequência (deslocamento Raman). O deslocamento Raman é frequentemente medido em número de onda (cm^{-1}), uma unidade conveniente para relacionar a mudança de frequência da luz espalhada em relação à frequência da luz incidente.

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada no estudo da estrutura de sistemas moleculares. As vantagens da Espectroscopia Raman é que seu processo é não destrutivo, pode ser realizado na presença de ar, para amostras sólidas, líquidas ou gasosas, sem exigência prévia de preparação de amostras.

Esta técnica pode ser utilizada em conjunto com a espectroscopia de infravermelho como uma análise complementar. Nos últimos 20 anos, Espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada no estudo de materiais a base de carbono.

4.9.3 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A FT-IR (do inglês, *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*) é uma técnica analítica de extrema importância tanto para análise qualitativa quanto para análise quantitativa, que visa identificar grupos funcionais de moléculas mediante o estudo das vibrações das moléculas na presença da fonte de energia eletromagnética infravermelho. Esta é uma técnica muito utilizada para materiais orgânicos. Na região do infravermelho, ocorre o

fenômeno de absorção devido à mudança de estados rotacionais ou vibracionais das moléculas (SOCRATES, 1994). Pode-se concluir que a espectroscopia de infravermelho é a medida da absorção da radiação infravermelha por um determinado material.

A interpretação de espectros de FT-IR se dá pela utilização de grupos com frequências conhecidas, padrões. Estas frequências ocorrem dentro de limites bem restritos, porém interferências ou perturbações podem causar uma mudança nas características das bandas devido à influência da eletronegatividade dos grupos/átomos vizinhos, geometria espacial da molécula ou ainda mistura mecânica de modos vibracionais (SOCRATES, 1994).

Cada ligação química vibra em diferentes frequências, correspondente a diferentes níveis de energia, apresentando diferentes bandas de absorção. Alguns grupos funcionais apresentam mais de uma banda de absorção característica, o que auxilia quando dois ou mais grupos funcionais absorvem radiação na mesma região.

Existem diferentes modos de vibração de uma molécula, esta só absorve radiação infravermelha quando a energia é quântica (fótons – $h\nu$) e ocorre mudança no momento dipolar. As bandas de absorção podem ser consideradas por sua origem, por vibrações de estiramento, por vibrações de flexão, entre outros (SOCRATES, 1994). Os átomos envolvidos em vibrações de estiramento e flexão geralmente determinam as frequências de adsorção.

O espectro de infravermelho pode ser dividido em duas partes, a primeira entre 4000 e 1400 cm^{-1} identifica os grupos funcionais claramente, já a região abaixo de 1400 cm^{-1} é conhecida por região de impressão digital (*fingerprint region*) e é dificilmente utilizada para identificar componentes devido à sua elevada complexidade. Uma análise nesta região só se torna adequada quando acompanhada de ensaios complementares.

Quando NTCs são submetidos a uma radiação de infravermelho, ocorre uma mudança no carregamento elétrico entre os átomos de carbono que induz a formação de um dipolo elétrico. A elevada simetria apresentada por NTCs gera sinais de infravermelho muito fracos devido a uma baixa mudança em seu estado carregado. Esta pequena mudança leva a uma indução muito pequena ou nula de dipolos elétricos, resultando em um espectro sem bandas para os NTCs. Sendo assim, a banda característica de ligações C=C à aproximadamente 1600 cm^{-1} não é vista para NTCs. Já para NTCs funcionalizados, estas bandas podem ser claramente identificadas. O processo de oxidação quebra a simetria dos nanotubos, o que aumenta a geração de dipolos elétricos induzidos e sinais passam a ser detectados.

Esta técnica de análise instrumental pode ser acoplada a outras técnicas como cromatografia gasosa, líquida e analisador termogravimétrico.

4.9.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) envolve o monitoramento contínuo da massa da amostra em função da temperatura em uma atmosfera controlada, enquanto a temperatura da amostra é aumentada, ou seja, mede as variações de massa da amostra em função da temperatura. Os resultados são geralmente expressos na forma de um termograma de massa (%) em função da temperatura.

Esta técnica é empregada para uma vasta gama de substâncias, que vão de sólidos a líquidos diversos. Alguns eventos normalmente estudados por termogravimetria incluem reações de decomposição, formação de novas fases e componentes, determinação das temperaturas de ebulição e sublimação de substâncias, adsorção, oxidação dos metais, determinação de componentes em polímeros pela temperatura de degradação destes, entre outros tantos.

4.9.5 Difração de Raios X (DRX)

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados, que são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento da onda (CALLISTER, 2002).

O raio X é uma forma de radiação eletromagnética que possui elevada energia e curto comprimento de onda, sendo este da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos (CALLISTER, 2002). Este fenômeno possibilita os raios X de comprimento de onda determinados serem utilizados para análises de cristais. Quando um feixe de raios X definido difrata em um cristal desconhecido, a medida dos ângulos de difração dos raios emergentes podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina.

Cada plano de átomos de um cristal se comporta como uma superfície refletora. O raios X incidente em cada plano de átomos do cristal é refletido a um ângulo igual ao ângulo de incidência. No entanto, quando raios são refletidos em planos diferentes do cristal, estes percorrem caminhos diferentes, gerando uma diferença de fase entre os raios difratados nos diferentes planos. Esta diferença de fase poderá produzir interferência construtiva ou destrutiva, dependendo do comprimento de onda do raios X, do ângulo de incidência e do espaçamento entre os sucessivos planos de átomos do cristal. Quando a diferença de fase entre os raios refletidos nos diferentes planos atômicos for um número inteiro de comprimento de

onda ($n\lambda$), teremos interferência construtiva e a Lei de Bragg pode ser aplicada. A Equação 4.3 representa a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4.3)$$

onde n é um número inteiro (correspondente a ordem), λ é o comprimento de onda do raios X incidente, d é a distância entre os planos atômicos do cristal e θ é o ângulo entre a direção de incidência do raio X e um plano atômico do cristal.

O fenômeno de difração é utilizado no estudo da estrutura de cristais e moléculas. Mais especificamente, esta técnica pode ser utilizada na identificação e quantificação de fases cristalinas, na determinação de parâmetros da célula unitária, orientação e tamanho de cristalitos e tensão residual.

4.9.6 Ensaio de compressão diametral

A dificuldade de se obter a resistência à tração diretamente para materiais cerâmicos levou ao desenvolvimento de métodos indiretos para a sua determinação. Dentre eles cita-se o ensaio de compressão diametral, desenvolvido por Lobo Carneiro, em 1943. Este ensaio, conhecido como ensaio brasileiro de compressão diametral ou ainda *disco brasileiro*, consiste na compressão diametral de um corpo-de-prova. A aplicação de duas forças concentradas e opostas de compressão em um cilindro gera, ao longo do diâmetro solicitado, tensões de tração uniformes perpendiculares a este diâmetro.

A partir do ensaio de compressão diametral, pode-se obter um valor de resistência à tração indireta, segundo a Equação 4.4.

$$\sigma_{tração} = \frac{2P}{\pi DL} \quad (4.4)$$

Sendo P a carga máxima aplicada, D o diâmetro do corpo-de-prova e L a sua espessura.

4.9.7 Ensaio para determinação de Tenacidade à Fratura

A propriedade de tenacidade à fratura é um valor de extrema importância para a caracterização de materiais cerâmicos. Utiliza-se a tenacidade à fratura como um parâmetro para medir a fragilidade de componentes cerâmicos. Os dois métodos mais utilizados para definir a tenacidade à fratura são: (i) por ensaio de microdureza, através da indentação e (ii)

por ensaio de flexão. O principal método utilizado é ainda o ensaio de flexão. No entanto, a dimensão das amostras, bem como o número de amostras mínimo para este ensaio, exigem uma significativa quantidade de material. Quando se utiliza materiais em escala nanométrica, este método se torna inviável.

A tenacidade à fratura (K_{IC}) é uma propriedade que representa a medida da resistência de um material à fratura frágil, quando na presença de uma trinca. A sua unidade no Sistema Internacional é $MPa\sqrt{m}$ (CALLISTER, 2002).

Quando uma trinca está presente em um material sob carregamento, a concentração de tensões nesta trinca é indicada em termos do fator de intensidade de tensões K_I , K_{II} e K_{III} . Os números subscritos referem-se à direção de carregamento aplicado em relação à posição da trinca. Estes três modos fundamentais de concentração de tensões proporcionam um deslocamento diferente da superfície da trinca. Esses modos estão ilustrados na Figura 4.8 (RICHERSON, 1992).

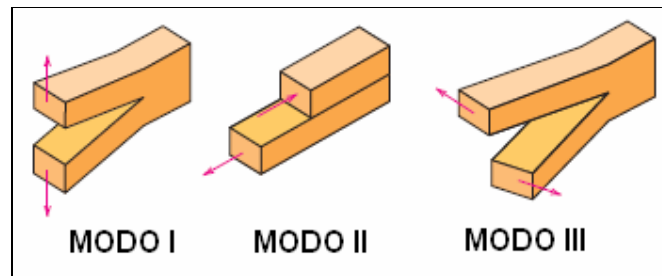


Figura 4.8: Modos de concentração de tensões (RICHERSON, 1992).

O modo I consiste em um modo de abertura (ou de tração), enquanto que os modos II e III são modos de deslizamento e de rasgamento, respectivamente (CALLISTER, 2002).

Quando utilizado o ensaio de microdureza para medir a tenacidade à fratura, esta é calculada a partir da carga utilizada e do comprimento da trinca originada durante a indentação. Assume-se que o componente cerâmico esteja livre de quaisquer tensões residuais antes de ser realizada a indentação (ELSSNER *et al.*, 1999).

Quando uma indentação é realizada em materiais cerâmicos e o limite elástico é excedido, uma zona de deformação plástica é desenvolvida abaixo do indentador. O indentador induz uma tensão de tração logo abaixo e nos arredores da indentação. Além da tensão de

tração, ocorrem também tensões compressivas causadas pela aplicação de carga pelo indentador. Quando a carga máxima é atingida, trincas se formam nas extremidades da pirâmide indentada. Uma vez que a carga é removida, a tensão de compressão que estava restringindo a propagação das trincas cessa e as trincas se propagam até obterem seu comprimento final. Neste processo, a trinca cresce até um ponto em que a intensidade da tensão está em equilíbrio com a tenacidade do material (ELSSNER *et al.*, 1999).

Relacionando então os parâmetros mencionados acima, obtém-se a Equação 4.5, da tenacidade à fratura a partir do ensaio de microdureza Vickers:

$$k_{IC} = 0,016 \frac{P}{\sqrt{C^3}} \sqrt{\frac{E}{H}} \quad (4.5)$$

A carga de indentação (P) e o comprimento da trinca (C) são obtidos diretamente do teste. O módulo de elasticidade (E) é característico do material e a dureza (H) deve ser medida pela indentação.

A grande vantagem de utilização deste método para obter a tenacidade à fratura está no fato de uma pequena quantidade de material ser suficiente para o estudo do mecanismo de fratura frágil dos materiais (ELSSNER *et al.*, 1999).

O ensaio de flexão com entalhe utilizado para medir a tenacidade à fratura é um método bastante conhecido e comumente utilizado. Um entalhe estreito é introduzido em um corpo-de-prova para ensaio de flexão. Este entalhe é fácil de ser introduzido e de ser medido precisamente. Para medir, então, a tenacidade à fratura do material, utiliza-se um aparato para teste de flexão de quatro pontos (AMIM, 1991). Os dados obtidos neste ensaio fornecem, então, valores de tenacidade à fratura.

Um outro método para calcular a tenacidade à fratura é conhecido por Determinação da tenacidade à fratura pela amostra disco brasileiro modificado (do inglês, *Determination of fracture toughness by flattened Brazilian disc specimen*). Esse método foi utilizado no presente trabalho. A tenacidade à fratura é medida a partir de um ensaio de compressão diametral adaptado.

Em 1959, Wang *et al.* (2004a) *apud* Hondros (1959) desenvolveram uma aproximação para medir módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson utilizando o disco brasileiro. Desde então, inúmeros pesquisadores foram aprimorando o ensaio em amostras com esta geometria, bem como as possíveis propriedades que poderiam ser obtidas a partir destes corpos-de-prova.

Em 1993, Wang *et al.* (2004a) *apud* Guo *et al.* (1993) propuseram um método simples de determinar a tenacidade à fratura modo I de materiais, a partir do disco brasileiro: uma carga de compressão (P) é aplicada sobre o material, assumindo ser uniformemente distribuída em um arco de ângulo 2α mostrado na Figura 4.9. A grande vantagem do método é a conveniência em sua preparação das amostras, já que os corpos-de-prova não precisam de trincas nem entalhes em sua geometria. A trinca necessária para o ensaio é gerada por si só no decorrer do teste. Outra vantagem deste ensaio é que o ponto crítico para determinar a tenacidade à fratura é facilmente identificado a partir dos dados obtidos e a medida do tamanho da trinca não é necessária.

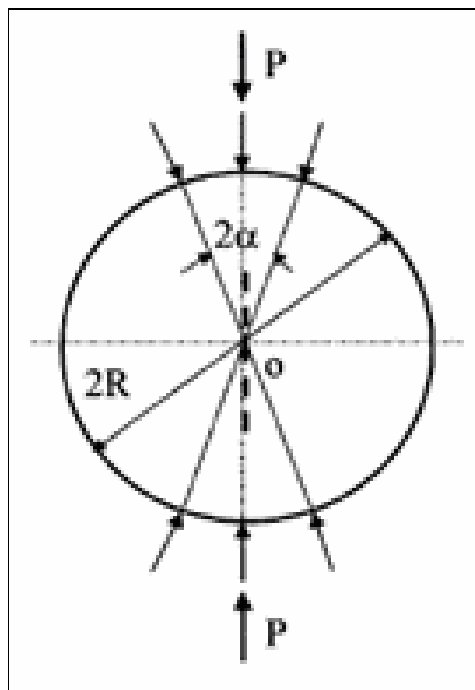


Figura 4.9: Corpo-de-prova proposto por Guo para determinar tenacidade à fratura (WANG e XING, 1999).

No entanto, para o ensaio ocorrer corretamente, uma condição deve ser satisfeita: durante o carregamento, a trinca deve iniciar no centro do corpo-de-prova e então se propagar pelo diâmetro do mesmo. Para isto, Wang *et al.* (2004a) *apud* Guo *et al.* (1993) comprovaram que a trinca só irá se iniciar no centro do corpo-de-prova quando o ângulo do arco sob carregamento for $2\alpha > 19,5^\circ$.

Seguindo esta teoria, Rasch e Kollenberg (2005) simularam a distribuição de tensão para um corpo-de-prova com esta geometria a partir do método de elemento finito (do inglês, *Finite Element Method*), comprovando assim que a maior tensão seria na direção vertical central do corpo-de-prova (Figura 4.10).

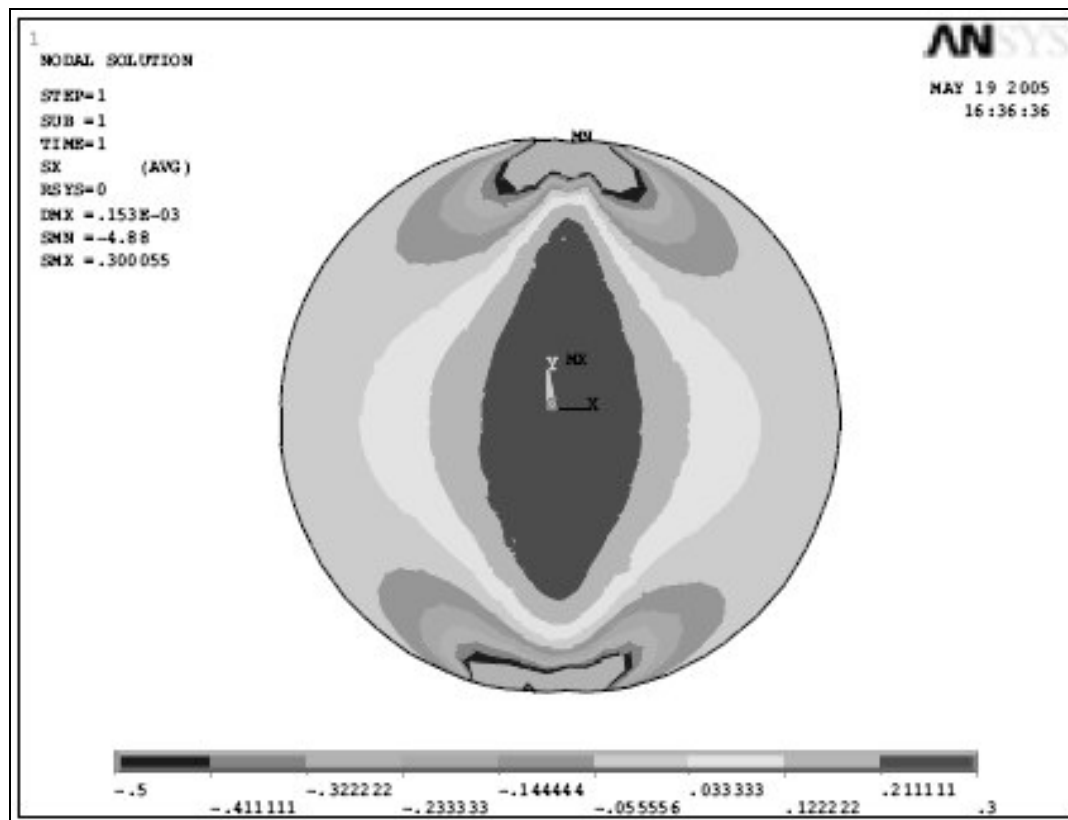


Figura 4.10: Simulação da distribuição de tensões em disco brasileiro (RASCH, 2005).

Nestas condições, a trinca se iniciaria, entretanto, verticalmente no centro do corpo-de-prova, assumindo modo I de propagação de trinca.

O método proposto por Guo *et al.* apresenta, no entanto, alguns pontos práticos questionáveis, como a garantia de a trinca se iniciar no centro do disco e como o ângulo de carregamento afetaria a iniciação da trinca. Além disto, o carregamento no arco da amostra é de difícil precisão, devendo-se considerar a distribuição de pressão neste arco uniforme.

Wang e Xing propuseram, então, em 1999 algumas melhorias no corpo-de-prova desenvolvido por Guo *et al.* (1993), no sentido da obtenção de um valor mais confiável para medir a tenacidade à fratura. O corpo-de-prova proposto por Wang e Xing passou a ser conhecido por *disco brasileiro modificado* (do inglês, *flattened brazilian disk*). Neste método corrigido, dois planos (chanfros) opostos e de igual largura são introduzidos no disco (Figura 4.11). Esta modificação facilita o carregamento das amostras, além de tornar a carga de compressão aplicada mais uniforme.

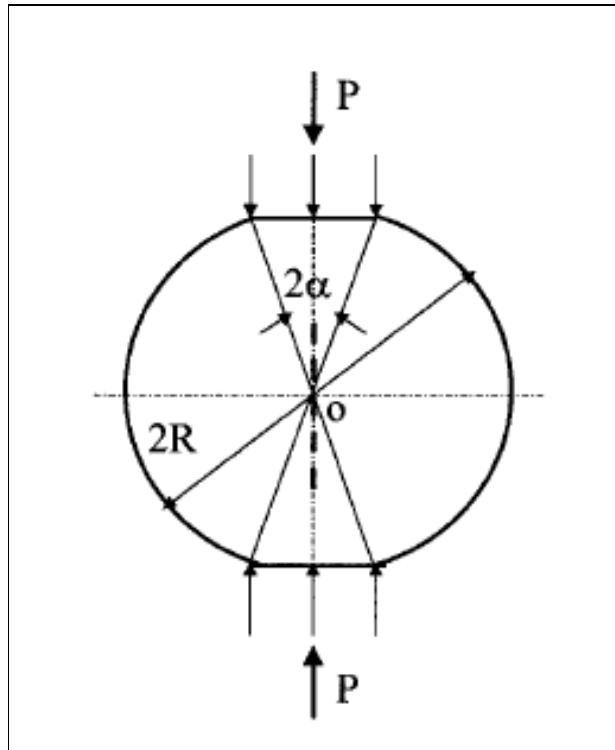


Figura 4.11: Ilustração do corpo-de-prova modificado por Wang (WANG e XING, 1999).

Um teste comparativo de tensão foi realizado entre o disco brasileiro original e o modificado. Wang e Xing comprovaram que a distribuição da tensão no diâmetro para ambos os corpos-de-prova é praticamente idêntica. Sendo assim, a condição para iniciar a propagação da trinca no centro da amostra é válida, também, para o disco modificado. Utilizando-se métodos numéricos, o fator de intensidade de tensão (K) foi colocado em uma forma adimensional (Φ_{max}). Este valor adimensional foi calculado para dois ângulos, $2\alpha = 20^\circ$ e $2\alpha = 30^\circ$.

Quando $2\alpha > 19.5^\circ$, pode-se esperar que a trinca se inicie no centro do corpo-de-prova e se estenda ao longo do diâmetro do disco. Como mostrado na Figura 4.12, os valores de K_I aumentam gradualmente do zero (ponto a), que corresponde à iniciação da trinca, até um ponto máximo (b) onde Φ_{max} é obtido. Após, o K_I diminui até a fratura total da amostra. Na região ab , a propagação da trinca é instável, ou seja, a trinca continuará a crescer mesmo se a carga for mantida constante. Já a região bc apresenta uma propagação estável da trinca, fazendo com que a trinca só cresça quando a carga aplicada aumenta. O ponto b está entre o

comportamento instável e estável do material, é este o valor necessário para calcular a tenacidade à fratura.

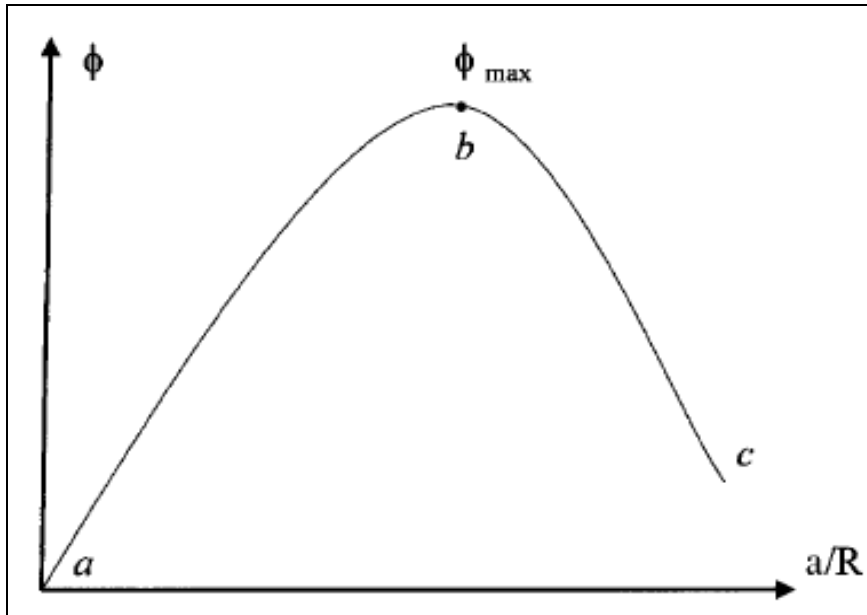


Figura 4.12: Variação do fator de intensidade de tensões adimensional (Φ) em função da razão adimensional a/R (WANG e XING, 1999).

Para materiais frágeis, a tenacidade à fratura pode ser considerada como uma constante do material, sendo assim, qualquer ponto durante a propagação da trinca poderia ser utilizado para determinar K_{IC} , desde que a carga exata e o comprimento da trinca fossem conhecidos. No entanto, a escolha do ponto b como o ponto crítico é devido a este ponto apresentar o fator de intensidade de tensão máximo, que pode ser determinado anteriormente ao teste, para qualquer geometria da amostra, não sendo necessário calcular o comprimento crítico da trinca.

A fórmula desenvolvida, então, por Wang é a da Equação 4.6:

$$K_{IC} = \frac{P_{min}}{\sqrt{Rt}} \phi_{max} \quad (4.6)$$

Onde P_{min} é a carga aplicada no ponto b , que pode ser identificada a partir dos resultados do ensaio de compressão, R e T são o raio e a espessura do corpo-de-prova, respectivamente, e Φ_{max} é o fator de intensidade de tensões máximo que será 0,78 para um ângulo de carregamento $2\alpha = 20^\circ$ e 0,58 para um ângulo de carregamento $2\alpha = 30^\circ$.

Figura 4.13 apresenta uma curva típica de compressão (carga aplicada em função do deslocamento da máquina) para discos brasileiros modificados. Pode-se dividir este gráfico em três estágios: o estágio 1 ($0a$) representa a deformação elástica do disco; estágio 2 (ab) quando ocorrem iniciação e propagação instável da trinca; e estágio 3 para a propagação estável da trinca. A partir do ponto b , a carga aplicada deve aumentar para ocorrer crescimento da trinca até o corpo-de-prova romper totalmente.

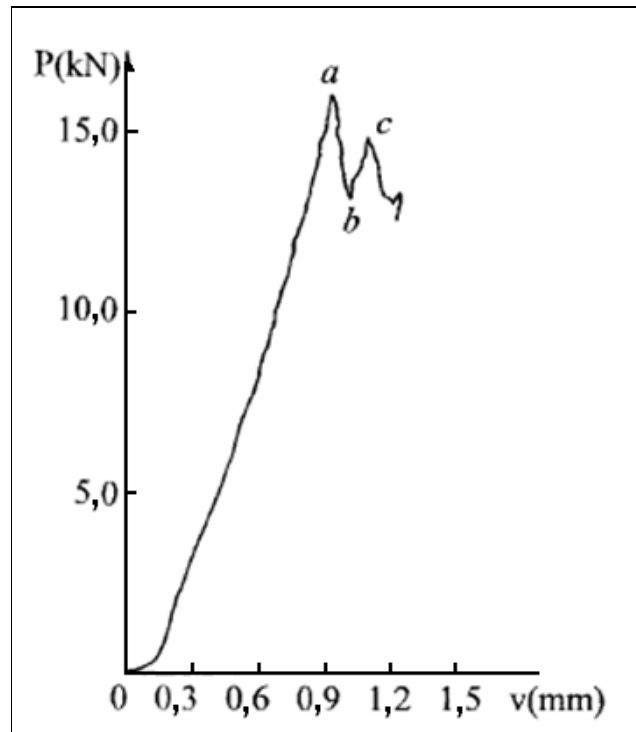


Figura 4.13: Curva típica do ensaio de discos brasileiros modificados (WANG e XING, 1999).

Esta técnica para medir tenacidade à fratura só é válida para corpos-de-prova que obtêm a curva típica apresentada na Figura 4.13, as curvas obtidas que não preenchem este requisito são descartadas. Estes erros podem ocorrer devido a presença de impurezas, poros e falta de homogeneidade nas amostras (WANG e WU, 2004b).

Teoricamente, a validade do ensaio mecânico está relacionada com a propagação da trinca, que é responsável pela fratura do material. Dois casos típicos são considerados inválidos para o cálculo preciso do K_{IC} , estes casos estão apresentados na Figura 4.14

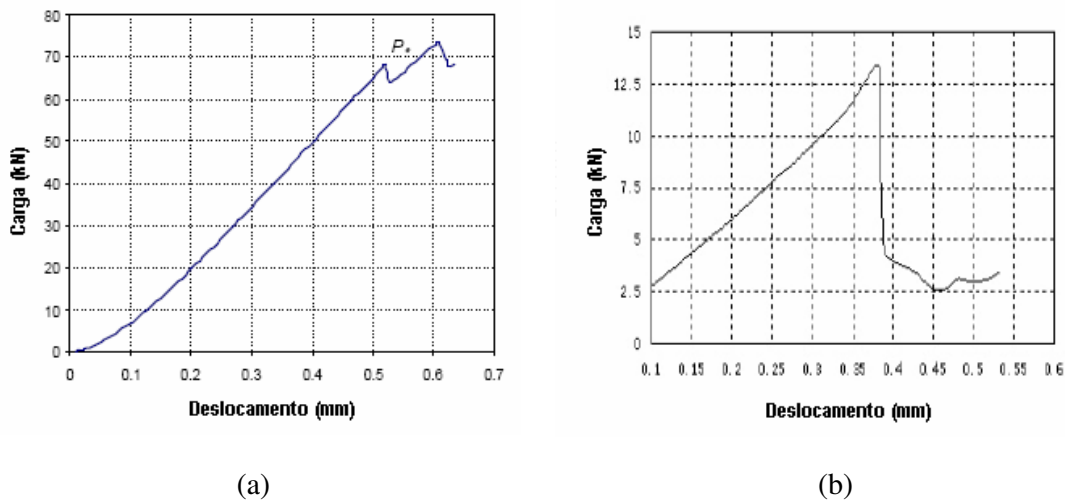


Figura 4.14: Curvas características de ensaios mecânicos inválidos para o cálculo de K_{IC} (WANG e WU, 2004b).

Na Figura 4.14a a carga P não é a carga máxima do teste e o valor utilizado para o cálculo de K_{IC} é levemente abaixo desta carga, esta proximidade de valores supõe que a primeira etapa da trinca não atinge o ponto crítico, onde a propagação passa de instável para estável. Neste caso, o teste é considerado inválido (WANG e WU, 2004b).

Outro caso de teste inválido é quando o material não apresenta a segunda etapa da propagação da trinca, após atingir o ponto b (Figura 4.14b). Isto pode ser decorrente de alguma imperfeição no chanfro, como a existência de rebarbas ou dimensões imprecisas (WANG e WU, 2004b).

A partir desta técnica, também é possível calcular a resistência a tração indireta. Para isto, um coeficiente k é adicionado à Equação 4.4 (WANG *et al*, 2004a). Este coeficiente está relacionado ao ângulo de carregamento do material.

$$\sigma_{tra\c{c}ao} = k \frac{2P}{\pi DL} \quad (4.7)$$

Os valores para k, segundo Wang *et al* (2004a) será 0,9644 para um ângulo de carregamento $2\alpha = 20^\circ$ e 0,9205 para um ângulo de carregamento $2\alpha = 30^\circ$.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho é apresentado na Figura 5.1.

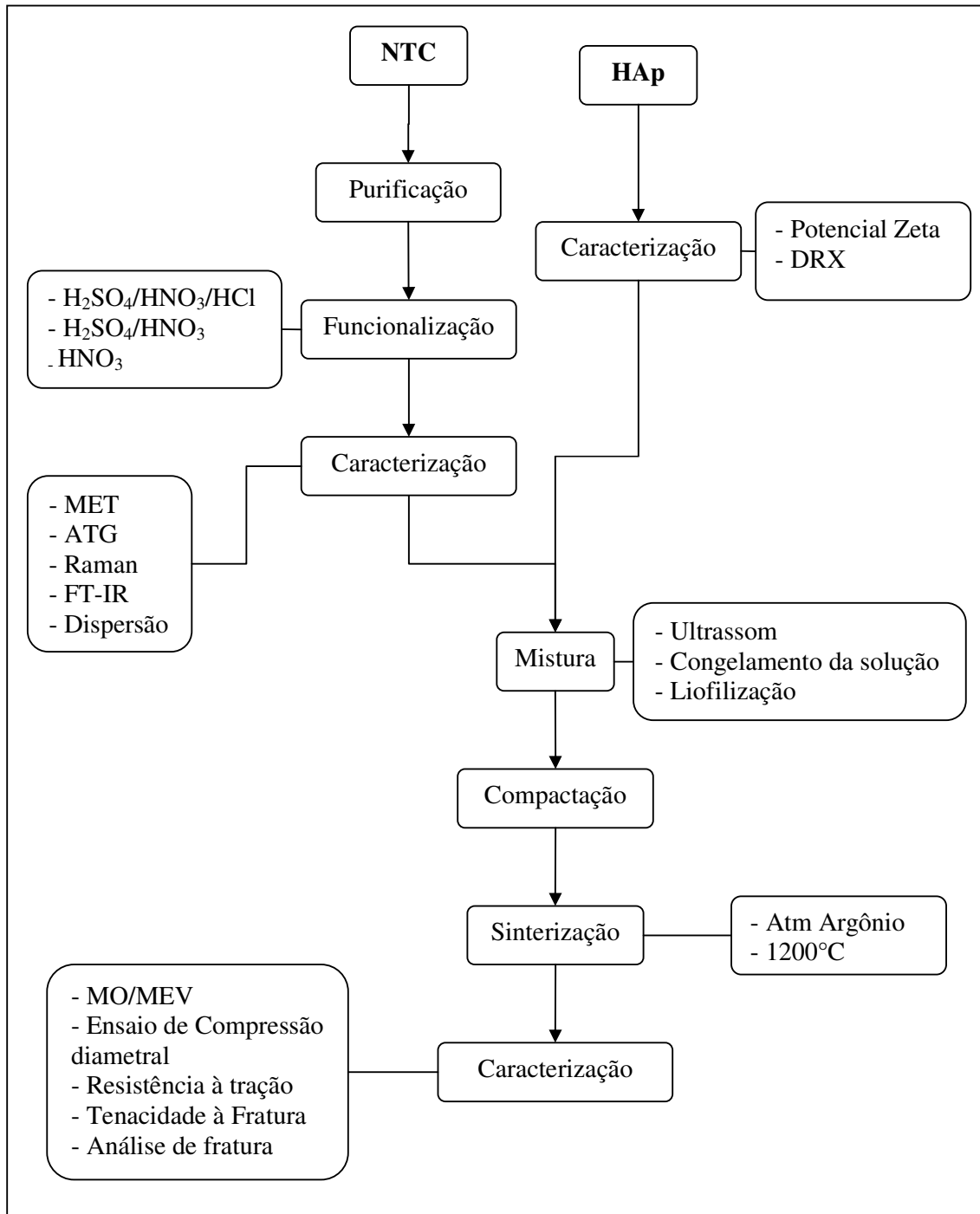


Figura 5.1: Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

5.1 Materiais Utilizados

5.1.1 Nanotubos de Carbono

Os NTCs de parede simples e múltipla utilizados neste trabalho foram sintetizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (EE-UFRGS), via deposição química de vapor catalítico (CVD) conforme LIMA (2007). Como sintetizados, os NTCs apresentavam em sua composição metais (Fe/Mo) provenientes do catalisador, nanofibras e carbono amorfo. Um processo conhecido por purificação foi então realizado para a remoção desses contaminantes. A purificação foi realizada com uma solução de ácido clorídrico (35%) sob agitação em prato magnético por 1h. Após, a solução foi diluída, filtrada e lavada com água deionizada até atingir um pH de aproximadamente 5,5. Este material, após lavagem, é retirado do filtro e colocado em estufa para secar.

5.1.2 Hidroxiapatita

O fosfato de cálcio utilizado no presente trabalho foi fornecido pelo Laboratório de Biomateriais (EE-UFRGS). O método utilizado para a fabricação deste material foi por via úmida através de uma reação ácido-base (ácido fosfórico e hidróxido de cálcio), com a precipitação de HAp e pequenas quantidades de β -TCP. Esse método (reação ácido-base) é apropriado para a produção industrial por apresentar, como subproduto da reação, a água. O controle dessa reação é de elevada complexidade para que se possa obter pós de hidroxiapatita com características desejadas. É de suma importância a razão Ca/P, pois esta é decisiva na composição química e nas propriedades da hidroxiapatita resultante (AOKI, 1991). O controle das fases presentes na matéria-prima utilizada foi realizado por difração de raios X. O difratograma (Figura 5.2) confirma, então, a presença de HAp e β -TCP no material.

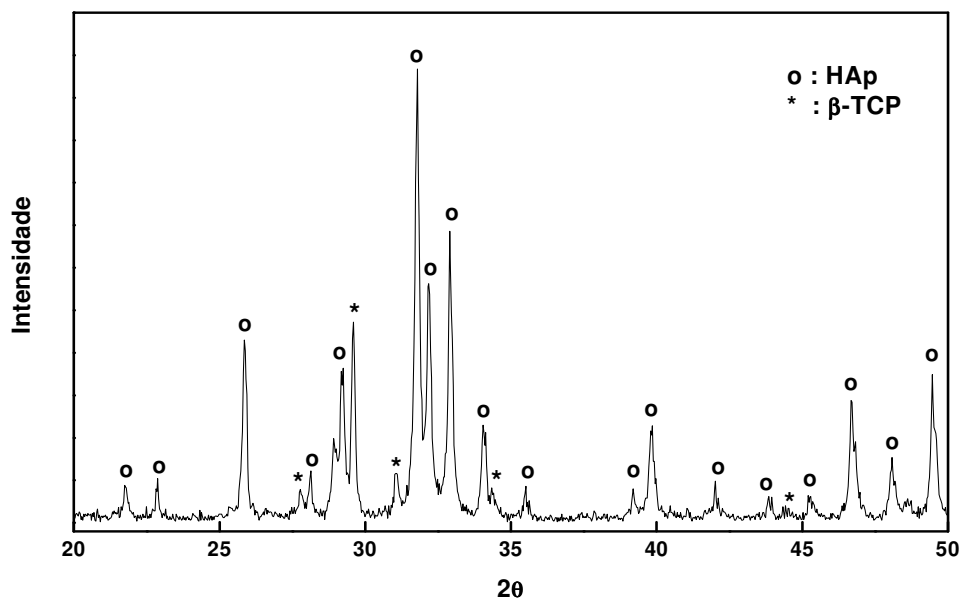


Figura 5.2: Difratoograma de raios X da matéria-prima a base de hidroxiapatita utilizada.

A técnica de difração de raios X foi também realizada para a análise quantitativa do percentual de cada fase presente na matéria-prima utilizada neste trabalho. Para as análises de raios X, utilizou-se o difratômetro Philips X'Pert MPD, 40 kV e 40 mA. O intervalo angular utilizado foi de 20 a 50 °, com passos de 0,05° por um período de 3s para cada passo.

Cinco formulações foram preparadas com Alumina (Al_2O_3) e β -TCP para a análise quantitativa de difração de raios X da matéria-prima (Tabela 5.1). Estas matérias-primas foram manualmente misturadas e peneiradas em malha 270.

Tabela 5.1: Formulações desenvolvidas para análise quantitativa em D-RX.

Formulações	Alumina (%)	TCP (%)
Al_2O_3_0	100	0
Al_2O_3_5	95	5
$\text{Al}_2\text{O}_3_{10}$	90	10
$\text{Al}_2\text{O}_3_{15}$	85	15
$\text{Al}_2\text{O}_3_{20}$	80	20

A análise quantitativa pelo método de difração de raios X consiste no levantamento de uma curva de intensidade (área) em função do percentual de β -TCP a partir de difratogramas obtidos para misturas conhecidas. O pico utilizado para o levantamento desta curva utilizado foi o pico de maior intensidade do material β -TCP. O gráfico obtido seguindo este procedimento pode ser observado na Figura 5.3.

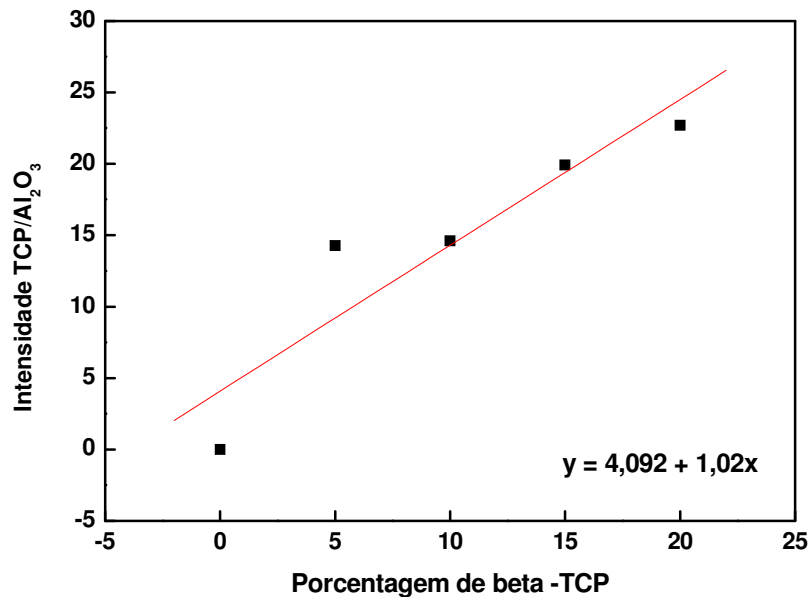


Figura 5.3: Curva de calibração para a análise quantitativa de difração de raios X da fase β -TCP.

Utilizando a equação obtida na curva de calibração, obteve-se um valor de 9,55 para o percentual de β -TCP na matéria-prima utilizada.

Com a intenção de eliminar a formação de aglomerados devido à atuação de forças secundárias, a adição do material de reforço na matriz cerâmica foi realizada em meio aquoso. No entanto, quando em meio aquoso, os materiais apresentam cargas eletrostáticas. Para isto, o potencial zeta do fosfato de cálcio foi estudado para que o meio aquoso no qual os materiais seriam adicionados influenciasse positivamente na dispersão da HAp.

Para medir o potencial zeta, uma solução aquosa (10^{-3} Molar de KNO_3 - eletrólito) contendo 0,01% do material a ser estudado foi preparada para fosfato de cálcio. O equipamento utilizado foi um ZetaPlus Zeta Potential Analyzer, da Brookhaven Instruments Corporation. O ácido nítrico foi diluído e adicionado à solução para variar o pH da mesma.

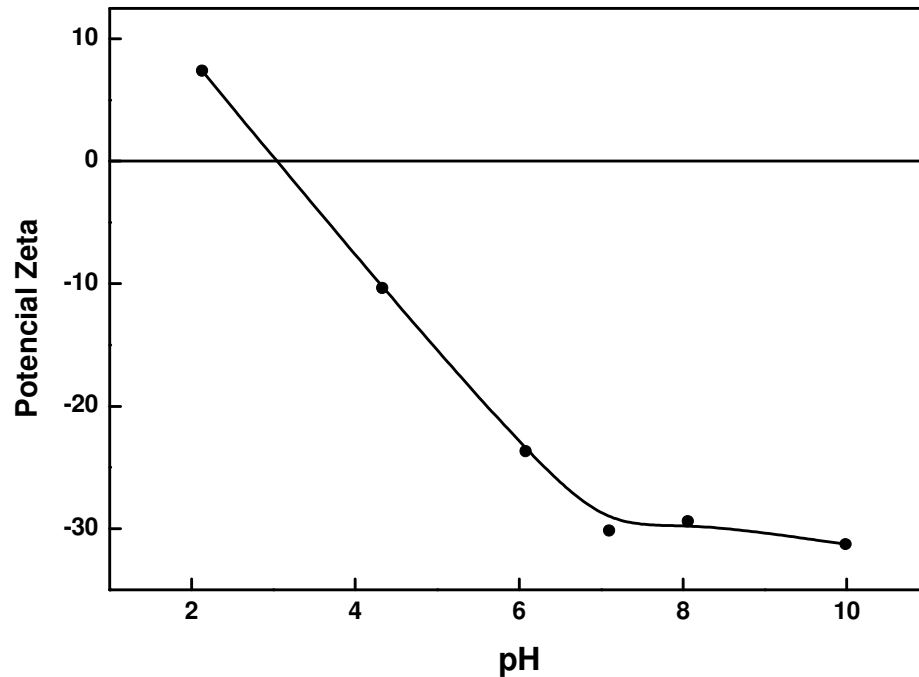


Figura 5.4: Variação do potencial zeta em função do pH para a solução de HAp.

O ponto isoelétrico é o ponto de maior instabilidade da solução, pois suas cargas estão em equilíbrio. Quanto mais básico o meio, maior será a presença de cargas de mesmo sinal, que irão conseqüentemente, se repelir mantendo o material em suspensão. O ponto isoelétrico da matéria-prima HAp apresenta-se em pH igual a 3, aproximadamente, quando a curva cruza o potencial zeta de valor igual a zero.

5.2 Metodologias

O trabalho experimental foi dividido em duas partes: i) funcionalização dos NTCs; ii) utilização de NTCs como reforço de matriz cerâmica à base de hidroxiapatita.

5.2.1 Funcionalização dos NTCs

Para a funcionalização dos NTCs, três procedimentos foram adotados, baseados nos ácidos descritos na Tabela 5.2, que apresenta também a nomenclatura utilizada para sua identificação. Os ácidos nítrico, sulfúrico e clorídrico concentrados foram fornecidos pela

Quimex, F.Maia e Synth, respectivamente. Hidróxido de amônio, fornecido pela Synth foi também utilizado para neutralizar a solução ácida de NTCs funcionalizados.

Tabela 5.2: Identificação das amostras de NTCs, segundo a funcionalização praticada.

Código	Funcionalização
NTC	-
NTC _{snc}	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /HCl
NTC _{sn}	H ₂ SO ₄ / HNO ₃
NTC _n	HNO ₃

Para o procedimento NTC_{snc}, uma mistura de H₂SO₄/HNO₃ (3:1) foi adicionada aos NTCs a temperatura ambiente. Estes foram tratados em ultrassom por 2h e permaneceram em repouso por 15h. O ácido clorídrico foi, então, adicionado à solução a uma quantidade equivalente a 17% do total de líquido já adicionado. Após, esta solução foi neutralizada com hidróxido de amônio e filtrada (membrana de acetato de celulose de 0,2 µm) para separá-la dos NTCs. Estes foram ainda lavados com água deionizada até atingir o pH da água aproximadamente 5,5. A funcionalização NTC_{sn} passou pelo mesmo procedimento, eliminando porém, a adição do HCl. Já a funcionalização com HNO₃, ao invés da mistura de ácidos, somente o ácido nítrico foi adicionado aos NTCs. Todos os ácidos utilizados eram concentrados.

Para a caracterização de NTCs, as técnicas instrumentais utilizadas foram Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia Raman. Os métodos utilizados para caracterizar a eficiência na funcionalização dos NTCs foram Termogravimetria, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e análise de dispersão em meio aquoso.

A morfologia dos NTCs foi analisada através de um MET Jeol JEM 2010, 200kV. Para preparar as amostras, NTCs foram dispersos em isopropanol e colocados em uma grade de cobre recoberta com carbono.

Para a análise por Espectroscopia Raman, quatro amostras foram preparadas: NTCs não funcionalizados e NTCs funcionalizados (NTC_{snc}, NTC_{sn} e NTC_n). O espectrômetro utilizado foi um Acton Spectral pro 500 a 632,8nm (laser de He-Ne).

Análises térmicas foram realizadas em um analisador ATG/SDTA 851e Mettler Toledo. As amostras foram avaliadas na faixa de temperatura de 70 a 850°C com uma taxa de aquecimento de 5K/min, sob um fluxo de ar contínuo.

FT-IR foi utilizado para analisar as mudanças nas ligações químicas superficiais na região de frequência de 4000 a 400 cm^{-1} . O espectrômetro utilizado foi um Pekin Elmer modelo Spectrum 1000.

Para espectroscopia de infravermelho, quatro amostras de KBr com 0,5% em peso de NTCs foram preparadas. A obtenção dessas amostras ocorreu a partir da mistura mecânica de KBr na forma de pó com NTCs e posterior prensagem da mistura em forma de pastilhas.

A estimativa do grau de funcionalização dos NTCs pela sua dispersão em meio aquoso está baseada no fato de que quando uma superfície sofre oxidação, elementos químicos são adsorvidos, formando grupos funcionais. Estes grupos são carregados positiva ou negativamente. Neste caso, grupos hidroxila e carboxila são inseridos na superfície dos NTCs. A presença de partículas com cargas eletrostáticas de mesmo sinal na superfície dos NTCs faria com que esses se repelissem mutuamente, mantendo-se dispersos em uma solução aquosa.

Na análise da dispersão de NTCs em meio aquoso, soluções de NTCs funcionalizados e não funcionalizados foram preparados. Para tanto, quatro miligramas de NTCs foram dispersos em 36ml de água deionizada via ultrassom por 15 min (processador de ultrassom Cole Parmer, modelo CP750). Estas soluções foram mantidas em repouso por 20 dias. O grau de dispersão dos NTCs foi determinado a partir de fotografias tomadas durante o repouso a tempos pré-determinados (recém dispersos, 24 h e 20 dias após dispersão).

5.2.2 Compósito NTCs/HAp

Para a obtenção do compósito de fosfato de cálcio reforçado por NTC, primeiramente o fosfato de cálcio foi disperso em meio aquoso de pH básico em ultrassom, com o auxílio do dispersante eletroestérico poliacrilato de amônio (PAA_ NH_4), fornecido pela Disperlan LA, Lambra Ltda. Foi adicionado 3% em peso de PAA_ NH_4 ao fosfato de cálcio que permaneceu por 15 min em ultrassom. NTCs funcionalizados com ácido sulfúrico e ácido nítrico (NTC_{sn}) foram então adicionados à solução com posterior agitação em ultrassom por 30 min. A solução foi, posteriormente, aquecida a aproximadamente 90°C em prato magnético sob agitação constante para adição de 1% em massa do ligante PVAI, fornecido pela VETEC.

Uma vez adicionado o ligante, esta solução ficou em agitação por mais 10 min e foi, então, congelada em nitrogênio líquido e liofilizada para a retirada da água da solução, obtendo assim, um pó de HAp e NTC com boa homogeneidade visualmente. O equipamento utilizado foi um liofilizador Edward modulyo 4k.

Tabela 5.3: Formulações preparadas de HAp+NTCsn.

Código	% de HAp/TCP	% NTCsn
H0	100,0	0,0
H01	99,9	0,1
H05	99,5	0,5
H1	99,0	1,0
H2	98,0	2,0
H1nf	99,0	1,0

*nf = não-funcionalizado

O pó obtido foi compactado em uma prensa sob uma carga de 15 kgf. A dimensão dos corpos-de-prova obtidos foi de 12 mm de diâmetro e 4 mm de espessura, aproximadamente. Para cada formulação, 6 corpos-de-prova de massa igual a um grama foram prensados e submetidos à sinterização.

O forno utilizado para a sinterização foi um Flyever, modelo FE50RP. A taxa de aquecimento empregada foi 10K/min com um patamar de 1h a 1200°C. A atmosfera utilizada foi argônio estanque.

5.2.3 Caracterização mecânica dos compósitos NTCs/HAp

A caracterização mecânica dos compósitos NTCs/HAp foi realizada por ensaios mecânicos de resistência à compressão diametral.

Os ensaios mecânicos de compressão foram efetivados em uma máquina universal de ensaios mecânicos de marca Shimadzu, modelo AG50KNX. O cálculo da tenacidade à fratura a partir do ensaio de compressão utilizou 6 corpos-de-prova com a configuração disco

brasileiro modificado prevista por WANG e XING (1999). A taxa de aplicação de carga foi de 0,2 mm/min.

Para a análise das faces fraturas, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando um equipamento JEOL, modelo JSM-5800 foi aplicada. Microscopia ótica também foi utilizada. O equipamento utilizado foi um Olympus, DP11.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões foram divididos, assim como a metodologia, em duas partes. A primeira parte é referente ao estudo de diferentes processos de funcionalização em nanotubos, com a finalidade de escolher o melhor método para a etapa posterior de desenvolvimento de um compósito, sendo esta a segunda parte.

6.1 Funcionalização de NTCs

6.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Imagens obtidas por MET para NTCs purificados (Figura 6.1) mostram duas tipologias: NTCs de parede múltipla (MWNT) e NTCs de parede simples (SWNT). As micrografias de NTCs funcionalizados (Figura 6.2) indicam alguns danos à superfície dos NTCs após o tratamento químico. Pode ser observada uma diminuição no comprimento destes NTCs, como já era esperado para NTCs submetidos a tratamento com ácidos. Além disto, as micrografias de NTCs funcionalizados apresentam uma superfície mais irregular, supostamente decorrente da presença de grupos funcionais, como resultado do processo de funcionalização.

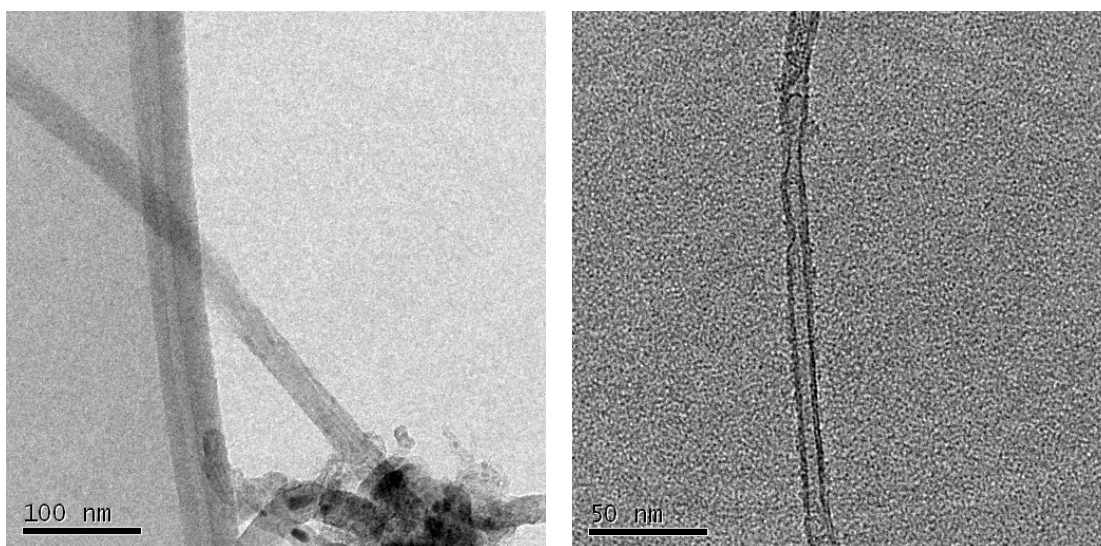


Figura 6.1: Micrografia por MET de NTCs não funcionalizados de parede múltipla (esquerda) e de parede simples (direita).

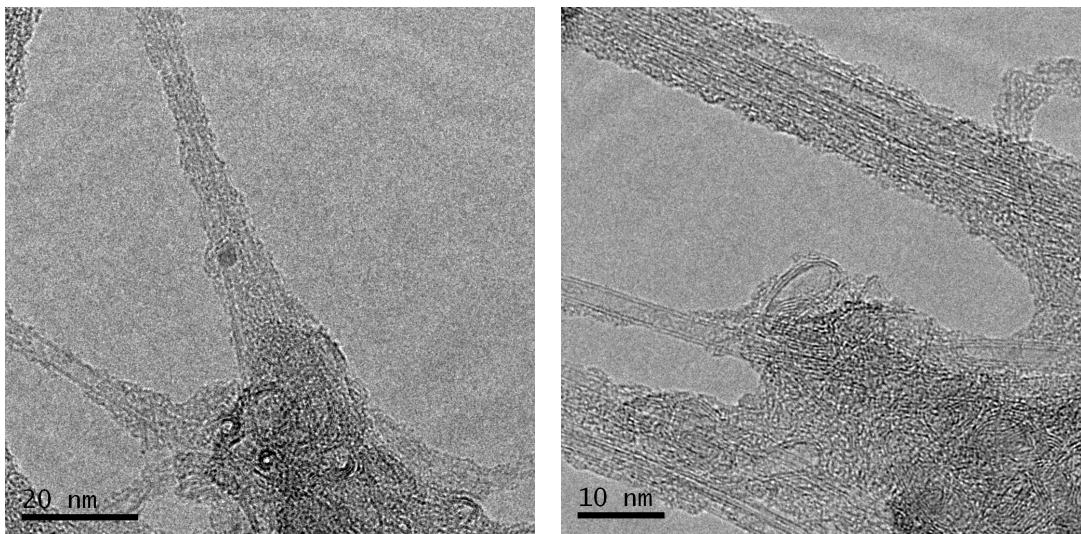


Figura 6.2: Micrografia de NTCs funcionalizados (NTC_{sn}) obtidas por MET.

6.1.2 Caracterização por Espectroscopia Raman

A Figura 6.3 mostra o espectro Raman de NTCs com diferentes funcionalizações, comparados com NTCs não funcionalizados. Na região do espectro de alta frequência, duas bandas foram observadas, estas bandas são características de NTCs, pois apontam a banda do grafite (banda *G*) e a banda de desordem e defeitos da estrutura (banda *D*). A razão entre a intensidade da banda *D* e da banda *G*, denominada $I_{D/G}$, está relacionada ao grau de desordem do nanotubo. Um aumento do valor de $I_{D/G}$ corresponde a uma proporção maior de carbonos sp^3 , que é geralmente atribuída a presença de mais defeitos estruturais (FLAHAUT *et al.*, 2005).

Na parte do espectro de baixa frequência, existe uma segunda região característica dos NTCs, esta região é chamada de Modo de Respiração Radial (*Radial Breathing Mode* – RBM). Esta região de 100 a 300 cm^{-1} é muito visível em NTCs que apresentam diâmetros menores que 3 nm (FLAHAUT *et al.*, 2005). Bandas na região RBM podem não existir em casos onde o diâmetro dos nanotubos é maior que 3 nm. Portanto, a região RBM pode fornecer indícios do tamanho de diâmetro de NTCs (OKAMOTO e SHINOHARA, 2005; KATAURA *et al.*, 2000).

Como pode ser observado no espectro Raman, os picos característicos dos NTCs, denominados banda *D* a 1330 cm^{-1} e banda *G* a 1580 cm^{-1} , aproximadamente, são identificados. Após a oxidação dos NTCs, estes picos característicos podem ainda ser identificados, comprovando que o tratamento ácido não danifica a estrutura dos NTCs.

Comparando os valores da razão $I_{D/G}$ de NTCs funcionalizados e não-funcionalizados, observa-se que após a funcionalização, os valores desta razão aumentam, como esperado. A oxidação dos nanotubos quebra algumas de suas ligações e insere grupos químicos que podem ser interpretados como defeitos na estrutura. Comparando os tipos de funcionalização, todos os processos testados apresentaram uma mudança relevante na intensidade da banda *D*. Esses resultados indicam certa inserção de defeitos e/ou quebra de ligações na estrutura dos NTCs.

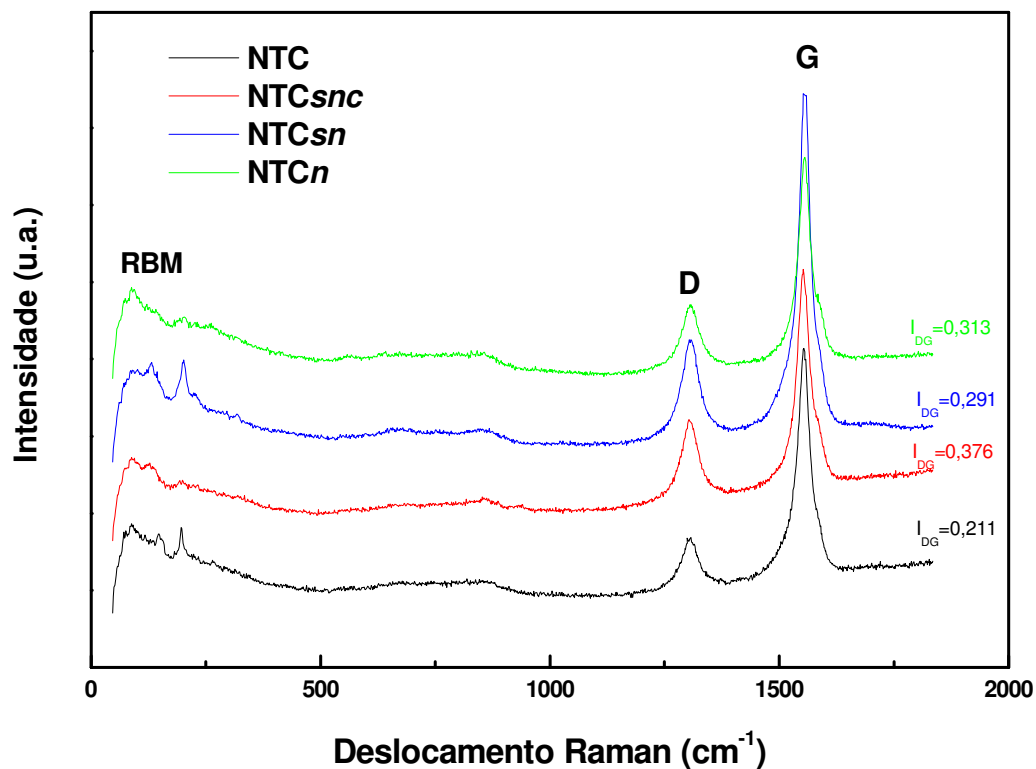


Figura 6.3: Espectro Raman de NTC funcionalizados com diferentes ácidos, comparados com NTCs não funcionalizados.

6.1.3 Análise Termogravimétrica (ATG)

A Figura 6.4 apresenta a análise termogravimétrica dos NTCs, submetidos a diferentes tipos de funcionalizações, comparada com a de NTCs não funcionalizados. Pelo gráfico, observa-se que NTCs oxidados começaram a se decompor antes que os não-oxidados. Este fenômeno pode ser atribuído à presença de grupos funcionais nos tubos. A perda de massa a

230°C pode ser associada à decomposição de grupos carboxílicos enxertados à superfície dos tubos (MEN *et al.*, 2008). Comparando tipos de funcionalização, nota-se que os NTC n começaram a se decompor a maior temperatura que os NTC snc e NTC sn . Isso indicaria certa ineficiência na adsorção de grupos químicos nos NTCs.

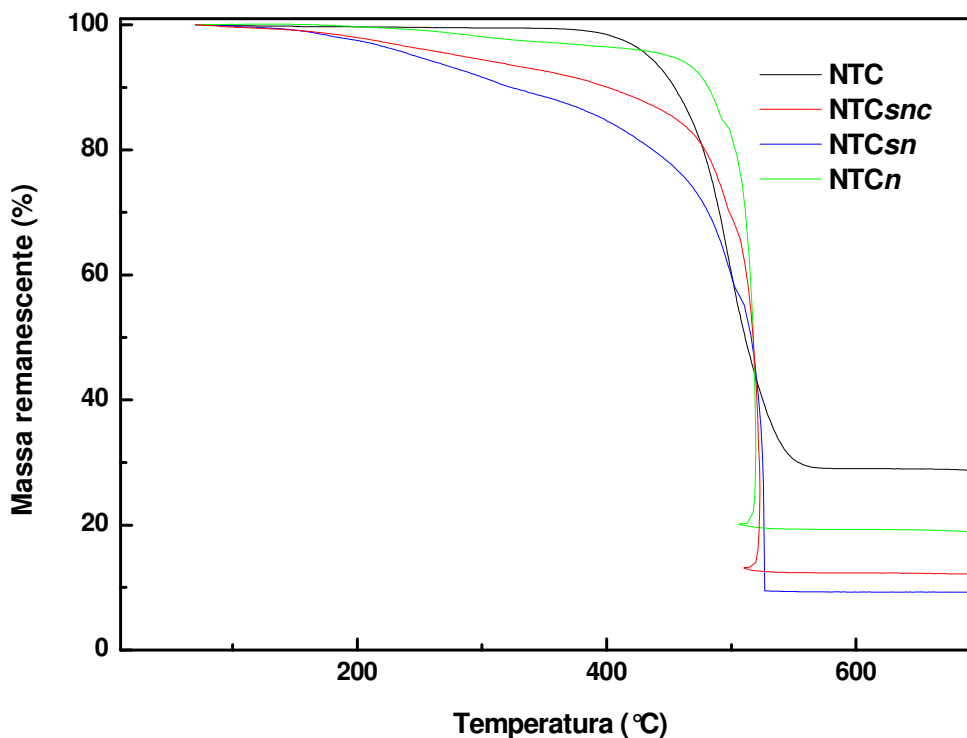


Figura 6.4: Análise termogravimétrica de NTCs submetidos a diferentes tipos de funcionalizações comparados a NTCs não funcionalizados.

Os resultados obtidos nas análises de ATG estão coerentes com os resultados obtidos pela espectroscopia Raman. A indicação em ATG de uma decomposição precipitada dos NTCs funcionalizados concorda com o aumento na taxa $I_{D/G}$ para estas amostras. A adsorção de grupos funcionais aumenta o número de defeitos na estrutura, aumentando em decorrência os valores de $I_{D/G}$, além de acelerar a decomposição dos NTCs.

6.1.4 Caracterização por IR-Transformada de Fourier

A Figura 6.5 apresenta os espectros dos NTCs, submetidos a diferentes tipos de funcionalizações, comparados com o de NTCs não funcionalizados. Bandas entre 2800 e 3500

cm^{-1} são as vibrações de estiramento características de ligações C-H e O-H. Estas bandas podem ser relacionados a grupos hidroxila e carboxila. A aparência da banda da funcionalização *NTCsnc* nesta região indica que o estiramento OH é preferencialmente vindo de grupos hidroxila enquanto que a aparência da banda nesta mesma região para *NTCsn* indica o estiramento OH de grupos carboxilas. O tratamento ácido também resulta no surgimento de uma banda a aproximadamente 1475 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento C-O, o que sugere a introdução de grupos carboxilas devido à oxidação da superfície (SOCRATES, 1994). Estas bandas são, no entanto, pouco visíveis na funcionalização *NTCn*. Porém, pequenas bandas a 3500 e 1400 cm^{-1} , aproximadamente, podem ser observados, indicando uma pequena oxidação de *NTCn*.

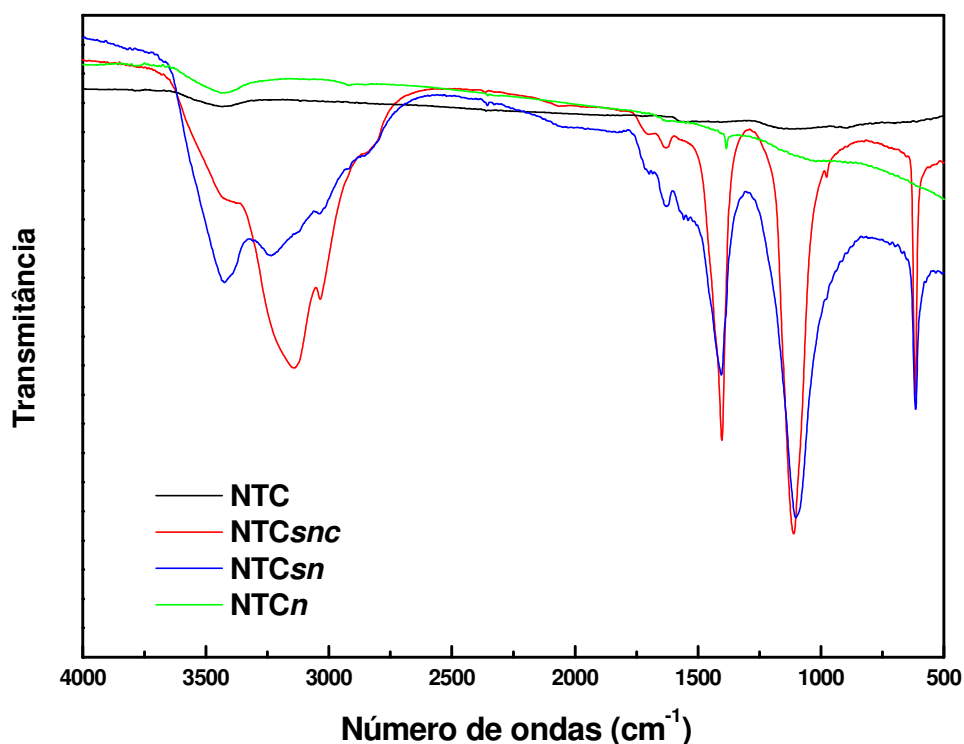


Figura 6.5: Espectros de infravermelho dos NTCs, submetidos a diferentes tipos de funcionalizações, comparados com o de NTCs não funcionalizados.

Duas bandas a aproximadamente 1100 e 620 cm^{-1} podem ser observados na região chamada impressão digital em *NTCsnc* e *NTCsn*. Para confirmar a informação obtida a partir destas bandas, uma amostra destes NTCs foi analisada por fluorescência de raios X para avaliar se a banda em 1100 cm^{-1} indicaria um grupo sulfônico ou uma vibração C-O. A presença de enxofre foi confirmada, sendo o pico assumido como de um grupo sulfônico. O

segundo pico observado na região de impressão digital, a 620 cm^{-1} , pode indicar a vibração de flexão da ligação C-H.

Além destas observações, deve-se ressaltar que a banda larga entre 2800 e 3500 cm^{-1} pode ser atribuída, também, à água remanescente das pastilhas de KBr que foram preparadas para a análise.

Os resultados da técnica de FT-IR está em boa concordância com os resultados apresentados anteriormente em ATG e na espectrometria Raman. A presença de grupos funcionais confirmada por FT-IR está de acordo com a decomposição precipitada de NTCs funcionalizados e os elevados valores de $I_{D/G}$, comprovando a adição de grupos funcionais nos NTCs.

6.1.5 Análise de Dispersão

As Figuras 6.6 e 6.7 apresentam estados de dispersão de amostras de NTCs recém dispersos e aproximadamente 24h e 20 dias após dispersão. A comparação das fotografias da análise de dispersão indica que a estabilidade da suspensão de NTCs não funcionalizados e NTCn foram baixa, uma vez que sedimentaram rapidamente após dispersão com ultrassom. Esta sedimentação pode ter ocorrido pela aglomeração de nanotubos e pela falta de ligação com hidrogênio. Entretanto, NTCsnc e NTCsn apresentaram uma significativa melhora na estabilidade na solução. NTCsnc apresentaram, no entanto, a melhor estabilidade, o que pode ser atribuído a uma maior absorção de grupos funcionais.

Na análise de dispersão, observa-se ainda que logo depois de dispersos, os NTCs sem funcionalização já haviam começado a sedimentar (Figura 6.6), enquanto que os NTCs funcionalizados mantiveram-se dispersos. A presença de cargas eletrostáticas de mesmo sinal nos grupos funcionais faz com que estes se repilam entre si, mantendo o material disperso. Após 24h, porém, os NTCs funcionalizados com ácido nítrico (Figura 6.7) apresentaram certa precipitação. Após vinte dias em repouso, os NTCsn (Figura 6.7) também apresentaram o início de uma sedimentação.

A dispersão em meio aquoso dos NTCs pode estimar a quantidade de grupos funcionais adsorvidos na superfície. Quanto maior esta quantidade, mais estável será a dispersão, diminuindo a aglomeração dos NTCs. Neste caso, pode-se concluir que a funcionalização NTCsnc apresentou maior quantidade de grupos funcionais adsorvidos.

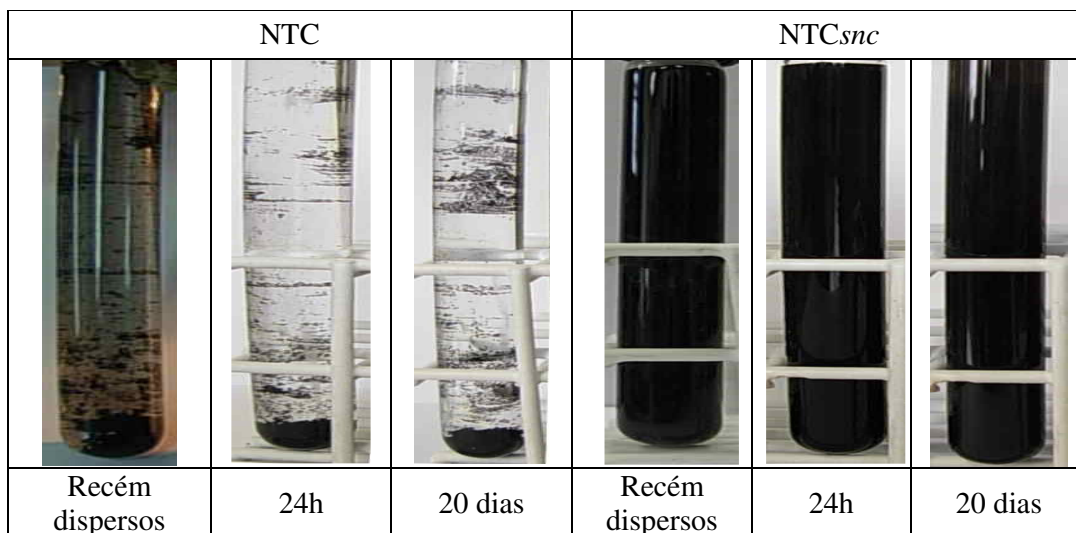


Figura 6.6: Dispersão de NTC e NTC_{snc} em meio aquoso: recém dispersos, 24h e 20 dias após dispersão.

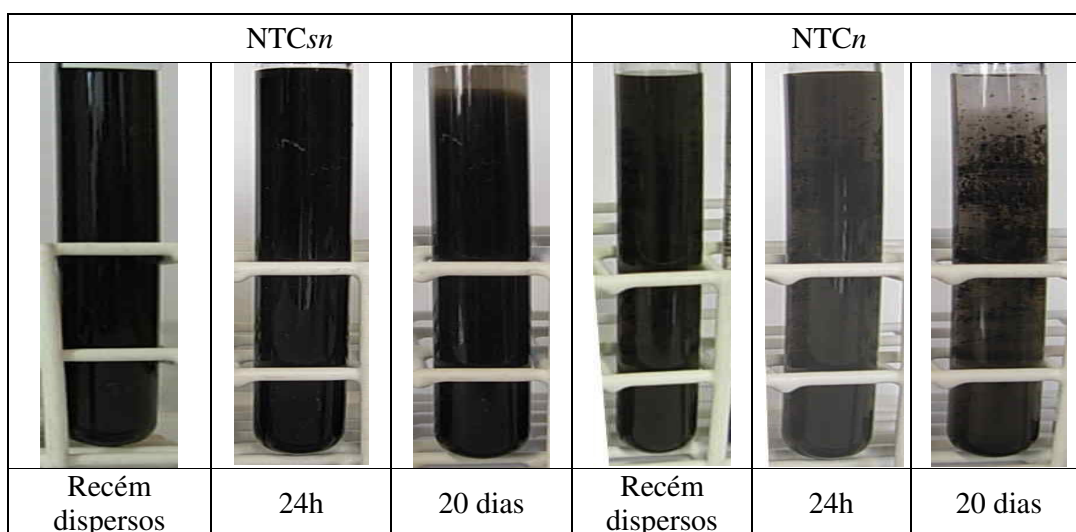


Figura 6.7: Dispersão de NTC_{sn} e NTC_n em meio aquoso: recém dispersos, 24h e 20 dias após dispersão.

Os resultados encontrados na literatura quando utilizados estes ácidos para a oxidação da superfície dos NTCs concordam com os resultados aqui obtidos. Um exemplo são os resultados do trabalho publicado por Men *et al.* (2008) na caracterização de funcionalização por espectroscopia Raman e FT-IR, utilizando os ácidos H₂SO₄/HNO₃. Também Shen *et al.* (2007) observou que a funcionalização aumentou a dispersão de NTCs em meio aquoso, a exemplo deste trabalho. No entanto, os procedimentos utilizados para a funcionalização dos NTCs não foram idênticos aos aqui utilizados.

Com base nos resultados obtidos para as diferentes funcionalizações estudadas, concluiu-se que o melhor processo de funcionalização a ser adotado na fabricação de compósitos é o NTC_{sn}. Os critérios de escolha foram o menor tempo para a obtenção da dispersão suficiente para o uso da solução NTCs em meio aquoso e o fato de utilizar um ácido a menos na funcionalização, em relação aos NTC_{snc}.

6.2 Compósitos

Os valores obtidos para a resistência mecânica utilizando a metodologia do *disco brasileiro modificado* e o cálculo da tenacidade à fratura de compósitos de NTCs/HAp em função da quantidade de NTCs adicionados são apresentados na Tabela 6.1 e Figuras 6.8, 6.9 e 6.10. Para calcular a tenacidade à fratura corrigida, as amostras que apresentaram curvas de compressão consideradas inválidas, segundo Wang e Wu (2004b), foram descartados.

Os valores de resistência mecânica foram obtidos através do cálculo da resistência à tração a partir o ensaio de compressão diametral, considerando os chanfros do corpo-de-prova (WANG *et al*, 2004a). As tensões obtidas na ruptura por compressão destes corpos-de-prova foram também registradas.

O modo e direção de propagação das trincas que resultaram do ensaio mecânico de compressão diametral concordam com o esperado, segundo Wang e Wu (2004b). A trinca dos corpos-de-prova submetidos à compressão iniciou-se no centro dos mesmos, propagando-se verticalmente ao longo do diâmetro do corpo-de-prova. Além da trinca, praticamente todos os ensaios mecânicos realizados apresentaram curvas válidas para o cálculo de K_{IC} .

Tabela 6.1: Resultados obtidos e calculados (resistência mecânica à tração e K_{IC}) nos ensaios de compressão diametral, para os compósito investigados HAp/NTCs investigados.

Formulação	Tensão de ruptura (MPa)	Resistência à tração (MPa)	K_{IC} (MPa \sqrt{m})	K_{IC} (MPa \sqrt{m}) corrigido
H0	63,47 ± 14,06	12,25	1,20 ± 0,34	1,32 ± 0,33
H01	74,19 ± 15,73	19,82	2,12 ± 0,59	2,34 ± 0,39
H05	82,34 ± 22,29	22,26	2,20 ± 0,77	2,59 ± 0,45
H1	93,98 ± 8,42	25,15	2,35 ± 0,38	2,47 ± 0,29
H2	62,72 ± 32,36	16,66	1,67 ± 0,87	1,72 ± 1,11
H1nf	79,69 ± 10,74	21,56	2,10 ± 0,37	2,15 ± 0,39

A densidade média aparente e porosidade média dos corpos-de-prova foram calculadas e registradas na Tabela 6.2. A densidade foi calculada a partir da divisão da massa pelo volume aparente do corpo-de-prova e a porosidade foi calculada com base no valor teórico de densidade para HAp pura (3,16 g/cm³).

Tabela 6.2: Valores obtidos de densidade aparente e porosidade para os compósito de HAp/NTCs investigados.

Formulação	Densidade aparente (g/cm ³)	Porosidade (%)
H0	2,27	28,11
H01	2,66	15,78
H05	2,65	16,03
H1	2,66	15,76
H2	2,62	17,16
H1nf	2,63	16,62

Os resultados de densidade indicam, no entanto, uma diferença considerável nos valores encontrados para a amostra de HAp sem reforço. Este efeito pode ter ocorrido pela sinterização da HAp pura em atmosfera não controlada, como foi o caso para os compósitos contendo NTCs. A correção dos valores obtidos para a resistência mecânica de HAp pura foi então realizada através da Equação 6.1 (CALLISTER, 2002).

$$\sigma_f = \sigma_o \cdot e^{-nP} \quad (6.1)$$

Os valores corrigidos obtidos para a resistência à tração e tensão de ruptura de H0 foram de 13,81 e 71,56 MPa, respectivamente. Os valores registrados para K_{IC} e K_{IC} corrigido foram de 1,35 e 1,48 $MPa\sqrt{m}$, respectivamente. Estes valores estão indicados nos gráficos das Figuras 6.8, 6.9 e 6.10 por um ponto verde.

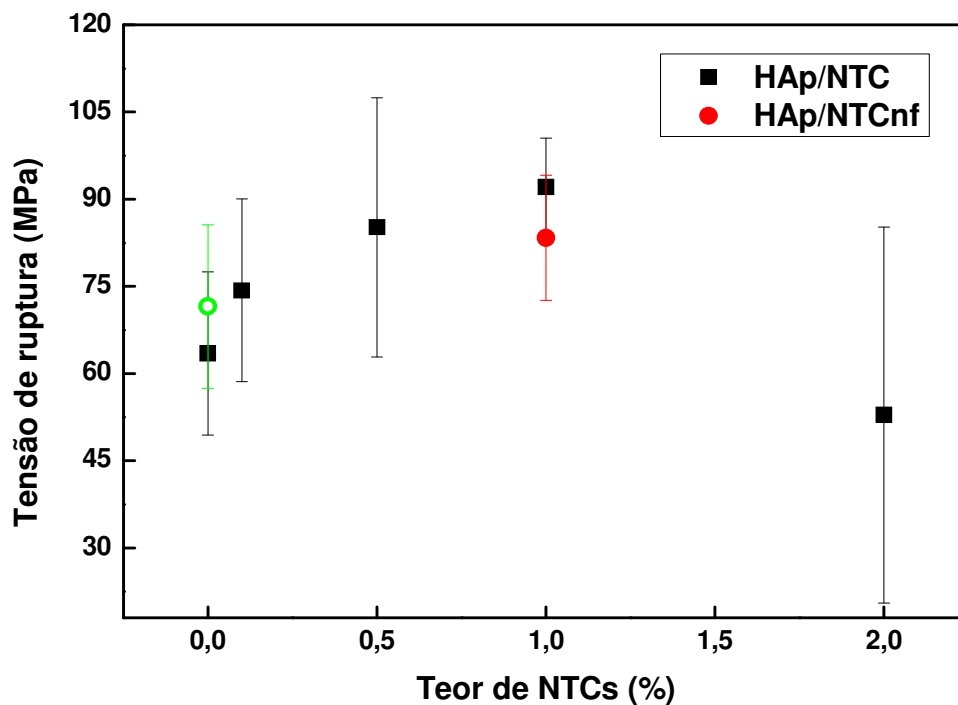


Figura 6.8: Valores de tensão obtidos na ruptura de compósitos de HAp reforçados por NTCs funcionalizados e por NTCs não funcionalizados.

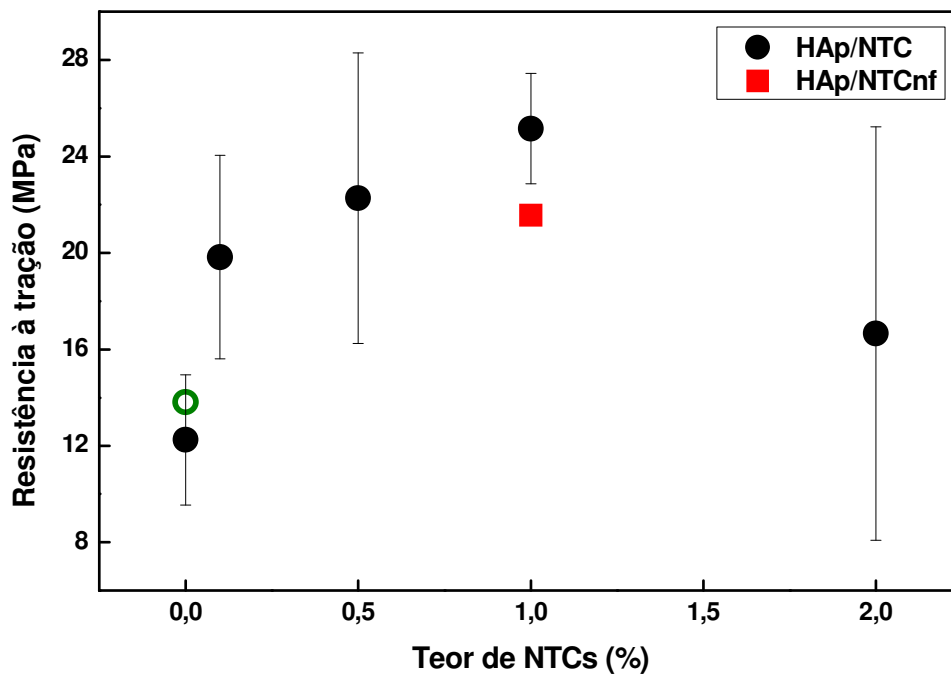


Figura 6.9: Valores obtidos para a resistência à tração indireta de compósitos de HAp reforçados por NTCs funcionalizados e por NTCs não funcionalizados.

Com a adição de NTCs (funcionalizados ou não), é possível observar um aumento da resistência mecânica média dos compósitos. Este aumento, no entanto, só é visível para quantidades de NTCs de até 1% em peso, aproximadamente.

Na literatura, não foi possível encontrar dados referentes à resistência mecânica de compósitos de HAp reforçados por NTCs, segundo a metodologia adotada (disco brasileiro modificado).

Uma curva típica de resistência mecânica para materiais compósitos (resistência mecânica em função da quantidade de fase dispersa) apresenta um valor máximo para uma dada quantidade de adição à matriz. Após, os valores de resistência mecânica diminuem, pois a continuidade da matriz é quebrada pela presença massiva da fase adicionada (reforço). A diminuição da resistência mecânica neste caso pode ser decorrente desta “saturação” de reforço na matriz.

Comparando compósitos reforçados por NTCs funcionalizados e por NTCs não funcionalizados, conclui-se que quando do uso de NTCs funcionalizados, o compósito apresenta um ganho de aproximadamente 15% em sua resistência mecânica média.

É importante ressaltar que, como os erros das medidas obtidas no ensaio de compressão diametral se sobrepõem, seriam necessários novos estudos e ensaios com correções, de forma a minimizar a dispersão dos resultados e poder-se ter uma melhor visualização do comportamento mecânico do compósito. Pode-se concluir, no entanto, a partir destes resultados, que existe uma tendência de os valores de resistência mecânica assumirem o comportamento acima indicado.

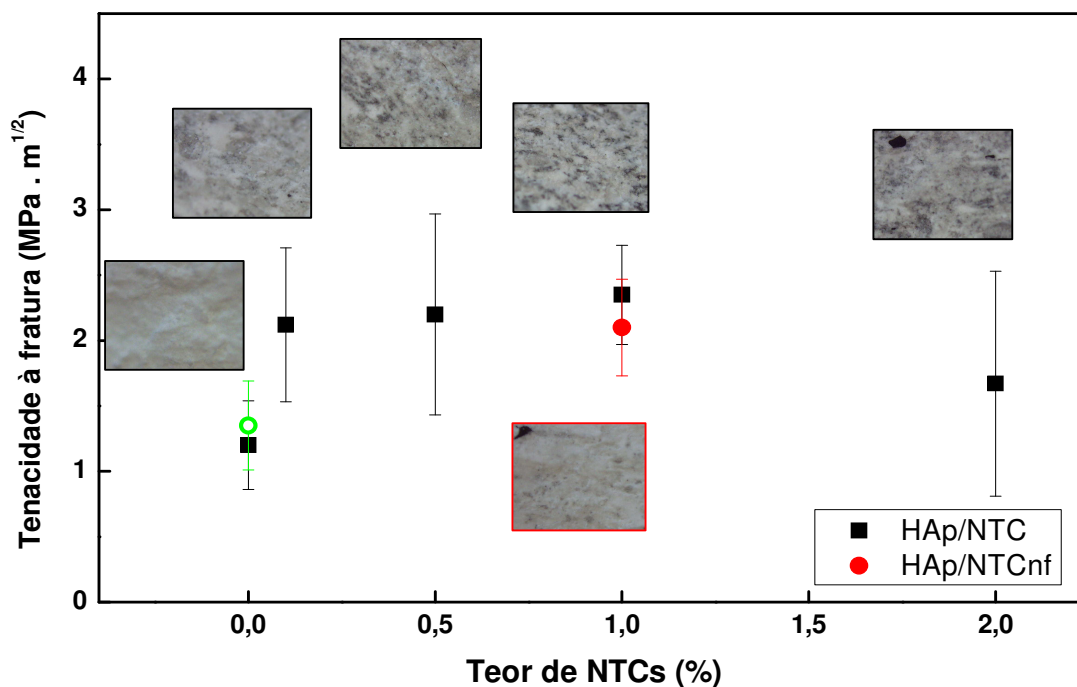


Figura 6.10: Valores obtidos para a tenacidade à fratura dos compósitos HAp/NTC a partir do ensaio mecânico de compressão. Micrografias obtidas por microscopia óptica da face de fratura (Aumento de 50x).

A variação da tenacidade média à fratura dos compósitos segue a mesma linha do comportamento mecânico identificado no ensaio de resistência à compressão diametral. Com o aumento da quantidade de NTCs adicionados, a tenacidade à fratura do compósito aumenta, atinge um máximo (para 1,0%) e, então, diminui para 2% de NTCs. É importante observar que uma pequena quantidade de NTCs (0,1%) já proporcionou ao compósito um ganho de tenacidade à fratura de 58%. Todos os valores obtidos de tenacidade à fratura encontram-se dentro da faixa de erro das medidas, o que não permitiu concluir por um aumento da tenacidade com o aumento da concentração de nanotubos, apenas estima-se que este seja o comportamento da curva.

Na literatura foram encontradas duas publicações que avaliaram a tenacidade à fratura de compósito HAp/NTCs. Li *et al.* (2007) utilizaram-se do ensaio de flexão para calcular a tenacidade à fratura de seus compósitos e observaram um aumento da tenacidade à fratura do compósito à medida que aumentava o percentual de NTCs. A tenacidade à fratura passou de 0,32 para 2,40 $MPa\sqrt{m}$ para HAp pura e HAp reforçada com 3% em peso de NTCs,

respectivamente. Também Balani *et al.* (2007) adicionaram NTCs como reforço de um revestimento de HAp para aplicações biomédicas. A tenacidade à fratura aumentou em 56% (0,39 para $0,61 \text{ MPa}\sqrt{m}$) quando adicionados 4% em peso de NTCs em um revestimento de HAp. O método utilizado para a obtenção dos valores de tenacidade à fratura foi através da indentação para microdureza Vickers.

A queda da tenacidade à fratura após atingir um máximo corresponde à “saturação” ou aglomeração de NTCs, como pode ser observado nas fotografias das faces de fraturas incluídas no gráfico da Figura 6.10. A micrografia da amostra H2 indica um elevado grau de NTCs aglomerados, que podem ser vistos mesmo a olho nu. O aglomerado de NTCs tende então a ser o maior defeito na microestrutura do compósito, atuando como concentrador crítico de tensões. Comparando os NTCs funcionalizados com os NTCs não funcionalizados, observa-se um ganho de 15%, aproximadamente, na tenacidade média à fratura para compósitos reforçados por NTCs funcionalizados, também concordando com os valores obtidos para a resistência à tração indireta.

A análise das fraturas dos corpos-de-prova realizada por microscopia eletrônica de varredura revelou uma boa densificação da matriz para todas as formulações. As Figura 6.11 e 6.12 apresentam micrografias referentes à amostra de hidroxiapatita pura.

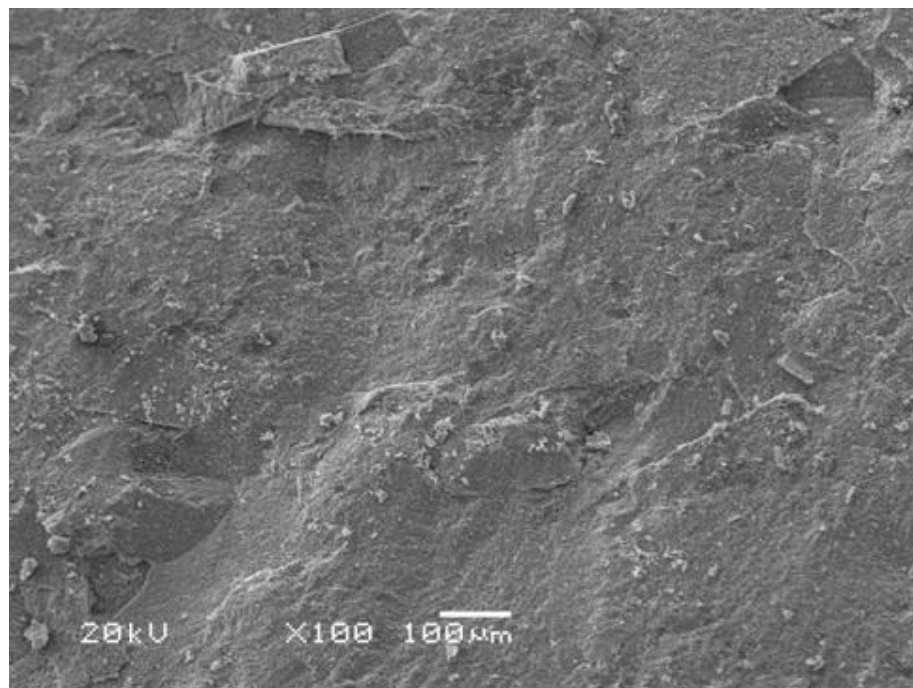


Figura 6.11: Micrografia obtida por MEV da face fraturada da amostra de hidroxiapatita pura (Aumento de 100x).

Na Figura 6.12, a fotografia obtida a partir de uma fissura mostra fratura intra e intergranular do material. Além disto, observa-se que o material está homogêneo. Na Figura 6.13 uma micrografia do compósito de hidroxiapatita reforçada por 0,1% de NTCsn (H01) mostra uma face de fratura com uma maior presença de microtrincas. É possível que o corpo-de-prova, quando carregado, concentre tensões compressivas na direção vertical (entre os pontos sob pressão) e tensões trativas horizontalmente ao longo do diâmetro do material, ocasionando microtrincas. Estas trincas indicam um mecanismo de tenacificação do material. Quando microtrincas são iniciadas, elas consomem parte da energia que seria utilizada na propagação da frente de fratura.

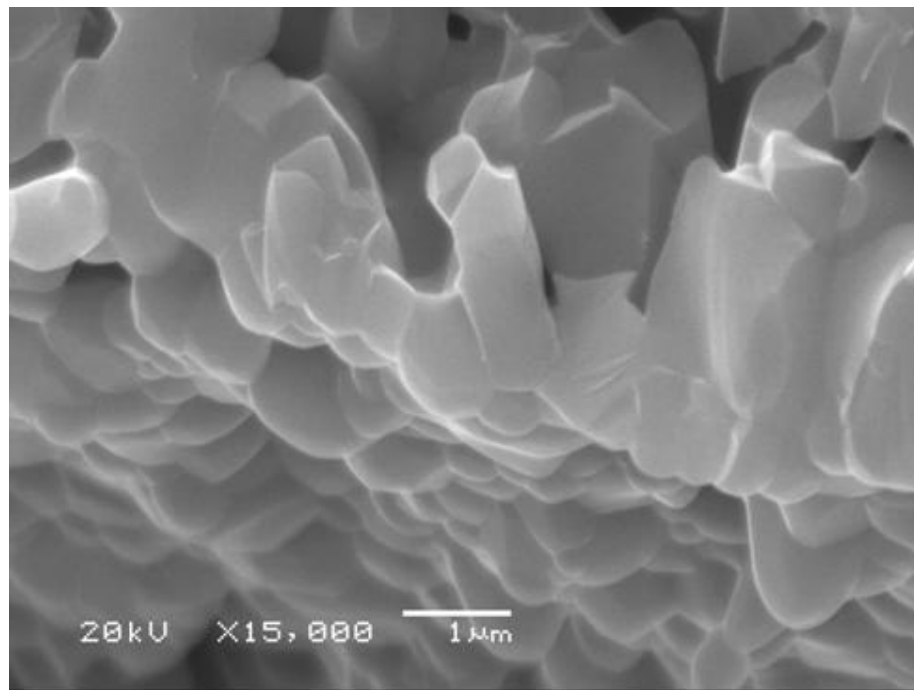


Figura 6.12: Micrografia por MEV da face fraturada da amostra de hidroxiapatita pura (Aumento de 15000x).

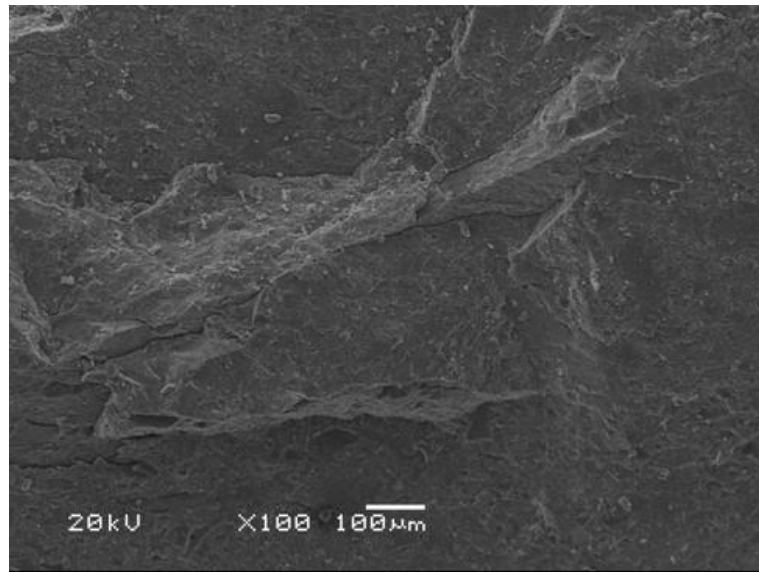


Figura 6.13: Micrografia por MEV da face fraturada da amostra de hidroxiapatita reforçada por 0,1% de NTCsn - H01 - (Aumento de 100x).

A Figura 6.15 apresenta uma micrografia em detalhe do compósito de HAp com 0,1% de NTCsn. É possível identificar evidências da presença de NTCs na face de fratura, na qual apresentam-se bem dispersos. A imagem sugere que os NTCs atuam como reforço pelo mecanismo de tenacificação por formação de ponte (*bridging*) e arrancamento (*pullout*).

Balani *et al.* (2007) publicou imagens de MEV (Figura 6.14) mostrando a presença de NTCs como reforço de uma matriz de HAp, nas quais evidencia a formação de pontes (*bridging*). A presença de NTCs adicionados a uma matriz cerâmica e sinterizados, foi também observada por Kealley *et al.* (2006).

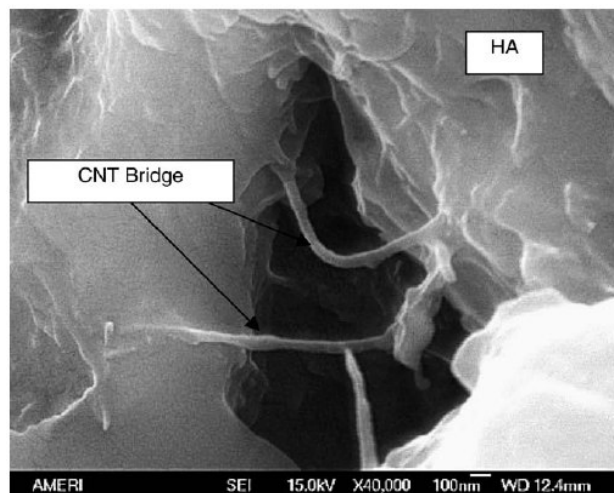


Figura 6.14: Imagem da superfície fraturada obtida por Balani *et al.* (2007), apresentando a tenacificação do material a partir da formação de pontes (*bridge*).

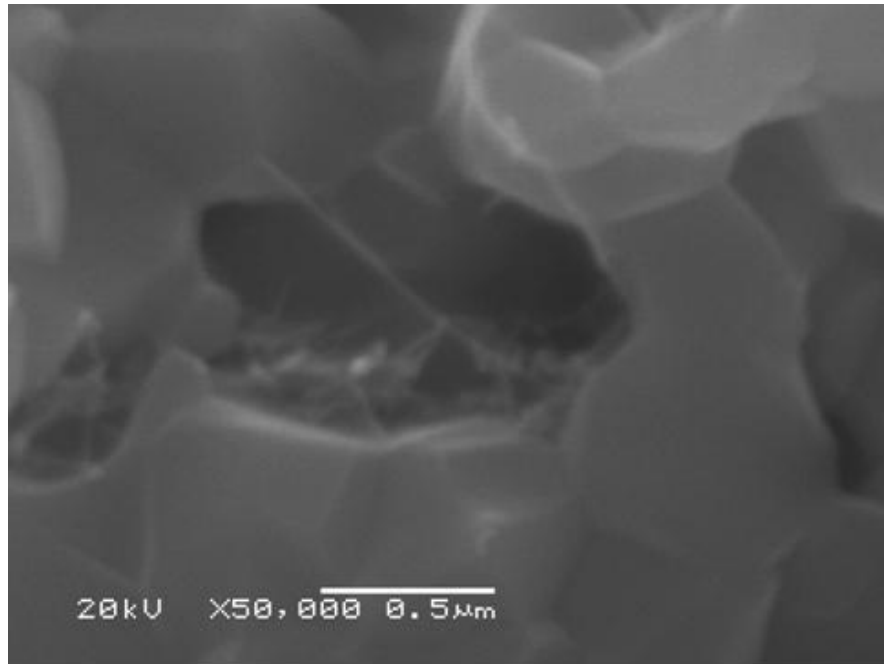


Figura 6.15: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 0,1% de NTCsn - H01 - (Aumento de 50000x).

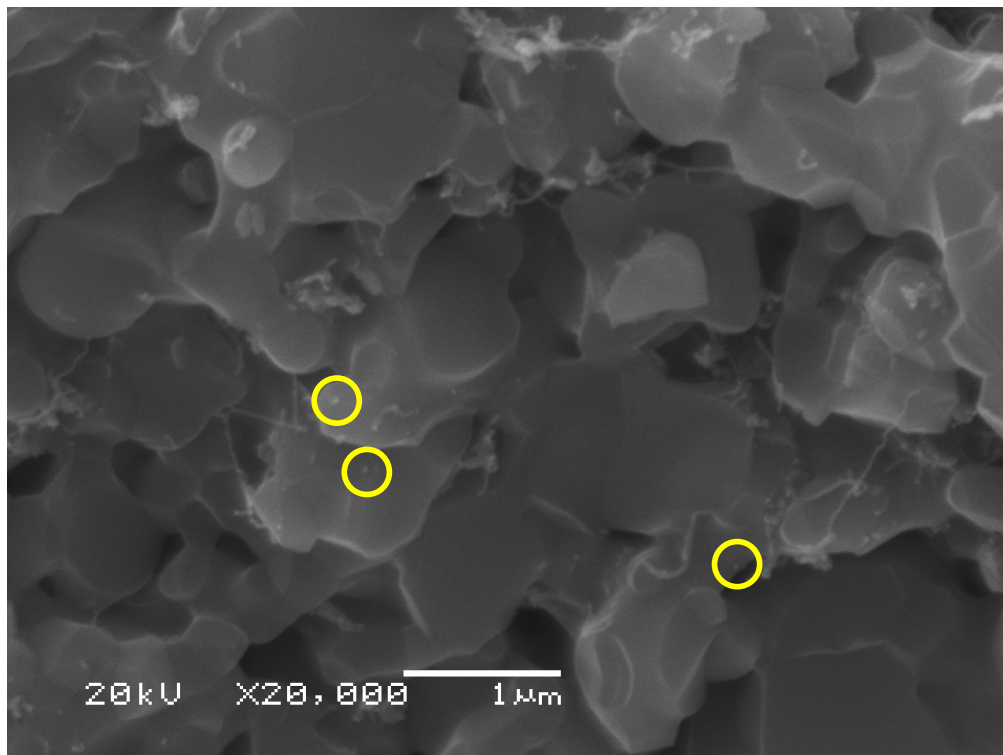


Figura 6.16: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada com 0,5% de NTCsn - H05 - (Aumento de 20000x).

A Figura 6.16 apresenta a face fraturada do compósito de HAp reforçado com 0,5% em peso de NTCsn (H05). Por essa micrografia, uma maior quantidade de NTCs pode ser observada na face fraturada. Apesar da aparente homogeneidade do reforço na matriz, é possível encontrar pequenos aglomerados de NTCs. A análise do tipo de fratura leva à mesma conclusão que no compósito com 0,1% de NTCs, ou seja, os mecanismos de tenacificação por ponte (*bridging*) e arrancamento (*pullout*). No entanto, há indícios da fratura do reforço, indicado na Figura 6.16 por círculos amarelos.

A amostra de HAp reforçada com 1% em peso de NTCs apresentou, também, uma face fraturada com microtrincas, sugerindo aumento na tenacidade do material (Figura 6.17). No entanto, observa-se nesta amostra a presença de aglomerados de NTCs relativamente grandes na matriz de HAp (Figura 6.178e Figura 6.19, em detalhe). Acredita-se que a aglomeração dos NTCs implique na ineficiência do material como reforço, pois estes não apresentariam o contato necessário com a matriz para agirem como material tenacificador.

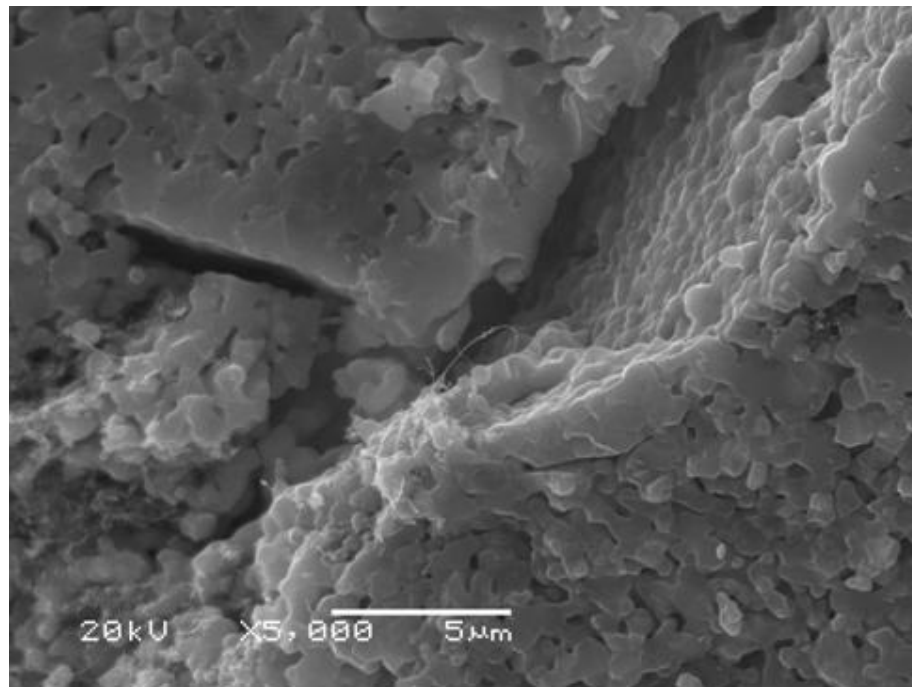


Figura 6.17: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 1% de NTCsn – H1 - (Aumento de 15000x).

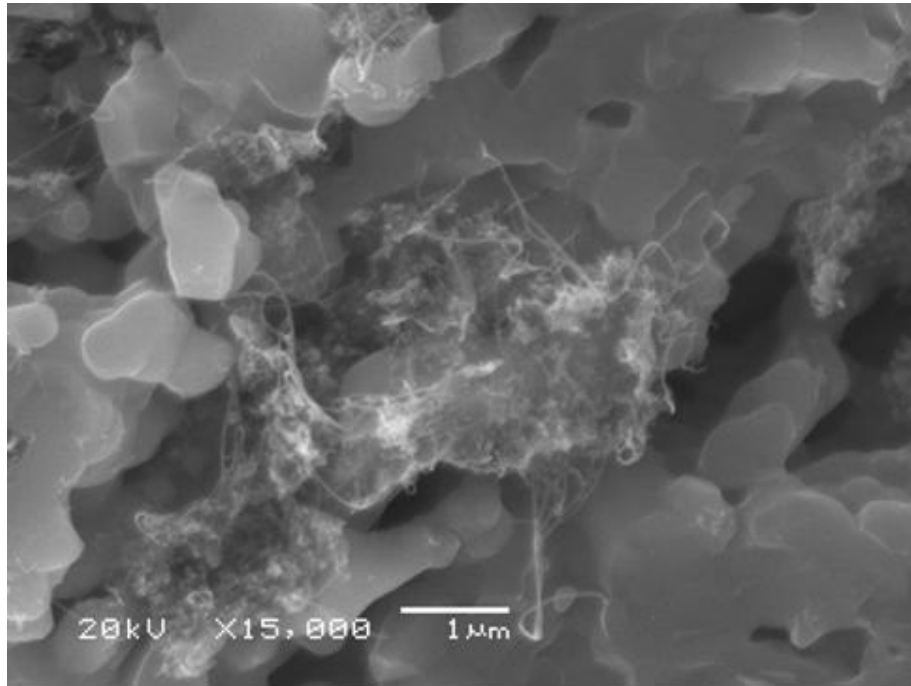


Figura 6.18: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 1% de NTCsn – H1 - (Aumento de 5000x).

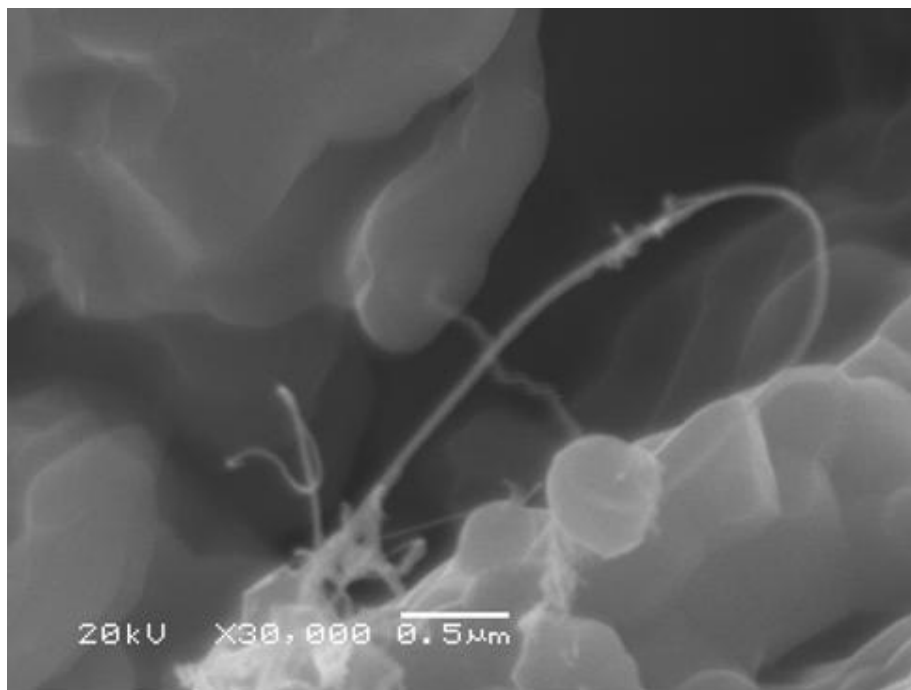


Figura 6.19: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 1% de NTCsn – H1 - (Aumento de 30000x).

A análise por MEV da face de fratura do compósito de HAp com 2% em peso de NTCsn mostrou uma elevada presença de precipitados na matriz (Figura 6.20), indicados por setas amarelas.

A Figura 6.21 apresenta em detalhe aglomeramentos de NTCs na matriz de HAp. Os resultados obtidos para a análise química (Tabela 6.3) realizada neste ponto comprovaram a presença de fosfato de cálcio – matriz – e carbono – reforço. Ferro e molibdênio são remanescentes do catalisador utilizado na síntese dos NTCs. Não foi possível identificar a origem do silício detectado.

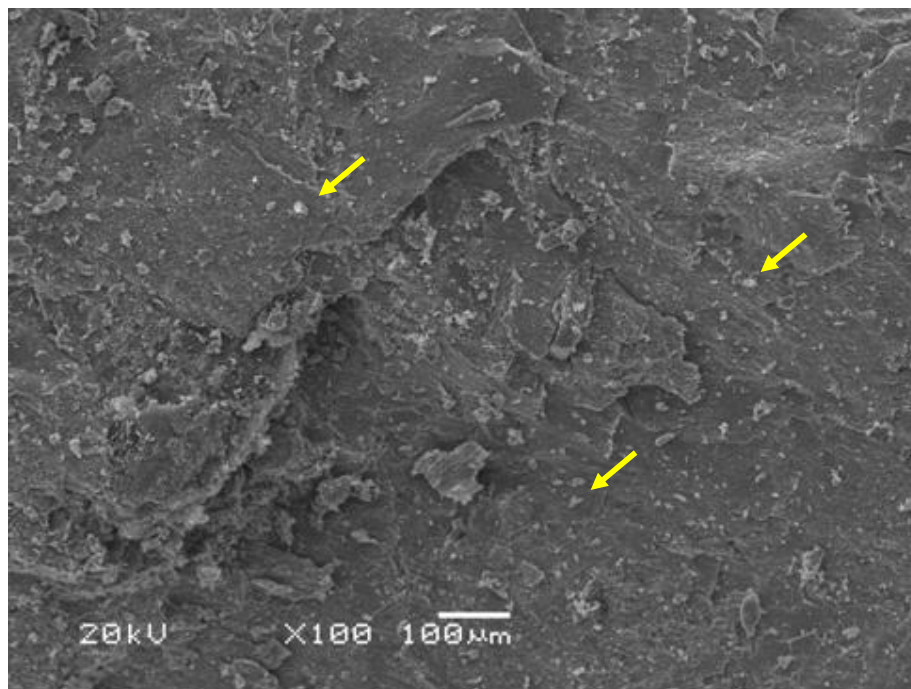


Figura 6.20: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 2% de NTCsn - H2 - (Aumento de 100x).

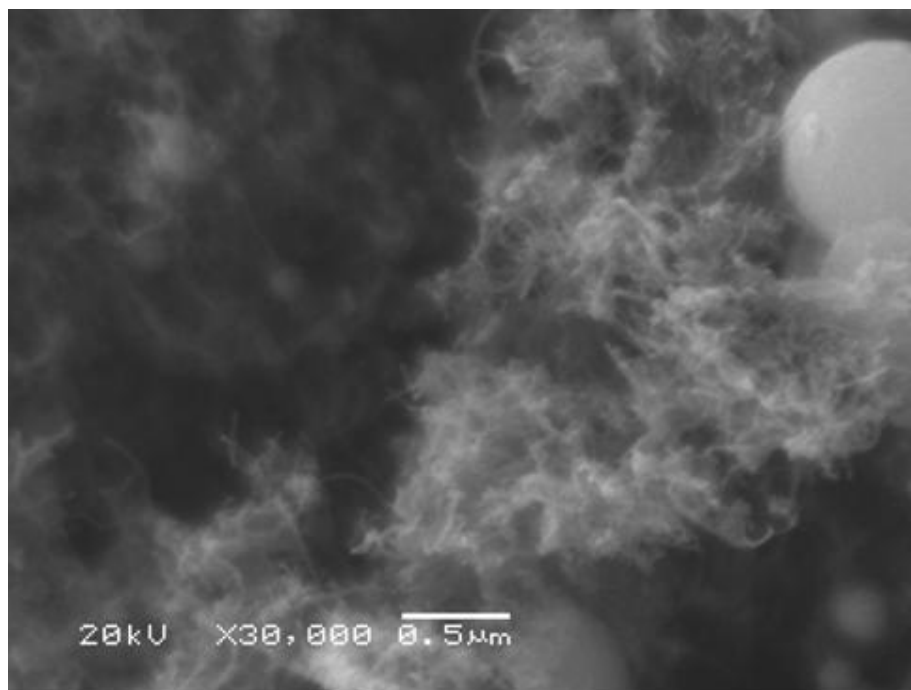


Figura 6.21: Micrografia por MEV da face de fratura da amostra de hidroxiapatita reforçada por 2% de NTCsn - H2 - (Aumento de 30000x).

Tabela 6.3: Concentração dos elementos químicos obtidos por EDS dos aglomerados presentes no compósito de HAp reforçado com 2% de NTCsn.

Elemento	Concentração (%)
C	48,30
O	2,76
Si	0,90
P	8,43
Ca	21,78
Fe	9,96
Mo	0,75
Pt	7,13
Total	100,0

A presença de aglomerado no compósito pode ter agido como um ponto de fragilização no material. Este fato concorda com os resultados obtidos para o ensaio mecânico realizado, onde os valores de resistência mecânica diminuem para compósitos reforçados com 2% de NTCs. A aglomeração de NTCs, no entanto, pode ser decorrente da “saturação” de NTCs na matriz ou por insuficiente dispersão do NTCs na matriz durante a fabricação do compósito.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização do trabalho experimental, é possível inferir as seguintes conclusões:

➤ Quanto à funcionalização dos NTCs

- Foi possível funcionalizar os NTCs utilizando H_2SO_4 , HNO_3 e HCl ;
- Entre os processos de funcionalização testados, as funcionalizações realizadas com $H_2SO_4/HNO_3/HCl$ e com H_2SO_4/HNO_3 são as mais eficientes, pois mostraram a presença de grupos funcionais, bem como a decomposição antecipada dos NTCs, além de se manterem em dispersão por um tempo maior.
- Micrografias obtidas no MET indicam que o processo de funcionalização danifica algumas ligações covalentes do NTC, levando a sua repartição, diminuindo seu comprimento;
- A estrutura dos nanotubos foi mantida após sua oxidação, segundo espectroscopia Raman.
- A presença de outras estruturas foi comprovada por ATG e a adição de grupos como hidroxila, carboxila e sulfônico foram confirmadas por FT-IR.
- Todas as metodologias de tratamento ácido utilizadas apresentaram uma parcela de adsorção de grupos funcionais nos NTCs.
- A funcionalização escolhida para oxidar os NTCs que atuarão como reforço da matriz HAp foi a funcionalização realizada com H_2SO_4/HNO_3 .

➤ Quanto à utilização de NTCs como reforço em compósitos com matriz HAp

- Foi possível produzir compósitos de matriz de hidroxiapatita reforçados por NTCs. A dispersão dos NTCs na matriz variou de acordo com a funcionalização ou não de sua estrutura, bem como com o percentual de NTCs adicionados ao compósito.
- Obteve-se maiores valores de resistência média à tração (25,15 MPa) e tenacidade à fratura ($2,47 MPa\sqrt{m}$) para compósitos de HAp reforçados com 1% de NTC funcionalizados contra 13,81 MPa e $1,48 MPa\sqrt{m}$, respectivamente para a HAp pura.

- Comparando compósitos reforçados por NTCs funcionalizados e não-funcionalizados, conclui-se que a funcionalização intensifica o efeito do reforço, melhorando sua interação com a matriz. No entanto, a adição de NTCs não funcionalizados já aumenta consideravelmente a resistência média à tração (21,56 MPa) e tenacidade à fratura ($2,15 \text{ MPa}\sqrt{m}$) do material.

- A adição de NTCs na matriz de HAp promoveu uma tenacificação do material por mecanismos do tipo ponte (*bridging*), arrancamento (*pullout*) e fratura do reforço.

8. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Investigar a funcionalização de NTCs, utilizando somente H_2SO_4 e também HCl, bem como outros reagentes químicos, tais como H_2O_2 ;
- Investigar novas formulações com diferentes NTCs e diferentes formulações;
- Investigar parâmetros de conformação e queima dos compósitos NTC/HAp;
- Investigar a influência desses parâmetros e sua relação com fatores microestruturais na resistência mecânica dos compósitos;
- Investigar a utilização destes compósitos cerâmicos em aplicação biomédica, através de avaliação *in vitro* do compósito, e possível avaliação de citotoxicidade e *in vivo*.

REFERÊNCIAS

- AJAYAN, P. M. (1999). **Naonotubes from Carbon**. Chemical Review, 99, 7, 1787-1799.
- AMIM, K.E. (1991). **Toughness, Hardness and Wear**. Engineered Materials Handbook. Vol. 4. Ceramics and Glasses, 599-604.
- AOKI, H. (1991). **Science and Medical Application of Hidroxiapatita**. Ed. Takayama Press System Center, Japão.
- ARYAL, S.; BAHADUR, K. C. R.; DHARMARAJ, N.; KIM, K.-W. e KIM, H. Y. (2006). **Synthesis and characterization of hydroxyapatite using carbon nanotubes as a nano-matrix**. Scripta Materialia, 54,131–135.
- BALANI, K. ANDERSON, R.; LAHA, T.; ANDARA, M.; TERCERO, J.; CRUMPLER, E. e AGARWAL, A. (2007). **Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro**. Biomaterials, 28, 618-624.
- CALLISTER, W. D. (2002). **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. Ed.5. Editora LTC, Rio de Janeiro, RJ.
- CAPAZ, R. B. e CHACHAN, H. (2003). **Nanotubos e a nova era do carbono**. *Ciência hoje*, 33, 198.
- CHEN, Y. ZHANG, Y.Q.; ZHANG, T. H.; GAN, C. H.; ZHENG, C. Y.e YU, G. (2006). **Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite coatings produced through laser surface alloying**. Carbon, 44, 37–45.
- DRESSELHAUS, M. S. (2001). **Carbon Nanotubes: Synthesis Structure, Properties, and Applications** vol. 80, Springer, New York.
- DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A.G.; DRESSELHAUS, G. e SAITO, R. (2002). **Raman spectroscopy on one isolated carbon nanotube**. Physica B, 323, 15-20.
- ELSSNER, G., HOVEN, H., KIESSLER, G. e WELLNER, P. (1999). **Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Prepration**. Ed. 1 Editora Elsevier Science Inc.
- FERREIRA, O. P. (2003). **Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização**. LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, UNICAMP.
- FLAHAUT, E.; LAURENT, CH. e PEIGNEY, A. (2005). **Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation**. Carbon, 43, 375–383.
- GOGOTSI, Y. (2006). **Carbon Nanomaterials**. Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania, USA. Editora Taylor and Francis Group, LLC.

- GUO H., AZIZ N.I., SCHMIDT L.C. (1993). **Rock fracture toughness determination by the Brazilian test.** Eng. Geol., 33, 177-188.
- HARRISON, B. S. e ATALA, A. (2007). **Carbon nanotube applications for tissue engineering.** Biomaterials, 28, 344-353.
- HENCH, L. L. e WILSON, J. (1993). **Introduction to bioceramics.** Singapore:Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1-15.
- HONDROS G. (1959). **The evaluation of Poisson's ratio and the modulus of materials of a low tensile resistance by the Brazilian (indirect tensile) test with particular reference to concrete.** Aust J Appl Sci, 10, 243-68.
- IJIMA, S. (1991). **Helical microtubules of graphitic carbon.** Nature, 354, 56-58.
- JACKSON, I. T. e YAVUZER, R. (2000). **Hydroxyapatite cement: an alternative for craniofacial skeletal contour refinements.** British Journal of Plastic Surgery, 53, 24-29.
- KALITA, S. J.; BHARDWAJ, A. e BHATT, H. A. (2007). **Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering.** Materials Science and Engineering C, 27, 441-449.
- KATAURA, H.; KUMAZAWA, Y.; MANIWA, Y.; OHTSUKA, Y.; SEN, R.; SUZUKI, S. e ACHIBA, Y. (2000). **Diameter control of single-walled carbon nanotubes.** Carbon, 38, 1691-1697.
- KEALLEY, C.; ELCOMBE, M.; RIESSEN, A. V. e BEN-NISSAN, B. (2006). **Development of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite bioceramics.** Physica B, 385-386, 496-498.
- LI, A.; SUN, K.; DONG, W. e ZHAO, D. (2007). **Mechanical properties, microstructure and histocompatibility of MWCNTs/HAp biocomposites.** Materials Letters, 61, 1839-1844.
- LIAO, S.; XU, G.; WANG, W.; WATARI, F.; CUI, F.; RAMAKRISHNA, S. e CHAN, C. K. (2007). **Self-assembly of nano-hydroxyapatite on multi-walled carbon nanotubes.** Acta Biomaterialia, in press.
- LIMA, M. D. (2007). **Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: correlação entre parâmetros de processo e características estruturais.** Porto Alegre: Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 120p. Tese (Doutorado).
- LIU, J.; RINZLER, A. G.; DAI, H.; HAFNER, J.H.; BRADLEY, R.K.; BOUL, P.J.; LU, A.; IVERSON, T.; SHELIMOV, K.; HUFFMAN, C.B.; MACIAS, F. R.; SHON, Y.-S.; LEE, T. R.; COLBERT, R. T. e SMALLEY, R. E. (1998). **Fullerene Pipes.** Science, 280, 1253-1256.
- LOISEAU, A.; LAUNOIS, P.; PETIT, P.; ROCHE, S. e SALVETAT, J.-P. (2006). **Understanding Carbon Nanotubes,** Lecture Notes of Physics, 677 (Springer, Berlin Heidelberg).
- MEN, X. H.; ZHANG, Z. Z.; SONG, H. J.; WANG, K. e JIANG, W. (2008). **Functionalization of carbon nanotubes to improve the tribological properties of**

poly(furfuryl alcohol) composite coatings. *Composites Science and Technology*, 68, 1042–1049.

MEYYAPPAN M. (2005). **Carbon Nanotubes : Science and Applications.** NASA Ames Research Center. Moffett Field, CA. Editora CRC Press LLC.

MOBASHERPOUR, I.; HESHAJIN, M. S.; KAZEMZADEH, A. e ZAKERI, M. (2007). **Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method.** *Journal of Alloys and Compounds*, 430, 330–333.

MULLER, F. A. ; BOTTINO, M. C.; MULLER, L.; HENRIQUES, V. A. R.; LOHBAUER, U.; BRESSIANI, A. H. e BRESSIANI, J. C. (2008). **In vitro apatite formation on chemically treated (P/M) Ti–13Nb–13Zr.** *Dental Materials*, 24, 50–56.

OKAMOTO, A. e SHINOHARA H. (2005). **Control of diameter distribution of single-walled carbon nanotubes using the zeolite-CCVD method at atmospheric pressure.** *Carbon*, 43, 431–436.

ORTEGA F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. e SOUZA, D. P. F. (1997). **Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte III: Mecanismo de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina.** *Cerâmica* 43, 281-282.

PANDOLFELLI, V. C.; OLIVERIA, I. R.; STUDART, A. R. e PILEGGI, R. G. (2000) **Dispersão e empacotamento de partículas.** Editora Fazendo Arte. São Paulo. Pg 25-52.

RASCH, C. e KOLLENBERG, W. (2005). **A modified “Brazilian” disk test – an indirect method to determine the tensile strength of ceramics.** Werkstoffzentrum Rheinbach GmbH. Evento Internationales Feuerfest-Kolloquium.

REVISTA E PORTAL MEIO FILTRANTE (2003). **Meios Filtrantes com carga modificada.** Ano 1, Ed. 4. www.meiofiltrante.com.br. Acessado em 09/04/2008.

RICHERSON, D. W. (1992). **Modern Ceramic Engineering.** Ed. 2. Editora Marcel Dekker.

RODE, A.V.; GAMALY, E.G. e LUTHER-DAVIES, B. (2000). **Formation of cluster-assembled carbon nano-foam by high-repetition-rate laser ablation.** *Applied Physics A*, 70, 135–144.

SANTOS, L. A. (2002). **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica.** Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 249 p. Tese (Doutorado)

SHEN, J.; HUANG, W.; WU, L.; HU, Y. e YE, M. (2007). **Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes.** *Materials Science and Engineering A*, 464, 151–156

SOCRATES, G. (1994). **Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts.** 2ed. Editora John Wiley e Sons, Inglaterra.

TERRONES, M. (2004). **Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications.** *International Material Reviews* 49, 325.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z. e CHOU, T.-W. (2001). **Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review.** Composites Science and Technology, 61, 1899–1912.

WANG, Q.Z., JIA, X.M., KOU, S.Q., ZHANG, Z.X. e LINDQVIST, P.-A. (2004a). **The flattened Brazilian disc specimen used for testing elastic modulus, tensile strength and fracture toughness of brittle rocks: analytical and numerical results.** International Journal of Rock Mechanics e Mining Sciences, 41, 245–253.

WANG, Q. Z. e WU, L. Z. (2004b). **The flattened Brazilian disc specimen used for testing elastic modulus, tensile strength and fracture toughness of brittle rocks: experimental results.** SINOROCK2004 Symposium. International Journal of Rock Mechanics e Mining Science, 41, 3.

WANG, Q.Z. e XING, L. (1999). **Determination of fracture toughness K_{IC} by using the flattened Brazilian disk specimen for rocks.** Engineering Fracture Mechanics, 64, 193-201.

YUN, Y. H.; DONG, Z.; SHANOV, V.; HEINEMAN, W. R.; HALSALL, H. B.; BHATTACHARYA, A.; CONFORTI, L.; NARAYAN, R. K.; BALL, W. S. e SCHULZ, M. J. (2007). **Nanotube electrodes and biosensors.** Nanotoday, 2, 6, 30-37.