



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



## **ESTUDO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS NA ELETRODEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA EM NANOTUBOS DE CARBONO VERTICALMENTE ALINHADOS**

Relatório sobre estudo de parâmetros para eletrodeposição de hidroxiapatita em nano tubos de carbono desenvolvido durante o período de iniciação científica.

**Michelle Chizzolini Barbosa**

INPE  
São José dos Campos  
Versão: 2012-07-10

**ESTUDO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS NA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA EM NANOTUBOS  
DE CARBONO VERTICALMENTE ALINHADOS**

Michelle Chizzolini Barbosa (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-Mail: michellechizzolini@bol.com.br

Evaldo José Corat (LAS/INPE, Orientador)  
E-Mail: corat@las.inpe.br

Co-orientador  
Dr. Anderson de Oliveira Lobo (UNIVAP)  
E-Mail: aolobo@univap.br

Julho/2013

## AGRADECIMENTOS

Ao professor doutor Anderson de Oliveira Lobo pela contribuição no projeto de iniciação científica

A Aluna de Engenharia Química Caroline de Souza Oliveira a qual deu inicio a esse projeto.

Aos alunos de Iniciação Científica do Laboratório de Nanotecnologia Biomédica da Universidade do Vale do Paraíba que colaboraram em todos os processos do trabalho, em especial ao Mustafa Mohamed Zogbi Junior e ao Fernando Bettoni Texeira.

## RESUMO

Na medicina regenerativa, nanotubos de carbono verticalmente alinhados (VACNT), são de grande interesse. Moldes induzidos a base de nanohidroxiapatita (HAp) também são de grande interesse na medicina ósseo-regenerativa. Assim uma combinação de ambas torna-se muito atraente para aplicações de regeneração óssea. Os filmes de VACNTs foram produzidos utilizando um reator de plasma de microondas a 2.45GHz sobre substratos de Ti (10x10x1mm). Obteve-se a superhidrofilicidade dos VACNTs através da funcionalização utilizando plasma de O<sub>2</sub> com um reator de plasma DC-Pulsado, tornando-os superhidrofílicos (VACNT-O<sub>2</sub>). A produção de nanocompósitos de HAp/VACNT-O<sub>2</sub> foi realizada por eletrodeposição de cristais de HAp sobre os filmes de VACNT-O<sub>2</sub>. Os resultados mostram que um grupo funcional carboxílico ligado ao VACNT-O<sub>2</sub> após a funcionalização a plasma foram essenciais para a aceleração da formação de OH- e consequente deposição dos cristais de HAp. O efeito da temperatura foi essencial para acelerar o processo de produção da HA sobre os VACNT-O<sub>2</sub> com homogeneidade e cristalinidade. Tais resultados apresentaram-se como atrativos visando a aplicabilidade dos nanocompósitos de HAp/VACNT-O<sub>2</sub> para a regeneração óssea.

# **DIRECT HYDROXYAPATITE ELECTRODEPOSITION ON SUPERHYDROPHILIC VERTICALLY ALIGNED CARBON NANOTUBE FILMS**

## **ABSTRACT**

Vertically aligned multiwalled carbonnanotubes (VACNT) is of particular interest in regenerative medicine. Template-induced nanohydroxyapatite (HAp) has broad prospects in applied fields of bone regenerative medicine. Thus, it becomes very attractive a combination these two excellent materials to bone tissue engineering applications. VACNT films were produced as a thin film, using a microwave plasma chamber at 2.45GHz on Ti substrates (10mmx10mmx1mm). Superhydrophilic VACNT (VACNT-O<sub>2</sub>) films were obtained by their corporation of oxygen-containing groups using a pulsed-direct current plasma reactor with pure oxygen. The fabrication of HAp/VACNT-O<sub>2</sub> nanocomposites was performed with a direct electrodeposition of the thin HAp films on the VACNT-O<sub>2</sub> films. Results shows that the carboxylic functional groups directly attached on VACNT-O<sub>2</sub> tips after oxygen plasma treatment were essential for the acceleration of the OH<sup>-</sup> formation and the deposition of plate-like HAp crystals. The temperature effect was essential to accelerate the production process of the HAp crystals on VACNT-O<sub>2</sub> with homogeneity and crystallinity. These findings were very attractive for application of these new HAp/VACNT-O<sub>2</sub> nanocomposites to bone tissue regeneration.



## Índice de Figuras

Figura 2.1: Exemplos típicos de estruturas de CNT [16].	15
Figura 2.2: Esquema da construção de um SWCNT. Adaptado de [16].	16
Figura 2.3: Estruturas geométricas de SWCNT. (a) CNT armchair (5,5), (b) CNT zigzag (9,0) e (c) CNT chiral (10,5). Adaptado de [16].	17
Figura 2.4: Observações de VACNT com N tubos coaxiais e vários diâmetros internos, di e externos, de. (a) N = 5, di = 6,7 nm, (b) N = 2, de = 5,5 nm e (c) N = 7, di = 2,3 nm de = 6,5 nm. Adaptado de [17].	18
Figura 2.5: Rede cristalina da HAp no plano cristalográfico 001 [27].	20
Figura 2.6: Detalhe do arranjo hexagonal dos átomos de cálcio ao redor do radical hidroxila [27].	20
Figura 3.1: Diagrama esquemático do reator para crescimento dos VACNT. Elaborado por Anderson de Oliveira lobo cujo trabalho é antecessor deste.	26
Figura 3.2: Montagem da célula eletroquímica para a fabricação dos nanocompósitos de HAp/VACNT-O <sub>2</sub> .	28
Figura 3.3: Sistema para controle da temperatura e agitação magnética constante da célula eletroquímica para o processo de eletrodeposição.	29
Figura 1.1: Evolução da temperatura com o tempo do processo a (a) 40°C e a (b) 70°C respectivamente.	31
Figura 4.2: Evolução do pH ao longo do processo de eletrodeposição de HAp sobre os VACNT-O <sub>2</sub> a (a) 40°C e a (b) 70°C, respectivamente.	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 4.2: Densidade de corrente ao longo do processo de eletrodeposição de HAp sobre os VACNT-O <sub>2</sub> a (a) 40°C e a (b) 70°C, respectivam.	32
Figura 4.4: Imagens de MEV dos cristais de HAp eletrodepositados sobre os VACNT-O <sub>2</sub> nas temperaturas do banho ajustada para (a) 40 e (b) 70 °C, respectivamente.	<b>Erro!</b>
<b>Indicador não definido.</b>	
Figura 4.5: Análise semiquantitativa de EDX coletada a partir dos cristais de HAp eletrodepositados sobre os VACNT-O <sub>2</sub> nas temperaturas do eletrólito ajustada para (a) 40°C e (b) 70°C, respectivamente. (1) refere-se às regiões analisadas e (2) ao espectro identificando os elementos químicos Ca, P e O.	<b>Erro! Indicador não definido.</b>





## Índice de tabelas

Tabela 3.1: Reagentes do eletrólito da marca SIGMA-ALDRICH®.....	30
Tabela 4.1: Quantificação dos elementos dos cristais de HAp eletrodepositados sobre os VACNT-O2 nas temperaturas dos eletrólitos ajustadas em (a) 40 e (b) 70°C.....	35



# Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	12
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	14
2.1	Nanotubos de Carbono e Nanofilamentos .....	14
2.2	Nanotubos de Carbono de Parede Simples (SWCNT) .....	15
2.3	Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla Verticalmente Alinhados (VACNT) .....	17
2.4	Síntese de VACNTs .....	18
2.5	Nanobiomateriais à base de CNT .....	18
2.6	Hidroxiapatita (HAp) .....	19
2.6.1	A Hidroxiapatita sintética .....	20
2.6.2	A Deposição eletroquímica .....	22
2.6.3	HAp e CNT .....	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
3.1	Produção e modificação superficial dos VACNTs .....	25
3.1.1	Preparação das amostras .....	25
3.1.2	Deposição dos Filmes Catalisadores .....	25
3.2	Funcionalização dos VACNTs .....	26
3.2.1	Eletrodeposição de HAp sobre VACNT-O <sub>2</sub> .....	27
3.3	Caracterização .....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	31
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS .....	37
6	LISTA DE PUBLICAÇÕES .....	38
6.1	Artigos completos submetidos para publicação em anais de congressos .....	38
6.2	Resumos publicados em anais de congressos .....	38
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	39

## 1 INTRODUÇÃO

A reparação de defeitos ósseos é um procedimento realizado frequentemente em cirurgias ortopédicas. A substituição de tecido ósseo, em decorrência de traumatismos, processos infecciosos, neoplasias e malformações congênitas representam um importante desafio às clínicas médicas. Como resultado da quantidade limitada de osso autógeno e dos riscos associados ao uso de osso alógeno, novos materiais, naturais e sintéticos, vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas com o objetivo de substituir o tecido ósseo.

A HAp é a forma de fosfato de cálcio de maior proeminência da fase mineral do tecido ósseo (~ 30 a 70%) [1]. Promovendo a adesão e crescimento do tecido ósseo pela formação espontânea de apatitas biológicas [2]. Por apresentar tais propriedades, a HAp é classificada como um dos melhores materiais biocompatíveis para reparação óssea [3], principalmente na forma nanoestruturada (nHAp). Devido a similaridade com o tecido ósseo a HAp vêm sendo extensivamente utilizada como revestimento de próteses de quadril, pois induz a osteointegração e garante uma boa fixação da prótese.

Na engenharia de tecidos procura-se desenvolver estruturas nanoescalares, onde, biomimeticamente, podem ser usadas para controlar o comportamento celular [4,5]. Dessa forma, torna-se importante a fabricação de novos nanomateriais que possam, além de mimetizar similaridades com o tecido ósseo, fornecer resistências mecânicas favoráveis próximas do tecido ósseo natural.

Os nanobiomateriais formados por uma matriz cerâmica a base de HAp ou mistura de fosfatos de cálcio, são biomateriais promissores na reconstrução óssea, na fixação de implantes e no tratamento de remineralização dental [6]. Porém apresentam baixas propriedades mecânicas, requisito indispensável visando à aplicabilidade dos mesmos.

Atualmente buscam-se a fabricação de nanocompósitos que venham a suprir tais deficiências. Dentre estes reforços estruturais, encontram-se o carbono, sendo considerado inerte biologicamente. Nanotubos de carbono verticalmente alinhados (VACNT) são estudados há mais de 20 anos. Sua linha de produção é solidificada e sua

classificação é extensa devido a sua estrutura de ligações[7]. Devido ao alto módulo elástico os VACNTs tornam-se candidatos ideais para serem utilizados como reforços em matriz de HAp. Os VACNTs são visados para a utilização em arcabouços para crescimento tecidual (scaffolds): os VACNTs proporcionam o reforço estrutural necessário para suporte de tecidos. Pesquisadores já comprovaram que, dispersando uma pequena fração de nanotubos de carbono (CNT) em um polímero, observa-se uma significativa melhora em sua resistência mecânica [7].

Na atualidade são buscados diversos métodos para a produção de nanocompósitos à base de nanotubos de carbono (CNT) e HAp.

Quando se diz respeito à fabricação de scaffolds de HAp e CNT não são somente utilizados matrizes poliméricas. Uma das práticas comumente utilizada é a incorporação de pó de CNT em soluções simuladas do plasma humano in vitro. Esses trabalhos realçam que os CNT apresentam certas propriedades de bioatividade, porém, são necessárias várias semanas para que sejam obtidos compósitos à base de HAp e CNT [8,9,10,11,12]. Alguns estudos mostram que a combinação de HAp com CNT para a fabricação de nanocompósitos pode associar as propriedades biomiméticas com as de condutividade elétrica, influenciando diretamente no crescimento de células e conseqüentemente a regeneração de tecido ósseo, devido à transferência de sinais eletrofisiológicos [7,13].

Este projeto é uma sequencia da tese de doutorado de Anderson de Oliveira Lobo [14], o qual desenvolveu um método para funcionalização dos VACNTs para obtenção da superhidrofilicidade, convertendo-os para superhidrofílicos (VACNT-O2), e, ao mesmo tempo, utilizou-os como matrizes para a eletrodeposição direta de cristais de HAp, criando uma nova classe de nanobiomateriais compósitos, os HAp/VACNT-O2. Com isso, segue proposta a definição de parâmetros termodinâmicos ideais, tais como, temperatura e pH a serem utilizados em projetos e testes futuros para a produção de nanocompósitos a base de HAp;VACNT-O2 visando a regeneração de tecido ósseo.

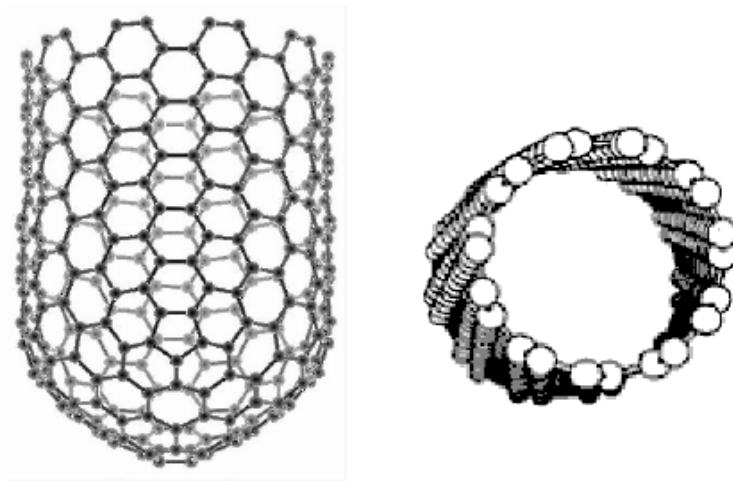
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Nanotubos de Carbono e Nanofilamentos

Para melhor entendimento das classificações e propriedades de ambas as classes de nanomateriais que serão utilizadas neste projeto (HAp e VACNT-O2), a seguir será apresentada uma visão geral sobre tais classes.

Em 1991, o microscopista Sumio Iijima, da NEC Corporation-Japão, estudava o material depositado no catodo durante evaporação voltaica para síntese de fulerenos. Foi então que ele observou que a região central do depósito do catodo continha uma variedade de estruturas gráficas fechadas, incluindo nanopartículas e CNTs que não tinham sido observados anteriormente [15]. Em seguida, Thomas Ebbesen e Pulickel Ajayan, do mesmo laboratório, mostraram como os CNTs poderiam ser obtidos em grandes quantidades, simplesmente pela variação das condições de evaporação a arco voltaico. Esses fatos pavimentaram a explosão de pesquisas nas propriedades físico-químicas de CNTs em todos os laboratórios mundiais. As “agulhas” inicialmente obtidas apresentavam comprimento de até 1 mm, consistindo de tubos concêntricos fechados em uma das extremidades ou camadas de grafites enroladas. Foi constatado que o menor tubo apresentava 2,2 nm de diâmetro, que correspondia aproximadamente a um anel de 30 átomos de carbonos hexagonais [16]. Algumas dessas agulhas consistiam de somente dois tubos fechados na extremidade, enquanto outros continham mais de 50. A separação entre os tubos era de 0,34 nm, que é correspondente à separação interlamelar entre as camadas de grafite. Os CNTs são estruturas semelhantes ao fulereno, que consistem de cilindros de grafeno fechados nas extremidades por anéis pentagonais. A figura 1 mostra exemplos típicos da estrutura dos CNT.

Em geral, existem dois tipos de CNTs: os CNT de parede simples (SWCNT) e os CNT de múltiplas paredes (MWCNT), onde podem apresentar-se como verticalmente alinhados (VACNTs).



**Figura 2.1: Exemplos típicos de estruturas de CNT [16].**

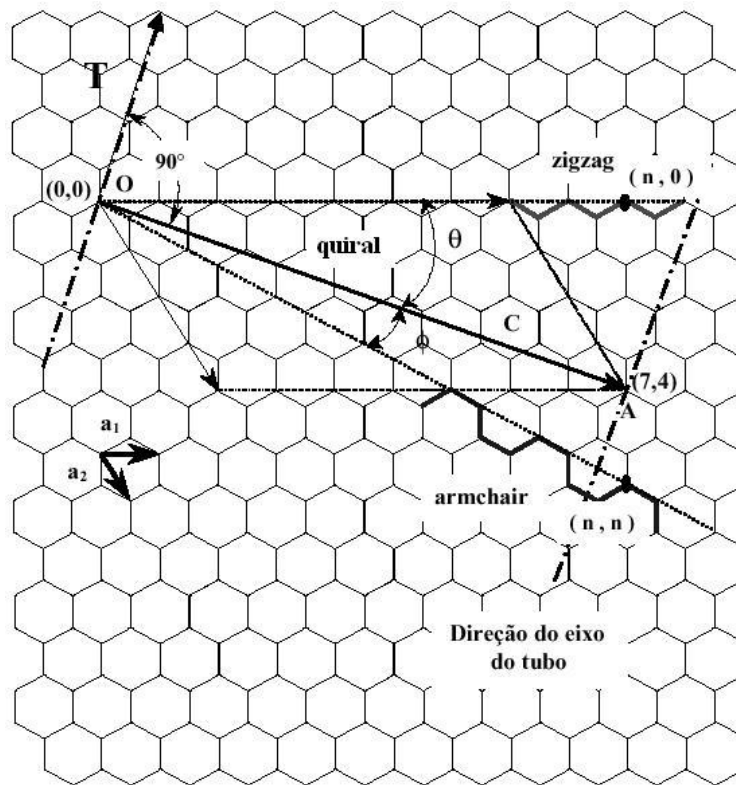
## **2.2 Nanotubos de Carbono de Parede Simples (SWCNT)**

Uma maneira simples de representar os SWCNT é considerar uma camada simples de grafite (ou grafeno) e enrolá-la até formar um cilindro. Uma camada simples de grafite está constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. Na grafite, as ligações entre camadas são do tipo Van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Como é mostrado na figura 2.2, os SWCNT podem ser construídos enrolando uma folha grafite de tal modo que dois sítios coincidam cristalograficamente. Enrolando a folha da grafite na direção do vetor chiral  $C$ , forma-se um cilindro, onde os pontos com coordenadas  $(0,0)$  e  $(7,4)$  coincidem (ou seja, os sítios  $O$  e  $A$  são equivalentes). Neste caso, é formado um CNT chiral com  $n=7$  e  $m=4$ . A direção do vetor chiral  $C$  pode estar definida em relação à direção de dois vetores correspondentes aos CNTs zigzag (ângulo  $\theta$ , ou em relação à direção dos vetores correspondentes aos CNTs armchair (ângulo  $\Phi= 30^\circ - \theta$ ). Em qualquer um dos casos, o ângulo é denominado chiral. Na maioria dos trabalhos relatados na literatura, é utilizado o ângulo  $\theta$ . Portanto,  $\theta = 0^\circ$  para os CNTs zigzag,  $\theta = 30^\circ$  para CNTs armchair e  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  para CNTs chiral. O vetor  $C$  que define a direção de enrolamento, denominado vetor

“chiral”, define a posição dos dois sítios, e é especificado por um par de números inteiros (n,m):

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2; \text{ (Equação 2.1)}$$

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafite. Quando  $n=m$ , são formados os CNTs armchair; quando  $m = 0$ , são formados os CNTs zigzag, e, quando  $n \neq m \neq 0$  são formados os CNTs chiral.

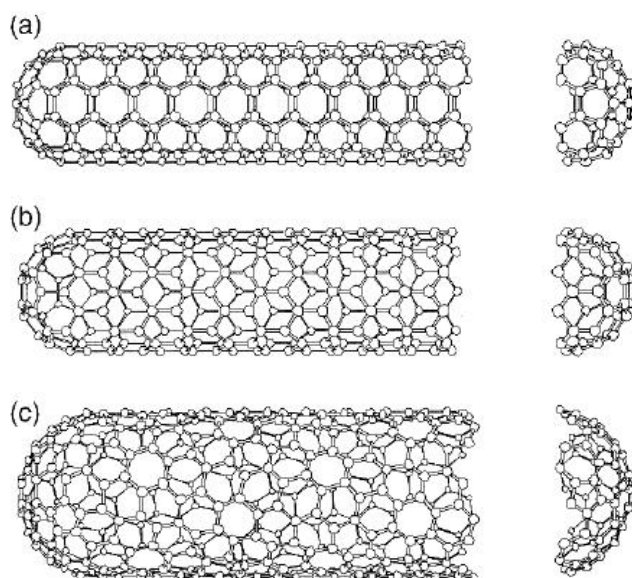


**Figura 2.2: Esquema da construção de um SWCNT. Adaptado de [16].**

Na figura 2.3, são mostrados, esquematicamente, exemplos dos três tipos de CNTs mencionados anteriormente. Na figura 2.3a, o CNT é do tipo armchair com índices (5,5). Na figura 2.3b, o CNT é do tipo zigzag com índices (9,0). Considerando que seus diâmetros são aproximadamente iguais ao diâmetro de uma molécula C60, seus extremos são formados por dois hemisférios obtidos ao cortar esta molécula na direção perpendicular ao seu eixo de simetria C5, para o primeiro caso; e na direção normal ao



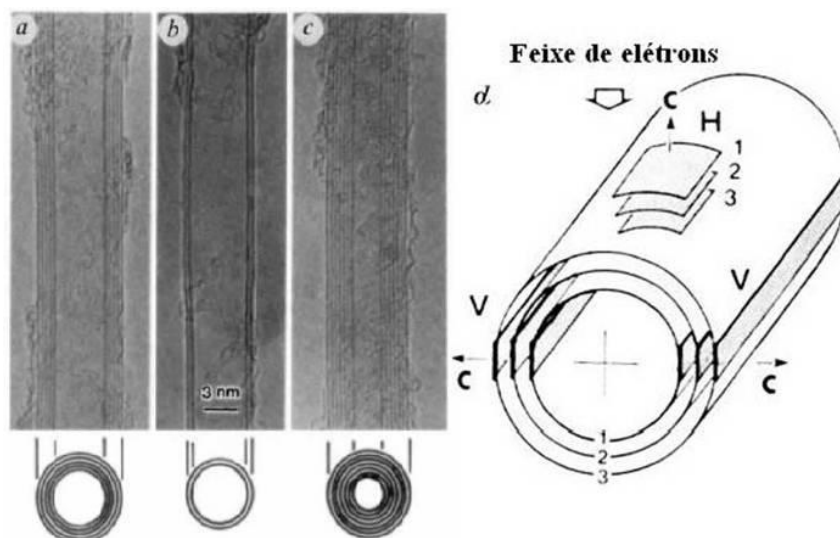
eixo de simetria  $C_3$ , no segundo caso. Na figura 2.3c, é mostrado um nanotubo chiral. Em geral, para CNTs armchair, zigzag ou chiral com diâmetros maiores, existe uma grande variedade para seu extremo tipo “hemisfério”, pois os fulerenos correspondentes apresentam um grande número de isômeros.



**Figura 2.3: Estruturas geométricas de SWCNT. (a) CNT armchair (5,5), (b) CNT zigzag (9,0) e (c) CNT chiral (10,5). Adaptado de [16].**

### **2.3 Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla Verticalmente Alinhados (VACNT)**

Os CNT constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais (obtidos enrolando folhas de grafite), fechados nos seus extremos também com “hemisférios” de fulerenos, os que em geral, apresentam defeitos (presença de pentágonos não isolados e heptágonos), são conhecidos como CNT de paredes múltipla verticalmente alinhados (VACNT). A distância de separação entre camadas é da ordem de 0,34 nm (3-5% maior que o espaçamento entre as camadas de grafite de aproximadamente 0,339 nm). Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais. Na figura 2.4 são mostradas as primeiras observações de VACNT [17]



**Figura 2.4: Observações de VACNT com N tubos coaxiais e vários diâmetros internos,  $d_i$  e externos,  $d_e$ . (a)  $N = 5$ ,  $d_i = 6,7$  nm, (b)  $N = 2$ ,  $d_e = 5,5$  nm e (c)  $N = 7$ ,  $d_i = 2,3$  nm  $d_e = 6,5$  nm. Adaptado de [17].**

## 2.4 Síntese de VACNTs

O grande segredo do crescimento dos VACNTs é uma boa preparação das partículas catalisadoras, que devem possuir diâmetros nanométricos e estar distribuídas uniformemente sobre o substrato [18].

O método CVD vem sendo largamente aplicado na obtenção de VACNT [18,19]. O processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico. A técnica CVD pode envolver apenas processos térmicos ou utilizar plasma (PECVD) [20]. Os VACNT são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição do precursor, onde o papel das reações com a superfície do substrato é de extrema relevância.

Em particular, a técnica de MWCVD é eficiente para a produção de VACNT com elevado grau de pureza, sendo livre da presença de carbonos amorfos e partículas metálicas fora dos CNT [21]. O método MWCVD tem como característica a produção

de VACNT, verticalmente alinhados. O controle do diâmetro, comprimento, estrutura e densidade de tubos por área é facilmente obtido por essa técnica.

## **2.5 Nanobiomateriais à base de VACNT's**

Em 1959, Richard Feynman ganhou o premio Nobel como o primeiro a descrever e sugerir a nanotecnologia para o desenvolvimento de máquinas moleculares. Desde então, a comunidade científica vem investigando a aplicação da nanotecnologia para fins de aplicações como nanobiomateriais.

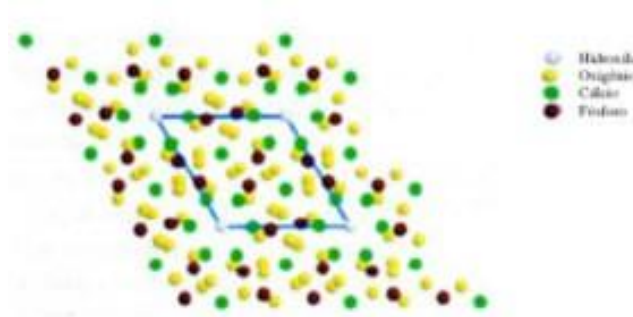
Os nanomateriais, de uma forma geral, são plataformas emergentes as quais podem ser usadas como scaffolds para estudos de regeneração de tecidos in vitro ou in vivo, inclusive com células-tronco [22,23]. Exemplos destes materiais incluem tanto nanopartículas inorgânicas quanto orgânicas; pontos quânticos, nanofibras, VACNT e outros diversos substratos (polimérico, cerâmico ou metálico) projetados com poros ou protuberâncias em escala nanométrica. O termo scaffold vem do inglês e significa “suporte”, no caso específico, suporte para promover o crescimento e ancoragem celular. Atualmente, a engenharia de tecido foca seus esforços na obtenção de scaffolds tridimensionais, que possam mimetizar o ambiente in vivo.

A utilização de scaffolds a base de VACNT para crescimento de células vem sendo amplamente estudadas, podendo variar suas composições de acordo com as aplicações. Geralmente utilizam-se os VACNT crescidos sobre substratos, misturados em hidroxiapatita [24] ou misturados em matrizes poliméricas biorreabsorvíveis [25, 26], buscando melhorar propriedades mecânicas e também favorecer a proliferação e diferenciação celular.

## **2.6 Hidroxiapatita (HAp)**

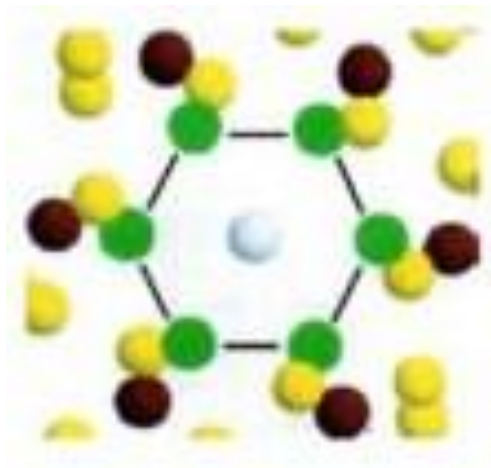
O grupo de fosfatos, arseniados e vanadatos que tem estruturas hexagonais ou monoclinicas pseudo-hexagonais muito similares, são minerais do grupo das apatitas. A apatita é o nome geral dos minerais: clorapatita, fluorapatita e HAp. Na figura 2.5 pode-

se observar um modelo mostrando a rede cristalina da HAp no plano cristalográfico 001, onde os átomos são representados por esferas [27].



**Figura 2.5: Rede cristalina da HAp no plano cristalográfico 001 [27].**

Na Figura 2.5, pode-se notar um arranjo hexagonal dos átomos de cálcio ao redor dos radicais hidroxila, mostrando em detalhe na Figura 2.6.



**Figura 2.6: Detalhe do arranjo hexagonal dos átomos de cálcio ao redor do radical hidroxila [27].**

As apatitas são as fases mais termodinamicamente estáveis dos fosfatos de cálcio e por isso podem ser consideradas como produto final em muitas reações envolvendo os fosfatos de cálcio [28].

As apatitas se referem a uma família de cerâmicos que obedecem à fórmula  $M_{10}(RO_4)_6X_2$ , onde M é o cálcio, R é o fósforo e X é um hidróxido ou um composto

halogenado. Através da difração de raios-X, foi possível identificar que a fase mineral do osso é uma apatita [29].

A bioatividade dos fosfatos de cálcio sintéticos, está relacionada aos parâmetros do processo de fabricação como os reagentes utilizados, suas concentrações e ordem de mistura, impurezas, tamanho e forma de cristais, pH, temperatura, tratamento térmico, processo de secagem e de sinterização [30].

HAp, tem sido usada como biomaterial. Sua fórmula química é representada por  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . A principal diferença entre as apatitas biológicas e a HAp fabricada sinteticamente é o conteúdo de carbonato que é muito menor na fabricada [31].

O osso é um tecido dinâmico, ou seja, está continuamente em formação ou reabsorção, fenômeno chamado de remodelamento. O osso é um dos poucos tecidos no corpo capaz de se restaurar completamente após um trauma [32].

Um substituto ósseo deve ser esterilizável, não tóxico, biocompatível, disponível em grandes quantidades, indutor de diferenciação celular para a formação de células ósseas e reabsorvível [33].

Através de estudos realizados há vários anos, tem-se comprovado a biocompatibilidade e a osseointegração dos fosfatos de cálcio, como a HAp. Além dessas características tem-se verificado a ausência de toxicidade local ou sistêmica e ausência de reação a corpo estranho, tanto para a hidroxiapatita sólida quanto para a particulada. [34]

A HAp interage com o osso circundante de uma forma bastante estável, tanto física como quimicamente, permitindo que a reparação aconteça como se fossem entre tecidos ósseos apenas[34].

Quando a HAp não é reabsorvida ocorre apenas a osseointegração, permanecendo esta como um corpo estranho, sem ser substituída por osso novo [34].

A HAp em forma de pó tem sido bastante utilizada para preenchimento em defeitos ósseos, causados por tumores e quistos, apresentando resultados de osseointegração em 100% dos casos [35].

### **2.6.1 A Hidroxiapatita sintética**

Várias técnicas de síntese de HAp vêm sendo desenvolvidas, dentre elas: síntese mecanoquímica, preparação por combustão, deposição eletroforese, sol-gel, síntese hidrotérmica e precipitação em solução aquosa [57]

### **2.6.2 A Deposição eletroquímica**

As técnicas de deposição se dividem, basicamente, em puramente físicas (métodos que usam evaporação), puramente químicas (reações em fase líquida ou gasosa) ou físico-químicas (eletrodeposição).

A deposição eletroquímica é um processo que requer equipamentos de baixo custo e, atualmente, conta com um conhecimento científico e tecnológico muito desenvolvido [36].

Essa técnica é bastante atrativa, pois pode ser usada para revestimento de superfícies altamente irregulares com rapidez e em baixas temperaturas, além de possibilitar um alto controle da cristalinidade do depositado. Também pode ser utilizada como ferramenta para a formação de filmes, nanoestruturas e monocamadas [37].

No processo de eletrodeposição o substrato que irá receber o revestimento é posicionado no anodo (eletrodo negativo) e o material a ser corroído ou que servirá para fechar o circuito elétrico sem sofrer corrosão é posicionado no catodo (eletrodo positivo). Os eletrodos são imersos em uma solução que fornece os elementos do material a ser depositado ou servir apenas como fonte de íons para fechar o circuito e promover a transferência de material do catodo para o anodo [38].

Por ser um processo não espontâneo, existe a necessidade da utilização de uma fonte de corrente contínua para o direcionamento do fluxo de elétrons. A espessura da camada

depositada depende de vários fatores tais como temperatura e pH do eletrólito, velocidade e direção da agitação, tensão aplicada, tempo, etc [39].

Durante a deposição de hidroxiapatita verificou-se que tensão e a corrente influenciam na quantidade de massa depositada, sendo que, quanto maior a corrente, maior a quantidade de massa. A corrente teve o mesmo comportamento em todas as deposições, iniciando alta e diminuindo com o passar do tempo. Os cristais do depositado apresentaram formas arredondadas e alongadas. [39]

### **2.6.3 HAp e CNT**

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

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

A HAp está sendo muito utilizada também como revestimento de próteses de quadril devido à sua elevada similaridade com o tecido ósseo, induzindo a osseointegração e garantindo uma boa fixação da prótese. A incorporação de CNT nestes revestimentos vem sendo investigada com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas da HAp [14,40].

Além de estudos de revestimento e tratamento superficial, alguns estudos de sinterização de produtos finais compósitos de HAp e CNTs podem ser encontrados na literatura. Lininvestigou a possibilidade de fabricação de um produto com HAp e CNT,

os valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura de HAp reforçada com CNT são superiores a HAp pura [41].

A eletrodeposição de filmes cristalinos de HAp nanoestruturada foi desenvolvida por Lobo em sua tese de doutorado [42]. Cada vez mais se busca o desenvolvimento de estruturas que possam facilitar a adesão, proliferação e diferenciação de células-tronco in vitro, podendo desta forma, ser aplicadas em processos regenerativos de tecidos. Estas células aderem-se sobre as superfícies de próteses biocompatíveis podendo acelerar drasticamente a integração de um implante [43, 44, 45]. Entretanto muitas limitações podem desfavorecer a aderência das mesmas sobre superfícies implantáveis, pela dificuldade de adesão [46]. No campo de aplicações protéticas, filmes bioativos de HAp mostram habilidades especiais para a interação com proteínas e células, podendo ser usadas para a manipulação de células-tronco [47]. Desta forma, pode ser considerado que o desenvolvimento de nanoestruturas à base de VACNT e HAp possam vir a acelerar os processos de adesão, proliferação e diferenciação de células-tronco, visando aplicações em engenharia de tecido ósseo.



### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Produção e modificação superficial dos VACNTs**

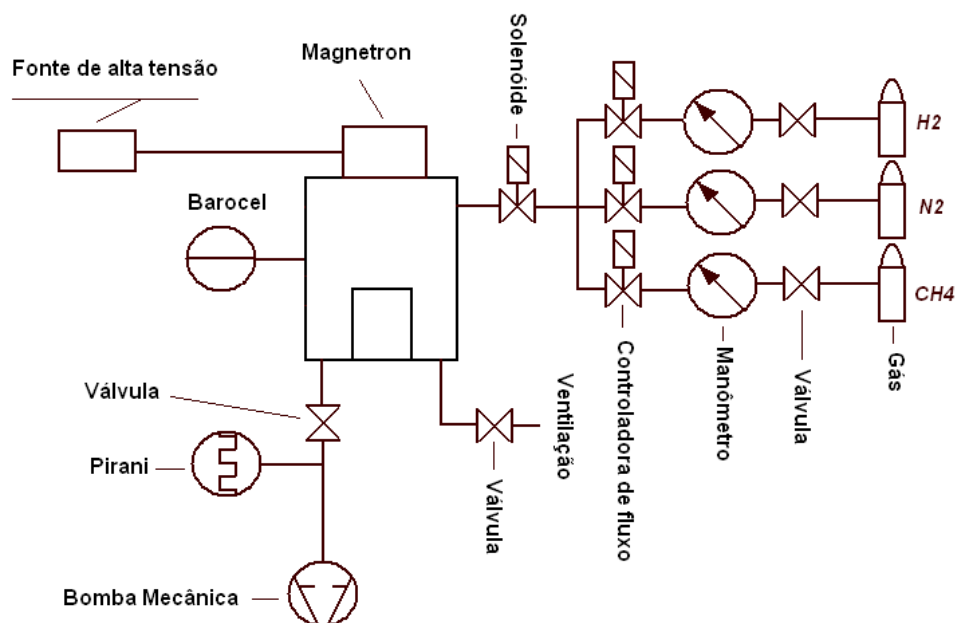
##### **3.1.1 Preparação das amostras**

Os VACNT foram produzidos no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, no Laboratório Associado de Sensores e Materiais utilizando o sistema de deposição química via fase vapor assistido por plasma de microondas. Substratos de Ti nas dimensões de 10 x 10 x 1 mm foram lixados e submetidos à limpeza utilizando solução de álcool etílico em banho de ultrassom. Após esta etapa, foram aquecidos a uma temperatura de 200°C para que seja criada uma barreira de difusão.

A deposição dos filmes catalisadores foi realizada numa evaporadora por feixe de elétrons (Auto 306 –EB3 MultihearthElectronBeamSource), localizada no Laboratório de Células Solares do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE. Foi depositado um filme fino de Fe (espessura 10 nm) que é utilizado como catalisador metálico para o processo de crescimento dos VACNT.

A deposição dos VACNT foi realizada pela técnica de deposição química via fase vapor em reator de plasma de microondas (MWCVD). Conectada ao reator está uma bomba de vácuo mecânica da Edwards. O controle de pressão no reator é feito através de um sensor tipo Barocel. A entrada de gases é monitorada por um controlador de fluxo de massa MKS-247C. Vale ressaltar que existem janelas de quartzo na altura de um porta-amostra, que permitem a observação da amostra e do plasma.

Na figura 3.1 pode-se verificar o desenho esquemático do reator de plasma de microondas conectado à bomba mecânica e aos sistemas de tubulações dos gases utilizados durante o processo de crescimento dos VACNT.



**Figura 3.1: Diagrama esquemático do reator para crescimento dos VACNT. Elaborado por Anderson de Oliveira lobo cujo trabalho é antecessor deste.**

### 3.1.2 Deposição dos VACNT's

O processo de deposição de filmes de CNTs por técnicas de CVD dá-se pela preparação da superfície de um substrato com uma camada intermediária (com função de barreira de difusão), um catalisador metálico nanoparticulado e a inserção das amostras em atmosferas contendo gases de hidrocarbonetos a temperaturas elevadas.

Os VACNT foram crescidos em duas etapas, as quais foram denominadas de pré-tratamento e deposição, respectivamente. Na etapa de pré-tratamento, o objetivo foi criar nano-ilhas do material catalisador, a partir das quais os nanotubos puderam ser nucleados. Antes de iniciar esse processo, misturaram 90 sccm de H<sub>2</sub> +10 sccm de N<sub>2</sub> a uma pressão de 4x10<sup>3</sup> Pa, aquecendo o porta-amostra com uma resistência elétrica até uma temperatura aproximada de 300 °C. Para a utilização dos substratos de vidro não se elevou a temperatura a 300 °C, pelo fato de ser necessário o crescimento em temperaturas inferiores a 600 oC. Na fase de pré-tratamento, com duração de 5 minutos, a potência do gerador de microondas foi mantida em 800 W e a temperatura atingiu cerca de 760 °C. Na etapa de deposição, 14 sccm de CH<sub>4</sub> foram adicionados como fonte

de carbono, por períodos que variaram de 1 a 30 minutos, dependendo do estudo a ser realizado.

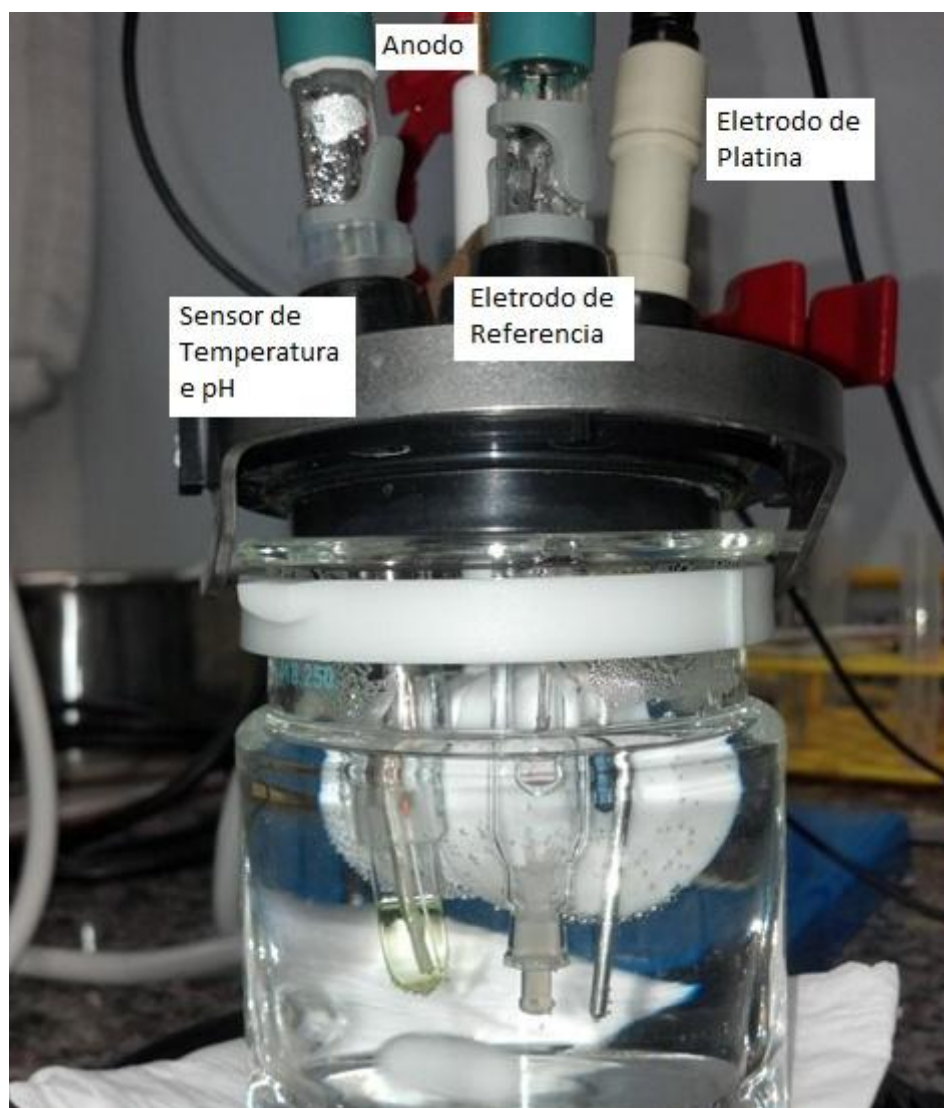
### **3.2 Funcionalização**

A funcionalização dos VACNT, para a obtenção da superhidrofilicidade foi realizada no Laboratório Associado de Sensores e Materiais utilizando tratamento a plasma utilizando o sistema de plasma por descarga de corrente pulsada (DC-pulsado).

Nesta técnica utiliza-se uma fonte chaveada pulsada e bipolar com características especiais de pulsos de saída para a geração do plasma e tratamento das amostras utilizadas neste trabalho. A fonte tem uma frequência de operação que pode ser ajustada entre 10 e 80 kHz com uma duração do pulso variável de 5 a 95% do ciclo total. Para este trabalho a mesma foi configurada com uma frequência de 20 kHz e uma duração de pulsos de 47% do período total. O gás utilizado foi o O<sub>2</sub> com fluxo de 1sccm controlado através de controladores de fluxo em massa. Tais parâmetros foram desenvolvidos por Lobo em sua tese de doutorado [14]

### **3.3 Eletrodeposição de HAp sobre VACNT-O<sub>2</sub>**

O processo de eletrodeposição de HAp nos VACNT-O<sub>2</sub> foi realizado no Laboratório de Nanotecnologia Biomédica da UNIVAP. Na figura 3.2 segue o esquema de como são posicionados os VACNTs-O<sub>2</sub> para o processo de eletrodeposição de HAp. Na descrição do anodo, são posicionados os VACNTs-O<sub>2</sub> crescidos sobre o Ti e na posição do catodo posiciona-se o eletrodo de platina.

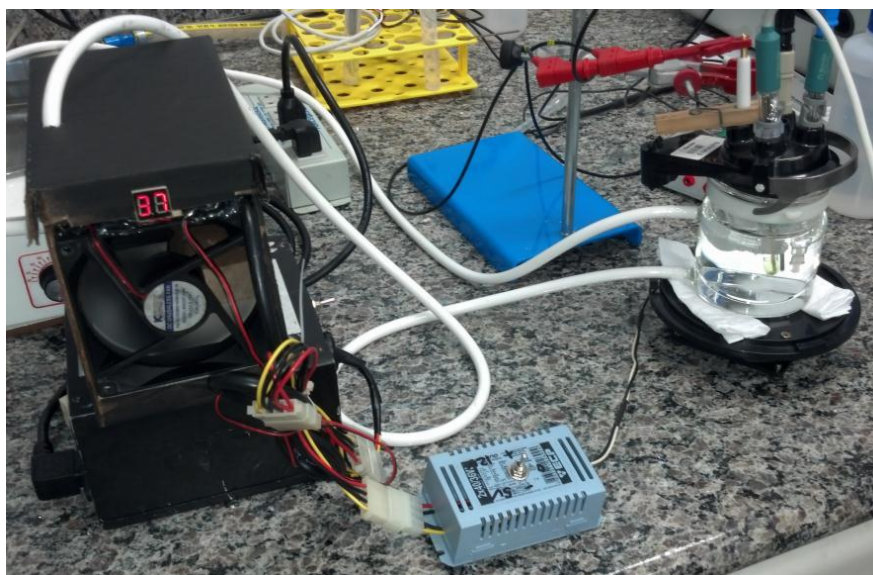


**Figura 3.2: Montagem da célula eletroquímica para a fabricação dos nanocompósitos de HAp/VACNT-O2.**

A montagem do anodo foi feita isolando-se a parte traseira da placa de Ti com VACNTs-O2 ficando apenas uma pequena região para contato e a frente em contato com o eletrólito para receberem a HAp eletrodepositada a área exposta para eletrodeposição a 40°C foi de  $4,608 \times 10^{-5} \text{m}^2$  e a 70°C foi de  $3,004 \times 10^{-5} \text{m}^2$ . Como catodo utilizou-se um eletrodo de platina 99,99%. Com eletrodo de referência de Ag/AgCl (3M). A corrente é aplicada por um Potenciostato/Galvanostato (AUTOLAB, PGSTAT 128N), operando

em modo Potenciostático com o módulo px1000 para medir constantemente a temperatura e pH durante o processo de eletrodeposição.

Para controle de temperatura desenvolveu-se um método de baixo custo para alimentação do banho térmico da célula de eletrodeposição onde a água ajustada à temperatura desejada foi capturada de um banho-maria Quimis, sendo constantemente bombeada para a célula eletroquímica de dupla camada (sendo isolado o fluxo de água do eletrólito) formando um sistema de alimentação constante. A Solução de fosfato de cálcio permanece em agitação durante todo o processo por um método de baixo custo desenvolvido e modificado a partir de [48]. A figura 3.3 ilustra o conjunto desenvolvido pelo graduando Fernando Bettoni Teixeira.



**Figura 3.3: Sistema para controle da temperatura e agitação magnética constante da célula eletroquímica para o processo de eletrodeposição.**

Para a produção do eletrólito foi utilizado reagentes de alta qualidade (Sigma-Aldrich®), com máxima pureza, tais descritos na tabela 3.1. Salienta-se que para a preparação do eletrólito utilizou-se a razão Ca/P da HAp estequiométrica [14].

**Tabela 3.1: Reagentes do eletrólito da marca SIGMA-ALDRICH®.**

Eletrólitos	Concentração (mM)	Volume (mL)
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2,5	50
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,5	50

Antes de se iniciar o processo de eletrodeposição buscou-se levantar a janela de potencial para ocorrência do processo através do ensaio de voltametria cíclica (VC). Através dos dados de VC levantados, fixou-se o potencial aplicado em todos os experimentos de – 2V. Para normalização dos dados de evolução de corrente coletada, aplicou-se a equação (1).

$$J = \frac{I}{S} \quad (1)$$

Onde J é a densidade de corrente, I é a corrente (A) medida durante o processo de eletrodeposição e S é área (m<sup>2</sup>) do eletrodo de trabalho exposta ao processo de eletrodeposição. O tempo de eletrodeposição de cristais de HAp sobre os VACNT-O2 foi de 3600 segundos.

### **3.4 Caracterização**

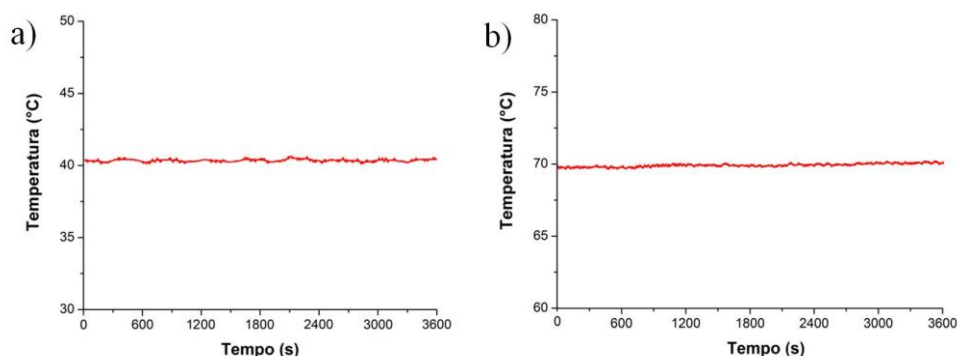
As análises morfológicas para caracterização da HAp eletrodepositada sobre os VACNTs-O2 foram realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV - Zeiss EVO Ma10 acoplado com EDX, Oxford Instruments Inca Penta FET x3) instalado no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba. Utilizaram-se como parâmetros: Tensão de 20.00 kV, distância de trabalho entre 13-15 mm, e ampliações que variam de 7-20 K vezes. As amostras previamente metalizadas com ouro para obtenção das imagens de MEV. A técnica de MEV foi utilizada com o objetivo de se verificar a morfologia dos cristais depositados.

A composição química dos nanocompósitos de HAp/VACNT-O2 foram realizadas no acessório de energia dispersiva de raios-X acoplada (EDX). Após a coleta dos espectros

de EDX foi calculada a razão atômica de Ca/P. Com esses resultados obtidos comparou-se aos resultados prévios de [14].

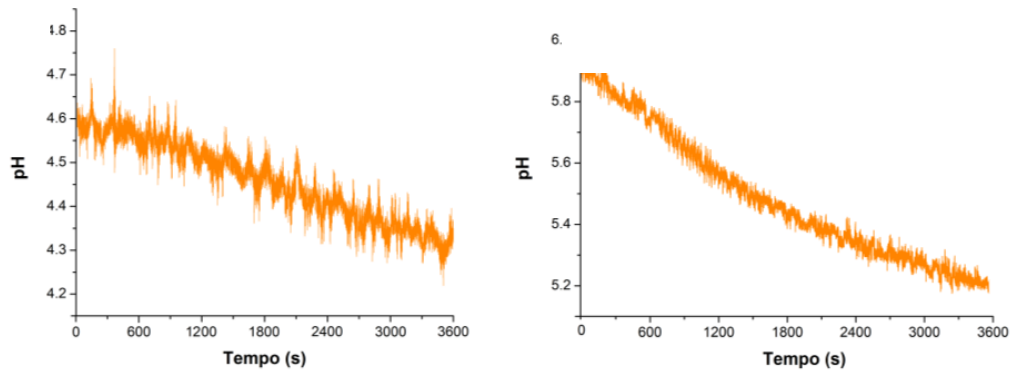
#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 4.1 ilustra a trajetória da temperatura com o tempo. Durante os dois processos o eletrólito permaneceu a uma temperatura de 40°C (figura 4.1a) e 70°C (figura 4.1b) respectivamente com uma variação de 0,4°C para mais ou para menos devido ao banho térmico desenvolvido neste projeto. Observou-se a linearidade dos gráficos de temperatura, podemos atribuir sucesso aos equipamentos de baixo custo desenvolvidos para este processo.



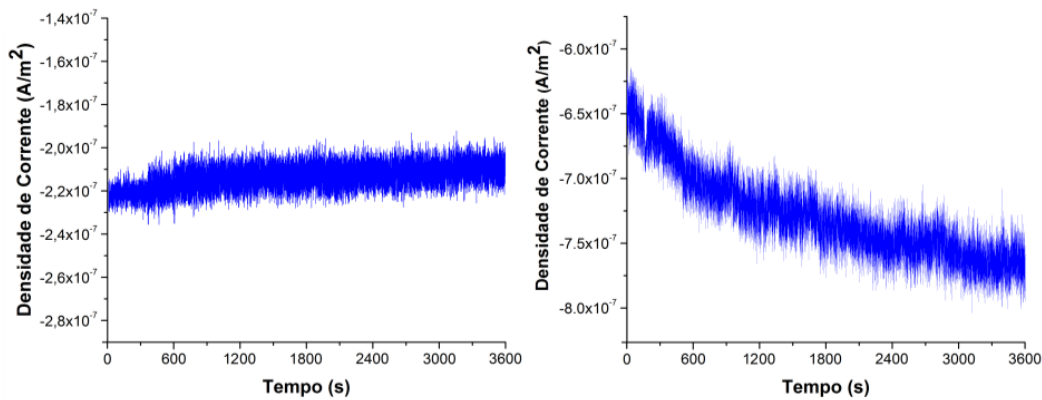
**Figura 4.1: Evolução da temperatura com o tempo do processo a (a) 40°C e a (b) 70°C respectivamente.**

A figura 4.2 apresenta a evolução do pH com o tempo de eletrodeposição nas temperaturas de 40 (figura 4.2a) e 70°C (figura 4.2b). Verifica-se que o aumento da temperatura ocasiona o aumento do pH do sistema, sendo este processo devido à formação de hidroxila no eletrólito.



**Figura 4.2:** Evolução do pH ao longo do processo de eletrodeposição de HAp sobre os VACNT-O2 a (a) 40°C e a (b) 70°C, respectivamente.

A partir da equação 1, consegue-se obter a densidade de corrente com o tempo de eletrodeposição conforme demonstrado na figura 4.3. Sendo assim, a figura 4.3 demonstra a densidade de corrente nos processos a (a) 40 e (b) 70°C, respectivamente.



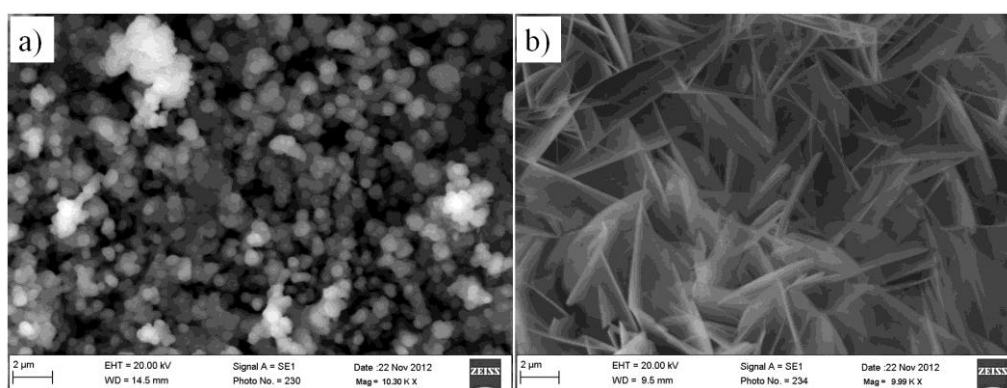
**Figura 4.3:** Densidade de corrente ao longo do processo de eletrodeposição de HAp sobre os VACNT-O2 a (a) 40°C e a (b) 70°C, respectivamente.

Observa-se que ocorre uma linearidade da densidade de corrente à temperatura de 40°C (figura 4.3a) em comparação à temperatura de 70°C (figura 4.3b), sendo esta devido a estabilidade do sistema à esta temperatura. Conforme demonstrado na figura 4.2, há uma maior evolução de íons hidroxila durante o processo de eletrodeposição ajustado à



temperatura de 70°C (figura 4.2b), sendo esta a influência da maior densidade de corrente apresentada na (figura 4.3b). Comparativamente, observa-se um aumento da média da densidade de corrente em torno de 3,2 vezes para o processo de eletrodeposição de HAp ajustado à 70°C (figura 4.3b), sendo esta devido à maior evolução de íons hidroxila com o aumento da temperatura.

A figura 4.4 apresenta as análises morfológicas dos cristais de fosfatos de cálcio formados sobre os VACNT-O2 nas temperaturas de (a) 40 e (b) 70°C, respectivamente. Conforme pode-se observar há uma notável diferença morfológica entre os cristais produzidos. Na figura 4.4a, quando os filmes são crescidos utilizando a temperatura ajustada em 40°C, são formados HAp da forma globular, sem orientações definidas. Nota-se que na temperatura do banho ajustada a 70°C (4.4b) são formadas cristais de HAp sobre a superfície dos VACNT-O2.



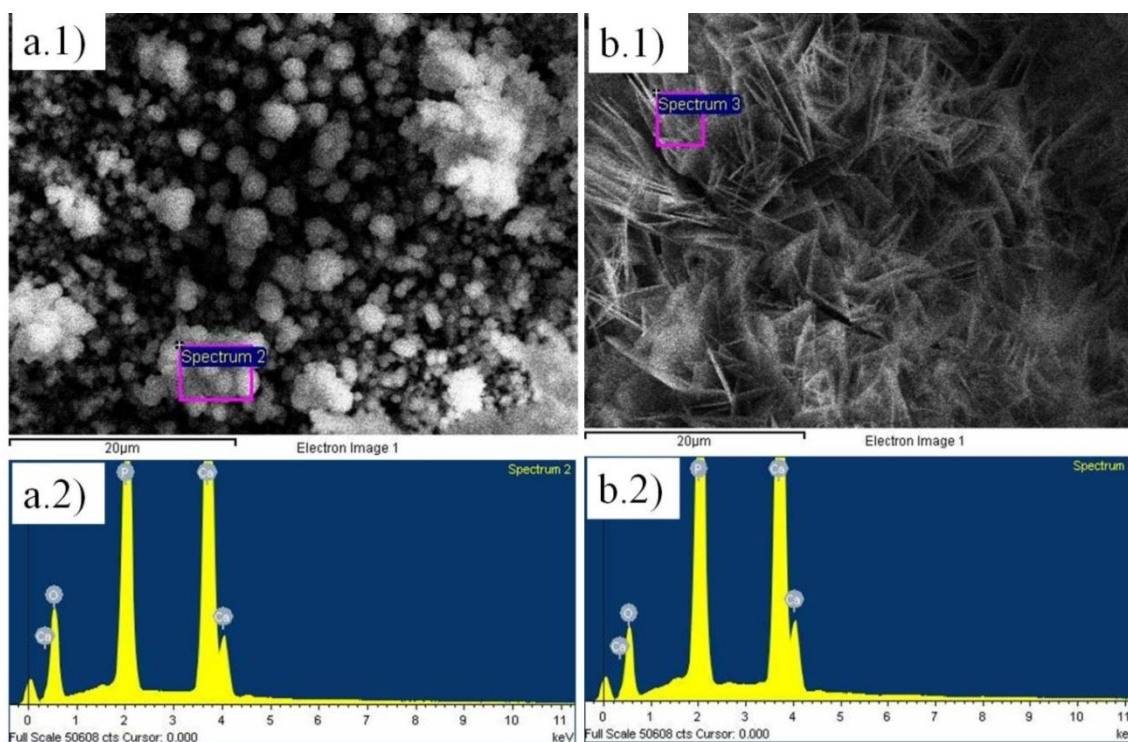
**Figura 4.4:** Imagens de MEV dos cristais de HAp eletrodepositados sobre os VACNT-O2 nas temperaturas do banho ajustada para (a) 40 e (b) 70 °C, respectivamente.

A figura 4.5 apresenta os resultados obtidos a partir da análise semiquantitativa de EDX dos cristais de fosfatos de cálcio formados sobre os VACNT-O2 nas temperaturas do eletrólito ajustado para (a) 40°C e (b) 70°C, respectivamente. A descrição (1) refere-se à região fornecida pela imagem de MEV que foi coletada a análise. A descrição (2) demonstra o espectro coletado devido as interações dos elétrons secundários fornecidos pelo MEV, que determina os elementos químicos presentes na composição da HAp, sendo estes: Ca, P e O. Através das análises observou-se que há a presença dos

elementos químicos em ambas as temperaturas, identificando que ocorre a produção de filmes a base de fosfatos de cálcio.

As porcentagens em massa e átomos coletadas a partir do espectro descrito com o número 2, são representadas na tabela 4.1. A tabela 4.1 fornece os valores coletados dos cristais de fosfatos de cálcio eletrodepositados sobre os VACNT-O2 a temperatura do eletrólito ajustada para 40°C (tabela 4.1a) e 70°C (tabela 4.1b), respectivamente. Por esta análise consegue-se identificar pela razão Ca/P os tipos de fosfatos de cálcio presentes.

Após a análise da razão Ca/P, observou-se que a influencia da temperatura é diretamente proporcional ao aumento do Ca presente na amostra. A partir dos resultados, comprovou-se que a razão Ca/P coletadas dos cristais formados na temperatura ajustada em 40°C (tabela 4.1a) centralizou-se em torno de 1,55, sendo esta razão típica de fosfato tricálcio (TCP) ou seja, deficiente em Ca. No entanto, com o aumento da temperatura do eletrólito para 70°C conseguiu-se uma razão Ca/P de 1,67, típica de HAp estequiométrica [49].



**Figura 4.5: Análise semiquantitativa de EDX coletada a partir dos cristais de HAp eletrodepositados sobre os VACNT-O2 nas temperaturas do eletrólito ajustada para (a) 40°C e (b) 70°C, respectivamente. (1) refere-se às regiões analisadas e (2) ao espectro identificando os elementos químicos Ca, P e O.**

**Tabela 4.1 – Quantificação dos elementos dos cristais de HAp eletrodepositados sobre os VACNT-O2 nas temperaturas dos eletrólitos ajustadas em (a) 40 e (b) 70°C.**

a) Elemento	Peso %	Atômico %	b) Elemento	Peso %	Atômico %
O K	113,5	67,81	O K	169,91	75,66
P K	40,78	12,58	P K	39,49	9,11
Ca K	82,24	19,61	Ca K	85,72	15,23

Em um processo eletroquímico, que envolve a formação de HAp, a geração de íons de hidroxila sobre a superfície de interesse torna-se um parâmetro fundamental para o controle e formação de cristais de HA característicos. Os íons de hidroxila induzem reação ácido-base para a formação de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sendo responsáveis pela precipitação de fosfatos de cálcio sobre os VACNT-O2[50].

Demonstrou-se que no processo de eletrodeposição, três fatores induzem a cristalinidade, estequiometria e produção homogênea de HAp, sendo abordados em tópicos descritos a seguir.

Primeiramente, o processo de formação da HAp é facilitado com o aumento da temperatura de eletrodeposição. Assim, as taxas de nucleação das partículas sofrem um considerável aumento na migração para os sítios ativos, fazendo com que a formação de Ca-P seja mais provável de ocorrer nos arredores dos VACNT-O2, favorecendo a deposição. Todos estes fatores são associados à evolução dos íons de hidroxila que ocorre nos arredores dos VACNT-O2.

Em segundo, o aumento da temperatura favorece a produção de filmes mais cristalinos, sendo ideal manter a temperatura de deposição acima de 37°C [51].

Em terceiro lugar, porém não menos importante, com o aumento da temperatura, foi encontrada poucas bolhas de hidrogênio sobre as superfícies dos VACNT-O2, reduzindo desta forma a formação de fosfatos de cálcio amorfos [52,53] sobre a superfície dos VACNT-O2 submetidos à temperatura do banho ajustada em 70°C. A presença de HAp estequiométrica (Tabela 4.1) ocorreu somente na temperatura ajustada à 70°C, identificando a viabilidade de utilizar os VACNT-O2 como substratos. A HAp por apresentar em sua composição química fosfato de cálcio, apresenta baixa condutibilidade elétrica, assim a medida que aumenta a espessura do depósito, o fluxo de corrente diminui [54]. No entanto, o processo de estabilização do processo ocorre após a formação de uma camada de HAp sobre os VACNT-O2[14]. Essa resposta não pode ser observada após 3600 segundos, necessitando de mais tempo do processo para observá-lo. Observou-se através das imagens de MEV (figura 4.4) que somente na temperatura do eletrólito ajusta em 70°C obteve-se a eletrodeposição de cristais de HAp do tipo placas (figura 4.4b), sendo obtidas no formato globular na temperatura ajustada em 40°C. Complementarmente através da análise semiquantitativa de EDX (figura 4.5 e tabela 4.1) conseguiu-se obter HAp somente na temperatura ajustada à 70°C. Sabe-se que em um processo de eletrodeposição de nHAp sobre substratos bidimensionais ocorre a formação de cristais tipo agulhas (needle-like) [55] no entanto, quando se utiliza os VACNT-O2 ocorre a formação de placas [14]. Tais morfologias de cristais de HAp eletrodepositadas sobre os VACNT-O2 surgem como únicas quando se estuda o processo de eletrodeposição das mesmas.

Sabe-se que o processo de eletrodeposição envolve difusão, onde inicialmente ocorre a formação de íons hidroxila na superfície onde, o pH será alterado e ocorrerá o processo [56]. Tal verificação de alteração de pH pode ser observado durante o processo de eletrodeposição com a temperatura do eletrólito ajustado para 70°C (figura 4.3b). Quando se utiliza os VACNT-O2 provou-se que há a presença de tais grupos em demasia [14]. Porém, o efeito da temperatura é essencial para que ocorra a eletrodeposição de HAp cristalina, homogênea e estequiométricas. Estes resultados motivam a aplicabilidade de VACNT-O2 como base para a produção de nanocompósitos de HAp/VACNT-O2 visando a regeneração de tecido ósseo.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS

De acordo os testes realizados no projeto iniciado pela aluna Caroline de Oliveira verificou-se que há influencia da temperatura do tempo da reação de eletrodeposição, Quanto maior a temperatura menor é o tempo para a formação da camada de HAp nos VACNTs-O<sub>2</sub>, o que consequentemente influencia na razão cálcio/fósforo. Como o proposto para a continuação deste projeto, houve o estudo mais detalhado sobre os parâmetros termodinâmicos influentes no processo de eletrodeposição de HAp sobre os VACNTs-O<sub>2</sub>. Mantendo a temperatura sem muita variação durante todo o processo, obteve-se melhores resultados com o auxilio dos equipamentos desenvolvidos e acoplados ao sistema para estabilizar a temperatura e possibilitar agitação constante no eletrólito. E o monitoramento de variáveis importantes para o processo. Com isso, indicando que temperaturas de 40°C são essenciais para a obtenção de cristais de HAp nos VACTN-O<sub>2</sub> tipo placas como visto pelo processo executado a temperatura de 70°C, o que comprova a influencia na razão cálcio/fósforo.

Com o monitoramento constante, notou-se que ocorreram alterações dos valores de pH e com a densidade de corrente. Identificou-se que os VACNT-O<sub>2</sub> podem ser utilizados para a eletrodeposição de cristais de HAp de forma homogênea, estequiométrica quando eleva-se e controla-se a temperatura.

Para trabalhos futuros, visando a produção em larga escala de nanocompósitos de CNT/HAp, surge a necessidade de estudar outros meios de dispersão de CNT em HAp e utilizar outras rotas de síntese de HAp. Como proposta, a produção de hidroxiapatita por via úmida, com dispersão do CNT por efeito do ultrassom, controlando pH, temperatura, tempo de maturação e calcinação. Para o estudo de tais parâmetros há a necessidade caracterização dos nanocompósitos de HAp/CNT obtidos por: microscopia eletrônica de varredura; espectroscopia Raman; difração de raio-x, espectroscopia de infravermelho; espectroscopia dispersiva de raios-X.

## 6 LISTA DE PUBLICAÇÕES

Abaixo estão descritos o artigo submetido para publicação como primeiro autor e participações em congressos e conferências nacionais:

### 6.1 Artigos completos publicados

1. BARBOSA, M C.; MESSMER, N R.; BRAZIL, T R. ; MARCIANO F.R. ; LOBO, A.O. **The effect of ultrasonic irradiation on the crystallinity of nano-hydroxyapatite produced via the wet chemical method.** Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems (Print), v. 33, p. 2620-2625, 2013.

### 6.2 Resumos publicados em anais de congressos

BARBOSA, M.C. ; OLIVEIRA, C. S. ; MARCIANO F.R. ; LOBO, A.O. **Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process.** In: XXXV Encontro da Física da Matéria Condensada, 2012, Águas de Lindóia. Proceedings, 2012. v. 1. p. 58

BARBOSA, M.C.; MESSMER, N. R.; MARCIANO F.R. ; LOBO, A.O. **Effect of ultrasonic on crystallinity of nano-hydroxyapatite via wet chemical** In: Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials (NANOMAT). 2012. São Carlos.

BARBOSA, M.C. ; SIQUEIRA, L. ;OLIVEIRA, C. S. ; MARCIANO F.R. ; LOBO, A.O. **Production of multiwalled carbon nanotube/hydroxyapatite nanocomposites.** In:Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais(COLAOB). 03-003 p. 82

## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HENCH, L. L. Bioceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, n. 7, p.1705, 1998.
- [2] AOKI, H. **Science and medical application of hidroxiapatite**.Ed. Takayama Press System Center, 1991.
- [3] KALITA, S. J.; BHARDWAJ, A.; BHATT, H. A. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 441–449, 2007.
- [4] WILSON, C. J. et al. **Mediation of biomaterial-cell interactions by adsorbed proteins:a review**.Tissueengineering,v.11,p.1-18,2005.
- [5] SATO, N.; WEBSTER, T. J. **Nanobiotechnology: implications for the future of nanotechnology in orthopedic applications**.Expert Ver.Medicine Devices,v.1,n.1,p.105-114,2004.
- [6] GERHARDT, L.-C; JELL, G. M. R.; BOCCACCINI, A. R. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles filled poly(D,L lactid acid)(PDLLA) matrix composites for bone tissue engineering. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 18, p. 1287–1298, 2007.
- [7] HARRISON, B. S. e ATALA, A. (2007). **Carbon nanotube applications for tissue engineering**.**Biomaterials**,28,344-353.
- [8] CHEN, Y.; ZHANG, Y.Q.; ZHANG, T.H.; GAN, C.H.; ZHENG, C.Y.; YU, G. Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite coatings produced through laser surface alloying. **Carbon**, v. 44, p. 37–45, 2006.
- [9] AKASAKA, T.; WATARI, F.; SATO, Y.; TOHJI, K. Apatite formation on carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering C**, v. 26, p. 675–678, 2006.
- [10] XIAO, Y.; GONG, T.; ZHOU, S. The functionalization of multi-walled carbon nanotubes by in situ deposition of hydroxyapatite.**Biomaterials**, v. 31, p. 5182-5190, 2010.
- [11] ARYAL, S.; BAHADUR, K. C. R.; DHARMARAJ, N.; KIM, K.-W.; KIM, H. Y. Synthesis and characterization of hydroxyapatite using carbon nanotubes as a nanomatrix. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 131–135, 2006.
- [12] LIAO, S.; XU, G.; WANG, W.; WATARI, F.; CUI, F.; RAMAKRISHNA, S.; CHAN, C. K. Self-assembly of nano-hydroxyapatite on multi-walled carbon nanotubes. **Acta Biomaterialia**, v. 3, p. 669-675, 2007.
- [13] MACDONALD, R. A.; LAURENZI, B. F.; VISWANATHAN, G.; AJAYAN, P. M.; STEGEMANN, J. P. Collagen–carbon nanotube composite materials as scaffolds in tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research A**, v. 74A, p. 489–495, 2005.
- [14] Lobo, Anderson de Oliveira. **Obtenção de super-hidrofilicidade em nanotubos de carbono alinhados e sua aplicação como nanobiomaterial**.

Tese de Doutorado apresentada no programa de pós-graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2011.

- [15] CHOI, Y.C. et al. **Low temperature synthesis of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition.** *Synthetic Metals*, v.108, p.159-163, 2000.
- [16] DAI, H. et al. **Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide.** *Chemical Physics Letters*, v.260, n.3-4, p.471-475, 1996.
- [17] ANTUNES, E.F. et al. **Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes.** *Carbon*, v. 45, p.913-921, 2007.
- [18] LEE, C. J. et al. **Growth and field electron emission of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes.** *Chemical Physics Letters*, v.326, p.175-180, 2000.
- [19] CHOI, Y.C. et al. **Growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature.** *Journal of Vacuum Science and Technology A*, n.4, p.18, 2000.
- [20] CHUNG, Y.H.; JOU, S. **Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene.** *Materials Chemistry of Physics*, v.92, n.1, p.256-259, 2005.
- [21] SCHAKENRAAD, J. M. **Cell: their surfaces and interactions with materials.** **RATNER, B.D. et al. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.** New York: Academic Press, 1996. p.133.
- [22] L.Ferreira, J.M.Karp, L.Nobre, R.Langer. *Cell Stem Cell* 3(2008)136-146.
- [23] N.D.Evans, E.Gentleman, J.M.Polak. *Materials Today* 9(2006)26-33.
- [24] WHITE, A. A.; BEST, S. M. **International Journal Application Ceramics Technology**, v.4, n.1, p.1-13, 2007.
- [25] ZHANG, D. et al. **Dynamic electrical properties of polymer carbon nanotube composites: Enhancement through covalent bonding.** *Journal Physics Chemistry B*, v. 110, p. 12910-12915, 2006.
- [26] ABARRATEGI, A. et al. **Multiwall carbon nanotube scaffolds for tissue engineering purposes.** *Biomaterials*, v. 29, p. 94-102, 2008.
- [27] ORTEGA, J.L.G., VILLAREAL, N.E., VILLA, H.M.G. **Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita.** *Ingenierías*, v.7, n. 24, 46-50, 2004.



- [28] MATHEW, M., TAKAGI, S. **Structures of biological minerals in dental research.** **J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.**, v. 106, n. 6, 1035-1044, 2001.
- [29] VALLESPÍR, G. P. **Clavos de fijación externa recubiertos de hidroxiapatita. Estudio clínico en alargamientos de extremidades.** Tesis de doctorado, Universitat Autònoma de Barcelona, UAB, Departament de Cirurgia, 04/10/2001, 388p.
- [30] SANTOS, M. H., OLIVEIRA, M., SOUZA, L. P. de F., MANSUR, H. S., VALCONCELOS, W. L. **Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process.** **Mat. Res.**, v. 7, n. 4, 625-630, 2004.
- [31] SCHLESINGER, M., PAUNOVIC, M. **Modern Electroplating.** New York: John Wiley, 2000.
- [32] HERNÁNDEZ-GIL I. F.-T., GRACIA, M. A. A., PINGARRÓN, M. del C., JEREZ, L. B. **Physiological bases of bone regeneration I. histology and physiology of bone tissue.** **Med. Oral Patol Oral Cir Bucal**, v. 11, E47-51, 2006.
- [33] RIVERA, J. A., RIAÑO, C. H., ECHAVARRÍA, A., MONSALVE, P. A., ALZATE, G. J., RESTREPO, L. F., JARAMILLO, C. D. **Injertos óseos – Nueva alternativa. Fase III. Obtención, caracterización y evaluación de hidroxiapatita sintética y el compuesto de hidroxiapatita sintética porosa – Proteínas morfogenéticas óseas en un modelo experimental Lapino.** **Rev. Col. Cienc. Pec.**, v. 17, n. 1, 20-28, 2004.
- [34] FINISIE, M. R., JOSUÉ, A., FÁVERE, V. T., LARANJEIRA, M. C. M. **Synthesis of calcium-phosphate and chitosan bioceramics for bone regeneration.** **An. Acad. Bras. Cienc.** v. 73, n. 4, 525-532, 2001.
- [35] DÍAZ, J. C. Q. **Utilización de la hidroxiapatita en cirugía maxilofacial. Actualización bibliográfica.** **Rev. Cubana Estomatol.**, v. 35, n. 1, 16-20, 1998.
- [36] RIGO, E. C. S., OLIVEIRA, L. C., SANTOS, L. A., BOSCH, A. O., CARRODEGUAS, R. G. **Implantes metálicos recobertos con hidroxiapatita.** **Rev. Bras. Eng. Biomédica**, v. 15, n. 1-2, 21-29, 1999.
- [37] KERN, P., SCHWALLER, P., MICHLER, J. **Electrolytic deposition of valve metal oxide thin films as interference coatings on biomedical implants.** **Euro. Cells. Mat.**, v. 10, Suppl. 1, 25, 2005.
- [38] ATKINS, P.; JONES, L. **Chemistry molecules, matter and change**, 3ed., W. H. FREEMAN AND COMPANY: New York, 1997, 886p.

- [39] CANTO, A.J.P., **Estudo do processo de eletrodeposição de hidroxiapatita sobre aço inox 316l para aplicação em implantes dentários. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia em Saúde, PUCPR, 2005, 131p.**
- [40] 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.
- [41] LIN, C.; HAN, H.; ZHANG, F. Electrophoretic deposition of HA/MWNTs composite coating for biomedical applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, p. 2569–2574, 2008
- [42] LOBO A.O., MARCIANO F.R., REGIANI I., RAMOS S.C., MATSUSHIMA J.T. AND CORAT E.J. (2011) **Proposed model for growth preference of plate-like nanohydroxyapatite crystals on superhydrophilic vertically-aligned carbon nanotubes by electrodeposition.** *Theor. Chem. Acc.* 130 (2011) 1071-1082. Erratum: *Theor. Chem. Acc.* 130 (2011) 1083-1084.
- [43] YOO JU, BARTHEL TS, NISHIMURA K, SOLCHAGA L, CAPLAN AI, GOLDGERG VM, JOHNSTONE. **The chondrogenic potential of human bone-marrow-derived mesenchymal progenitor cells** *B. J Bone Jt Surg* 1998;80:1745–57.
- [44] Pitteger MF, Mackay AM, Beck SC, Jaiswal RK, Douglas R, Mosca JD, Moorman MA, Simonetti DW, Craig S, Marshak DR. *Science* 1999;284:143–6.
- [45] DUCY P, SCHINKE T, KARSENTY G. *Science* 2000;289:1501–14.
- [46] ANSELME K. *Biomaterials* 2000;21:667–81.
- [47] NARASARAJU TSB, PHEBE DE. *J Mater Sci* 1996;31:1–21.
- [48] ANDRADE R.A.N., FAGUNDES Y. N. M., LYRA W. DA S., ARAÚJO M. C. U. de-Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 34<sup>a</sup>, (2011), EDU237
- [49] SMIČIKLAS, I. ONJIA, A. AND RAIČEVIČ, S. **Experimental Design Approach in the Synthesis of Hydroxyapatite by Neutralization Method.** *Sep. Purif. Technol.*, V 44, p.97-102, 2005.
- [50] VIJAYARAGHAVAN, T.V.; BENSALAM, A. **Electrodeposition of apatite coating on pure titanium and titanium alloys.** *Journal of Materials Science Letters*, v. 13, p.1782–1785, 1994.
- [51] ELLIOT, J.C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates.** Amsterdam: Elsevier, 1994.

- [52] OZEKI, K.; et al. Effect of pH on crystallization of sputtered hydroxyapatite film under hydrothermal conditions at low temperature. **Journal of Materials Science**, v. 40, p 2837–2842, 2005.
- [53] ELIAZ, N.; ELIYAHU, M. Electrochemical processes of nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium supported by realtime electrochemical atomic force microscopy. **J of Biom. Mat. Res.**, v. 80A, p. 621-634, 2007.
- [54] GOMES, A. L. S.; PINTO, V. B. B.; et al. Contribuição termodinâmica à nucleação anódica de hidroxiapatita em titânio. **Anais do SULMAT2002**; v. 1, p. 1375-1384, 2002.
- [55] LOBO A.O.; OTUBO, J.; MATSUSHIMA, J.T.; et al. Rapid obtaining of nano-hydroxyapatite bioactive films on NiTi shape memory alloy by electrodeposition process. **Journal of materials engineering and performance**, v. 20, p. 793-797, 2011
- [56] LU, X.; ZHAO, Z.; LENG, Y; Calcium phosphate crystal growth under controlled atmosphere in electrochemical deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 284, p 506–516, 2005.
- [57] THAMARAISELVI, T. V., PRABAKARAN, K., RAJESWARI, S. **Synthesis of hydroxyapatite that mimic bone mineralogy. Trends Biomater. Artif. Organs.** v.19, n.2, 81-83, 2006.