

**UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS A BASE DE NANOTUBO DE CARBONO E
NANOHIPOXIAPATITA COMO REFORÇO ESTRUTURAL NA
CONSTRUÇÃO CIVIL**

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Alessandro Garcia de Souza (UNIVAP, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: alessandroags3@hotmail.com

Evaldo José Corat (LAC/CTE/INPE, Orientador)

E-mail: corat@las.inpe.br

Julho de 2014

Alessandro Garcia de Souza

**UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS A BASE DE NANOTUBO DE CARBONO E
NANOHIĐROXIAPATITA COMO REFORÇO ESTRUTURAL NA
CONSTRUÇÃO CIVIL**

Orientador: Prof. Dr. Evaldo José Corat.

São José dos Campos – SP

2014

RESUMO

Este trabalho foi iniciado em Agosto de 2013 com a ex bolsista Yasmin Carvalho Guimarães onde a mesma realizou ensaios de dispersão de nanotubos de carbono em soluções a base de nanohidroxiapatita. A partir de fevereiro de 2014 o atual bolsista Alessandro Garcia de Souza_deu continuidade a este projeto. As atividades relacionadas ao desenvolvimento de novos nanobiomateriais à base de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) e nanohidroxiapatita (nHA) foi realizada dentro do projeto Jovem pesquisador FAPESP (2011/17877-7) do Prof. Dr. Anderson de Oliveira Lobo. Foi desenvolvido um nanocompósito de nanohidroxiapatita e nanotubos de carbono (nHAp/MWCNT-UI) pelo processo de precipitação aquosa, assistido pelo ultrassom para dispersão dos nanotubos e nucleação de nanohidroxiapatita em sua superfície. Os MWCNTs foram produzidos utilizando cânfora/ferroceno e purificados por recozimento a alta temperatura numa atmosfera livre de oxigênio (N₂). Eles foram depositados na parede de um tubo de quartzo por vapor químico (método CVD térmico). Obteve-se a super hidrofiliçidade dos MWCNTs através da funcionalização utilizando plasma de O₂ com um reator de plasma DC-Pulsado, tornando-os super hidrofílicos (MWCNT-O₂). Para a produção do nanocompósitos nHAp/MWCNT-O₂, os reagentes: Ca (NO₃)₂ 4H₂O e (NH₄) H₂PO₄ com 1% em peso do pó de MWCNT-O₂ foram dissolvidos em água deionizada e o pH foi controlado para manter-se em torno de 10 durante todo o processo. A mistura foi sonicada utilizando uma sonda ultrassônica por 30 min, produzindo um precipitado leitoso/gelatinoso. A amostra foi lavada e seca em estufa durante 48 horas a 60 ° C, após seco o material foi triturado utilizando moinho analítico. Os resultados mostram que os grupo funcionais carboxílico ligado ao MWCNT-O₂ após a funcionalização a plasma favorecem a formação de cristais de nHAp em sua superfície, sendo encontrado os cristais de hidroxiapatita e estrutura referente os nanotubos de carbono pela análise de Dispersão de Raio X. A adição de MWCNT-O₂ na nHap sintética não altera sua morfologia como observado através da microscopia eletrônica de varredura, e seus cristais são na ordem de 20nm como observado na microscopia eletrônica de transmissão. São necessários ensaios mecânicos para avaliar as propriedades deste novo nanocompósito.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	4
2. OBJETIVO	6
2.1. Objetivo Geral	6
2.2. Objetivos Específicos	6
3. MÉTODOLOGIA	6
3.1. <i>Produção dos nanocompósitos;</i>	6
3.1.1. <i>Produção dos nanotubos</i>	6
3.1.2. <i>Funcionalização dos nanotubos</i>	7
3.1.3. <i>Produção dos compósitos de nHap e NTC utilizando síntese química assistida por US</i>	7
4.2 <i>Caracterização dos nanocompósito</i>	8
4.2.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	8
4.2.2 <i>Difração de raio- X</i>	8
4.2.3 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	8
4. RESULTADOS	8
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	10

1. INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) tem sido pesquisada para regeneração óssea, devido à sua semelhança química e cristalográficas com o principal componente inorgânico do osso natural (SANOSH et al., 2010). A estreita semelhança química de HAp ao osso natural conduziu uma extensa pesquisa para o uso da HAp sintética como substituto ósseo (HABRAKEN; WOLKE; JANSEN, 2007; HUTMACHER et al., 2007). No entanto, suas propriedades mecânicas são pobres, tais como a fragilidade e a baixa resistência ao desgaste, limitando o uso da HAp em aplicações de implantes (GOLLER et al., 2003).

Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs) estão despertando o interesse de pesquisadores na área biomédica, devido à sua excepcional combinação de propriedades mecânicas/química, biocompatibilidade e facilidade de incorporação de grupos funcionais (MONTEIRO-RIVIERE et al., 2005; SAITO et al., 2008). Superfícies hidrofílicas são geralmente favoráveis à fixação das células e

biomineralização do tecido ósseo (SAWASE et al., 2008). Algumas investigações têm sido realizados sobre a síntese de nHAp e MWCNT usando vários métodos para obter nanocompósitos nHAp / MWCNT (NAJAFI; NEMATI; SADEGHIAN, 2009). No entanto, para o desenvolvimento de compósitos à base de nHAp/MWCNT necessita-se modificar a superfície dos MWCNTs incorporando grupos carboxílicos (LOBO et al., 2010).

Recentemente Lobo e colaboradores (2013) desenvolveram um novo método para a fabricação de compósitos à base de nHAp/MWCNT após a modificação de superfície com grupos carboxílicos e carboxilatos e utilização da síntese química assistida por ultrassom (nHAp / MWCNT-UI).(LOBO et al., 2013)

Recentemente Lobo e colaboradores (2013) desenvolveram um novo método para a fabricação de compósitos à base de nHAp/MWCNT após a modificação de superfície com grupos carboxílicos e carboxilatos e utilização da síntese química assistida por ultrassom (nHAp / MWCNT-UI).(LOBO et al., 2013).

Os principais fatores que influenciam as estruturas de concreto armado (RCS) são; degradação e corrosão do aço de reforço, induzida por contaminação de cloreto e carbonatação. A corrosão de apenas 10 μm já pode gerar problemas estruturais na sua durabilidade (*Electrochim Acta* 2007;52:7506–12) .

Nos últimos anos uma série de inibidores de corrosão têm sido testados para a superfície das estruturas de concreto armado, como um meio de prevenir corrosão das estruturas de aço quando a carbonatação ou a contaminação por meio de cloreto ocorre no concreto (*Cem Concr Res* 2006;36:556–61, *Cem Concr Comp* 2005;27:679–87)

Fosfatos solúveis, tradicionalmente, fosfato dissódico (Na_2HPO_4) e monofluorofosfato de sódio (MFP) ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$), podem ser introduzidos em concreto de três maneiras: por mistura com o cimento, areia e água (*Cem Concr Res* 1998;28:577–89); por imersão do concreto numa solução de fosfato ou aplicação à superfície de uma solução de fosfato pela escovação (*Cem Concr Res* 2003;33:829–34) . Com os últimos métodos, os fosfatos penetram na rede de poros de concreto por ação capilar. Em todos os casos, os fosfatos solúveis reagem com a portlandita para originar a precipitação ou a cristalização de um fosfato de cálcio insolúvel.

Os nanotubos de carbono (CNT) são principalmente de carbono elementar constituído por uma camada de grafeno, consiste de uma única camada de átomos de carbono numa estrutura em honeycomb, que pode conter quantidades variáveis de impurezas metálicas, dependendo do método de fabricação. A capacidade de produção de nanotubos de carbono está crescendo a cada ano em um exponencial muito alto, como consequência o preço, que desce abruptamente. Além da sua alta resistência a tração, geralmente 100 vezes maior que a do aço, o CNT mostraram uma surpreendente gama de outras propriedades. Possuem uma larga gama de utilização em várias aplicações nos setores de energia, medicina, ambientais, eletrônicos, etc.

Na área da Engenharia Civil os nanotubos de carbono estão sendo efetivamente utilizados em vários trabalhos de pesquisa, que melhoram notavelmente a propriedades mecânicas de argamassas de cimento, sendo elas; resistência à compressão, resistência à tração, módulo de elasticidade e flexão.

Neste trabalho, avaliou-se a utilização de compósitos a base de nanotubo de carbono e nanohidroxiapatita como reforço estrutural na construção civil.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi a produção de nanocompósitos de nanohidroxiapatita com nanotubos de carbono incorporadas utilizando o método de precipitação via úmida assistida pelo ultrassom.

2.2. Objetivos Específicos

- Produzir o nanocompósito.
- Caracterizar o nanocompósito.

3. METODOLOGIA

A pesquisa será realizada com o nanocompósitos - nHap/MWCNT-O2 com 1% (m/m) de CNT. A pesquisa será dividida em duas fases, segue a descrição de cada fase.

3.1. Produção dos nanocompósitos;

3.1.1. Produção dos nanotubos

Todo o processo de produção dos MWCNTs foi realizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE). Os MWCNTs foram depositados na parede do tubo de quartzo por vapor químico (método CVD térmico) à pressão atmosférica e a 850 °C. Fontes de carbono (cânfora, C₁₀H₁₆O, 84% da massa total), e o catalisador de Fe (ferroceno, Fe (C₅H₅)₂, 16%) foram evaporados a 200 °C e transportado para dentro do tubo de quartzo por um fluxo de N₂ de 1,5 litros/minuto (LOBO et al., 2010). Após 5 minutos de reação, os vapores foram cortados e o forno arrefeceu até a temperatura ambiente sob N₂. Os MWCNTs foram produzidos por cânfora/ferroceno e purificados por recozimento a alta temperatura numa atmosfera livre de oxigênio (N₂) (ANTUNES, 2006).

3.1.2. *Funcionalização dos nanotubos*

A funcionalização dos CNTs foi realizada no LAS/INPE com tratamento a plasma utilizando o sistema de plasma DC-pulsado (LOBO et al., 2011) para a incorporação de grupos contendo oxigênio. Brevemente, os CNTs foram atacados por plasma de oxigênio, utilizando reator de pulsado de corrente contínua, com a taxa de fluxo de oxigênio de 1 sccm, com uma pressão de 85 mTorr, -700 V e com pulsos de frequência de 20 kHz a 50 % ciclo de trabalho durante 40 minutos. 15-17 (LIU et al., 2005; RAMOS et al., 2010; XU et al., 2007).

3.1.3. *Produção dos compósitos de nHap e MWCNT-O2 utilizando síntese química assistida por US*

A produção do nanocompósito de CNTs funcionalizados e HAp (HAp/CNTs) foi feita utilizando os reagentes fosfato de amônio dibásico (NH₄H₂PO₄) (X-PO₄) com nitrato de cálcio (Ca(NO₃)₂·4H₂O) (X-Ca) pesou-se as massas dos dois para conseguir a relação Ca/P = 5/3. Em seguida, acrescentou-se água ultrapura em pequenas proporções para que ocorresse a dissolução dos sais. Manteve-se o ajuste do pH constantemente em torno de 10 com a inserção em pequenas quantidades de NH₄OH.

Em seguida, acrescentou-se os MWCNT-O₂ à solução de NH₄H₂PO₄ para dispersão dos mesmos nas porcentagens de acordo com as quantidades em massa de HAp de 1,0%. Em seguida, acrescentou-se a solução de Ca(NO₃)₂·4H₂O na solução de NH₄H₂PO₄+NH₄OH. Após a mistura final à mesma foi sonicada

utilizando-se uma ponta de ultrassom de alta energia (SONICS, VCX-500W, Vibra-cell) para constante dispersão por um período total de 30 minutos. Depois da agitação por ultrassom, as respectivas suspensões foram envelhecidas por 72 horas e desta maneira preparadas para serem filtradas com água e acetona para remoção da amônia antes da secagem em temperaturas entre 50 e 100 °C. após seco o material foi triturado utilizando moinho analítico modelo A11, marca IKA, com velocidade do motor de 28000 rpm

4.2 Caracterização dos nanocompósito

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de caracterização por microscopia eletrônica de varredura tem objetivo de analisarmos a morfologia das amostras.

4.2.2 Difração de raio- X

Com esta caracterização é possível identificar os minerais presentes na amostra e também permite o estudo das características cristalográficas destes minerais.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de caracterização por microscopia eletrônica de transmissão tem objetivo de analisarmos a morfologia das amostras com maior aumento de resolução.

4. RESULTADOS

Na figura 1 observamos a micrografia eletrônica de varredura do MWCNT funcionalizados (a, b), observamos a descontinuidade do nanotubo devido a sua funcionalização com plasma de O₂, expondo sítios de ligações em seu comprimento e extremidades, tornando-o hidrofílicos. A figura 1 (c,d) são micrografias de varredura do nanocompósito de nHap/1%MWCNT-O₂, observamos sua morfologia como cristais aglomerados, já a figura 1 (e-f) é uma micrografia eletrônica de transmissão do nanocompósito de nHap/1%MWCNT-O₂

onde observamos o tamanho do cristal do composto na ordem de 20nm, e é possível observamos vários cristais do composto na figura 1f com seus formatos tri_____hólicos.

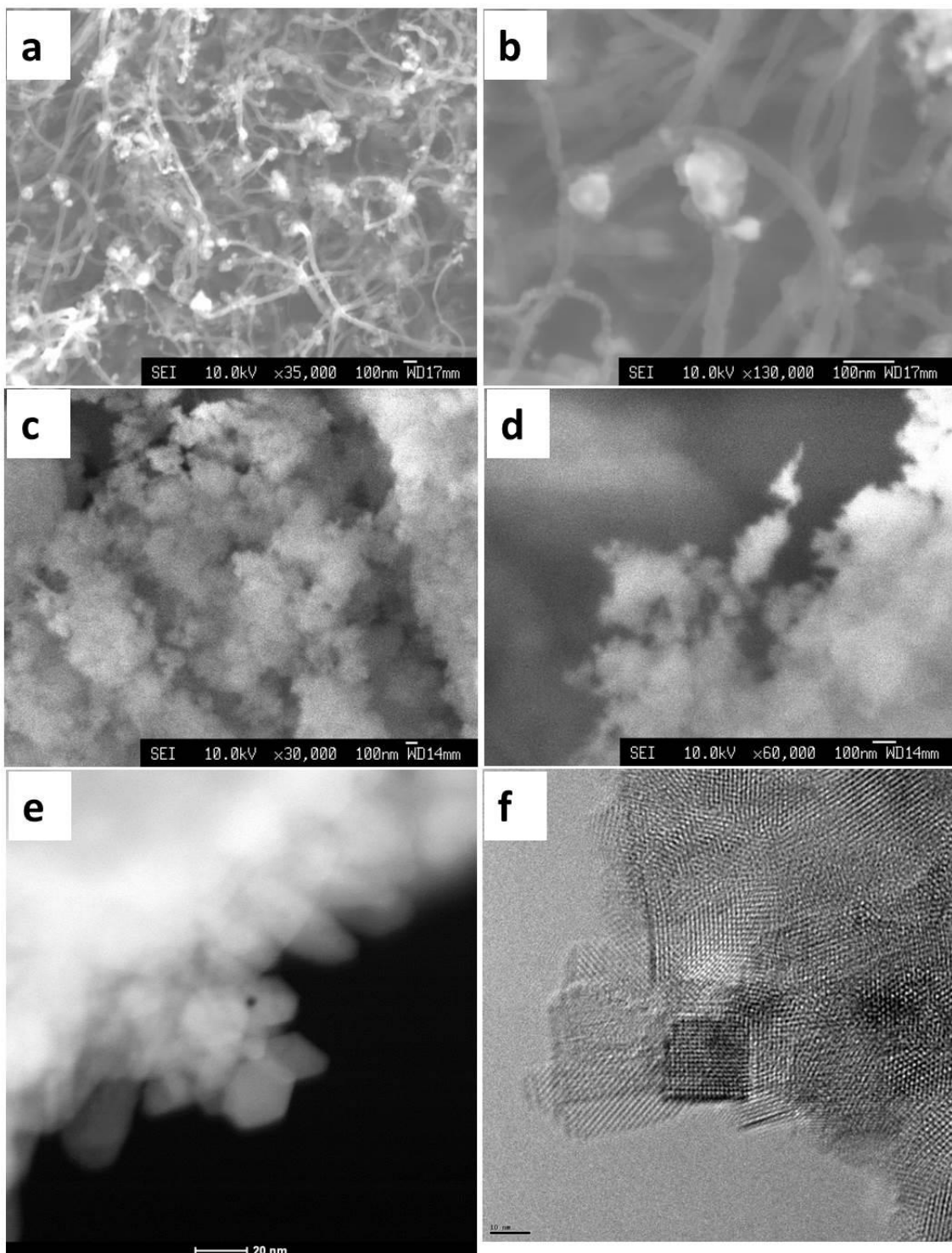


Figura 1: micrografia eletrônica de varredura (MEV) do MWCNT-O2 (a, b) e nanocompósito de nHap/1%MWCNT-O2 (c,d) e a micrografia eletrônica de transmissão (TEM) do nanocompósito de nHap/1%MWCNT-O2.

Na figura 2 observamos o difratograma do compósito de nHap/1%CNT, encontramos cristais correspondente à Hidroxiapatita utilizando a ficha cristalográfica JCPDS 024-0033 e estruturas correspondente aos MWCNT utilizando a ficha cristalográfica JCPDS 024-0033.

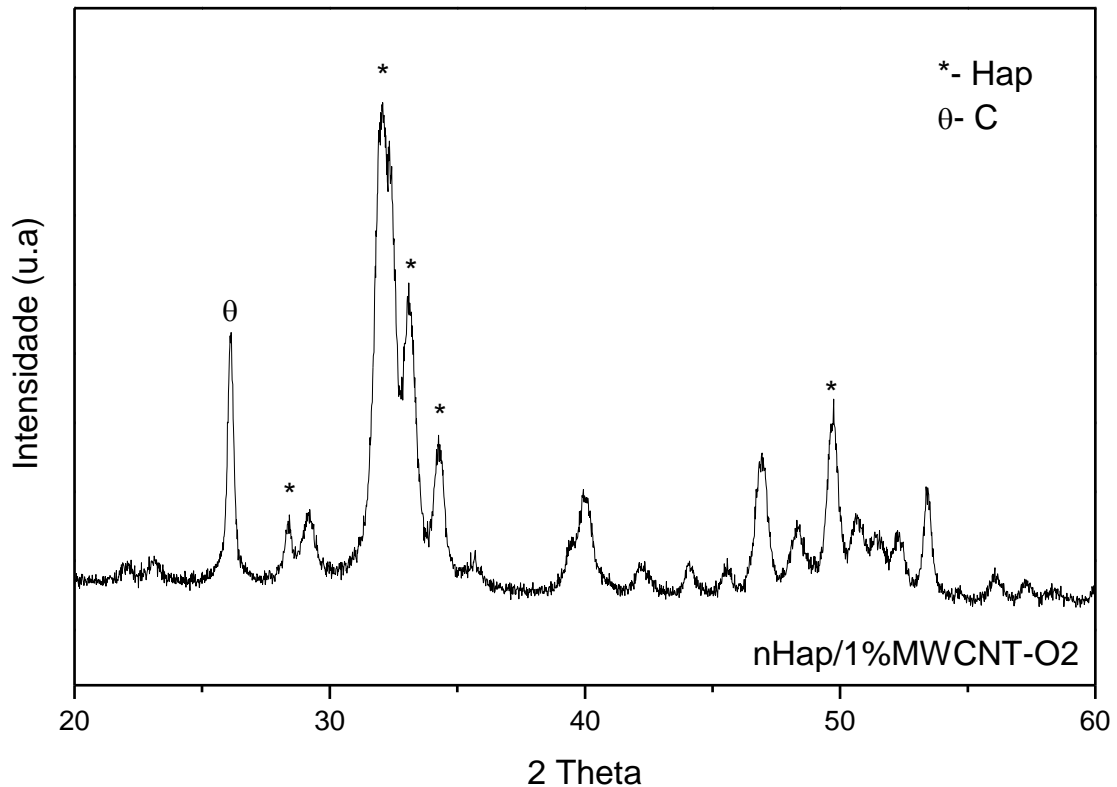


Fig.2: Difratograma de raio X da amostra nHap/1%MCNT-O2. Utilizado fichas cristalográfica: JCPDS 024-0033 (Hidroxiapatita) e JCPDS 024-0033 (Nanotubos de Carbono).

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTUNES, E. F. **Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétron na geração de plasmas**. 2006. 193 (Doutorado). Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

GOLLER, G. et al. Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites. **Ceramics International**, v. 29, n. 6, p. 721-724, // 2003.

HABRAKEN, W. J. E. M.; WOLKE, J. G. C.; JANSEN, J. A. Ceramic composites as matrices and scaffolds for drug delivery in tissue engineering. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 59, n. 4–5, p. 234-248, 5/30/ 2007.

HUTMACHER, D. W. et al. State of the art and future directions of scaffold-based bone engineering from a biomaterials perspective. **J Tissue Eng Regen Med**, v. 1, n. 4, p. 245-60, Jul-Aug 2007.

LIU, M. et al. Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with peroxytrifluoroacetic acid. **Carbon**, v. 43, n. 7, p. 1470-1478, 6// 2005.

LOBO, A. O. et al. Fast preparation of hydroxyapatite/superhydrophilic vertically aligned multiwalled carbon nanotube composites for bioactive application. **Langmuir**, v. 26, n. 23, p. 18308-14, Dec 7 2010.

LOBO, A. O. et al. Proposed model for growth preference of plate-like nanohydroxyapatite crystals on superhydrophilic vertically aligned carbon nanotubes by electrodeposition. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 130, n. 4-6, p. 1071-1082, 2011.

LOBO, A. O. et al. Effect of ultrasound irradiation on the production of nHAp/MWCNT nanocomposites. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl**, v. 33, n. 7, p. 4305-12, Oct 2013.

MONTEIRO-RIVIERE, N. A. et al. Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes. **Toxicol Lett**, v. 155, n. 3, p. 377-84, Mar 15 2005.

NAJAFI, H.; NEMATI, Z. A.; SADEGHIAN, Z. Inclusion of carbon nanotubes in a hydroxyapatite sol–gel matrix. **Ceramics International**, v. 35, n. 7, p. 2987-2991, 9// 2009.

RAMOS, S. C. et al. Wettability control on vertically-aligned multi-walled carbon nanotube surfaces with oxygen pulsed DC plasma and CO₂ laser treatments. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 7–9, p. 752-755, 7// 2010.

SAITO, N. et al. Carbon nanotubes for biomaterials in contact with bone. **Curr Med Chem**, v. 15, n. 5, p. 523-7, 2008.

SANOSH, K. P. et al. Sol–gel synthesis of pure nano sized β -tricalcium phosphate crystalline powders. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 1, p. 68-71, 1// 2010.

SAWASE, T. et al. Photo-induced hydrophilicity enhances initial cell behavior and early bone apposition. **Clin Oral Implants Res**, v. 19, n. 5, p. 491-6, May 2008.

XU, T. et al. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 22, p. 8945-8951, 9/15/ 2007.

D.M. Bastidas. A prediction study of hydroxyapatite entrapment ability in concrete. **Construction and Building Materials**, Volume 24, Issue 12, December 2010, Pages 2646–2649.

RAFAT SIDDIQUE.; ANKUR MEHTA. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. **Construction and Building Materials**, Volume 50, 15 January 2014, Pages 116–129.