WANDERSON KNUPP

INTERAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM HIDROXIAPATITA

Alfenas/MG
2017

WANDERSON KNUPP

INTERAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM HIDROXIAPATITA

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alfenas-MG (Unifal-MG), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodriguez

Co-Orientador: Profa. Dra. Mirta Mir Caraballo

Alfenas/MG
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Knupp, Wanderson.
Interação de nanotubos de carbono com hidroxiapatita. / Wanderson Knupp. -- Alfenas-MG, 2017.
81 f.

Orientador: Ihosvany Camps Rodrigues.
Dissertação (Mestrado em física) - Universidade Federal de Alfenas, 2017.
Bibliografia.

1. Hidroxiapatita. 2. Nanotubos de carbono. I. Camps Rodrigues, Ihosvany. II. Título.

CDD-530

WANDERSON KNUPP

"INTERACÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM HIDROXIAPATITA"

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovado em: 31/03/2017

Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodriguez
Instituto de Ciências Exatas-ICEx
Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL-MG
Assinatura: _____

Prof. Dr. Anibal Thiago Bezerra
Instituto de Ciências Exatas-ICEx
Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL-MG
Assinatura: _____

Prof. Dra. Maria Gabriela Nogueira Campos
Instituto de Ciências e Tecnologia
Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL-MG
Assinatura: Maria Gabriela Campos

RESUMO

Umas das características a serem alcançadas pelos biomateriais é possuir semelhança com o material hospedeiro. Em casos de substituição óssea, na qual os ossos apresentam alta resistência mecânica e uma ordem de partícula nanométrica é importante que o material a ser usado apresente estas características. Assim, a interação entre estes materiais é favorecida diminuindo o tempo de recuperação do paciente como as possíveis complicações clínicas. A hidroxiapatita carbonatada (HAC) $[Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x}]$ apresenta tanto em composição quanto em ordem de grandeza semelhanças consideráveis em relação ao osso humano, porém a mesma mostra-se com baixa resistência mecânica, o que em muitas vezes dificulta sua aplicação em áreas que apresentam esforço mecânico elevado. Já os nanotubos de carbono apresentam baixa densidade e forte ligação covalente entre seus átomos, o que confere alta resistência mecânica ao material. Por tal motivo foram estudadas por meio de simulação computacional a influência dos nanotubos de carbono (CNT), de parede única, pristine e funcionalizados com agrupamentos orgânicos hidroxila (CNT-OH) e carboxila (CNT-COOH) com concentrações de funcionalização de $(5, 10, 15, 20$ e $25)\%$, na estrutura da hidroxiapatita. Realizamos testes experimentais sintetizando a HAC com $\sim 1\%$ de CNTs pristine e funcionalizado com -COOH. Os estudos computacionais foram feitos utilizando-se de dinâmica de rede onde resolve-se as equações de movimento para todo o sistema, posteriormente também foi realizada a otimização dos sistemas. Na parte experimental as sínteses foram feitas pelo método de precipitação aquosa de $[(NH_4)_2 + (NH_4)_2CO_3] + Ca(NO_3)_2$ acrescentando-se $\sim 1\%$ CNTs em relação a massa HAC obtida. As amostras foram caracterizadas por difração de raio x (DRX), Análise Termogravimétrica (TG/DTA), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e analise elementar. Como esperado, a dinâmica de rede mostrou que os CNTs pristine apresentam uma menor interação com a hidroxiapatita devido a sua alta estabilidade química. Já os CNTs funcionalizados com -OH e -COOH interagiram melhor com a matriz da hidroxiapatita. O módulo de Bulk mostrou que as funcionalizações com 20 % de -OH e -COOH forneceram maior rigidez ao material. Os resultados de DRXs indicam amostras com pouca cristalinidade, com T.C de ~ 25 Å. Os resultados de DRX, TG/DTA e IV mostraram que os CNTs pristine aparentemente não afetaram a estrutura da HAC. Porém, por DRX foi observado que os CNT-COOH podem ter interagido com a HAC, devido ao deslocamento do pico do padrão de difração. Os espectros de infravermelho sugerem a presença do íons CO_3^{-2} nos sítios A e B da hidroxiapatita, e às medidas de análises elementar mostram que foi introduzido $\sim 6\%$ de carbonato na estrutura das amostras como pretendido.

PALAVRAS-CHAVE: Hidroxiapatita. Nanotubo de carbono.

ABSTRACT

One of the characteristics to be achieved by biomaterials is to have similarity to the host material. In cases of bone replacement, in which the bones have high mechanical strength and a nanometric particle order, it is important that the material to be used exhibit these characteristics. Thus, the interaction between these materials is favored reducing the recovery time of the patient as the possible clinical complications. The carbonated hydroxyapatite (HAC) $[Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x}]$ has considerable similarities in relation to the human bone order of magnitude and composition, but it shows itself with low mechanical resistance, which in many cases makes it difficult to apply in areas that present high mechanical stress. Carbon nanotubes have low density and strong covalent bonding between their atoms, which gives high mechanical resistance to the material. For this reason, the influence of pristine single wall carbon nanotubes (CNT) and functionalized with hydroxyl organic groups (CNT-OH) and carboxyl (CNT-COOH) were studied using computational simulation with concentrations of functionalization of $(5, 10, 15, 20$, and $25)\%$ in the hydroxyapatite structure. We performed experimental tests by synthesizing the HAC with $\sim 1\%$ of pristine CNTs and functionalized with -COOH. The computational studies were done using network dynamics where the equations of motion for the whole system are solved, and the systems optimization was also performed. In the experimental part, the syntheses were made by the aqueous precipitation method of $[(NH_4)_2 + (NH_4)_2CO_3] + Ca(NO_3)_2$, adding $\sim 1\%$ CNTs in relation to the HAC mass obtained. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TG / DTA), infrared (IR) spectroscopy and elemental analysis. As expected, the network dynamics showed that pristine CNTs show less interaction with hydroxyapatite because of their high chemical stability. However, the CNTs functionalized with -OH and -COOH interacted better with the hydroxyapatite matrix. The Bulk modulus showed that the functionalizations with 20% of -OH and -COOH provided greater rigidity to the material. The results of DRXs indicate samples with low crystallinity, with T.C of ~ 25 Å. The results of XRD, TG / DTA and IV showed that the pristine CNTs apparently did not affect the structure of the CAH. However, by XRD it was observed that the CNT-COOH may have interacted with the HAC due to the displacement of the diffraction pattern peak. Infrared spectra suggest the presence of the CO_3^{-2} ions at the hydroxyapatite sites A and B, and the elemental analysis measurements show that $\sim 6\%$ carbonate is introduced into the structure of the Samples as intended.

KEY WORDS: Hydroxyapatite. Carbon nanotube.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Célula unitária da hidroxiapatita. 15

Figura 2- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas. 16

Figura 3- Folha de grafeno com os vetores que levam a três tipos de CNT 17

Figura 4- Defeito encontrado em CNTs. 18

Figura 5- Diminuição do volume de um material em função da pressão aplicada. ... 34

Figura 6- Supercélula gerada para execução dos cálculos. 37

Figura 7- CNTs puro e funcionalizados com -OH e -COOH 38

Figura 8- Trajetória obtidas através dos cálculos da dinâmica de rede para os sistemas hidroxiapatita (HA) e hidroxiapatita mais nanotubo de carbono puro (HACNT) em vista frontal (xy) e superior (yz). 41

Figura 9- Trajetória obtidas através dos cálculos da dinâmica de rede para os sistemas hidroxiapatita mais nanotubo de carbono funcionalizado com hidroxila [HACNTOH(5,10,15,20,25)%] em vista frontal (xy) e superior (yz). 42

Figura 10- Trajetória obtidas através dos cálculos da dinâmica de rede para os sistemas hidroxiapatita mais nanotubo de carbono funcionalizado com carboxila [HACNTCOOH(5,10,15,20,25)%] em vista frontal (xy) e superior (yz). 43

Figura 11- RMSD calculado para as estruturas HA e HA mais CNT pristine e fucnionalizado com -OH(5,10,15,20,25)% e -COOH(5,10,15,20,25)%. 45

Figura 12- Espectro de IV obtidos pelo programa GULP para as estruturas HA e HA mais CNT pristine e funcionalizado com -OH(5,10,15,20,25)%. 46

Figura 13- Modos vibracionais obtidos pelo programa GULP para as estruturas HA e HA mais CNT pristine e funcionalizado com -COOH (5,10,15,20,25)%. 47

Figura 14- Módulo de Bulk versus porcentagem de funcionalização. 48

Figura 15- Módulo de Young versus porcentagem de funcionalização. 49

Figura 16- Razão de Poisson para os sistemas HA ponto -5, HACNT ponto zero, e HA com CNT(-OH,-COOH)(5,10,15,20,25)%. 50

Figura 17- Padrões de difração das amostras sintetizadas. 62

Figura 18- Modos vibracionais característicos das HA e HAC 65

Figura 19- Modos vibracionais característicos dos CNT puro e funcionalizados com carboxila -COOH. 66

Figura 20- Modos vibracionais característicos das HACNT e HACCNTCOOH 66

Figura 21- Curvas de Análise Térmica TG e DTA para a HA e HAC. 67

Figura 22- Curvas de Análise Térmica TG e DTA para a CNT e CNTCOOH. 68

Figura 23- Curvas de Análise Térmica TG e DTA para a HACCNT e HACCNTCOOH.....69

Figura 24- DRX da amostra HA0 comparado com o DRX do resíduo da analises térmicas.....70

Figura 25- IV do resíduo das analise térmicas. 71

Figura 26- Comparação entre todas as curvas de Análise Térmica DTA. 72

Figura 27- Derivada da DTA no intervalo de 500-700 °C. 73

Figura 28- Comparação entre as perdas de massa. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Elementos que geralmente podem ocupar os sítios da hidroxiapatita. 13

Tabela 2- Estruturas geradas para a execução dos cálculos. 37

Tabela 3- Amostras sintetizadas. 59

Tabela 4- Teores de carbono e carbonato para as HACs determinados experimentalmente. ... 61

Tabela 5- Tamanho do cristal, volume, e fatores de concordância do refinamento. 63

Tabela 6- Temperaturas de ocorrência dos picos. 71

Tabela 7- Perda de massa atribuída a degradação do íon $CO^2_3.^-$ 74

Sumário

I APRESENTAÇÃO DO TEMA 10
1.1 INTRODUÇÃO 11
1.2 REVISÃO DE LITERATURA 13
1.3 Hidroxiapatita 13
1.4 Nanotubos de Carbono (CNTs) 16
1.5 Nanotubos de Carbono Funcionalizados 19
1.6 JUSTIFICATIVA 20
1.7 OBJETIVOS 21

II CÁLCULOS TEÓRICOS 22
2.1 METODOLOGIA 23
2.2 Aproximação Adiabática ou de Born-Oppenheimer 24
2.3 O Programa GULP 25
2.4 Campo de Força 26
2.5 Minimização da Energia da Rede 31
2.6 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES 32
2.7 Constante Elástica 32
2.8 Módulo de Bulk 33
2.9 Módulo de Young 34
2.10 Razão de Poisson 35
2.11 PROCEDIMENTO DOS CÁLCULOS 36
2.12 ANÁLISE DOS RESULTADOS 40
2.13 Dinâmica de Rede 40
2.14 Desvio Quadrática Médio (RMSD) 44
2.15 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)-Teórico 46
2.16 Módulo de Bulk 47
2.17 Módulo de Young 48
2.18 Razão de Poisson 49
2.19 CONCLUSÕES 52

III PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 53
3.1 METODOLOGIA 54
3.2 Difração de Raios-X 54
3.3 Abordagem matemática do Método de Rietveld 55
3.4 Espectroscopia de Infravermelho 57
3.5 Análises Térmicas 58
3.6 Análises Elementar 58
3.7 SÍNTESE DAS AMOSTRAS 59
3.8 ANÁLISE DOS RESULTADOS 61

3.9 Análise elementar (CHNS-O) 61
3.10 Difração de Raios-X (DRX) 61
3.11 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV) 64
3.12 Análises Térmicas (TG e DTA) 67
3.13 CONCLUSÕES 75
3.14 CONCLUSÃO GERAL 76

Referências Bibliográficas 77

Parte I

APRESENTAÇÃO DO TEMA

1.1 INTRODUÇÃO

Os ossos e dentes humanos apresentam ordem de partícula nanométrica e é favorável que materiais propostos para substituí-los apresentem a mesma ordem de grandeza. Dentre estes materiais temos as apatitas, sendo um mineral pertencente ao grupo dos fosfatos e que possui diversas aplicações na linha de desenvolvimento de novos materiais. Dentre a família das apatitas, encontramos as hidroxiapatitas, que constituem aproximadamente 75% da parte mineral do nosso tecido ósseo. Este material ainda possui diversas aplicações na indústria farmacêutica e em indústrias em geral. É conhecido que as propriedades dos materiais podem ser modificadas pelo processo de preparação da amostra. Desta forma estudar e entender as propriedades dos materiais para futuras aplicações tecnológicas é de suma importância (COSTA et al., 2009; MOREIRA et al., 2007).

Outro material que chama muita atenção dos pesquisadores são os nanotubos de carbono (CNTs), descobertos por Iijima em 1991, estes apresentam diversas propriedades de interesse como grande área superficial, nanocapilaridade, e propriedades eletrônicas suscetíveis ao ambiente que estão expostos (IIJIMA, 1991; DAI, 2002). Estas estruturas são consideradas modelo para nanociência e a nanotecnologia pela sua versatilidade, interagindo com as diversas áreas do conhecimento (SOUZA, 2007).

Mesmo com todas estas propriedades há uma discussão sobre a baixa reatividade dos CNTs, devido a sua alta estabilidade química. Entretanto muitas das aplicações levam em conta um tratamento prévio, fazendo oxidação que promove uma melhor dispersão ou introduzindo grupos hidrofílicos como hidroxila $-OH$ e carboxilas $-COOH$ o que leva a funcionalização do material, assim temos um provável aumento na reatividade dos CNTs (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005).

Muitas das propriedades físicas dos materiais monocristalinos e policristalinos são fortemente influenciadas pela inserção de dopantes a estes. Assim, conhecer é controlar estes fatores é fundamental para adequação e aplicação tecnológica. A difratometria de raios-X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização utilizadas para o estudo estrutural dos materiais cristalinos e policristalinos. Esta técnica é muito utilizada na ciência de materiais para fazer um

estudo estrutural e microestrutural das amostras (CULLITY, 1956).

A partir de diferentes métodos e técnicas é possível determinar as posições relativas dos átomos que compõem o cristal. É conhecido que os dados obtidos utilizando uma amostra monocristalina são os mais indicados para a determinação precisa das estruturas cristalinas, porém, a grande parte dos materiais de interesse tecnológico se encontram disponíveis na forma policristalina ou amorfa. Deste modo, a análise estrutural e microestrutural utilizando a técnica de *DRX* pelo método de pó tem despertado grande interesse. É conhecido que muitas das propriedades e características dos materiais estão associados ao tamanho do cristal e as micro deformações presentes na rede cristalina, intensificando-se ainda mais na escala nanométrica (WARREN; AVERBACH, 1952). Neste contexto, a difração de *DRX* foi uma das principais técnica utilizadas neste trabalho para a caracterização das amostras de hidroxiapatita carbonatada nanométrica (HAC nano), dopadas com CNT. Outras técnicas também foram utilizadas na caracterização do material, como, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e analise elementar, assim pudemos ter uma visão ampla das características do material estudado.

1.2 REVISÃO DE LITERATURA

A seguir exploramos as características dos materiais de interesse.

1.3 Hidroxiapatita

A apatita é um mineral que apresenta a fórmula geral $[A(1)_2][A(2)_3](BO_4)_3X]$, formada por diversos tipos de íons. A, B e X representam os possíveis sítios onde podemos substituir diferentes íons, alterando as propriedades do composto (WHITE; ZHILI, 2003). Dentre a família das apatitas mais estudadas temos as fluorapatitas, cloroapatitas e hidroxiapatitas, esta última pode ser descrita pela fórmula $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ e a mesma representa uma porção significativa dos ossos e dentes humanos, podendo atuar como um perfeito substituto ósseo. Nesse contexto, torna-se notável o aumento de atividades de pesquisa fundamental, assim como o uso de diversos métodos de caracterização para o desenvolvimento de novos materiais.

De forma geral, a hidroxiapatita permite que todos os seus íons sejam substituídos podendo ocupar os sítios da hidroxila OH^- denominado sítio A, e do fosfato (PO_4^{3-}) denominado sítio B, Na Tabela 1 se indica os possíveis elementos que podem estar ocupando os diversos sítios da hidroxiapatita (AOKI, 1991).

Tabela 1 – Elementos que geralmente podem ocupar os sítios da HA.

Sítios	**Elementos**
Ca^{2+}	Mg, Sr, Ba, Cd, Pb
(B)-PO_4^{3-}	P, V, As, S, Si, Ge, C, (íon CO_3^{2-})
(A)-OH^-	F, C, O, Br, C, (íon CO_3^{2-}), vacâncias

Fonte: do autor.

Como podemos ver na Tabela 1 a incorporação do íon carbonato CO_3^{2-} pode ocorrer no sítio A, B ou ambos, originando hidroxiapatitas carbonatadas (HAC) (MAVROPOULOS et al., 2002). Porém, uma elevada substituição com carbonato no sítio B, leva a uma diminuição na cristalinidade da amostra, aumentando assim sua semelhança com o osso humano. Outro fator importante que influencia na cristalinidade da amostra é a temperatura de síntese, onde foi comprovado que a HAC sintetizadas a baixas temperaturas apresentam uma maior concentração

de íons carbonatos e menor cristalinidade (COSTA et al., 2009).

A hidroxiapatita, possui propriedades físicas e químicas semelhantes com a fase mineral dos ossos e dentes humanos. Esse é um dos motivos que faz com que ela chame tanta atenção entre os pesquisadores. As características de sua estrutura possibilitam seu uso em implantes e enxertos ósseos, apresentando elevada compatibilidade com os tecidos vivos hospedeiros (PIELICHOWSKA; BLAZEWICZ, 2010).

Uma das propriedades mais importantes das hidroxiapatitas é a de se comportarem como fortes trocadores iônicos, facilitando seu uso na indústria farmacêutica como liberador/controlador de drogas e no tratamento de tumores ósseos, entre outros. Além disso, é utilizada na indústria química e de controle ambiental como catalisador e antipoluente, e como peneira molecular na remoção de metais pesados em água, solos poluídos e em rejeitos industriais (SADJADI et al., 2010; MAVROPOULOS et al., 2002; FULMER; MARTIN; BROWN, 1992; MA; LOGAN; TRAINA, 1995).

Nosso estudo experimental terá como foco o uso de carboapatitas (HAC), em sua forma nanométrica, a qual sua formula pode ser representada pela Equação 1.1.

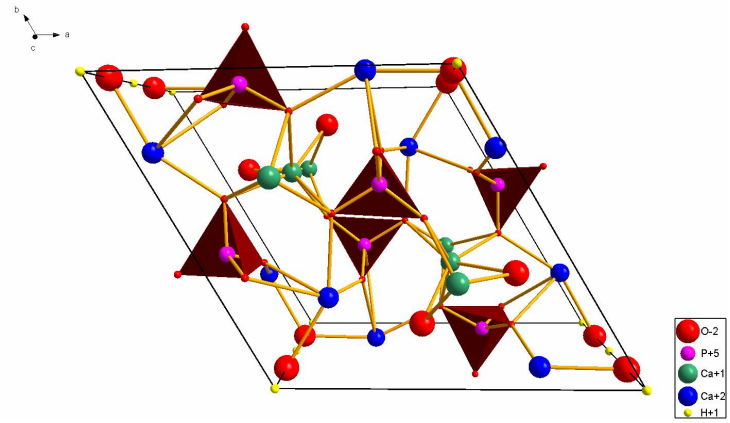
$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x} \tag{1.1}$$

onde x é a quantidade de carbonato introduzido na estrutura da HA. Neste trabalho utilizamos a HAC contendo 6% de carbonato, já que o osso humano está na faixa de 4 a 8% destes íons. A forma nanométrica é sugerida devido a que a parte inorgânica do osso humano apresenta uma estrutura dessa ordem de grandeza, o que se espera que acelere o processo de crescimento ósseo nos enxertos. Esta pesquisa e motivada pelo fato de que até o momento, a maioria dos materiais sintéticos que existem no mercado para enxertos ósseos não são utilizados em tamanho nanométricos. Já nosso estudo computacional será realizado na hidroxiapatita estequiométrica [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] justificado pelo fato de que na HAC com 6% de carbonato se gera uma quantidade de átomos excessivos, que ultrapassa o custo computacional viável para este trabalho.

A estrutura da hidroxiapatita cristaliza fundamentalmente no grupo espacial $P6_3/m$.

Sua cela unitária é formada por seis grupos fosfatos, dez cálcios e dois grupos hidroxila ligados ao fosfato. Os dez íons de cálcio dentro da cela podem estar localizados em dois sítios cristalográficos não equivalentes: seis no sítio II (Ca_{II}) e quatro no sítio I (Ca_I). No sítio II os íons estão alinhados em colunas, já no sítio I formam triângulos equiláteros perpendicular à direção c da estrutura, direção está, preferencial de crescimento do cristal ver Figura 1 (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

Figura 1 – Célula unitária da hidroxiapatita.



Fonte: do autor.

É conhecido que os ossos são constituídos por uma mistura química de fases inorgânicas e orgânicas apresentando elevada dureza e elasticidade. A fase inorgânica é a responsável por transmitir a dureza ao osso, sendo sua principal componente a hidroxiapatita pouco cristalina. A elasticidade do osso vem das substâncias orgânicas como por exemplo o colágeno e pequenas quantidades de elastina que proporcionam flexibilidade ao material, e gorduras presentes neste.

Como já mencionado anteriormente, para uma eficiente regeneração óssea os materiais a serem incorporados devem apresentar propriedades e características semelhantes, como por exemplo, elevada dureza, além de apresentar elevada biocompatibilidade e bioatividade com o material hospedeiro (ZHAO et al., 2009). Neste caso a hidroxiapatita é um dos materiais mais utilizados como substituto ao osso humano, apresentando elevadas propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, permitindo a este material ser um bom substituto ao osso humano (ZHAO et al., 2009; NING; ZHOU., 2002).

Contudo, a hidroxiapatita possui pequena resistência mecânica o que pode influenciar na regeneração óssea nas aplicações de alguns tipos de enxertos ósseos, especialmente em áreas

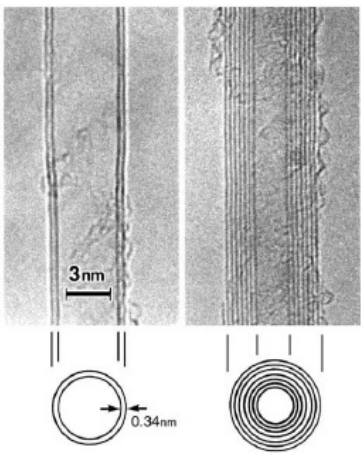
sujeitas a elevado esforço mecânico (TAN et al., 2009; WHITE; BEST, 2007). Uma possível solução seria a introdução de CNTs a este material, talvez a incorporação deste material melhore as propriedades mecânicas da hidroxiapatita.

1.4 Nanotubos de Carbono (CNTs)

Devido as propriedades únicas dos CNTs, fornecida pela ligação covalente carbono-carbono e sua estrutura em nanoescala, estes exercem um papel de grande importância na nanotecnologia de materiais. Observados por Iijima em 1991, através de um microscópio eletrônico de transmissão, os mesmos apresentaram estruturas cilíndricas concêntricas de duas ou mais camadas como podemos ver na Figura 2 (IIJIMA, 1991).

Por estas características ficaram conhecidos como nanotubos de paredes múltiplas MWCNTs (do inglês: *"Multi-wall carbon nanotubes"MWCNTs*). Após a descoberta de Iijima em 1991 uma intensa investigação sobre as propriedades deste material vem sendo feita. E em 1993 Iijima consegue sintetizar pela primeira vez nanotubos de paredes únicas, SWCNT (do inglês: *"Single-Wall Carbon Nanotube"SWCNT*) (IIJIMA; ICHILHASHI, 1993). Este material apresentou interessantes propriedades elétricas, térmicas, alta resistência mecânica e baixa densidade (IIJIMA, 2002; KRISHNAN et al., 1998).

Figura 2 – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas.



Fonte: (IIJIMA, 1991).

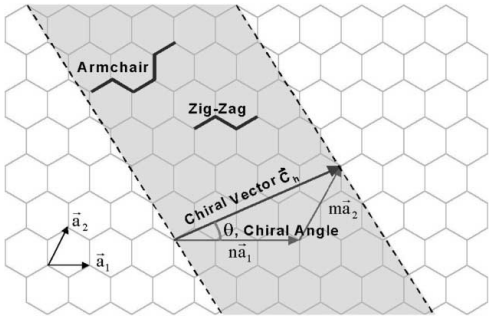
Sua estrutura cilíndrica, apresenta raio da ordem nanometrica. Suas paredes estão

constituídas por uma rede hexagonal de átomos de carbono. Para entendermos a geometria desta estrutura, imaginemos uma única folha de grafeno, na qual seu vetor quiral $\overrightarrow{C_h}$ depende do seu ângulo quiral e seu diâmetro, estes são cristalograficamente denotados pelos seus índices quirais (n,m).

$$\overrightarrow{C}_h = n\overrightarrow{d}_1 + m\overrightarrow{d}_2 \equiv (n,m) \tag{1.2}$$

onde $\overrightarrow{d}_1$ e $\overrightarrow{d}_2$ são vetores unitários da rede hexagonal.

Figura 3 – Folha de grafeno com os vetores que levam a três tipos de CNT.



Fonte: (THOSTENSON; RENB; CHOU, 2001).

A Figura 3 representa os possíveis cortes que podem ser feitos na folha de grafeno. O diâmetro do tubo é definido em razão dos inteiros (n,m), podendo ser representado como:

$$d_t = C_h/\pi = \sqrt{3a_{C-C}}(m^2 + mn + n^2)^{1/2}/\pi \tag{1.3}$$

onde a_{C-C} é a distância mais próxima de dois átomos vizinhos de carbono.

O ângulo quiral pode ser definido como:

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3m/(m+2n)}] \tag{1.4}$$

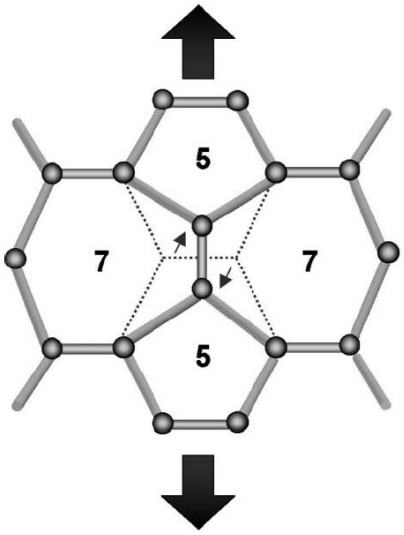
Os nanotubos são classificados como sendo armchair quando $(n = m \neq 0)$ com $\theta = 30°$ e zigzag quando $(m = 0)$ e $(n \neq 0)$ com $\theta = 0$. Para qualquer outra combinação de $(n \neq m \neq 0)$, são formados tubos quirais com $0 < \theta < 30°$ (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO., 2004).

Todas as propriedades deste material resultam do seu arranjo atômico na estrutura, do

diâmetro e comprimento do nanotubo, assim como da sua morfologia. Neste caso, também a quiralidade dos CNTs influencia grandemente em suas propriedades eletrônicas.

É conhecido que os nanotubos de carbono podem apresentar elevada quantidade de defeitos mudando sua estrutura e propriedade. Dentre as estruturas comumente encontradas nos CNTs temos as pentagonais e heptagonais em par. Na Figura 4 podemos visualizar um dos possíveis tipos de defeitos encontrado nos CNTs (THOSTENSON; RENB; CHOU, 2001).

Figura 4 – Defeito encontrado em CNTs.



Fonte: (THOSTENSON; RENB; CHOU, 2001).

Os CNTs são geometricamente fitas de grafeno enroladas. Eles são caracterizados por sua circunferência, periodicidade, seu vetor quiral $\overrightarrow{C_h}$ e os indicies quirais (n, m). O tamanho da banda proibida, conhecido como *gap* no grafeno que é metálico apresenta-se como zero, a teoria nos mostra que os CNTs podem apresentar caráter metálico ou semicondutor. Estas propriedades são determinadas pelos subconjuntos de estados eletrônico permitidos nos nanotubos, modelados pelos índices (n, m). Assim, dispondo somente de como a folha é enrolada, suas propriedades mudam consideravelmente, proporcionando características eletrônicas de grande interesse. Além disso como os CNTs não são infinitos em todas as direções, suas condições de contorno são diferentes às do grafeno (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO., 2004; FAGAN et al., 2003).

Nos semicondutores, a condução só passa a ser possível quando se fornece energia suficiente para que um elétron da banda de valência possa atravessar a banda proibida e ir para a banda de condução. O *gap* varia com a natureza do material, nos nanotubos de carbono, o tamanho do *gap* depende também do diâmetro dos CNTs.

1.5 Nanotubos de Carbono Funcionalizados

A funcionalização de um material consiste na ligação de elementos externos aos átomos do material, há várias formas de se fazer isso, podendo ser química ou termicamente introduzidos (YUNA et al., 2007).

A grande estabilidade das ligações C-C nos CNTs, que são basicamente sp^2 fornecem ao mesmo a capacidade de serem não reativos. Assim para uma melhor interação dos CNTs com uma outra superfície um instrumento eficaz seria a funcionalização, este é um processo que consiste basicamente por inserir grupos funcionais nas paredes e extremidades do material (A.TALLA, 2012; FAGANA et al., 2003; BASTOS; CAMPS, 2013). A funcionalização dos CNTs representaria um possível fator de otimização da dispersão e da interação com a matriz do material em questão.

1.6 JUSTIFICATIVA

A enorme semelhança da carboapatita com a matriz inorgânica do tecido ósseo, torna-o um dos fosfatos de cálcio mais investigados para sua aplicação em enxertos ósseos. Porém, a mesma apresenta propriedades mecânicas pobres em comparação ao tecido ósseo, o que pode influenciar nas aplicações clínicas, em áreas sujeitas a esforços elevados (TAN et al., 2009; WHITE; BEST, 2007). Por tal motivo propomos a combinação com outros materiais que elevem suas propriedades mecânicas.

Os nanotubos de carbono apresentam excelentes propriedades tanto físicas quanto químicas (GOJNY et al., 2003). A forte ligação covalente entre seus átomos, proporciona a este material uma notável resistência mecânica. Os CNTs podem ser uma boa opção para fornecer à hidroxiapatita propriedades mecânicas mais relevantes em comparação ao osso humano, que possuem baixa densidade e elevada resistência mecânica. Devido a elevada estabilidade química dos nanotubos, acreditamos que a sua interação interfacial com a matriz de hidroxiapatita seja demasiadamente fraca. Uma solução para que esta seja favoreceria tanto na dispersão quanto na interação seria a funcionalização dos nanotubos. Tal modificação química nos nanotubos pode melhorar a sua solubilidade em solventes e aumentar a sua interação com a carboapatita. (LU et al., 2008; SEEGER et al., 2003; GOJNY et al., 2003; ZHANG et al., 2003; KUMAR et al., 2002). Por essa razão um material formado por hidroxiapatita e nanotubos de carbono que combine a osteocondutividade da hidroxiapatita com as propriedades mecânicas dos CNTs poderia resultar em elevado impacto científico (BOYER et al., 2010).

1.7 OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho foi estudar a hidroxiapatita quando se introduz CNTs em sua estrutura tanto do ponto de vista teórico como experimental. Para a parte teórica usamos simulação computacional baseada em dinâmica de rede, para investigarmos as interações da hidroxiapatita com os nanotubos de carbono de paredes únicas (CNT), pristine e funcionalizado com os agrupamentos orgânicos hidroxila (CNT-OH) e carboxila (CNT-COOH). Já na parte experimental sintetizamos hidroxiapatita carbonatada (HAC) nanométrica, dopadas com nanotubos de carbono pristine e funcionalizados com agrupamentos orgânicos carboxila. As sínteses foram feitas com determinadas condições de temperatura e secagem para obter amostras nanométricas. O material obtido foi caracterizado utilizando diversos tipos de técnicas como difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análises térmicas e análise elementar. O refinamento dos difratogramas obtidos para as amostras foram feitos, utilizando o método de Le Bail. Este trabalho contribuí para o desenvolvimento de materiais de maior qualidade e aplicabilidade; tendo como perspectiva primordial a melhoria da resistência mecânica do material e a integração com o osso humano.

Parte II

CÁLCULOS TEÓRICOS

2.1 METODOLOGIA

Foi no século XX, com o surgimento da Mecânica Quântica, que se desenvolveram modelos capazes de predizer e explicar propriedades físicas e químicas, do ponto de vista atômico e nuclear da matéria. A simulação computacional baseada em métodos de primeiros princípios faz uso da mecânica quântica com intuito de resolver a equação de Schrödinger, agregando um importante papel no desenvolvimento científico das mais diversas áreas do conhecimento (YOUNG, 1998). Entretanto, na pratica, a aplicação desta teoria em sistemas grandes com centenas de átomos ou mais, se mostra moroso pelo alto custo computacional. Muitas das vezes em sistemas dessa magnitude somente propriedades estatísticas como por exemplo, constantes elásticas e módulo elástico de Young, dependentes apenas das posições nucleares ou média destas posições, são objeto de interesse. Neste contexto o movimento eletrônico acaba por ser dispensável para a descrição do sistema, assim as propriedades do sistema podem ser obtidas desde que uma boa aproximação do potencial no qual os núcleos atômicos se movem forem fixados.

As etapas no processo clássico de simulação estática caracteriza-se por uma parametrização que descreva o material, este processo engloba a adoção de um modelo iônico e de um potencial de interação entre estes íons, cuja as coordenadas são conhecidas. Assim, temos que encontrar o mínimo de energia que otimize a rede cristalina e após realizar os cálculos que nos forneceram as propriedades de interesse (GALE, 2012).

O ponto de partida para construirmos nossa aproximação para um sistema formado por muitos núcleos e elétrons é a função de onda $\psi(\vec{r},\vec{R})$ no estado estacionário (SCHRÖDINGER, 1925). Deste modo a função de onda é obtida através da equação de Schrödinger independente do tempo para todas as partículas, cuja forma é dada pela seguinte expressão:

$$\hat{H}(\vec{r},\vec{R})\psi(\vec{r},\vec{R}) = E\psi(\vec{r},\vec{R}) \tag{2.5}$$

sendo $\hat{H}$ o operador Hamiltoniano, $\psi(\vec{r},\vec{R})$ a função de onda do sistema, E é a energia do sistema e $\vec{r},\vec{R}$ as coordenadas dos elétrons e núcleos respectivamente. O operador Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}(\vec{r},\vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{R}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{r},\vec{R}) \tag{2.6}$$

em que $\hat{T}_n$ é o operador da energia cinética nuclear, $\hat{T}_e$ o operador da energia cinética eletrônica, $\hat{V}_{en}$ operador energia potencial referente à atração elétron-núcleo, $\hat{V}_{ee}$ o operador energia potencial referente à repulsão elétron-elétron e por último $\hat{V}_{nn}$ é o operador energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo. E para que se possam prever os fenômenos exibidos pela matéria a partir da equação 2.6, é fundamental que se tenha um formalismo que descreva de maneira rigorosa a natureza quântica dos elétrons tratando as correlações eletrônicas com precisão.

Assim, tendo em vista que a equação de Schrödinger não possui solução exata para sistemas de muitos corpos, isto é, soluções analíticas exatas desta equação não existem para sistemas moleculares de um modo geral, se faz necessário utilizar de aproximações, porém, deseja-se que sejam mínimas e controladas para que possam ser sistematizadas e melhoradas. Para que se possa entender melhor, lançamos mão da aproximação descritas a seguir.

2.2 Aproximação Adiabática ou de Born-Oppenheimer

A ideia simplificada de Born e Oppenheimer é separar a função de onda molecular em função de onda eletrônica e função de onda nuclear, como a massa do núcleo atômico é cerca de duas mil vezes maior que a massa da nuvem do elétron, então considera-se que o núcleo esteja parado (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Realizando essa aproximação, o termo energia cinética nuclear $\hat{T}_n$ na equação 2.6 pode ser desprezado, gerando assim um novo Hamiltoniano chamado Hamiltoniano eletrônico $\hat{H}_{ee}$, descrito pela seguinte forma:

$$\hat{H}_{ee} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \tag{2.7}$$

sendo que $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}$. O termo de energia potencial em relação à repulsão núcleo-núcleo é considerado constante e os termos $\hat{T}_e$ e $\hat{V}_{ee}$ universais para qualquer que seja o sistema de muitos elétrons em questão. O que caracteriza o sistema é o termo $\hat{V}_{ext}$, pois se refere à energia de interação entre os elétrons e os núcleos. A relevância desta aproximação é o desacoplamento

do movimento nuclear e eletrônico, sendo esse o primeiro passo em qualquer aplicação da Mecânica Quântica em moléculas e sólidos.

A equação 2.7 em muitos dos casos é resolvida com aproximações usando códigos de cálculos *(ab initio)* como, por exemplo Gaussian e SIESTA, ou ainda por códigos semi-empíricos como MOPAC (FRISCH, ; SOLER et al., 2002; STEWART, 1993).

Porem todos ainda determinam funções de onda e energias em função das coordenadas nucleares. Para sistemas com muitos elétrons e núcleos o custo computacional na determinação das funções de onda ainda e alto, assim tentemos elaborar uma aproximação onde a superfície de energia potencial do estado fundamental seja parametrizada empiricamente por uma energia potencial (campo de força) $U(\mathbf{R})$. Desta forma, o movimento dos núcleos é descrito por:

$$-\nabla U(\mathbf{R}) = M \cdot \frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2} \tag{2.8}$$

onde M é uma matriz contendo informações sobre as massas nucleares e $\frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2}$ é a aceleração nuclear. Assim nosso problema fica caracterizado agora por determinar a energia potencial do sistema.

2.3 O Programa GULP

O programa de modelagem computacional GULP (*General Utility Lattice Program*) utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Julian D. Gale (GALE, 1997; GALE; ROHL, 2003), este programa faz uso de um conjunto de rotinas computacionais para resolver problemas de física da matéria condensada como minimização da energia de uma rede cristalina, estudos de defeitos, superfícies, interfaces e polímeros entre outras. Através de métodos empíricos este programa permite a obtenção dos potenciais de interação do sistema possibilitando a obtenção da energia do mesmo, assim as propriedades físicas de um cristal como constante elástica, constante dielétrica e propriedades de fônons podem ser calculadas. Para que o programa execute os cálculos e forneça as propriedades estruturais, é necessário informar ao programa a descrição de alguns parâmetros como, os elementos que constituem a célula unitária da estrutura, os parâmetros de rede *a, b, c* as coordenadas atômicas dos íons na rede cristalina, a carga efetiva, o

grupo espacial e um conjunto de palavras chaves que especifica as orientações que o programa deve seguir. De resposta, o programa nos fornece vários dados de saída, podemos destacar as posições dos íons da rede relaxada, as constantes elásticas, frequência de fônons e as energias do sistema.

2.4 Campo de Força

A simulação de materiais iônicos dedica-se a determinação da geometria e suas energias ou de propriedades que sejam estáticas ou ainda energias relativas e frequências vibracionais harmônicas. Assumimos aqui, que a energia do sistema pode ser decomposta em uma expansão em termos de interações entre diferentes subconjuntos do número total de átomos, N:

$$U = \sum_{i=1}^{N} U_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} U_{ij} + \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} U_{ijk} + ... \tag{2.9}$$

Na Equação 2.9 o primeiro termo representa a auto energia do sistema, o segundo termo as interações entre pares e assim sucessivamente, se esta decomposição for feita em uma ordem suficientemente alta se torna exata, porem a contribuição de termos de ordem superior se torna gradualmente menor, então termos de ordem superior são negligenciados e é introduzido um grau de parametrização dos termos restantes para equilibrar. O campo de força empregado neste trabalho foi o DREIDING e descrevemos a seguir a forma deste (MAYO; OLAFSON; GODDARD, 1990).

O campo de força tem como proposta descrever as interações atômicas de um determinado sistema com precisão. As forças de interação existente no sistema entre qualquer par de átomo dependem da natureza e da distância de separação entre estes, e para uma geometria arbitrária a energia potencial é descrita como uma superposição entre as interações de valência (U_{val}) dependentes das ligações estruturais e as interações não covalentes (U_{nb}) dependentes apenas das distâncias entre os átomos. As interações de valência são constituídas pelos enlaces (U_B) geradas pelas interação entre dois corpos, angular (U_A) correspondentes as interações de três corpos, torção (U_T) e inversão (U_I) resultantes das interações entre quatro corpos. Já as ligações não covalentes levam em conta os termos de van der Waals (U_{vdw}), eletrostática (U_Q)

e interações de hidrogênio (U_{hb}).

Para a energia associada à interação entre dois corpos é considerado um oscilador harmônico simples, como é representado na Equação 2.10 e esta é por padrão utilizada em DREIDING.

$$U_B = U(r) = \frac{1}{2}k_e\left(r_{ij} - r_e\right)^2 \tag{2.10}$$

onde r_{ij} é a distância de separação entre os pares i e j, e r_e é a distância de equilíbrio entre estes pares, k_e é uma constante de força, para sistemas onde os pares de átomos apresentam desvios relativamente pequenos em relação a r_e, esta forma de potencial faz uma boa descrição do sistema. Já para sistemas onde temos um maior desvio em relação a r_e o potencial de Morse é empregado por DREIDING, a Equação 2.11 indica sua forma.

$$U(r) = D\left[e^{-(\alpha n r_{ij} - r_e)} - 1\right]^2 \tag{2.11}$$

este último tipo de potencial é geralmente utilizado quando se tem materiais com caráter covalente, apresentando uma descrição mais precisa do sistema incluindo termos anarmônicos próximos ao equilíbrio e para quebra de ligação temos uma energia finita (D), como em muitos casos a geometria de partida é aproximada o campo de força deve rapidamente se aproximar da geometria ideal, se r_{ij} se afasta muito de r_e o potencial de Morse leva a forças quase nulas enquanto a função harmônica leva a forças cada vez maiores, para este tipo de problema o campo de força usa a forma harmônica (equação 2.10) na fase inicial da otimização da geometria e para cálculos com um grau maior de precisão aplica o potencial de Morse, α é o único parâmetro ajustável e é o termo que determina o alcance das forças existentes.

Já as interações entre três corpos são tomadas como funções harmônicas na forma de cossenos,

$$U_A = U_{ijk} = \frac{1}{2}C_{ijk}\left[\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_j^0\right]^2 \tag{2.12}$$

onde θ_{ijk} é o ângulo entre as ligações ij e jk, θ_j^0 é o ângulo de equilíbrio, e C_{ijk} está relacionada a constante de força como mostra a Equação 2.13.

$$C_{ijk} = \frac{k_{ijk}}{(\sin\theta_j^0)^2} \tag{2.13}$$

onde, $k_{ijk} = 100\frac{(kcal/mol)}{rad^2}$ independentemente da interação angular i, j e k.

O termo de torção para duas ligações ij e kl conectadas por uma ligação comum jk tem a seguinte forma:

$$U_T = U_{ijkl} = \frac{1}{2}V_{jk}\left\{1 - \cos[n_{jk}(\varphi - \varphi_{jk}^0)]\right\} \tag{2.14}$$

onde φ é o ângulo diédrico no plano, n_{jk} é a periodicidade cujo valor deve ser um inteiro, V_{jk} é o potencial de barreira e φ_{jk}^0 é o ângulo de equilíbrio.

Outro termo a ser considerado e o de inversão, para um átomo ligado a outros três, este, descreve o quão fácil ou difícil é manter todas a ligações em um mesmo plano

$$U_I = U_{inv} = \frac{1}{2}k_{inv}(\Psi - \Psi_0)^2 \tag{2.15}$$

onde, Ψ é o ângulo entre a ligação il e o plano jik, Ψ_0 é definido de modo que para uma molécula planar normal assuma o valor zero.

A interação entre dois átomos neutros que apresentam momento dipolar não nulo resulta em uma força atrativa, conhecida como força de van der Waals, a medida que os pares se aproximam surgem forças de repulsão coulombiana devidos a cargas de mesmo sinal. O potencial de Lennard-Jones 12-6 traz uma boa descrição destas duas características, repulsiva e atrativa (CHIQUITO; ALMEIDA, 1999).

$$U_{vdw}^{LJ} = \frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{R^6} \tag{2.16}$$

onde o primeiro termo é repulsivo e o segundo é atrativo. A lei experimental proposta por Coulomb indica que os íons de cargas apostas tendem a se aproximar de seus pares no processo de interação eletrostática, durante este processo de atração verifica-se que os íons não chegam a colidir uns com os outros devido a repulsão eletrostática existentes entre as nuvens eletrônicas e ao princípio da exclusão de Pauli (GALE; ROHL, 2003) que não permite aos elétrons ocupa-

rem de forma simultânea os mesmos estados quânticos. Entretanto, em algum dado momento pode ocorrer de algum íon estar com sua nuvem eletrônica um pouco deslocada em relação a distribuição normal, gerando então uma leve polarização. Logo, por indução este íon provoca a polarização do íon subsequente. Este tipo de interação é um efeito puramente quântico e independe de qualquer superposição de densidades de cargas para ocorrer (KITTEL, 2004).

As interações eletrostáticas apesar de terem a forma simplista, apenas sendo dada pela lei de Coulomb influi sobre praticamente toda a estrutura o que a caracteriza como uma interação de longo alcance, sendo atrativa entre íons de cargas opostas e repulsiva entre íons de mesma carga, a Equação 2.17 mostra sua forma.

$$U_Q = U_{ij}^{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \tag{2.17}$$

sendo que os termos q_i e q_j representam as cargas dos íons envolvidos na interação, ϵ_0 é a permissividade eletrostática no vácuo e r_{ij} é a distância relativa entre os íons que interagem.

Mesmo tendo uma forma relativamente simples, sua contribuição para a energia total da rede é mais difícil de ser determinada para sistemas periódicos. Isso ocorre porque a energia de Coulomb é dada por uma série condicionalmente convergente, isto é, a energia de Coulomb é mal definida para um cristal. A razão para isso pode ser facilmente entendida, a interação entre um íon A de carga q_A e um outro íon B de carga q_B contidos em uma casca esférica de raio r com origem em A decai com a potência inversa de r, mas o número de íons interagindo aumenta com a área da superfície de uma esfera, que é dada por $4\pi r^2\zeta$, onde ζ é a densidade superficial de íons na casca esférica, que supomos constante. Assim, a densidade de energia da interação aumenta com a distância, ao invés de diminuir.

$$U_A^{Coulomb}(r) = \frac{q_A q_B}{4\pi\epsilon_0 r} 4\pi r^2\zeta = \frac{q_A q_B}{\epsilon_0}\zeta r \tag{2.18}$$

notamos então que ao tentarmos somar a energia de Coulomb sobre todas as cascas esféricas esta energia potencial total diverge já que um cristal ideal é infinito em todas a direções:

$$U_A^{Coulomb} = \sum_r U_A^{Coulomb}(r) = \frac{q_A q_B}{\epsilon_0}\zeta \sum_r r \Rightarrow U_A^{Coulomb} \rightarrow +\infty \tag{2.19}$$

Para solucionar este problema a aproximação usada pelo programa GULP é o método da soma de Ewald para materiais tridimensionais. O termo de Coulomb é submetido a uma transformada de Laplace para acelerar a avaliação, assim o potencial eletrostático sofrido por um determinando íon na presença de todos os outros íons de uma determinada sub-rede do cristal é calculado como a soma de dois potenciais (GALE, 2012). Sendo o primeiro, aquele que seria produzido por uma estrutura com uma distribuição gaussiana de carga localizada no sítio de cada íon, com o mesmo sinal deste. O segundo é aquele de uma sub-rede de cargas pontuais com uma distribuição gaussiana adicional de sinal oposto e superposto a cada carga pontual. O método se mostra conveniente, basicamente porque com a escolha apropriada do parâmetro que governa a largura de cada pico gaussiano, podemos alcançar uma boa convergência das duas partes ao mesmo tempo, um dos termos é rapidamente convergente no espaço real e um segundo que decai rapidamente no espaço recíproco. Quando se toma a soma dos dois potenciais, as distribuições gaussianas cancelam-se, desta forma a rapidez da convergência fica a critério do parâmetro da largura do pico, ficando o potencial total independente deste. Ao executarmos o procedimento para todas as sub-redes do cristal, encontramos o potencial total devido a um íon (EWALD, 1921).

Outro tipo de interação importante a ser considerado são as interações de hidrogênio, a restrição de que as cargas e as interações de van der Waals devem ser centradas nos núcleos, dificulta a obtenção de um campo de força que descreva corretamente as interações de hidrogênio sobre um átomo muito eletronegativo, como resultado DREIDING aplica um termo especifico para tal descrição

$$U_{hb} = D_{hb}\left[5\left(\frac{R_{hb}}{R_{DA}}\right)^{12} - 6\left(\frac{R_{hb}}{R_{DA}}\right)^{10}\right]\cos^4(\theta_{DHA}) \tag{2.20}$$

onde, θ_{DHA} e R_{DA} são o ângulo e a distância de ligação entre dois hidrogênio respectivamente, e D_{hb} e R_{hb} dependem da convenção para a atribuição de cargas.

2.5 Minimização da Energia da Rede

Para que o programa GULP consiga determinar os parâmetros de rede é feita a exigência de que a estrutura esteja em equilíbrio estável, para isto as forças médias resultantes sobre cada íon devem ser nulas, isto ocorre quando o gradiente da energia potencial calculado em referência aos potenciais utilizados seja nulo, acontecendo para os pontos estacionários da hipersuperfície de energia, este processo é comumente conhecido como relaxação dos íons da rede cristalina. Então a energia interna da rede em qualquer ponto do espaço de configurações pode ser expandida por uma série de Taylor:

$$U(x+\delta x) = U(x) + \frac{\partial U}{\partial x}\delta x + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}(\delta x)^2 + ... \tag{2.21}$$

Esta expansão é usualmente truncada em primeira ou segunda ordem, já que perto da configuração de energia mínima sabe-se que o sistema se comporta harmonicamente. Se o truncamento da série acontece em primeira ordem, então a minimização engloba apenas o cálculo da energia e as primeiras derivadas, estas por sua vez são usadas para determinar a direção do movimento.

Se expandimos a energia para a segunda ordem e usamos o método de Newton-Raphson, então o vetor de deslocamento, Δx, da posição atual para o mínimo é dado pela expressão 2.22.

$$\Delta x = -H^{-1} g \tag{2.22}$$

a equação 2.22 é exata para uma superfície de energia harmônica, assim se conhecermos a matriz inversa da Hessiana e o vetor gradiente em qualquer ponto, podemos ir para o mínimo em um passo.

2.6 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES

Se o material tem a estrutura otimizada, então torna-se possível o cálculo de várias propriedades físicas, baseadas na superfície de energia potencial em relação ao mínimo calculado. Estas incluem propriedades mecânicas, como por exemplo módulo de Bulk, constantes elásticas e propriedades dietéticas, as quais descreveremos a seguir.

2.7 Constante Elástica

Quando se submete a estrutura cristalina a forças externas, verifica-se que a constante elástica pode fornecer informações valiosas sobre as propriedades do material em estudo. Esta constante é representada pela segunda derivada da energia potencial em respeito à tensão aplicada.

$$C_{ij} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}\right) \tag{2.23}$$

onde V representa o volume da célula unitária da estrutura cristalina, o que descreve a dureza mecânica do material em relação a deformação, assim o tensor gerado é uma matriz 6×6 simétrica (NYE, 1957). Potencialmente os 21 elementos não nulos da matriz são reduzidos consideravelmente pela simetria do sistema. Considerando o caso em estudo, o tensor que define a tensão elástica possui apenas nove constantes independentes, abaixo indicamos a matriz das constantes elásticas de uma estrutura ortorrômbica (ROYER; DIEULESAINT, 1996).

$$C_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{vmatrix}$$

Ao calcular a segunda derivada da energia em respeito à deformação na equação 2.23 é importante garantir que todos os graus de liberdade do cristal foram contabilizados. Assim é

conveniente introduzirmos a seguinte notação para as matrizes da segunda derivada:

$$D_{\varepsilon\varepsilon} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial\varepsilon\partial\varepsilon}\right)_{interna} \tag{2.24}$$

$$D_{\varepsilon i} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial\varepsilon\partial\alpha_i}\right)_{\varepsilon} \tag{2.25}$$

$$D_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial\alpha_i\partial\beta_j}\right)_{\varepsilon} \tag{2.26}$$

em que $D_{\varepsilon\varepsilon}$ na equação 2.24 é a matriz da derivada segunda em função da deformação, $D_{\varepsilon i}$ na equação 2.25 é a matriz das derivadas de segunda ordem mistas entre ε e i e D_{ij} na equação 2.26 é a matriz das derivadas segundas em respeito as coordenadas cartesianas i e j.

Assim, podemos escrever a equação que caracteriza completamente os cálculos das constantes elásticas totais de acordo com a equação 2.27

$$C_{ij} = \frac{1}{V}\left(D_{\varepsilon\varepsilon} - D_{\varepsilon i}D_{ij}^{-1}D_{j\varepsilon}\right) \tag{2.27}$$

As conformações elásticas, S, podem ser calculadas invertendo-se a matriz C.

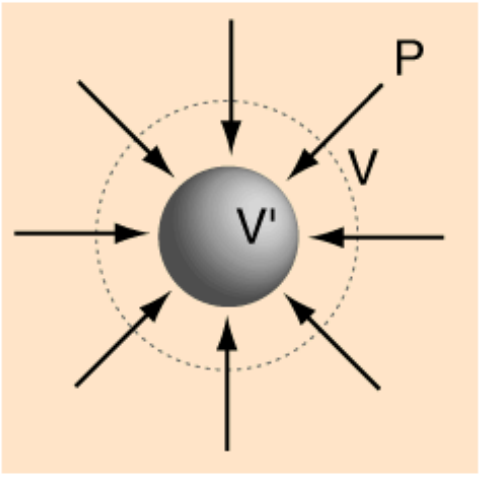
$$S = C^{-1} \tag{2.28}$$

2.8 Módulo de Bulk

A maior parte das propriedades elásticas de um material são determinadas quando se comprime um material sob uma determinada quantidade de pressão externa. Esta relação entre a variação da pressão e a compressão sofrida pelo material é chamada de módulo de Bulk

O módulo de Bulk (K) em sólidos influencia em várias propriedades do um material, por exemplo a velocidade do som no material e a quantidade de energia armazenada podem ser alteradas significativamente em função deste. Assim como o tensor constante elástico, o modulo de Bulk nos fornece informações relativas à dureza de um material. Experimentalmente, o modulo de Bulk é muito mais fácil de ser obtido do que o tensor constante elástico. Se a estru-

Figura 5 – Diminuição do volume de um material em função da pressão aplicada.



Fonte:(NAVE, 2016).

tura de um material é estudada em função da pressão isotrópica aplicada, então um gráfico de pressão versus volume pode ser ajustado a uma equação de estado onde o modulo de Bulk é um dos parâmetros da curva. Alternativamente, o módulo Bulk está relacionado com os elementos das constantes elásticas. Entretanto, não existe uma definição única para esta transformação. Na equação 2.29 indicamos a definição proposta por Voigt a qual foi utilizada neste trabalho (NYE, 1957).

$$K_{Voigt} = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \tag{2.29}$$

2.9 Módulo de Young

Para descrever as propriedades elásticas lineares de um material um parâmetro conveniente é a relação entre tensão e deformação, este parâmetro e conhecido como módulo de Young.

$$Y_\alpha = \frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\varepsilon_{\alpha\alpha}} \tag{2.30}$$

Esta relação entre tensão e deformação mede a capacidade de um material deformar ao longo de um eixo quando forças opostas são aplicadas ao longo deste eixo. No intervalo em que a proporção entre a carga e a deformação mantém-se constante, a curva de tensão deformação

é linear, sendo que o material rígido precisa de mais força para deformar em comparação a um material macio. O módulo de Young em cada uma das direções cartesianas podem ser calculadas a partir da conformidade elástica (GALE, 2012).

$$Y_x = S_{11}^{-1} \tag{2.31}$$

$$Y_y = S_{22}^{-1} \tag{2.32}$$

$$Y_z = S_{33}^{-1} \tag{2.33}$$

2.10 Razão de Poisson

Complementar ao módulo de Young é a razão de Poisson, o fenômeno em que um material tende a expandir na direção perpendicular à direção de compressão. Por outro lado, se o material é esticado em vez de comprimido, geralmente tende a contrair-se nas direções transversais à direção do estiramento. Formalmente, é definida como a razão entre tensão lateral e longitudinal sob uma tensão uniaxial uniforme, em particular, a razão de Poisson não estabelece a relação entre tensão e deformação, mas sim entre deformações ortogonais. A equação 2.34 é usada para calcular esta propriedade

$$\sigma_\alpha(\beta) = -S_{\alpha\alpha\beta\beta} Y_\beta \tag{2.34}$$

o sinal negativo na equação 2.34 é adotado porque as deformações transversais e longitudinais possuem sinais opostos.

Para um material isotrópico esta quantidade também pode estar relacionada ao módulo de Bulk (GALE, 2012).

$$K = \frac{1}{3} \frac{Y}{(1 - 2\sigma)} \tag{2.35}$$

2.11 PROCEDIMENTO DOS CÁLCULOS

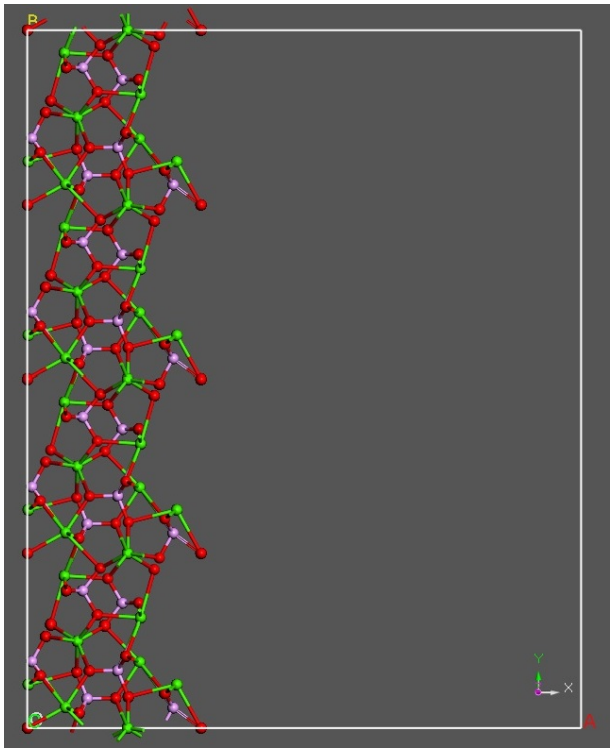
Grande parte teórica do trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Modelagem Computacional - LaModel da Unifal-MG, que conta com a seguinte estrutura: 2 servidores Quad-Core com Linux CentOS 64bits e um servidor SGI com 24 núcleos e LinuxCentOS 64bits. Cada um dos servidores tem disponível os compiladores para Fortram e C++ da Intel, assim como outras ferramentas necessárias para a eficiente execução dos cálculos (pacotes matemáticos otimizados, sistema Message Passing Interface - MPI para rodar em paralelo, etc.). Uma pequena parte dos cálculos foram realizados no CENAPAD-UFC (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho da Universidade Federal do Ceará.

Partiu-se do cif data-26204-ICSD que contém toda a informação referente à estrutura cristalina, para construirmos nossos arquivos de entrada (SUDARSANAN; YOUNG, 1968), a célula unitária da hidroxiapatita encontra-se fundamentalmente no grupo espacial $P6_{3/m}$ com eixos $a = b = 9,424$ Å $c = 6,879$ Å, esta foi repetida respectivamente em $1a4b6c$ gerando uma supercélula que proporcionasse alguma flexibilidade de movimentação para os CNTs, o sistema antes hexagonal foi levado para sistema ortorrômbico, facilitando a inclusão dos CNTs no arquivo de entrada. Foram empregues condições periódicas na direção *(y,z)* para a hidroxiapatita e todos os sistemas foram colocados em uma caixa com dimens˜oes (30x37,696x55,032)Å o que resultou em um vácuo da ordem de 20 Å na direção de x, simulando uma supercélula (Figura 6(a)).

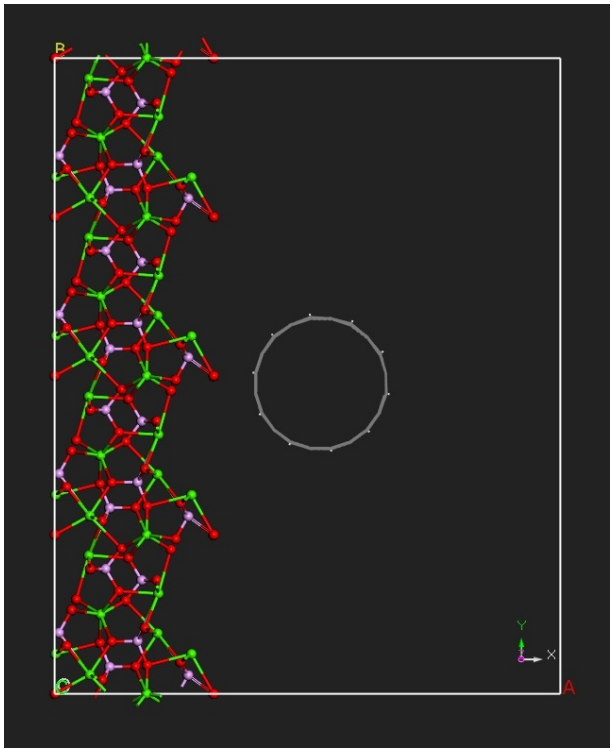
Sobre a regi˜ao do vácuo foi introduzido com uma separação de aproximadamente 3Å em relaçao a superfície da hidroxiapatita os SWCNTs com quiralidade $n = 10$ e $m = 0$ repetidos em três unidades e passivados com hidrogênio (Figura 6(b)). Estes SWCNT com quirali-dade (10,0) foram escolhidos devido ao fato que preferencialmente em suas sínteses Iijima e Ichihashi observaram a formação de CNTs com quiralidade (12,0) e (10,0) (IIJIMA, 1991; IIJIMA; ICHILHASHI, 1993). Como já dito anteriormente os SWCNTs puros apresentam uma alta estabilidade química, assim na prática este material geralmente necessita de uma tratamento de sua superfície, tornando-os mais reativos. Embasados nisto, sugerimos a funcionalização dos SWCNT com radicais orgânicos oxigenados (-OH, -COOH), estes agrupamentos atuam

Figura 6 – Supercélula gerada para execução dos cálculos.

(a) Supercélula da HA



(b) Supercélula da HA mais CNT



Fonte: do autor.

como mediadores na interação entre os CNTs e outras substâncias. Os SWCNTs utilizados foram tanto pristine como funcionalizados com estes agrupamentos, sendo que a porcentagem de funcionalização dos SWCNTs variaram de (5,10,15,20,25)% (Figura 7). As estruturas geradas são apresentadas na Tabela 2.

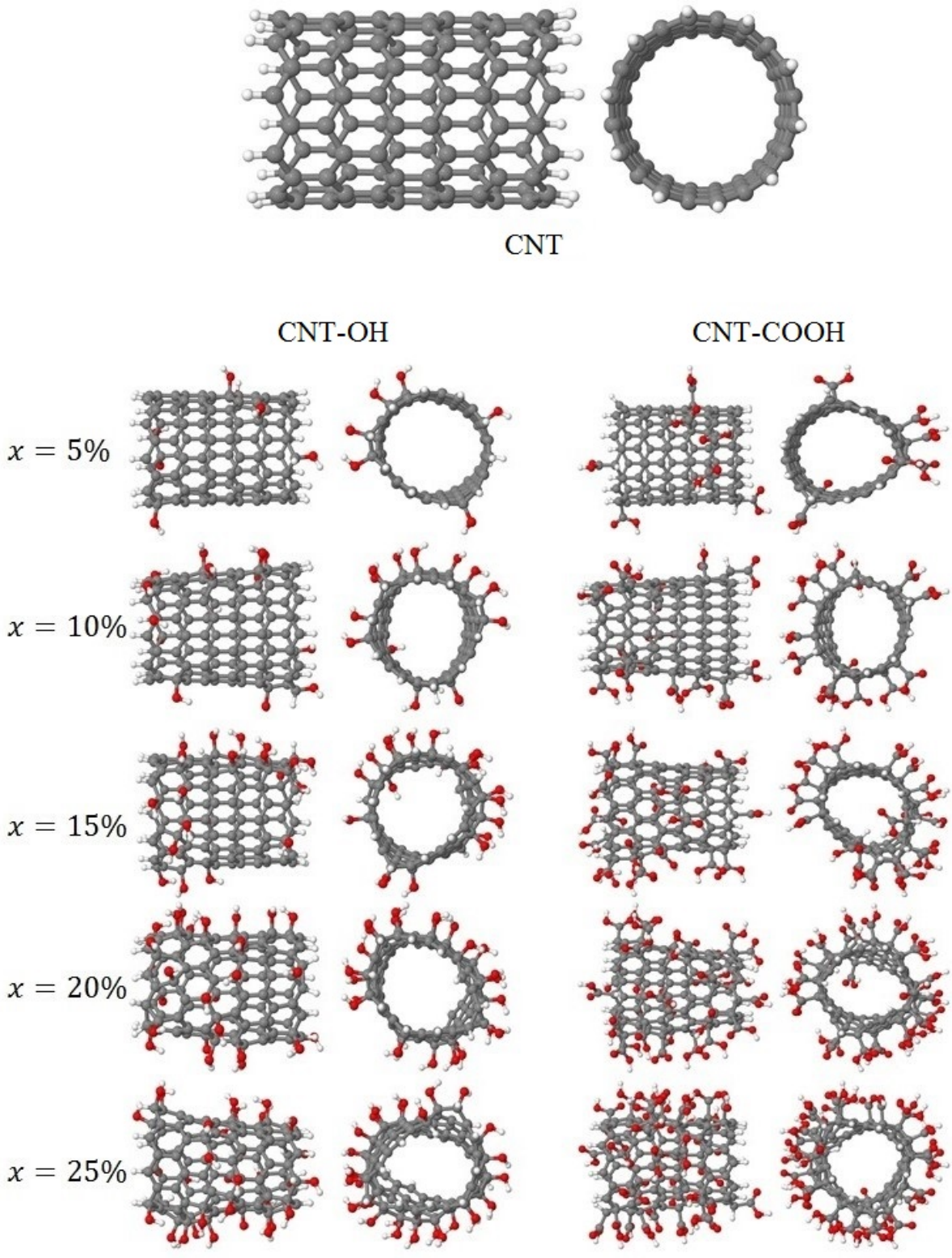
Tabela 2 – Estruturas geradas para a execução dos cálculos.

Amostra	**Descrição**
HA	Hidroxiapatita
HACNT	Hidroxiapatica + CNTs pristine
HACNT-OH†	Hidroxiapatica + CNTs funcionalizados com $(5, 10, 15, 20, 25)$% de hidroxila
HACNT-COOH†	Hidroxiapatica + CNTs funcionalizado com $(5, 10, 15, 20, 25)$% de carboxila

Fonte: do autor.
† Foi gerado um arquivo para cada (%) de funcionalização, contabilizando dez arquivos.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa GULP. O campo de força empregado foi o DREIDING, este campo utiliza constantes de forças gerais e os parâmetros são definidos para todos as possíveis combinações de átomos (MAYO; OLAFSON; GODDARD,

Figura 7 – CNTs puro e funcionalizados com -OH e -COOH



Fonte: do autor.

1990). O Ensemble canônico (NVT) foi utilizado, o qual descreve tipicamente um sistema em contato com um reservatório térmico através de uma parede diatérmica, fixa e impermeável, os sistemas em contato irão alterar suas coordenadas até atingirem um estado de equilíbrio comum. O timestep que é o tamanho da integração do passo foi de 1 fs, este determina a duração do intervalos entre as avaliações do potencial. O tempo de produção foi 30 ps, especificando o tempo de simulação para ser gasto coletando dados de produção para análise posterior. E por último o solvente utilizado foi água.

2.12 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados dos cálculos teóricos obtidos com o programa GULP são indicados e discutidos a seguir.

2.13 Dinâmica de Rede

Os sistemas gerados foram submetidos a dinâmica de Rede, estas consistem basicamente na solução numérica das equações Newtonianas, que pode ser descrita para um sistema atômico como:

$$\overrightarrow{F}_{res} = \frac{d\overrightarrow{p}}{dt} = \frac{d(m\overrightarrow{v})}{dt} = \frac{dm}{dt}\overrightarrow{v} + m\frac{d\overrightarrow{v}}{dt} \tag{2.36}$$

onde $\overrightarrow{F}_{res}$ é a força resultante sobre o sistema, m a massa e $\overrightarrow{v}$ a velocidade das partículas. Sabendo que nosso sistema tem massa constante, a derivada da massa em respeito ao tempo se anula restando somente o último termo da parte direita da equação, como a derivada da velocidade corresponde a aceleração do sistema, a equação resultante fica:

$$\overrightarrow{F}_{res} = m\overrightarrow{d} \tag{2.37}$$

Porém, sabemos que todas as forças a qual o sistema está submetido são conservativas o que nos permite escrever que:

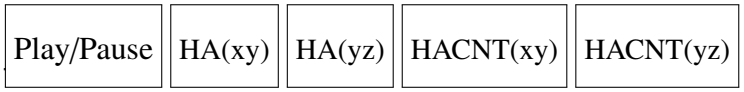
$$\overrightarrow{F}_{res} = -\nabla U = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}, \frac{\partial U}{\partial y}, \frac{\partial U}{\partial z}\right) \tag{2.38}$$

onde U é a energia potencial a qual o sistema está submetido.

Definido o capo de força, podemos então calcular a força atuante sobre todo o sistema. Assim calcula-se as derivadas primeira da energia potencial, obtidas do campo de força, a equação 2.38 gera diretamente a aceleração das partículas, deste ponto em diante basta fazer as integrais das equações do movimento para obter as velocidades, cuja integral, por sua vez nos dá a mudança de posição da partícula. Aplicando repetidamente este procedimento encontramos as trajetórias de todas as partículas.

A figura 8, 9 e 10 mostram as trajetórias para todos os sistemas obtidos através da dinâmica de rede, em vista frontal (*xy*) e superior (*yz*). Para visualizar os vídeos basta escolher nos botões (parte inferior da figura) o sistema de interesse e aperta Play/Pause. Também pode-se encontra a versão digital do arquivo em (http://www.unifal-mg.edu.br/ppgf/).

Figura 8 – Trajetória obtidas através dos cálculos da dinâmica de rede para os sistemas hidroxiapatita (HA) e hidroxiapatita mais nanotubo de carbono puro (HACNT) em vista frontal (xy) e superior (yz).

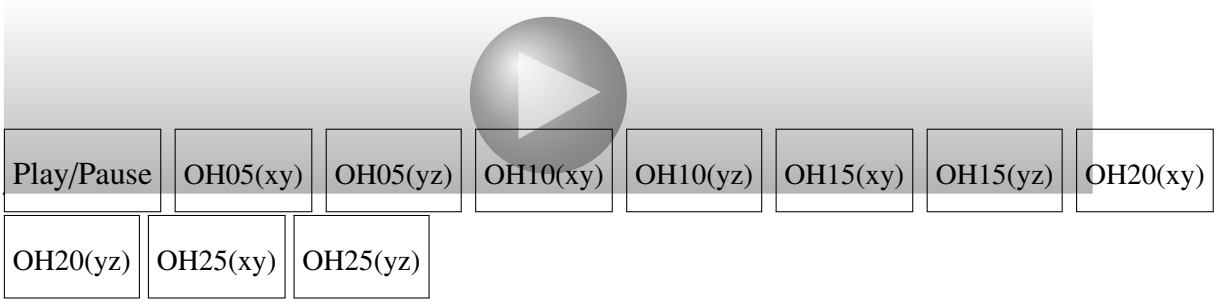


Fonte: do autor.

Observando as trajetórias apresentada na figura 8 para o sistema somente com HA podemos perceber que mesmo criando a supercélula com um vácuo para a introdução dos CNT, não há movimentação significativa do cristal de HA pelas supercélula, isto sugere que o cristal de HA já se encontra bem próximo da estabilidade. Quando olhamos para o sistema HA mais CNT puro vemos uma grande movimentação do CNT sobre a superfície da HA, indicando que à interação entre os componentes do conjunto, porém não se forma ligações forte o suficiente

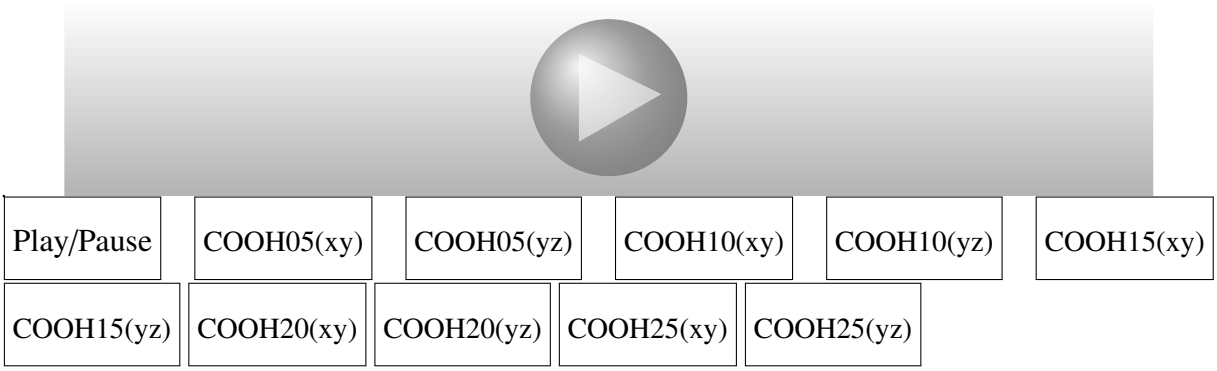
para manter o CNT preso em um ponto da superfície da hidroxiapatita.

Figura 9 – Trajetória obtidas através dos cálculos da dinâmica de rede para os sistemas hidroxiapatita mais nanotubo de carbono funcionalizado com hidroxila [HACNTOH(5,10,15,20,25)%] em vista frontal (xy) e superior (yz).



Fonte: do autor.

Figura 10 – Trajetória obtidas através dos cálculos da dinâmica de rede para os sistemas hidroxiapatita mais nanotubo de carbono funcionalizado com carboxila [HACNTCOOH(5,10,15,20,25)%] em vista frontal (xy) e superior (yz).



Fonte: do autor.

Para os sistemas HA mais nanotubo de carbono funcionalizados com hidroxila e carboxila indicado nas figuras 9 e 10 respectivamente, observamos que a funcionalização favoreceu a interação do CNT com a superfície da HA, isto, porque, talvez a funcionalização quebre a estabilidade dos CNTs levando a uma maior quantidade de ligações entre os dois materiais. Um segundo ponto a se observar é que a medida que a porcentagem de funcionalização aumenta parece haver uma maior facilidade na estabilidade das ligações onde temos a preferência de ligações das funcionalizações entre os átomos de oxigênio e cálcio acontecendo preferencialmente nos vales apresentados pela supercélula da HA.

2.14 Desvio Quadrática Médio (RMSD)

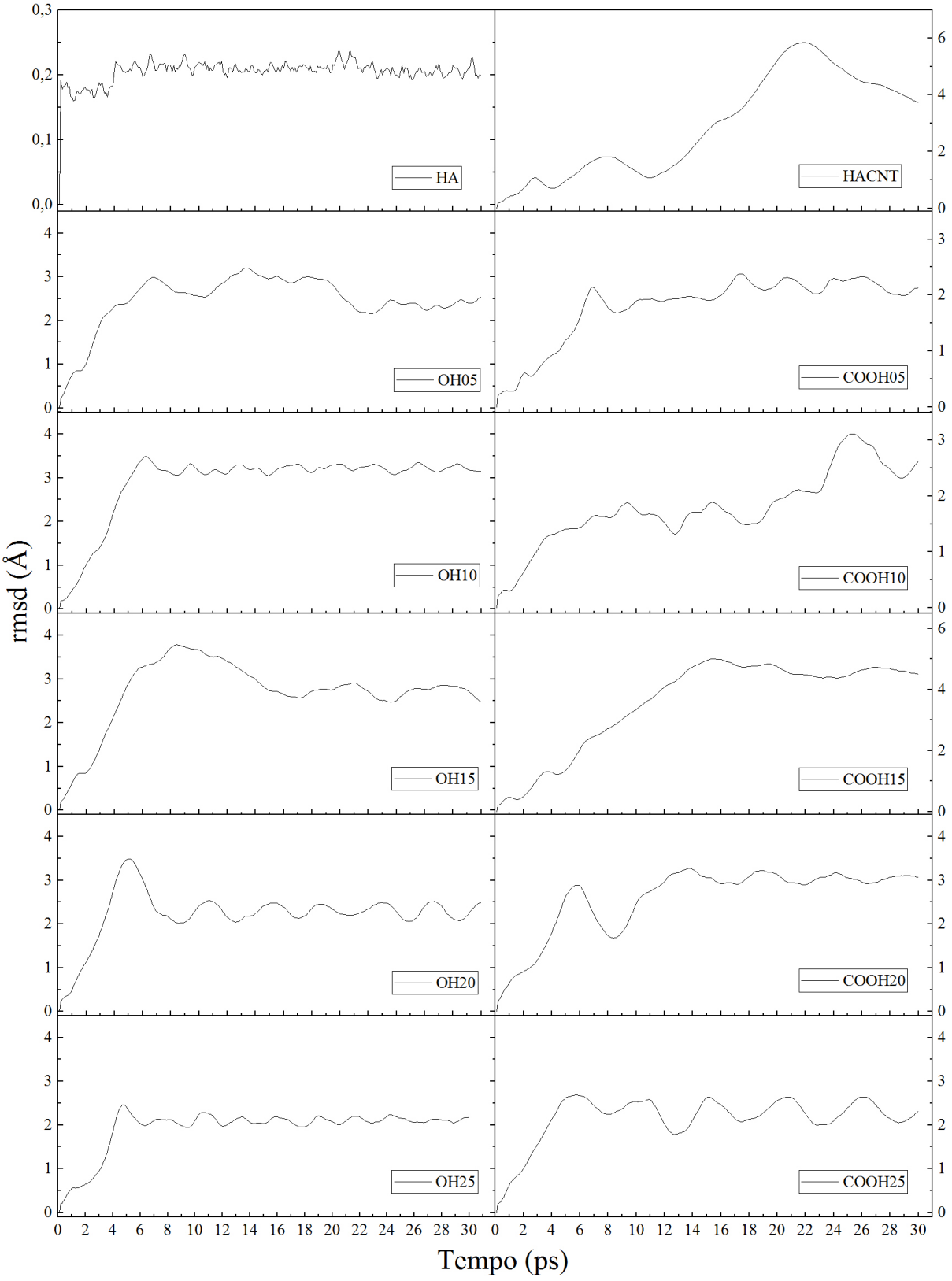
Após o cálculo da dinâmica de rede pudemos extrair as informações sobre o RMSD, este por sua vez é uma média quantitativa usada para obter a similaridade entre duas coordenadas atômicas sobrepostas, basicamente o RMSD nos dará o quanto uma estrutura é geometricamente similar a outra, a equação que gera os valores é dada por:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{n} d_n^2} \tag{2.39}$$

onde a média é executada sobre os n pares de átomos equivalentes e d_n é a distância entre os dois átomos no n-ésimo par (DAMM; CARLSON, 2006).

$$d_n = \sqrt{(y_{nx} - x_{nx})^2 + (y_{ny} - x_{ny})^2 + (y_{nz} - x_{nz})^2} \tag{2.40}$$

Figura 11 – RMSD calculado para as estruturas HA e HA mais CNT pristine e fucnionalizado com -OH(5,10,15,20,25)% e -COOH(5,10,15,20,25)%.



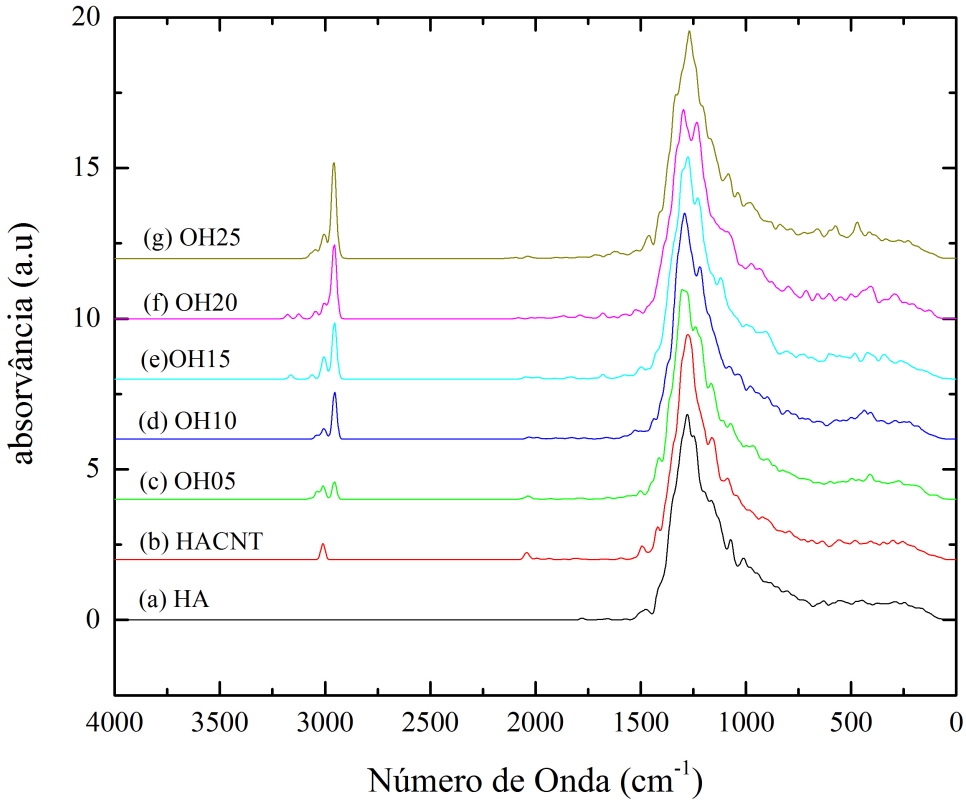
Fonte: do autor.

Com o cálculo do RMSD indicado na Figura 11 podemos confirmar o que visualmente a trajetória criada pela dinâmica de rede durante os 30 ps nos forneceu. Os resultados de RMSD para o sistema HA realmente tem poucas alterações, após 4 ps a estrutura permanece em torno de uma posição de equilíbrio, já o sistema HACNT não alcança essa estabilidade, como visto na Figura 8 HACNT(xy) o CNT tem uma grande movimentação sobre a superfície da HA não atingindo um ponto de equilíbrio. Para todos os outros sistemas uma estabilidade em torno de um ponto de equilíbrio foi atingida a partir de aproximadamente 15 ps.

2.15 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)-Teórico

A Figura 12 ilustra os espectros de IV obtidos pelo programa GULP para as estruturas HA e HA mais CNT pristine e funcionalizado com -OH(05,10,15,20,25)% identificando os principais modos vibracionais, tais como: fosfato, e bandas relativas ao grupo hidroxila.

Figura 12 – Espectro de IV obtidos pelo programa GULP para as estruturas HA e HA mais CNT pristine e funcionalizado com -OH(5,10,15,20,25)%.

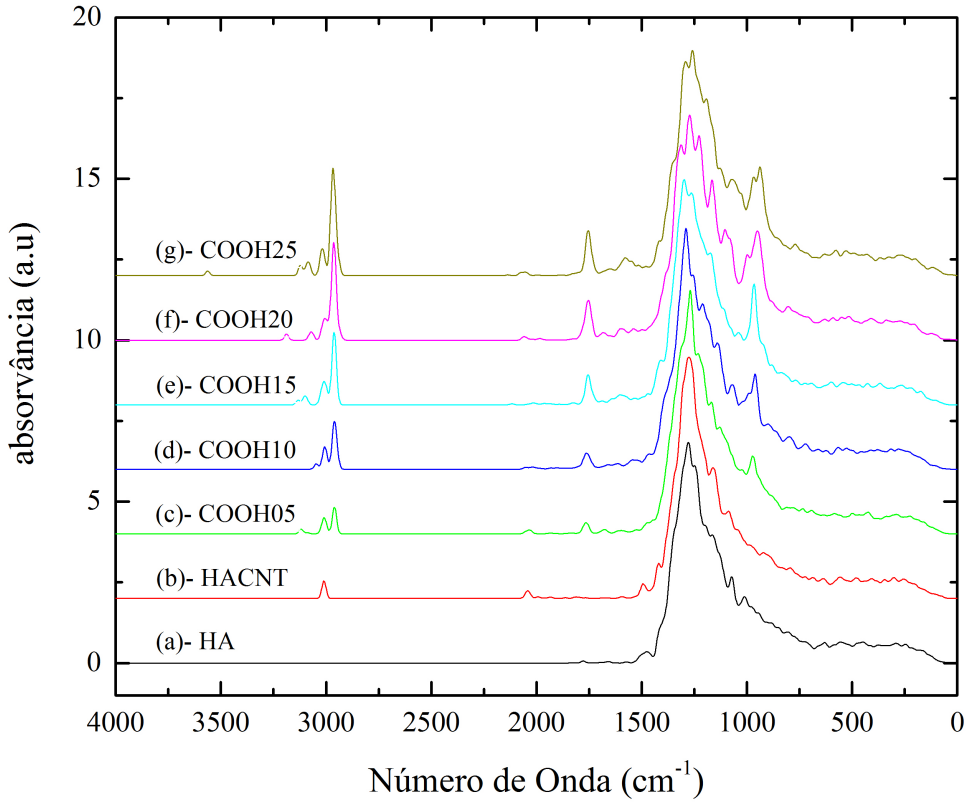


Fonte: do autor.

Os espectros de absorvância indicados na Figura 12 mostram as frequências relacio-

nadas com a presença de OH^- nas regiões de $3000 - 3500\ cm^{-1}$ exceto para a amostras HA, observamos também que a medida que se aumenta a porcentagem de funcionalização de hidroxila temos um aumento na intensidade destas bandas. A banda larga na região de $1450 - 1050\ cm^{-1}$ corresponde ao modo vibracional do fosfato (PO_4^{3-}).

Figura 13 – Modos vibracionais obtidos pelo programa GULP para as estruturas HA e HA mais CNT pristine e funcionalizado com -COOH (5,10,15,20,25)%.



Fonte: do autor.

Já para os espectro de absorvância da Figura 13 as bandas e, $3000 - 3500\ cm^{-1}$ são atribuídas ao estiramento OH da hidroxila, em $1740\ cm^{-1}$ temos bandas de C=O, em $932\ cm^{-1}$ bandas de deformação angular do O-H, em $1450 - 1050\ cm^{-1}$ as bandas largas correspondem ao modo vibracional do fosfato (PO_4^{3-}), e novamente à medida que se aumenta a porcentagem de funcionalização temos um aumento na intensidade destas bandas.

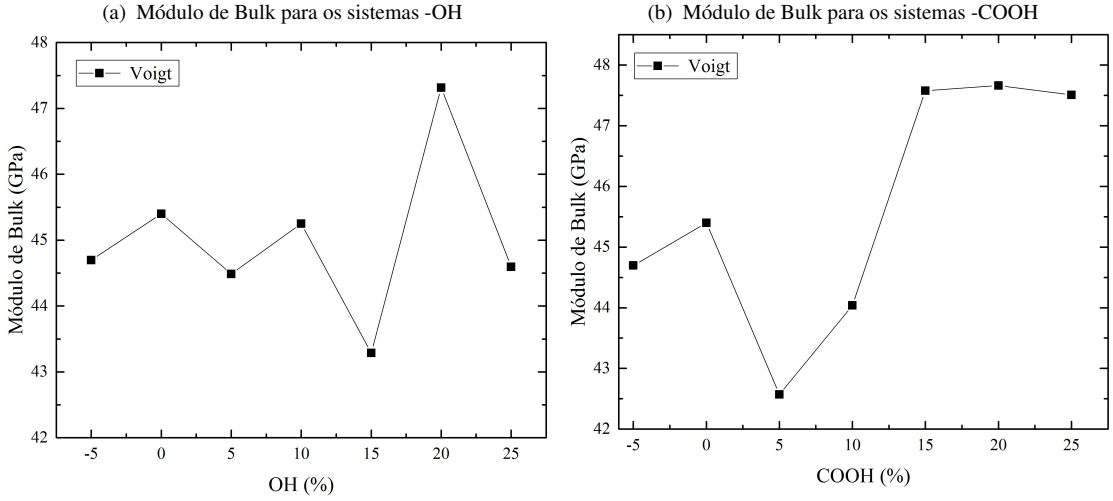
2.16 Módulo de Bulk

Os pontos -5 e 0 nos gráficos que se seguem indicam os sistemas HA e HACNT respectivamente e os demais pontos as porcentagens de funcionalização de hidroxila e carboxila

as quais os CNTs forma submetidos.

A medida da capacidade de um material em resistir a variação de volume para uma dada pressão aplicada (módulo de Bulk) são indicadas nas Figuras 14.

Figura 14 – Módulo de Bulk versus porcentagem de funcionalização.



Fonte: do autor.

O cálculo do módulo de Bulk na Figura 14(a) indica que os sistemas sofrem variações alternadas e os extremos acontecendo para as funcionalizações de 15 e 20% hidroxila, sendo o de 15% o mais fácil de sofrer variaçõeses de volume, já para o sistema com CNT funcionalizado com 20% de hidroxila apresenta a maior dificuldade de deformação.

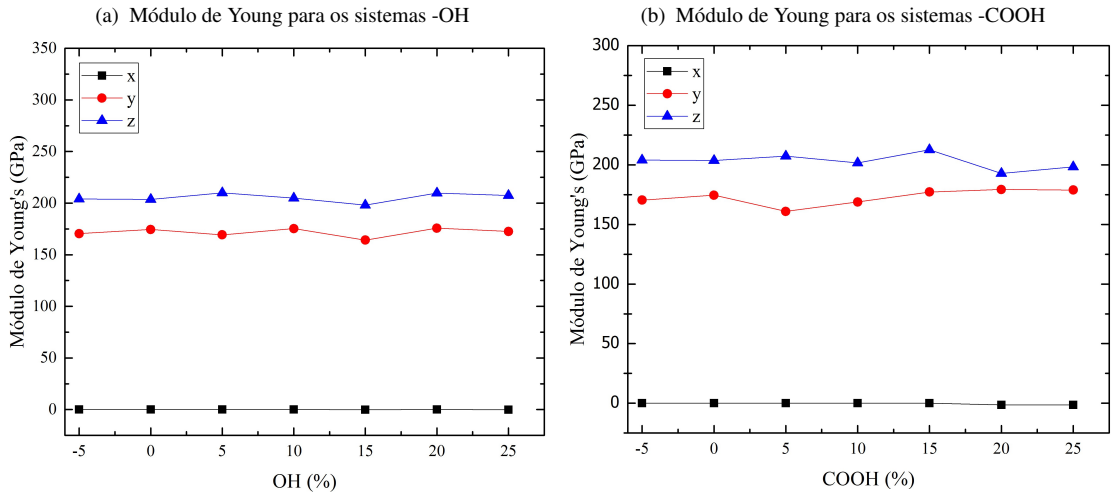
Já para os sistemas carboxilados (Figura 14(b)) `a medida que se aumenta o percentual de funcionalização temos um aumento no módulo de Bulk, alcanc¸ando uma estabilidade parcial para porcentagem acima de 15% de carboxila, sendo que para 5% de ($-COOH$) o mais fácil de sofrer deformação e o de 20% o de maior dificuldade em se deformar.

2.17 Módulo de Young

O módulo de Young é um parâmetro mecânico que proporciona a medida entre tensão e a deformação na direção da carga aplicada em um material, esta é a máxima tensão que o material pode suportar sem sofrer deformação permanente. A hidroxiapatita sintética apresenta um módulo de Young entre $80 - 279$ GPa (VALENTE, 1999; KUMAR et al., 2005; HENCH; WILSON, 1993; SILVA; LAMEIRAS, 2001). A Figura 15 traz as informações dos módulos de

Young obtidas nos cálculos para cada uma das direções x,y e z, se observamos a Figura 6(a) vemos que a direção de x é justamente a direção onde foi criado o vácuo para a introdução dos CNTs, logo essa direção tem um maior grau de liberdade para a movimentação dos átomos, assim todos os sistemas nesta direção apresentaram módulo de Young desprezível.

Figura 15 – Módulo de Young versus porcentagem de funcionalização.



Fonte: do autor.

Para ambos os sistemas a direção de z apresenta o maior módulo de Young na faixa de 200 GPa. Para a direção de y os sistemas apresentam módulo de Young na faixa de 175 GPa. Para ambos os sistemas o módulo de Young não apresenta mudança significativa quando altera-se a porcentagem de funcionalização.

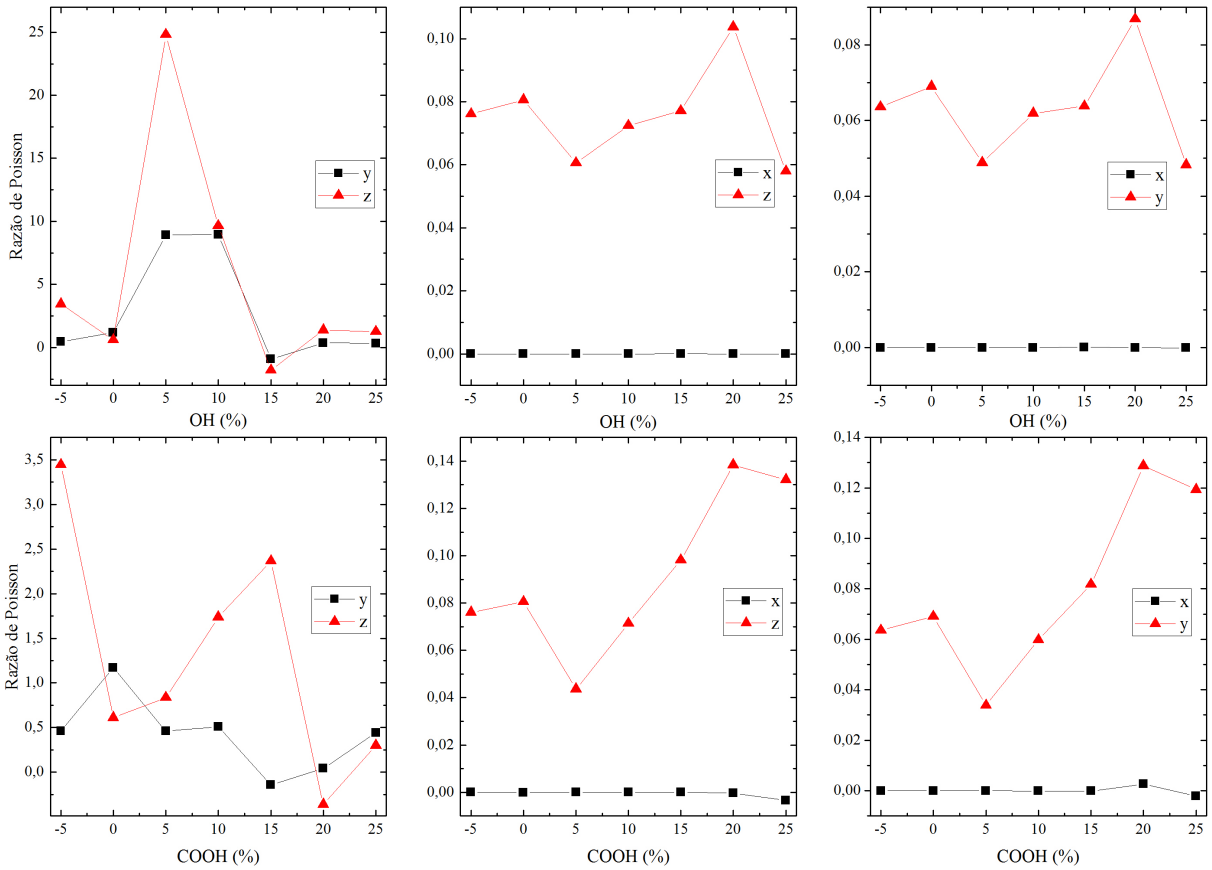
2.18 Razão de Poisson

Quando definimos o módulo de Young, consideramos apenas a deformação longitudinal, porém sabemos que qualquer material que sofre uma tensão uniaxial também se deforma proporcionalmente na direção transversal, a razão de Poisson mede está deformação que é estabelecida entre deformações ortogonais(NYE, 1957). Através de cálculos algébricos (OSTROSABLIN, 1986) define o intervalo para o coeficiente de Poisson como:

$$0 < \sigma < 1/2; -1 < \sigma < 0 \tag{2.41}$$

o primeiro intervalo está associado a materiais mais usuais, e o segundo para um material dito menos usual, como por exemplo uma barra cujo material sob tração apresenta alongamento em direções arbitrárias.

Figura 16 – Razão de Poisson para os sistemas HA ponto -5, HACNT ponto zero, e HA com CNT(-OH,-COOH)(5,10,15,20,25)%.



Fonte: do autor.

Observando a figura 16, se aplicarmos uma força na direção de x temos que a relação entre a deformação lateral e a deformação longitudinal de aplicação da força não apresenta valores típicos da razão de Poisson, estes resultados não significativos foram observados para os dois sistemas, tanto hidroxilados como carboxilados, provavelmente o evento se relaciona com o fato de que esta foi a direção onde criamos o vácuo para a introdução dos CNTs.

Já para forças aplicadas na direção de y e z, a relação entre a deformação lateral x e deformação longitudinal de aplicação da força, observamos que os coeficientes de Poisson foram praticamente zero, indicando que o sistema sofre elevadas deformações na direção de x. Para ambos os sistemas quando se aplica a força na direção de y e z os maiores coeficientes

foram observados para as funcionalizações de 20% indicando que para estas direções obtivemos pouca deformação.

2.19 CONCLUSÕES

Como conclusões obtidas da parte de simulação computacional deste trabalho temos:

a) Foi feita a dinâmica de rede para todas as estruturas propostas, onde pode-se observar a trajetória criada pelos sistemas, os CNTs funcionalizados com -OH e -COOH alcançaram uma maior interação com a matriz da hidroxiapatita.

b) O cálculo de RMSD mostrou que o CNT puro não estabelece ligações fortes o suficiente para se fixar na estrutura da HA, enquanto os funcionalizados alcançaram uma posição de equilíbrio a partir de 15 ps.

c) O cálculo do IV teórico indicou os modos vibracionais presentes no material mesmo apresentando bandas deslocadas no espectro de IV observamos que a medida que se aumenta a porcentagem de funcionalização tem-se um aumento na intensidade das bandas correspondentes ao grupamento hidroxila e carboxila.

d) O módulo de Bulk indicou as funcionalizações com maior resistência a sofre deformação para os sistemas com -OH e -COOH a funcionalização de 20% leva esta característica enquanto as de 15% para os -OH e 5% -COOH são os mais fáceis em sofre deformação.

e) O módulo de Young mostra que o modelo teórico escolhido faz uma boa aproximação com os resultados experimentais para a Hidroxiapatita apontados na literatura, alcançando um módulo de Young por volta de 200 GPa na direção de z para ambos os sistemas (SILVA; LAMEIRAS, 2001).

f) A razão de Poisson também indica que o modelo teórico é razoável para a descrição dos sistemas já que estes coeficientes ficaram dentro do intervalo teórico proposto que é de $(0-0,5)$, exceto quando se analisa a direção de x pois esta apresenta a região de vácuo onde foi introduzindo os CNTs gerando uma maior flexibilidade dos átomos.

Parte III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 METODOLOGIA

As amostras sintetizadas foram analisadas fundamentalmente utilizando difração de raios X por pó, espectrometria de infravermelho (IV), análise térmica ($TG-DTA$) e caracterização por Análise Elementar (CHNS-O). A análise microestrutural foi obtida do refinamento dos difratogramas, onde foram determinados os parâmetros de cela, tamanho de cristal e microdeformações. Os estudos utilizando espectroscopia de infravermelho nestas amostras nos permitiu determinar os grupos funcionais existentes na amostra assim como a água estrutural e não estrutural. No caso da HAC, também conseguimos verificar os grupos de fosfatos e carbonatos contidos na estrutura. Com a técnica de analises térmicas ($TG-DTA$) foi possível determinar a estabilidade térmica das amostras preparadas assim como as temperaturas características de cada transformação presente. Com os resultados de CHNS-O foi determinado a quantidade de carbonato introduzido nas amostras.

3.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) é um método para estudo de novos materiais, utilizado na pesquisa científica e tecnológica. Na atualidade, é aplicada para a determinação de estruturas cristalinas, tanto no caso de estruturas inorgânicas simples, como no caso de estruturas orgânicas mais complexas, ou proteínas. Essa técnica também é aplicada para a determinação quantitativa das diversas fases cristalinas presentes na amostra, assim como para o estudo dos defeitos cristalinos existentes na estrutura.

As duas ferramentas mais importantes de um cristalógrafo, seja estudando uma amostra em forma de policristais ou monocristais por DRX, são a Lei de Bragg Eq 3.42 e a fórmula da intensidade integrada (Equação 3.43) (CULLITY, 1956).

A lei de Bragg nos diz que:

$$2d_{hkl}sen(\alpha) = n\lambda \tag{3.42}$$

onde, d_{hkl} é o espaçamento interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl), α é o ângulo de difração de Bragg, n é a ordem da reflexão ($n = 1, 2, 3, ...$), e λ o comprimento de

onda da radiação utilizada.

A fórmula da intensidade integrada pode ser expressa como:

$$I_{(hkl)j} = I_0 K_e |F_{hkl}|_j^2 p_{hkl} (LP_{hkl}) AT/v^2 \tag{3.43}$$

onde, $I_{(hkl)j}$ é a intensidade integrada, I_0 é a intensidade do feixe incidente, K_e é a constante instrumental, $F_{(hkl)j}$ é o fator estrutura, $p_{(hkl)}$ é o fator de multiplicidade, $LP_{(hkl)}$ é o fator Lorentz-polarização, A é o Fator de absorção, T é o Fator de temperatura e v o volume da cela unitária.

Particularmente, a análise do alargamento das linhas de difração de raios X pelo método de pó desperta grande interesse, pois muitas das propriedades dos materiais estão associadas ao tamanho dos cristalitos e as micro deformações da rede cristalina como dito anteriormente. O aumento do uso de partículas em nano escala, que exibem propriedades específicas, requer que o tamanho do cristalito e as micro deformações sejam bem determinadas, e que suas causas como condições de processamento, rotas de obtenção e adição de dopantes ou aditivos sejam caracterizadas. Por este motivo é preciso conhecer todas as propriedades do material antes de ser utilizado na medicina (AL-KATTAN et al., 2010), ou na indústria, assim como fazer um minucioso controle da qualidade de cada material.

3.3 Abordagem matemática do Método de Rietveld

O refinamento pelo método de Rietveld foi alcançado utilizando o Software Fullprof Suite, a qualidade da concordância entre o padrão observado e o calculado é dada por um conjunto de fatores que permitem avaliar o andamento do refinamento (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 2001b).

Apresentamos alguns deles, os quais foram utilizados como critério na qualidade do refinamento.

O fator que leva em conta o perfil ponderado dos picos é dado pela equação 3.44.

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} w_i \left| y_i - y_{c,i} \right|^2}{\sum_{i=1}^{N} w_i y_i^2} \right]^{1/2} \tag{3.44}$$

onde, $w_i = 1/\sigma_{ci}^2$ é o peso das observações que são calculadas em cada ciclo, σ_{ci} é a variância, y_{ci} é a contagem calculada, y_i é a contagem observada, e N o número de pontos utilizados no refinamento.

A função no denominador indica uma função de minimização, a cada ciclo se esta diminui podemos considerar que o refinamento vai bem. O fator de refinamento ponderado esperado é indicado na equação 3.45.

$$R_{exp} = 100\left[\frac{N-p}{\sum_i w_i y_i^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.45}$$

onde, $N-p$ é o número de graus de liberdade, N é o número de pontos e p o número de parâmetros refinados.

O indicador de qualidade do ajuste (equação 3.46).

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right]^2 = S^2 \tag{3.46}$$

O fator de Bragg equação 3.47 avalia a qualidade do modelo estrutural refinado da estrutura cristalina por meio das intensidades integradas.

$$R_B = 100\frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{cal,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|} \tag{3.47}$$

onde, I_{obs} é a intensidade integrada observada do pico e I_{cal} é a intensidade integrada calculada. O fator cristalográfico $R_{F-Factor}$ é dado pela equação 3.48.

$$R_F = 100\frac{\sum_h |'F'_{obs,k} - F_{cal,h}|}{\sum_h |'F'_{obs,h}|} \tag{3.48}$$

onde, F é o fator de estrutura observado e calculado com seus respectivos sub-indices (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 2001a).

3.4 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Ela se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados nesse caso de níveis vibracionais. Tais frequências dependem da energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e do acoplamento vibrônico (HARRIS, 2005).

Se a molécula receber radiação eletromagnética com a mesma energia de uma das vibrações presentes na estrutura então a luz será absorvida desde que sejam atendidas a determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. São utilizadas as aproximações de Born-Oppenheimeir e as aproximações harmônicas, onde as oscilações da molécula são aproximadas a um oscilador harmônico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio. As frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelos modos normais correspondentes à superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão.

O objetivo da espectroscopia de absorção no IV é a determinação dos grupos funcionais de um material. Cada grupo absorve uma frequência característica de radiação na região do IV. Assim, foi realizado um gráfico de intensidade de radiação versus frequência denominado espectrograma de IV (FULLER; G., 1978).

Os espectrofotômetros de feixe duplo utilizados na determinação de espectros de IV consistem de cinco seções principais: fonte de radiação, área de amostras, fotômetro, monocromador e detector. O equipamento utiliza um monocromador, que dispersa a luz proveniente da fonte em diferentes comprimentos de onda. O dispositivo permite isolar bandas de comprimento de onda geralmente muito mais estreitas que as obtidas por filtros, sendo formado por um elemento de dispersão, que pode ser um prisma ou uma rede de difração, junto com duas fendas estreitas que servem como aberturas de entrada e de saída de radiação. A medição da energia radiante é feita através do detector, que utiliza o efeito térmico da radiação para quantificá-la (HARRIS, 2005; FULLER; G., 1978).

3.5 Análises Térmicas

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função da temperatura controlada, sob uma atmosfera específica. Em outras palavras, em análises térmicas as propriedades físicas de uma substância (e/ou de seus produtos) são medida em função da temperatura enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura.

Dentre os diversos tipos de análises térmicas, temos: a Termogravimétrica (TG) que mede as perdas de massa com a temperatura; a Calorimetria exploratória diferencial (DSC) que mede o fluxo de energia, e a Termomagnetometria (TM) que mede as mudanças das propriedades magnéticas, entre outras.

A análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas, assim como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações de fase (EDITH, 1997).

3.6 Análises Elementar

A Análise Elementar é uma técnica amplamente utilizada para a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra. O princípio de funcionamento é baseado no método de Pregl-Dumas, este é um método com duas combinações de quantificação, o método de Pregl determina a quantidade de carbono e hidrogênio presentes na amostra, e o método de Dumas determina a quantidade de nitrogênio (CHILDS; HENNER, 1970).

Neste tipo de análise as amostras são submetidas à combustão total em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica), se na combustão é gerado dióxido de carbono, o carbono está presente na composição da amostra, se a combustão produz água, o hidrogênio está presente (PAIVA et al., 2010). Dentre suas principais aplicações estão o estudo de amostras líquidas e sólidas, resultantes de sínteses orgânicas e formação de complexos, síntese de polímeros, amostras geológicas, ambientais e derivados de petróleo, entre outras.

3.7 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

A hidroxiapatita carbonatada nanoestruturada foi sintetizada por precipitação utilizando soluções aquosas onde temos a adição gota a gota de solução precipitante de fosfato de amônio $(NH_4)_2HPO_4$ mais carbonato de amônio $(NH_4)_2CO_3$ sob uma solução de nitrato de cálcio $Ca(NO_3)_24H_2O$, com as molaridades requeridas para introduzir 6% de carbonato na amostra (UNIFAL-MG e FAPEMIG, 2015). A mistura fosfato/carbonato de amônio é adicionada sob fluxo contínuo à solução de nitrato cálcio que se encontra sobre a gitação. Após a adição foi introduzido aproximadamente 1% de CNTs em relação à massa total da HAC. Os CNTs tanto pristine como funcionalizados com carboxila (CNTCOOH) foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira do departamento de Física da UFMG. A solução resultante foi mantida em agitação constante, com temperatura controlada e pH regulado pela adição de solução de hidróxido de potássio KOH. O precipitado foi levado ao aparelho ultrassônico durante 10 minutos, para uma melhor homogeneização da solução. Após este processo, a amostra foi lavada, filtrada a vácuo e seca em estufa em circulação de ar a $70°C$ durante 24 horas. Feito este processo, as amostras estavam prontas para as devidas caracterização. As amostras sintetizadas aparecem descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Amostras sintetizadas.

Amostra	**Descrição**
HA	Hidroxiapatita estequiométrica (sem adição do íon CO_3^{2-})
HAC	Carboapatita/hidroxiapatica carbonatada
HACCNT	Carboapatita + CNT pristine
HACCNTCOOH	Carboapatita + CNT funcionalizado com carboxila

Fonte: do autor.

Todos as medidas foram feitas em diversos laboratórios da UNIFAL-MG. As medidas de difração de raios X, foram realizadas no Laboratório de Cristalografia com o difratômetro de pó Rigaku Rotaflex Ultima IV, usando radiação de $CuK\alpha(\lambda = 1,5418\text{Å})$ e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular de 10,00 a 90,00° com passo de 0,02° tempo de 5 s/passo e fenda de 5 mm. Os dados do padrão hexaboreto de lantânio (LaB_6)

foram obtidos sobre as mesmas condições instrumentais para obter a resolução do instrumento utilizado no refinamento das amostras em estudo.

A obtenção dos dados experimentais de espectroscopia de infravermelho foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química (LabIQ), utilizando o espectrômetro da marca Shimadzu, modelo FTIR Prestige-21 Spectrophotometer. As medidas foram realizadas na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1}. Os estudos utilizando espectroscopia de infravermelho (IV) nestas amostras nos permitiu determinar os grupos funcionais existentes e a água estrutural e não estrutural. No caso da HAC também verificamos a presença de fosfatos e do carbonato contido na estrutura.

As análises termogravimétricas (TG e DTA) foram realizadas no LabIQ, utilizando um Analisador Termogravimétrico EXSTAR TG-DTA 7300 SII, conduzida na faixa de temperatura de 27 a 1100°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A necessidade do nitrogênio se deve a que a atmosfera de ar comum altera a ocorrência de equilíbrios químicos presentes na amostra, impossibilitando a análise detalhada das mesmas.

Os teores de carbono foram determinados no Laboratório de Fármacos, utilizando um Analisador Elementar, marca LECO Instruments – Modelo TruSpec CHNS-O, com forno em temperatura de trabalho de 1085 °C.

3.8 ANÁLISE DOS RESULTADOS

A seguir apresentaremos os resultados das técnicas aplicadas na caracterização das amostras obtidos na parte experimental deste trabalho.

3.9 Análise elementar (CHNS-O)

O resultado dos teores de carbono obtidos por análise elementar para cada amostra estão apresentados na Tabela 4, juntamente com os teores de carbonato, (coluna $\%CO_3$) obtidos para cada amostra pela estequiometria. Nesta tabela na coluna $\%C$ aparecem os valores da porcentagem de carbono obtidos do equipamento para cada amostra.

Tabela 4 – Teores de carbono e carbonato para as HACs determinados experimentalmente.

Amostra	%C†	$\%CO_3^{\dagger\dagger}$
HA	$0,0000^{*}$	$0,0000^{*}$
HAC	1,1617	5,8046
HACCNT	1,9338	–
HACCNTCOOH	2,5368	–

Fonte: do autor.

† %m atribuída ao conte´udo de carbono.
†† Determinado a partir do teor de carbono.
* Foi descontado o valor da amostra HA, por não conter carbonato.

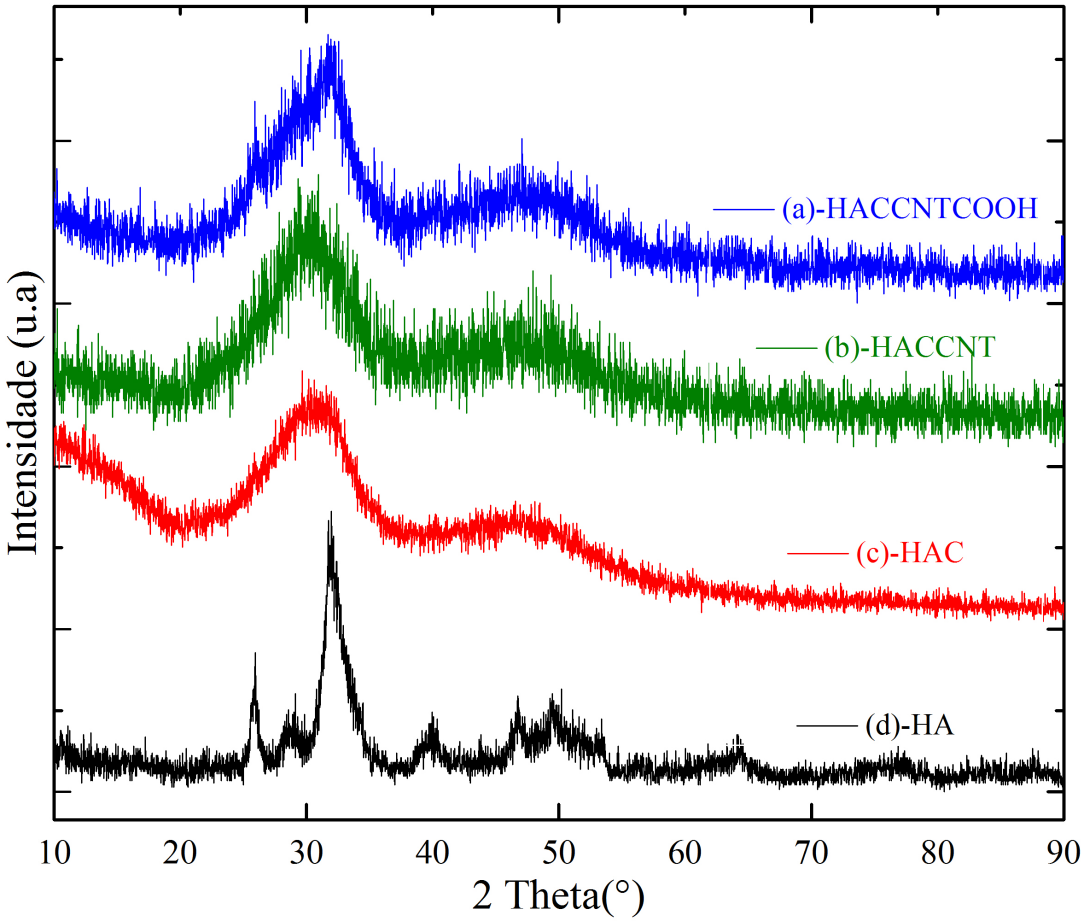
Os teores de carbonato determinados através desta análise foram relativamente próximos aos obtidos pelas análises das curvas TG das amostras, sugerindo boa coerência entre os métodos de análise e caracterização utilizados. As porcentagens mais elevadas para as amostras HACCNT e HACCNTCOOH são relacionados ao fato de que para estas amostras temos uma quantidade maior de carbono, devido a introdução dos CNTs.

3.10 Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de difração para as amostras sintetizadas são apresentados na Figura 17.

Podemos observar na Figura 17, por meio da largura à meia altura dos picos dos difratrogramas que para a amostra HA temos uma amostra com uma maior cristalinidade e provavelmente grande quantidade de deformação na micro estrutura. Já para as outras amostras

Figura 17 – Padrões de difração das amostras sintetizadas.



Fornte: do autor.

observamos picos muito largos, característico de materiais pouco cristalino (WARREN; AVERBACH, 1952). Estes difratrogramas indicam que realmente quando fazemos a inserção do íon carbonato na estrutura cristalina temos uma diminuição significativa no tamanho do cristalito. Comparando as amostras HAC com HACCNT não observamos mudança significativas nos picos dos difratrogramas indicando que a introdução do CNT pristine não modificou a estrutura no composto final, como esperado devido a baixa reatividade dos CNT puros. Porém, comparando os resultados obtidos para a amostra HACCNTCOOH com as outras amostras, podemos observar um ligeiro deslocamento do pico de maior intensidade para valores mais elevados em 2θ, indicando mudanças nas posições dos átomos. Isto pode ser atribuído ao fato dos CNT funcionalizados com carboxila terem uma maior interação com a HAC.

O refinamento das amostras foi feito pelo método de Le Bail. Este método foi escolhido pelo padrão de difração indicar amostras com baixa cristalinidade, o que dificultaria a utilização do método de Ritveld. O refinamento dos difratogramas de cada amostras foi desenvolvido no software Fullprof Suite (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1990; RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1993).

O grupo espacial $P6_{3/m}$ foi o grupo que mais justificou a estrutura das amostras sintetizadas, manifestando-se na rede cristalina hexagonal. Na Tabela 5 apresenta-se os resultados obtidos no refinamento dos difratogramas, onde aparece a nomenclatura das amostras, tamanho médio aparente dos cristalitos, volume, parâmetro de cela e fatores de concordância para os refinamentos de cada amostras.

Tabela 5 – Tamanho do cristal, volume, e fatores de concordˆancia do refinamento.

Amostra	T.C.† (Aniso.)††(Å)	Strain ‡ (Aniso.)††(Å)	V (Å^3)	a(Å)	c(Å)	Chi^2	R_B(%)	R_F(%)
HA	40.61(18.98)	–	524.2(2)	9.381(2)	6.879(1)	1.24	0.287	0.156
HAC	21.77(1.85)	201.0781(0.2165)	533.5(9)	9.283(5)	7.15(1)	1.03	0.730	0.717
HACCNT	27.66(4.73)	197.2456(0.4285)	545(1)	9.30(1)	7.28(1)	1.22	1.80	2.77
HACCNTCOOH	17.79(4.91)	241.7641(0.3307)	522(1)	9.378(7)	6.85(1)	1.14	1.78	1.14

Fonte: do autor.
† Tamanho Médio Aparente do Cristalito; †† Desvio Padrão Médio Anisotrópico.

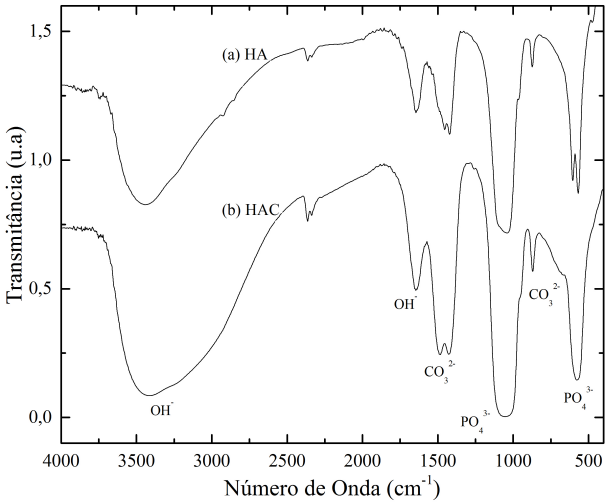
Pode-se observar na tabela que as amostras obtidas apresentam pouca cristalinidade, comprovando a ordem nanométricas, com tamanho de cristalito em torno de 25 Å, a amostra

HACCNTCOOH teve seu volume levemente reduzido em comparação com a amostra HAC-CNT, enquanto seu eixo *c* (eixo preferencial de crescimento do cristal) também apresenta esta redução. Esta mudança no eixo *c* novamente aponta que os CNTs funcionalizados com carboxila têm uma melhor interação com a HAC em comparação aos CNTs pristine.

3.11 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A Figura 18 ilustra os espectros de IV obtidos para a HA com 0% de carbonato e a HAC com 6% de carbonato inseridos em sua estrutura. No gráfico a amostra HA, indicada na curva (a), apresenta uma banda próximo em 3500 cm^{-1} e outra em torno de (1635 – 1645) cm^{-1} correspondentes aos modos de vibração do grupamento OH^{-}. As banda em torno de 1050cm^{-1},964cm^{-1},952 cm^{-1} correspondentes aos modos de estiramento assimétrico do fosfato e as 602cm^{-1},569 cm^{-1}, a deformação assimétrica do grupo PO_4^{3-}. Para este mesmo espectro ainda foram observadas bandas relacionadas ao carbonato. Isto pode ser justificado pelo fato das hidroxiapatita ser altamente higroscópicas, e pela quantidade de CO2 presente no ambiente, incrementando a quantidade de carbonato na superfície do material. Esta ideia fica reforçada pelo fato de que nas medidas de TG-DTA e Analise elementar podemos comprovar que esta amostra não possui carbonado na sua estrutura (ZHAO et al., 2009; BEZZI et al., 2003). Para a amostra HAC, indicados na curva (b), os modos vibracionais do íon carbonato são observados em 1490 cm^{-1} para substituição do no sítio A, e em 1430 cm^{-1} e 870 cm^{-1} para substituição no sítio B. A maior intensidade destas bandas na amostra HAC comparadas com a HA nos indica a substituição do íon carbonato no sitio A e B (IVANOVA et al., 2001; GIBSON; BONFIELD, 2002; FATHI; HANIFI; MORTAZAVI, 2007; KRAJEWSKI et al., 2005).

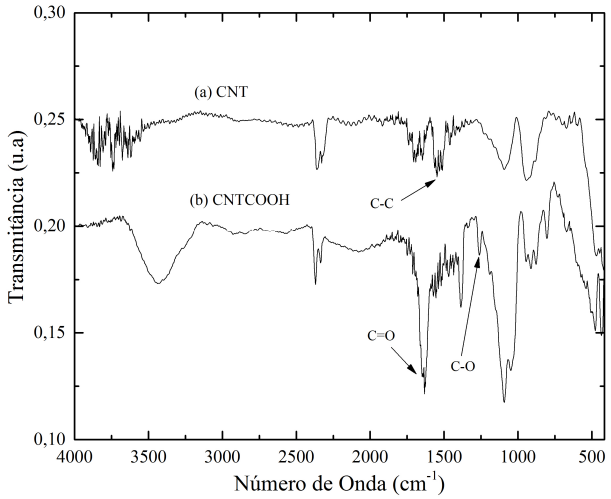
Figura 18 – Modos vibracionais característicos das HA e HAC



Fonte: do autor.

Na Figura 19 se mostra os espectro de IV para as amostras de CNT, curva (a) e CNTCOOH, curva (b). Não foi realizado processo oxidativo na superfície dos CNTs para a realização das medidas, e mesmo assim conseguimos observar algumas bandas características do CNTs. Na curva (a) observamos a banda em 1546 cm^{-1} atribuída ao grupo molecular C-C e o pico observado em 1625 cm^{-1} foi atribuído ao alongamento C=O do grupo carboxila (COOH). Já a banda obtida em 1261 cm^{-1} foi relacionada ao alongamento do C-O (MENDES et al., 2010).

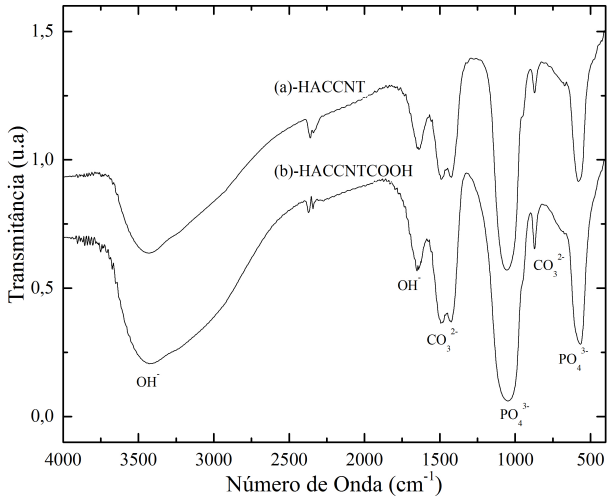
Figura 19 – Modos vibracionais característicos dos CNT puro e funcionalizados com carboxila -COOH.



Fonte: do autor.

Na Figura 20 podem ser observados os modos vibracionais para as amostras HACCNT e HACCNTCOOH. Em ambas as amostras podemos observar os modos característicos da HAC onde podemos ver em 1490 cm^{-1}, 1430 cm^{-1} e 870 cm^{-1} os modos vibracionais do íon CO_3^{2-} indicando a substituição do tipo AB. Porém, não foram observados os modos vibracionais correspondentes ao CNTs nem a carboxila; isto pode ser produto da baixa concentração de CNTs na amostras correspondentes a 1% em relação a massa total da amostras produzida.

Figura 20 – Modos vibracionais característicos das HACNT e HACCNTCOOH

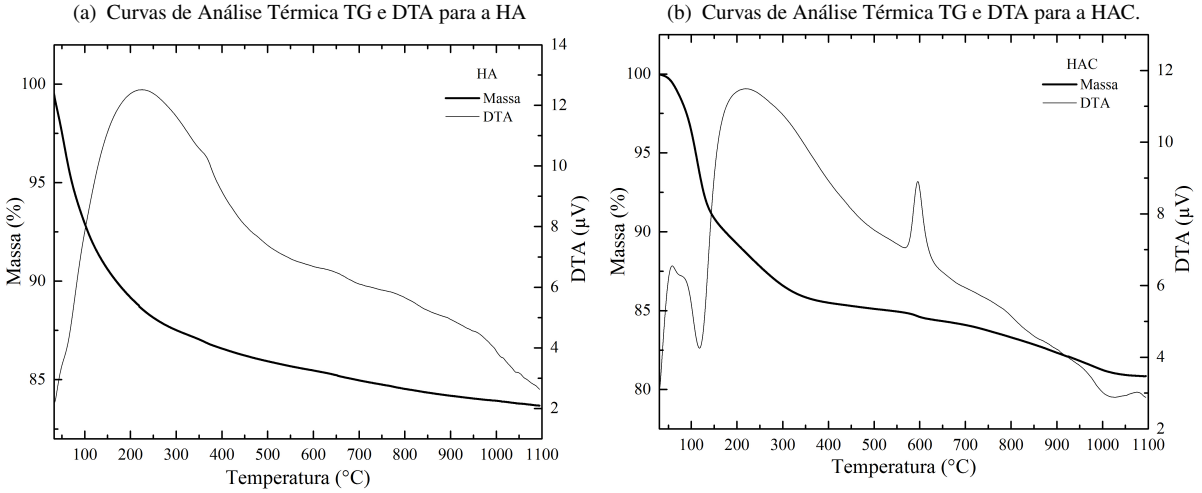


Fonte: do autor.

3.12 Análises Térmicas (TG e DTA)

A Figura 3.21(a) mostra as curvas de TG e DTA para a amostra de HA, pode-se observar uma diminuição da massa até aproximadamente 100 °C, relacionada com a perda de água adsorvida não estrutural na amostras. Um aumento da temperatura provoca uma perda gradual de massa no intervalo de 300-1000 °C, a qual pode ser associada a descarbonização do material.

Figura 21 – Curvas de Análise Térmica TG e DTA para a HA e HAC.



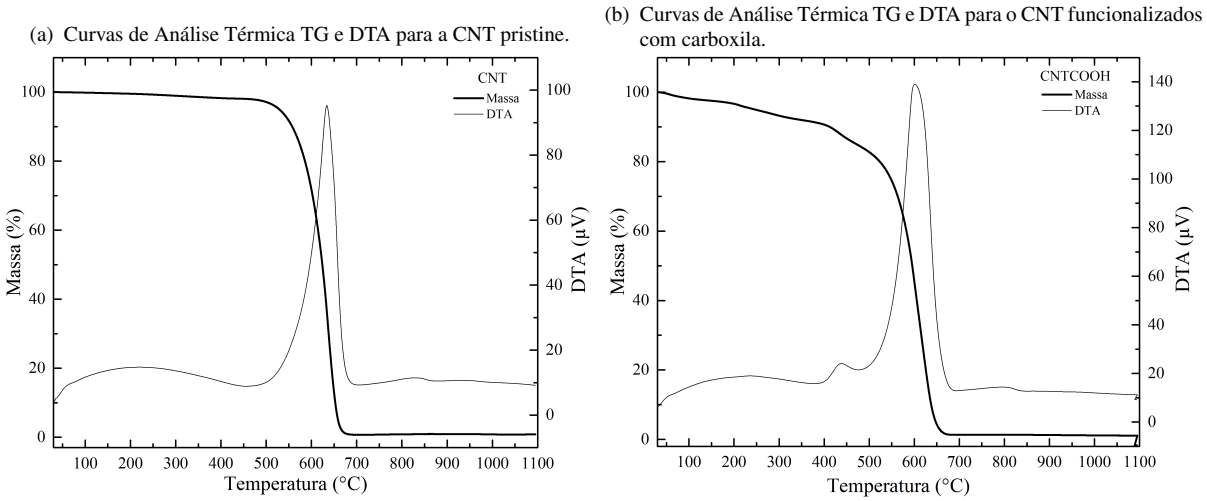
Fonte: do autor.

Já para a amostra HAC (Figura 21(b)) nas curvas de TG e DTA podemos ver mudanças significativas em comparação com a amostra HA. Estas mudançãs sugerem que a insercção do íon carbonato na estrutura provoca que a amostra HAC se torne termicamente mais instável. O pico observado em 595,5 °C (Figura 21(b)) foi associado a degradação do carbonato em CO_2, sugerido que ocorreu a substituição do OH pelo CO_3^{2-} no sitio A.

O perfil das curvas de TG e DTA obtidos em atmosfera de ar para os CNTs são indicados na Figura 22(a). Nesta, pode-se observar que a temperatura de oxidacção dos nanotubos é de aproximadamente 500 ° C como esperado e as leves perdas de massa abaixo de 500 °C podem ser atribuídas a remoção de carbono amorfo na amostra (LI et al., 2008). Também pode-se observar uma perda brusca de massa entre 540-670 °C a qual atribuímos a queima total dos CNTs. (YANG et al., 2008).

Dos resultados obtidos das medidas DTA para os CNT funcionalizados com -COOH foi possível estimar a porcentagem de funcionalização introduzidas no material. Isto é suge-

Figura 22 – Curvas de Análise Térmica TG e DTA para a CNT e CNTCOOH.



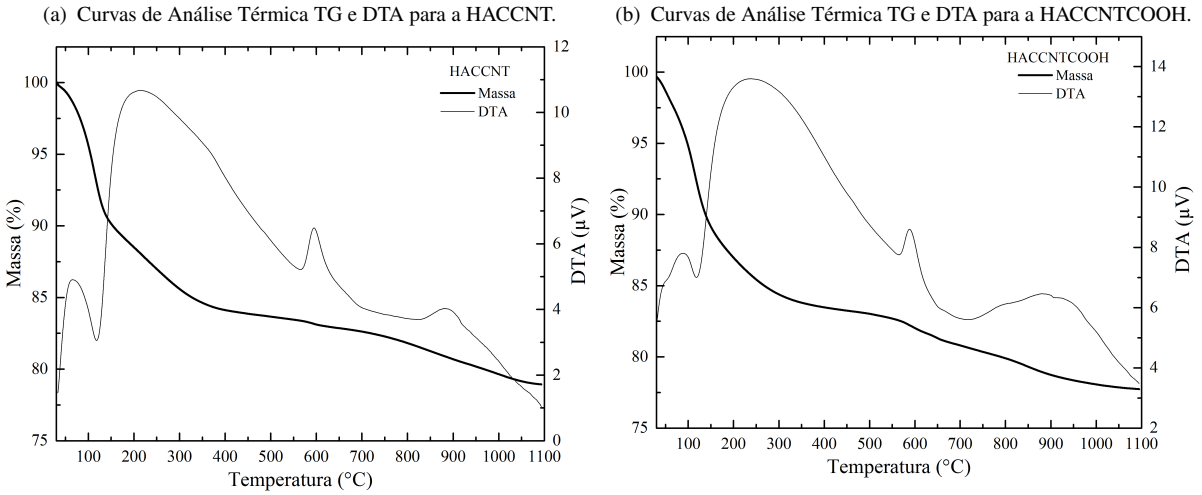
Fonte: do autor.

rido pela presenc¸a do pico exotérmico observado na região de (400-500)°C, o qual não se observa na curva obtida para o CNTs pristine (ver Figura 22(a)). Por tal motivo, sugere-se que toda a carboxila seja degradada até 500 °C, provocando uma perda de massa correspondente a funcionalização dos CNTs de aproximadamente $6,7\%$ da massa total.

Na Figura 23 mostramos as curvas de TG e DTA para as amostras HACCNT 23(a) e HACCNTCOOH 23(b) respectivamente. Nestas figuras, observa-se uma curva característica da carboapatita com três eventos significativos. O primeiro se refere a perda de água estrutural na amostra, até aproximadamente 450 °C, e o segundo à degradação do carbonato em CO_2 observando-se um pico característico em torno de 600 °C. Já o terceiro evento (exotérmico) nas mediações de 800-950 °C, sugere outra degradação do carbonado nesta faixa de temperatura. Esta segunda degradação do carbonato é sugerida dos resultados obtidos nas medidas de DRX e IV em 900 °C e 1100 °C, onde se observa que ainda não se iniciou a decomposição da hidroxiapatita nestas temperaturas. Como encontrado na literatura, ao aquecer a carboapatita do tipo B, podem ocorrer mudanças dos íons carbonato de um sítio para outro, onde parte dos íons migram do sítio B para o sítio A antes de sair da estrutura, justificando assim um pico largo para a saída do carbonato do sítio B após 800 °C (KRAJEWSKI et al., 2005).

Para estudar em detalhes o que acontece após 800 °C na estrutura foram realizados analises de DRX e IV, do resíduo gerado nas medidas de TG-DTA. Na Figura 24 podemos

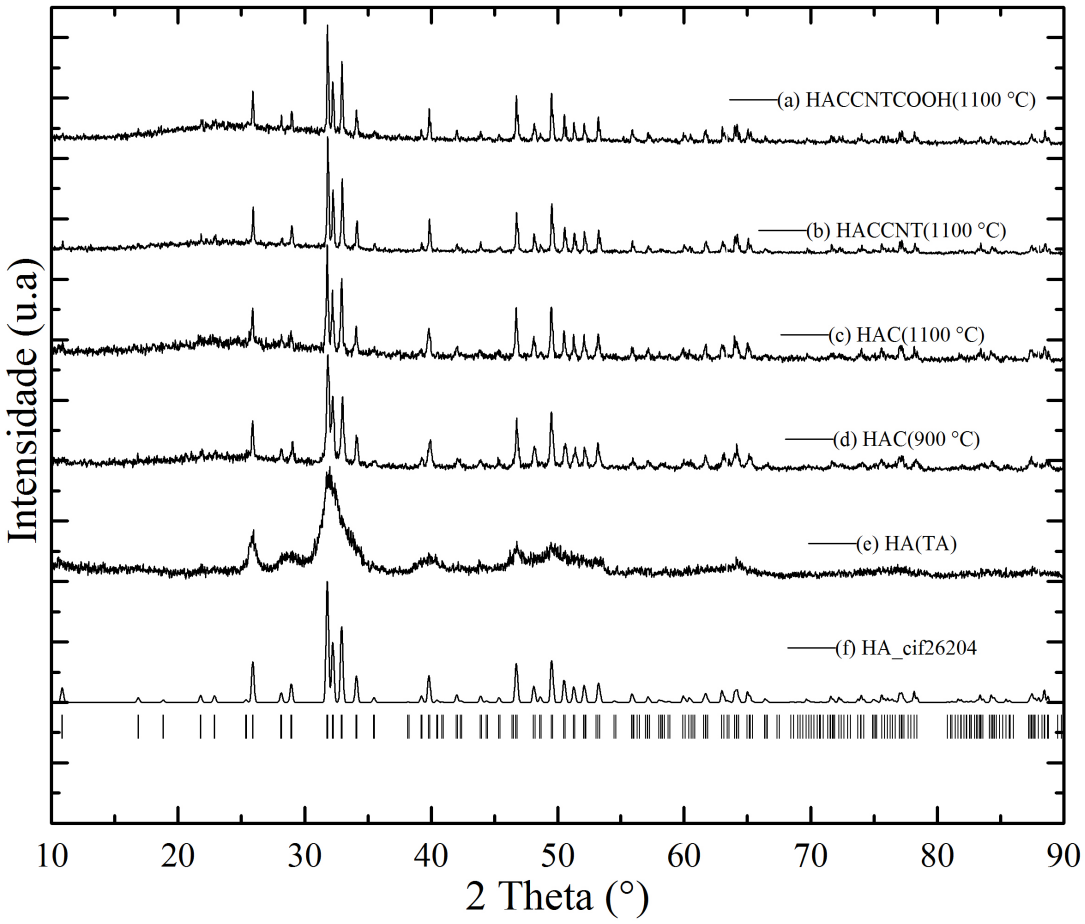
Figura 23 – Curvas de Análise Térmica TG e DTA para a HACCNT e HACCNTCOOH.



Fonte: do autor.

ver os difratrogramas obtidos para as amostras nas diferentes temperaturas. O difratrograma visualizado na base do gráfico [(f)HA_cif26204] corresponde ao DRX modelado da HA onde se observam as posições onde aparecem as reflexões. Notemos que no gráfico da hidroxiapatita zero a temperatura ambiente,[(e)HA(TA)], mesmo sem carbonato apresenta pouco cristalina em comparação com as demais amostras. Do prefil dos picos obtidos para as amostras a (900 e 1100) °C podemos ver que não houve ainda transformação de fase para fosfato tricálcico. Nestas temperaturas só se observa os picos correspondentes à hidroxiapatita.

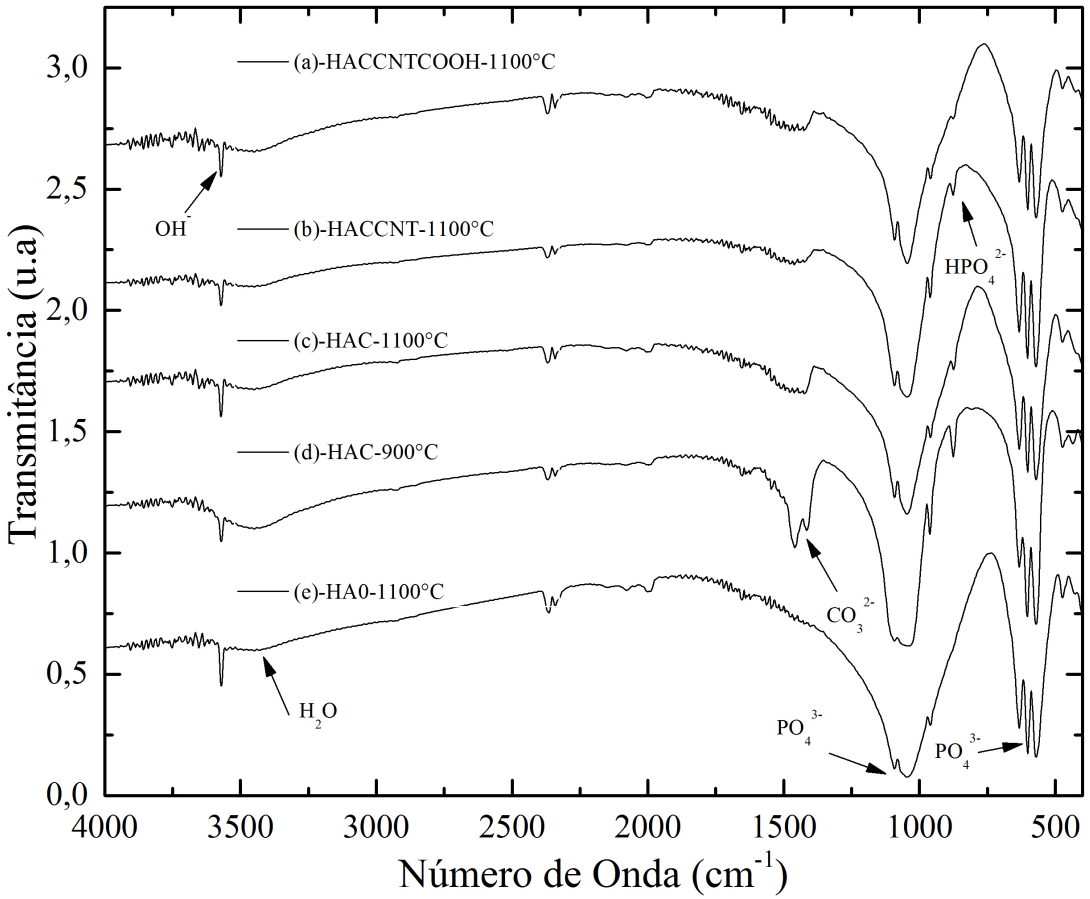
Figura 24 – DRX da amostra HA0 comparado com o DRX do resíduo da analises térmicas.



Fonte: do autor.

Os espectros de infravermelho dos resíduos apresentaram na região de 3570 cm^{-1} uma banda fina características do grupo OH^{-}, e próximo desta uma banda larga em 3450 cm^{-1} indicando a presença da água absorvida pelo material. As bandas em 1050 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento assimétrico, e em 962 cm^{-1} ao estiramento simétrico do grupo fosfato. O tripleto em $632 - 570$ cm^{-1} corresponde a deformação angular assimétrico também característico do grupo fosfato. Já a banda em 875 cm^{-1} pode ser atribuída a presença do grupo hidrogenofosfato HPO_4^{2-} sugerindo a formação de um hidroxiapatita deficiente em cálcio (GOUVEIA, 2008), como era de esperar. Para a amostra aquecida at 900°C observamos bandas em $1458 - 1413$ cm^{-1} correspondentes ao carbonato estrutural presente na amostra provenientes da substituição no sítio B (AZEVEDO; GORGULHO, 2015; KRAJEWSKI et al., 2005).

Figura 25 – IV do resíduo das analise térmicas.



Fonte: do autor.

A Figura 26 apresenta todas os resultados de DTA obtidos nas amostras. Como dito anteriormente, com a inserção de carbonato na estrutura cristalina da amostra está se torna termicamente menos estável, o que leva a ocorrência do pico em 600 °C correspondente a degradação do carbonato em CO_2. Como na amostra HA não foi inserido carbonato não observamos este pico. Na Tabela 6 indicamos a temperatura onde este pico é observado para cada amostra.

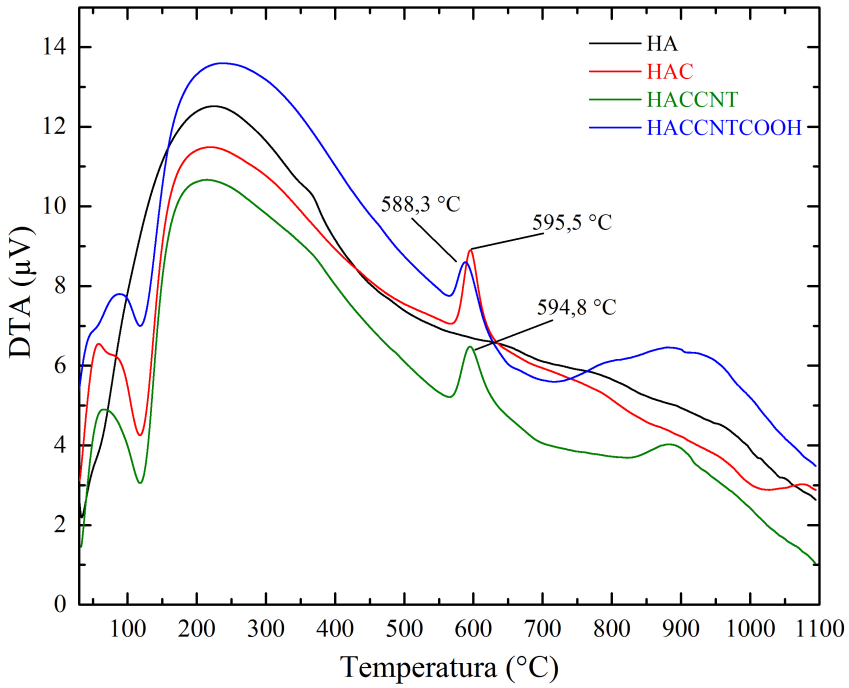
Tabela 6 – Temperaturas de ocorrência dos picos.

Amostras	**Temperatura do pico** (°C)
HA	–
HAC	595,5
HACCNT	594,8
HACCNTCOOH	588,3

Fonte: do autor.

Observando a temperatura onde ocorre o pico, pode-se notar que com a introdução dos CNTs funcionalizados com COOH o pico teve seu valor deslocado para temperaturas mais baixas. Isto indica que a interação entre CNTs funcionalizados e a hidroxiapatita carbonatada influencia na temperatura de saída do carbonato.

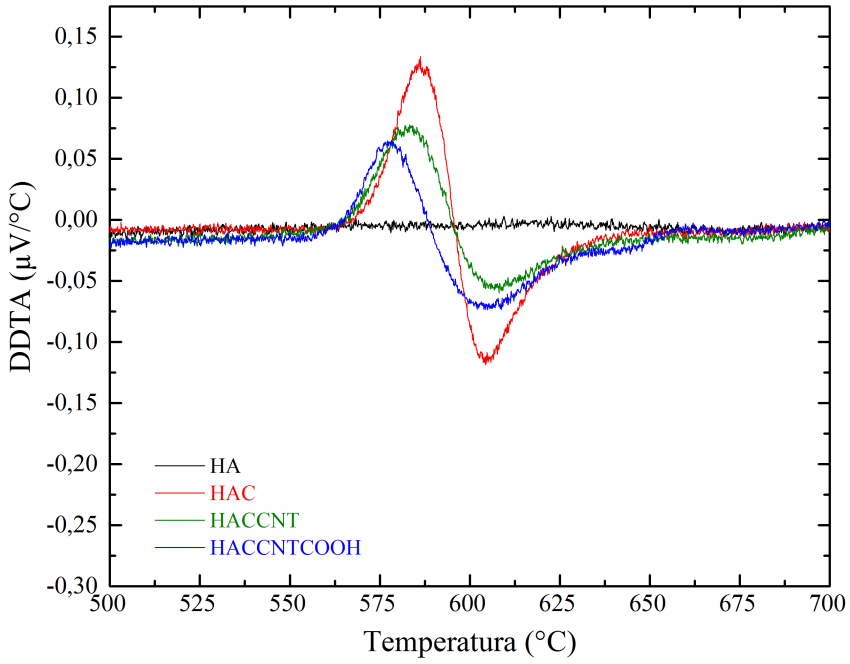
Figura 26 – Comparação entre todas as curvas de Análise Térmica DTA.



Fonte: do autor.

Com a derivada da DTA, (Figura 27), fica mais evidente este deslocamento. Isto nos sugere que o carbonato introduzido no sitio da hidroxila está sendo ligado com a carboxila do nanotubo funcionalizados. Esta observação está de acordo com os cálculos teóricos, onde se observa que as carboxilas preferencialmente interagem com os oxigênios ligado ao cálcio os quais estão localizados próximos dos sítios do OH^- e o carbonato. Vale destacar que o OH^- e o carbonato não foram introduzidos nos cálculos teóricos. Pode ser observado também que para a mostra HA um evento ocorrendo perto de 350 °C que é atribuímos à água que sai perto de 400 °C (KRAJEWSKI et al., 2005).

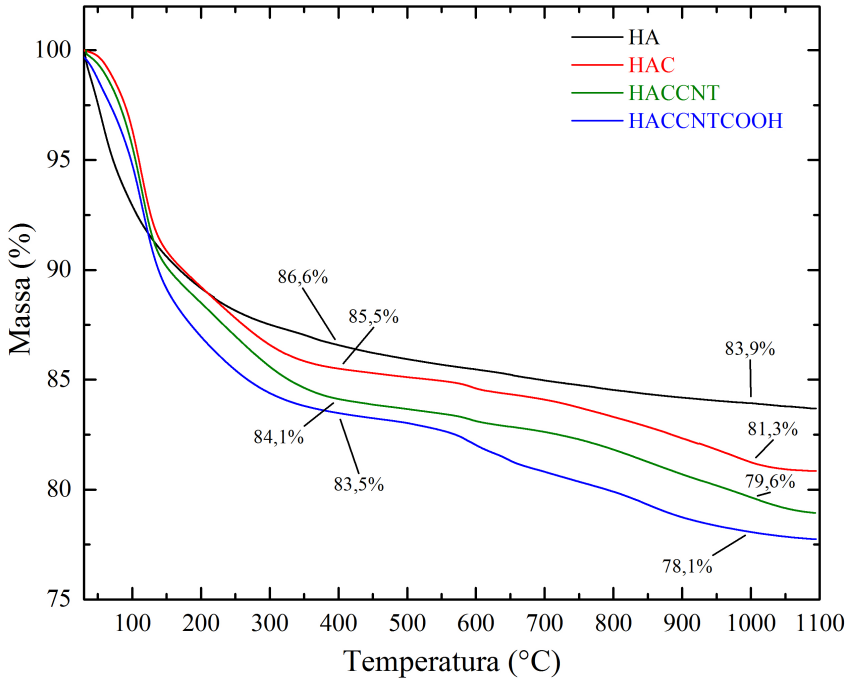
Figura 27 – Derivada da DTA no intervalo de 500-700 °C.



Fonte: do autor.

A análise de perda de massa para todas as amostras é indicada na Figura 28. Como era de se esperar, com a inserção de carbonato na estrutura cristalina, as amostras apresentaram uma maior instabilidade (maior perda de massa) térmica devido à saída do CO_3^{2-} da estrutura. IVANOVA atribui a faixa de temperatura de 400-1000 °C como sendo exclusiva para degradação de carbonato, neste sentido, as quantidades de massa perdidas referentes a este íon são indicadas na Tabela 7 para todas as amostras (IVANOVA et al., 2001). Para o cálculo foi tomados os valores das porcentagens de massas em 400 °C e em 1000 °C indicados na Figura 28 para todas as amostras. Estes valores foram normalizados em função da HA por ser uma amostra que não contém carbonato na estrutura.

Figura 28 – Comparação entre as perdas de massa.



Fonte: do autor.

Tabela 7 – Perda de massa atribuída a degradação do íon CO_3^{2-}.

Amostras	**% em massa perdido**†
HA	0.000‡
HAC	1.613
HACCNT	1.824
HACCNTCOOH	2.763

Fonte: do autor.

† %m atribuído a decomposição do carbonato no intervalo de $400 - 1000°C$.

†† Foi descontado o valor da amostras HA, por não conter carbonato.

3.13 CONCLUSÕES

As conclusões obtidas na parte experimental são indicadas abaixo.

a) Foram sintetizada hidroxiapatita carbonatada pura e com nanotubo de carbono, tanto pristine como funcionalizados com agrupamentos carboxilas.

b) As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, TG-DTA, IV e CHNS-O.

c) As análises de DRX mostraram que as amostras de HAC obtidas foram da ordem nanometrica, apresentando tamanho médio dos cristalitos em torno de 25Å.

d) As análises termogravimétricas confirmam que quando se introduz o carbonato na estrutura da hidroxiapatita estas se tornam termicamente menos estáveis, evidenciado pelo surgimento de um pico pronunciado por volta de 600°C. O deslocamento deste pico para temperaturas mais baixas na amostra HACCNTCOOH indica que os CNTs funcionalizados com -COOH interagem com a HAC facilitando a saída do carbonato da estrutura. A análise gerada do resíduo destas medidas mostrou que até a temperatura de 1100 °C ainda temos uma única fase nas amostras, correspondente a hidroxiapatita. Já o IV para estes resíduos indicam que a 900°C as amostras contem carbonato em sua estrutura e o pico obtido em 875 cm^{-1}, correspondente ao hidrogenofosfato HPO_4^{2-}, presente nestas amostras indica uma hidroxiapatita deficiente em cálcio como era de esperar.

e) Os espectros de IV nos permitiram identificar os modos vibracionais da HAC, porém os modos vibracionais do CNTs não foram observados. Também isto pode ser associado à baixa concentração de CNTs inseridos nas amostras.

f) Com as medidas de análise elementar comprovamos que a porcentagem de carbonato introduzido nas amostras ficou próximo de 6%.

3.14 CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho estudamos a hidroxiapatita tanto do ponto de vista teórico como experimental quando são introduzidos CNTs pristine e funcionalizados em sua estrutura. Na parte teórica fizemos uso de simulação computacional para os cálculos das propriedades de interesse, este estudo foi feito com CNT pristine e com $(5, 10, 15, 20, 25)\%$ de funcionalizações de hidroxila e carboxila. Observa-se nestes cálculos que os CNTs funcionalizados com -OH e -COOH tiveram uma melhor interação com a hidroxiapatita comparados com os CNTs puro.

Na parte experimental sintetizamos hidroxiapatitas carbonatadas nanométrica dopadas com nanotubos de carbono pristine e funcionalizados com agrupamentos orgânicos carboxila. Estas amostras foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, TG-DTA, IV e CHNS-O como proposto no objetivo deste trabalho.

Os cálculos teóricos indicam que é possível alterar as propriedades desde material com a introdução dos CNTs e para determinadas percentagem de funcionalização tivemos mudanças significativas nas propriedades relacionadas a constante elástica deste material. Já a parte experimental mostra que mesmo introduzindo os CNTs continuamos obtendo uma hidroxiapatita nanométrica o que pode favorecer o crescimento ósseo quando utilizada em enxertos.

Referências Bibliográficas

AL-KATTAN, A. et al. Medical potentialities of biomimetic apatites through adsorption, ionic substitution, and mineral/organic associations: Three illustrative examples. *Adv. Eng. Mater.*, Londres, Inglaterra, v. 12, p. B224–B233, 2010.

AOKI, H. *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite*. [S.l.]: JAAS, 1991. ISBN 1563860074.

A.TALLA, J. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors. *Physica B*, Londres, Inglaterra, v. 407, p. 966–970, 2012.

AZEVEDO, S. A. G. de S.; GORGULHO, H. F. Efeito da temperatura em processos de sinterização de pós de hidroxiapatita. *Cerâmica*, Londres, Inglaterra, v. 61, p. 52–59, 2015.

BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Nano Micro Small*, Londres, Inglaterra, v. 1, p. 180–192, 2005.

BASTOS, M.; CAMPS, I. Interactions of lead with carboxyl and hydroxyl-decorated (10, 0) single-walled carbon nanotubes: First-principle calculations. *Appl. Surf. Sci.*, Londres, Inglaterra, v. 285, p. 198–204, 2013.

BEZZI, G. et al. A novel sol–gel technique for hydroxyapatite preparation. *Mater. Chem. Phys*, Londres, Inglaterra, v. 78, p. 816–824, 2003.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen Der Physik*, Londres, Inglaterra, v. 389, p. 457–484, 1927.

BOYER, I. et al. Caracterizacion de nanotubos de carbono recubiertos con nanohidroxiapatita. *Acta Microscopica*, Londres, Inglaterra, v. 19, p. 196–201, 2010.

CHILDS, C. E.; HENNER, E. B. A direct comparison of the pregl , dumas, perkin-elmer, and hewlett-packard(f&m) carbon-hydrogen-nitrogen procedures. *Microchem. J.*, Londres, Inglaterra, v. 15, p. 590–597, 1970.

CHIQUITO, A. J.; ALMEIDA, N. G. de. O potencial de lennard-jones: Aplicação à moleculas diatâmicas. *Rev. Bras. Ensino. Fis.*, São Paulo, Brasil, v. 21, p. 242–249, 1999.

COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. *REMP*, Campina Grande, Brasil, v. 4.3, p. 29–38, 2009.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. [S.l.]: Addison-wesley publishing Company Inc, 1956.

DAI, H. Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties. *Acc. Chem. Res*, Londres, Inglaterra, v. 35, p. 1035–1044, 2002.

DAMM, K. L.; CARLSON, H. A. Gaussian-weighted RMSD superposition of proteins: A structural comparison for flexible proteins and predicted protein structures. *Biophys. J.*, Londres, Inglaterra, v. 90, p. 4558–4573, 2006.

DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO., A. Unusual properties and structure of carbon nanotubes. *Annu. Rev. Mater.*, Londres, Inglaterra, v. 34, p. 247–278, 2004.

EDITH, A. T. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. [S.l.: s.n.], 1997.

EWALD, P. Die berechnung optischer und elektrostatisher gitterpotentiale. *Ann. Phys*, Londres, Inglaterra, v. 64, p. 253–287, 1921.

FAGAN, S. B. et al. Electronic and magnetic properties of iron chains on carbon nanotubes. *Microelectron. J.*, Londres, Inglaterra, v. 34, p. 481–482, 2003.

FAGANA, S. B. et al. Energetics and structural properties of adsorbed atoms and molecules on silicon-doped carbon nanotubes. *Mater. Charact.*, Londres, Inglaterra, v. 50, p. 183–187, 2003.

FATHI, M.; HANIFI, A.; MORTAZAVI, V. Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *J. Mater. Process. Technol*, Londres, Inglaterra, v. 2, p. 536–542, 2007.

SOUZA, A. G. de F. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quim. Nova*, São Paulo, Brasil, v. 30, p. 1695–1703, 2007.

FRISCH, M. J. *Gaussian 09 Revision A.02*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2016. Disponível em: <http://gaussian.com>.

FULLER, M. P.; G., P. F. Diffuse reflectance measurements by infrared fourier transform spectrometry. *Anal. Chem.*, Londres, Inglaterra, v. 50, p. 1906–1910, 1978.

FULMER, M. T.; MARTIN, R. I.; BROWN, P. W. Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature. *J. Mater. Sci. - Mater. Med.*, Londres, Inglaterra, v. 3, p. 299–305, 1992.

GALE, J. D. Gulp: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Faraday Trans.*, Londres, Inglaterra, v. 93, p. 629–637, 1997.

GALE, J. D. *General Utility Lattice Program*. [S.l.], 2012. 173 p.

GALE, J. D.; ROHL, A. L. The general utility lattice program (GULP). *Mol. Simul.*, Londres, Inglaterra, v. 29, p. 291–341, 2003. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/loi-/gmos20>.

UNIFAL-MG e FAPEMIG, R.S Geonmonond, T. H. ARAUJO, W. C. ROSSI, M. Mir. *Carboapatita Nanométrica Com Especificidade Para Regeneração Óssea*. 2015. BR 10 2015 011732 9.

GIBSON, I. R.; BONFIELD, W. Novel synthesis and characterization of an ab-type carbonate-substituted hydroxyapatite. *J. Biomed. Mater. Res*, Londres, Inglaterra, v. 59, p. 697–708, 2002.

GOJNY, F. H. et al. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. *Chem. Phys.*, Londres, Inglaterra, v. 370, p. 820–824, 2003.

GOUVEIA, D. S. *Obtenção De Pós Nanométricos De Hidroxiapatita Sintetizados Com Magnésio Utilizando Ultra-Som*. phdthesis, 2008.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. *Quim. Nova*, Londres, Inglaterra, v. 33, p. 1352–1358, 2010.

HARRIS, C. D. *Análise Química Quantitativa. Fundamentos da Espectrofotometria*. [S.l.]: 6ª Edição, 2005.

HENCH, L. L.; WILSON, J. *An Introduction to Bioceramics*. [S.l.: s.n.], 1993. 396 p. ISBN 9814504165, 9789814504164.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Londres, Inglaterra, v. 353, p. 56–58, 1991.

IIJIMA, S. Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B*, Londres, Inglaterra, v. 323, p. 1–5, 2002.

IIJIMA, S.; ICHILHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, Londres, Inglaterra, v. 363, p. 603, 1993.

IVANOVA, T. I. et al. Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite. thermal decomposition. *J. Solid State Chem.*, Londres, Inglaterra, v. 160, p. 340–349, 2001.

KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 8. ed. [S.l.: s.n.], 2004.

KRAJEWSKI, A. et al. Synthesis of carbonated hydroxyapatites: efficiency of the substitution and critical evaluation of analytical methods. *J. Mol. Struct.*, p. 221–228, 2005.

KRISHNAN, A. et al. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B*, Londres, Inglaterra, v. 58, p. 14013–14019, 1998.

KUMAR, R. et al. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered zirconia-hydroxyapatite nano-composite powders. *Acta Materialia*, Londres, Inglaterra, v. 53, p. 2327–2335, 2005.

KUMAR, S. et al. Synthesis, structure, and properties of pbo/swnt composites. *Macromolecule*, v. 35, No. 24, p. 9039–9043, 2002.

LI, Z. et al. Synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes by high-frequency-induction heating. *Physica E*, Londres, Inglaterra, v. 40, p. 452–456, 2008.

LU, L. et al. Reinforcement of hydrogenated carboxylated nitrile–butadiene rubber by multi-walled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.*, Londres, Inglaterra, v. 255, p. 2162–2166, 2008.

MA, Q. Y.; LOGAN, T. J. .; TRAINA, S. J. . Lead immebilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. *Environ. Sci. Technol.*, Londres, Inglaterra, v. 29, p. 1118–1126, 1995.

MAVROPOULOS, E. et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.*, Londres, Inglaterra, v. 36, p. 1625–1629, 2002.

MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. DREIDING: A generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.*, Londres, Inglaterra, v. 94, n. 26, p. 8897–8909, 1990.

MENDES, R. M. et al. Effects of single wall carbon nanotubes and its functionalization with sodium hyaluronate on bone repair. *Life Sciences*, Londres, Inglaterra, v. 87, p. 215–222, 2010.

MOREIRA, E. et al. Análise por difração de raio-x de uma hidroxiapatita carbonatada usando o método de Rietveld. *Revista Matéria*, Londres, Inglaterra, v. 11, p. 494–502, 2007.

NAVE, R. *HyperPhysics is hosted by the Department of Physics and Astronomy*. 2016. Disponível em: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>.

NING, C.; ZHOU., Y. In vitro bioactivity of a biocomposite fabricated from HA and Ti powders by powder metallurgy method. *Biomaterials*, Londres, Inglaterra, v. 23, p. 2909–2915, 2002.

NYE, J. *Physical properties of crystals*. [S.l.: s.n.], 1957.

OSTROSABLIN, N. I. On the structure of the elastic tensor and the classification of anisotropic materials. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, Londres, Inglaterra, v. 27, p. 600–607, 1986.

PAIVA, D. l. et al. *Introdução à Espectroscopia*. 4. ed. [S.l.: s.n.], 2010. 700 p. ISBN 8522107084, 9788522107087.

PIELICHOWSKA, K.; BLAZEWICZ, S. Bioactive polymer/hydroxyapatite (nano) composites for bone tissue regeneration. *Adv. Polym Sci*, Londres, Inglaterra, v. 232, p. 97–207, 2010.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis", abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, France. In: . [S.l.: s.n.], 1990. p. 127.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination neutron powder diffraction. *Physica B.*, p. 55, 1993.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. *AN INTRODUCTION TO THE PROGRAM FullFull 2000.* [S.l.], 2001. 139 p.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. *Guide to Program FULLPROF for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns with a 'PC' and various other computers*. [S.l.], 2001.

ROYER, D.; DIEULESAINT, E. *Elastic waves in Solids*: Free and guided propagation. [S.l.: s.n.], 1996. ISBN 3-540-65932-3.

SADJADI, M. et al. In situ biomimetic synthesis, characterization and in vitro investigation of bone-like nanohydroxyapatite in starch matrix. *Mater. Chem. Phys*, Londres, Inglaterra, v. 124, p. 217–222, 2010.

SCHRÖDINGER, E. Die erfüllbarkeit der relativitätsforderungen der klassischen mechanik. *Ann. Phys.*, Londres, Inglaterra, v. 77, p. 325–336, 1925.

SEEGER, T. et al. Evolution of multiwalled carbon-nanotube/SiO_2 composites via laser treatment. *Nanotechnology*, Londres, Inglaterra, v. 14, p. 184–187, 2003.

SILVA, v. V.; LAMEIRAS, R. Z. D. F. S. Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (zh) composite ceramics for biomedical applications. *Compos. Sci. Technol.*, Londres, Inglaterra, v. 61, p. 301–310, 2001.

SOLER, J. M. et al. *The SIESTA method for ab-initio order-N materials simulation*. 2002. Disponível em: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>.

STEWART, J. J. P. *MOPAC*. 1993. Disponível em: <http://openmopac.net/>.

SUDARSANAN, K.; YOUNG, R. Significant precision in crystal structural details: Holly springs hydroxyapatite. *Acta Crystallogr.*, Londres, Inglaterra, v. 25, p. 1534–15843, 1968.

TAN, Q. et al. Mineralization of surfactant functionalized multi-walled carbon nanotubes (mwnts) to prepare hydroxyapatite/mwnts nanohybrid. *Appl. Surf. Sci.*, Londres, Inglaterra, v. 255, p. 7036–7039, 2009.

THOSTENSON, E. T.; RENB, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos. Sci. Technol.*, Londres, Inglaterra, v. 61, p. 1899–1912, 2001.

VALENTE, M. de C. *Síntese de hidroxiapatita e sua aplicação como biomaterial*. 107 p. 1999 120f. Tese (Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 1999.

WARREN, B. E.; AVERBACH, B. L. The separation of cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns. *J. Appl. Phys.*, Londres, Inglaterra, v. 23, p. 497, 1952.

WHITE, A. A.; BEST, S. M. Hydroxyapatite–carbon nanotube composites for biomedical applications: A review. *Int. J. Appl. Ceram. Technol*, Londres, Inglaterra, v. 4, p. 1–13, 2007.

WHITE, T. J.; ZHILI, D. Structural derivation and crystal chemistry of apatites. *Acta Crystallogr.*, Londres, Inglaterra, v. 59, p. 1–16, 2003.

YANG, K. et al. The effect of chemical treatment on the crystallinity of multi-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. Solids*, Londres, Inglaterra, v. 69, p. 222–229, 2008.

YOUNG, D. C. Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems. *Encyclopedia Computational Chemistry*, Londres, Inglaterra, v. 3, p. 361, 1998.

YUNA, Y. et al. Nanotube electrodes and biosensors. *Nanotoday*, Londres, Inglaterra, v. 2, p. 30–38, 2007.

ZHANG, X. et al. Poly(vinyl alcohol)/SWNT composite film. *Nano Letters*, v. 3,No.9, p. 1285–1288, 2003.

ZHAO, J. et al. Improving mechanical and biological properties of macroporous HA scaffolds through composite coatings. *Colloids Surf.,B*, Londres, Inglaterra, v. 74, p. 159–166, 2009.