

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA MATEMÁTICA E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

MATEUS PERISSÉ MOREIRA

**ESTUDO DE VIABILIDADE DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS  
DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  EM UM SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO**

RIO DE JANEIRO  
2020

MATEUS PERISSÉ MOREIRA

**ESTUDO DE VIABILIDADE DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS  
DE Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> EM UM SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO**

Projeto final de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de químico com atribuições tecnológicas.

Orientador: Daniel Grasseschi

RIO DE JANEIRO  
2020

ESTUDO DE VIABILIDADE DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> EM UM SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO

**Mateus Perissé Moreira**

Projeto final de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Químico.

Aprovado por:

\_\_\_\_\_ - (Orientador)  
Prof. Dr. Daniel Grasseschi (IQ/UFRJ)

\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Marta Eloísa Medeiros (IQ/UFRJ)

\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maiara Oliveira Salles (IQ/UFRJ)

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à minha mãe. Faltam palavras para fazer jus a tudo que tenho a agradecer. Agradeço por me ensinar desde criança a importância da educação. Agradeço por me ensinar o certo e errado. Agradeço pelo exemplo de pessoa forte e guerreira. Agradeço por abdicar de muito para me permitir estar aqui hoje. Agradeço por estar sempre presente, mesmo que a distância física tente impedir.

À minha irmã Jessica por ser uma amiga verdadeira e pelo exemplo de nunca desistir dos meus sonhos.

À Fernanda por todo amor, companhia e cuidado. Pelos salgados em noites de estudos e pela cobrança quando necessária. Por me amar e aturar até mesmo durante meus surtos em vésperas de provas ou até enquanto escrevo esse trabalho.

Aos amigos, em especial Douglas, Alexandre, Matheus, Luisa, Thiago e Daniel Vitor por tornarem cada dia mais leve. Pela companhia, pelas cervejas e por risos e lágrimas compartilhadas.

Ao meu pai pelo investimento e por acreditar em mim.

Às famílias Perissé e Moreira por serem grandes apoiadores do meu sonho, não caberiam todos os nomes e feitos, mas em especial às minhas tias Leila, Lúcia, Vânea e ao meu primo Cido. A todos os familiares agradeço pelo suporte e carinho.

Aos ótimos professores que se fizeram presentes em minha formação. Ao professor Daniel pela dedicação, paciência e orientação neste projeto. Ao Manuel e amigos do CETEM. Ao professor João Cajaíba e a todos os membros do NQTR por proporcionarem não apenas a infraestrutura para a realização deste projeto, mas também um ambiente extremamente amigável.

**Obrigado!**

## RESUMO

### PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO DE VIABILIDADE DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> EM UM SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO

ALUNO: Mateus Perissé Moreira

ORIENTADOR: Daniel Grasseschi – Instituto de Química – UFRJ

DATA DA DEFESA: 18/02/2020

PALAVRAS-CHAVE: magnetita, nanopartículas, co-precipitação, Arduino

Dentre as principais formas de produzir nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, encontra-se a síntese por co-precipitação. Apesar de ser o método mais barato e simples sua desvantagem consiste no aumento das dimensões do reator, ou seja, o *scale-up* do processo. Este trabalho se insere no contexto de buscar uma alternativa para aumentar a escala de produção na síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por co-precipitação. A proposta para isto foi utilizar um sistema de síntese em fluxo contínuo. Portanto, em primeiro lugar, foi desenvolvido um aparato experimental que possibilitou a realização da síntese em fluxo contínuo de nanopartículas de magnetita. Para isso foram utilizadas bombas peristálticas comercialmente vendidas para aquários e um microcontrolador (Arduino). A seguir, o reator desenvolvido permitiu a realização de um planejamento experimental para a síntese por co-precipitação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em fluxo. Estes ensaios buscaram realizar uma triagem dos parâmetros reacionais como concentrações de reagentes, vazão e tamanho de reator. Foi verificado que os fatores podem influenciar em diferentes propriedades do produto como raio hidrodinâmico, tamanho de cristal, homogeneidade e estabilidade das partículas em suspensão. Além disso, o produto foi sintetizado em questão de minutos em um reator de baixo custo, o que significa que para a obtenção de maior massa de material é apenas necessário o uso de um maior volume reacional por um maior tempo. Por fim, foi possível propor uma condição em que se acredita ser possível obter nanopartículas estáveis e de diâmetros desejados.

Autorizamos a divulgação no Repositório Institucional da UFRJ-Pantheon.

Aluno: \_\_\_\_\_

Orientador: \_\_\_\_\_

Assinatura

Assinatura

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Minério de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) na natureza. ....	9
Figura 2: Alinhamento dos momentos magnéticos. ....	11
Figura 3: Um quarto da célula unitária da estrutura em espinélio invertido da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). ....	11
Figura 4: Sítios ocupados pelos cátions na estrutura espinélio invertido da magnetita	12
Figura 5: Domínios magnéticos. ....	12
Figura 6: Distribuição de Tamanhos de Partícula. ....	14
Figura 7: Esquema ilustrativo de coordenação de nanopartícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ....	17
Figura 8: Regime de fluxo em pistão. ....	18
Figura 9: Reação de precipitação em fluxo. ....	18
Figura 10: Diâmetro Hidrodinâmico para diferentes partículas ou agregados. ....	21
Figura 11: Funcionamento de medida DLS. ....	22
Figura 12: Partícula negativa em suspensão. ....	23
Figura 13: Representação geométrica do planejamento fatorial fracionário $2^{4-1}$ . ....	25
Figura 14: Exemplos de modulação MLP. Ciclo de trabalho em 50% e 75%. ....	26
Figura 15: Componentes na montagem do aparato experimental. ....	30
Figura 16: Esquema ilustrativo de Reatorino. ....	31
Figura 17: Sínteses em batelada de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ....	36
Figura 18: Resultados de medida de tamanho por DLS. ....	38
Figura 19: Foto da síntese em andamento com auxílio de Reatorino. ....	40
Figura 20: Curvas de calibração para as bombas em diferentes regiões de trabalho. ....	40
Figura 21: Perfil de difratograma para as sínteses de NP's de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ....	42
Figura 22: Sedimentação de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ em $\text{H}_2\text{O}$ sintetizadas. ....	43
Figura 23: Gráfico de efeitos em Diâmetro de partícula. ....	45
Figura 24: Superfície de Resposta para o Dh. ....	46
Figura 25: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores no Dh. ....	47
Figura 26: Gráfico de efeitos dos fatores no PdI. ....	48
Figura 27: Tipos de crescimento de cristal. ....	49
Figura 28: Superfície de resposta para PdI. ....	50
Figura 29: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores no PdI. ....	51
Figura 30: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores no tamanho de cristalitos. ....	52
Figura 31: Superfície de resposta para os diâmetros de cristalitos. ....	52
Figura 32: Gráfico de efeitos para o PZ. ....	53

Figura 33: Superfícies de resposta para PZ .....	52
Figura 34: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores no PZ .....	53
Figura 35: Foto de suspensões de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> armazenadas.....	54

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de tamanho calculado por DRX ou TEM para nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ com ou sem diferentes estabilizantes. Adaptado de Radón 2017.....	21
Tabela 2: Potencial Zeta e estabilidade de coloides .....	24
Tabela 3: Condições experimentais de síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ em batelada. ....	29
Tabela 4: Concentrações de reagentes para síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ em batelada .....	30
Tabela 5: Níveis utilizados nos fatores da síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ em fluxo contínuo.....	32
Tabela 6: Condições experimentais de síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ em fluxo. Os símbolos + e - representam, respectivamente, o nível máximo e mínimo segundo a tabela 3.....	32
Tabela 7: Resultados de DLS para as sínteses em batelada de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ....	37
Tabela 8: Diâmetro de cristal para sínteses em batelada. Calculado pela equação de Scherrer.....	39
Tabela 9: Resultados de síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ em fluxo e batelada com as mesmas concentrações. $0,3\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{Fe}_{\text{TOTAL}}$ ( $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ 2:1) e 5% de Citrato/ $\text{Fe}_{\text{TOTAL}}$ .....	42
Tabela 10: Resultados de potencial zeta, Pdi, Dh e tamanho de cristalito para as partículas obtidas pelas sínteses em fluxo do planejamento fatorial .....	44
Tabela 11: Efeitos dos parâmetros nas propriedades dos produtos. ....	44



## SUMÁRIO

RESUMO

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

1.	INTRODUÇÃO.....	9
1.1.	Magnetita: propriedades físico-químicas e aplicações .....	9
1.2.	Síntese de nanopartículas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	13
1.3.	Caracterização de nanopartículas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	20
1.3.1.	Difração de Raios-X (DRX) .....	20
1.3.2.	Determinação de diâmetro hidrodinâmico (Dh) e dispersão de tamanho das nanopartículas .....	21
1.3.3.	Medida de Potencial Zeta das Nanopartículas .....	22
1.4.	Design experimental .....	24
1.5.	Automação laboratorial baixo custo .....	25
2.	OBJETIVOS.....	27
2.1.	Objetivo Geral.....	27
2.2.	Objetivos Específicos .....	27
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1.	Síntese de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em batelada .....	28
3.1.1.	Reagentes, solvente e preparo de soluções. ....	28
3.1.2.	Procedimento para a síntese de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em batelada .....	28
3.2.	Automação do sistema para reação em fluxo .....	30
3.2.1.	Montagem do aparato experimental.....	30
3.2.2.	Calibração do Reatorino.....	31
3.3.	Síntese em fluxo de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> estabilizadas com citrato.....	31
3.4.	Caracterização das Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	33
3.4.1.	Avaliação de estrutura cristalina e composição .....	33
3.4.2.	Determinação de peso seco .....	33
3.4.3.	Tamanho hidrodinâmico das nanopartículas e dispersão de tamanho .....	33
3.4.4.	Medida de Potencial Zeta das nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	34

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
4.1.	Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizadas em batelada .....	35
4.2.	Automação do sistema para reação em fluxo (Reatorino).....	39
4.3.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizado em fluxo .....	41
4.3.1.	Ensaio Preliminar em Fluxo.....	41
4.3.2.	Planejamento Fatorial .....	43
5.	CONCLUSÕES .....	56
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Magnetita: propriedades físico-químicas e aplicações

Os óxidos de ferro podem ser encontrados em diversos minérios na natureza (Figura 1), mas principalmente nas formas de magnetita ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ou hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (TEJA; KOH, 2009). As nanopartículas (NPs) desses óxidos, principalmente a magnetita, são de alto interesse tecnológico e já são utilizadas nas áreas médica, científica, energética e eletrônica há diversos anos, devido, principalmente, às suas propriedades magnéticas especiais (BEHERA et al., 2012).



Figura 1: Minério de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) na natureza.  
Fonte: Rob Lavinsky, iRocks.com – CC-BY-SA-3.0, CC BY-SA 3.0,  
<<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10149794>>

A magnetita é um óxido de ferro misto, ou seja, é constituída por íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  em uma proporção molar 1:2. Entre os óxidos de metais de transição, a magnetita se destaca por possuir maior magnetismo (MASCOLO; PEI; RING, 2013).

O momento magnético de uma substância nada mais é do que um vetor que representa a força e orientação do campo magnético produzido por esse material. A nível atômico, podemos entender o momento magnético atômico ao considerar a aproximação semiclássica em que o momento angular total de um elétron é dado pela soma de seu momento angular intrínseco e seu momento angular orbital ( $L$ ). Além disso, vale lembrar o fato de que uma bobina (ou corrente elétrica circular) se comporta da mesma forma que uma barra de ímã, por isso, uma corrente elétrica é capaz de gerar um campo magnético. Em uma aproximação semiclássica, um elétron pode ser considerado como uma corrente ao redor do núcleo atômico e, portanto, elétrons de spins opostos geram campos magnéticos que se anulam. (GUPTA; YAN, 2016)

Diferentes comportamentos magnéticos podem ser observados de acordo com a estrutura eletrônica dos átomos que compõem uma substância, uma forma de classificar

tais comportamentos seriam em: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (MORRISH, 2001).

Todo material possui diamagnetismo, entretanto, trata-se de uma força muito fraca quando comparada aos outros tipos de magnetismos e, por isso, é facilmente sobreposta. Substâncias que possuem todos os seus elétrons emparelhados não apresentam outro comportamento magnético e, por isso, são denominadas **diamagnéticas**. Apesar desses materiais serem considerados materiais não magnéticos, tais materiais são repelidos na aplicação de um campo magnético externo devido a mudanças no momento orbital dos elétrons, gerando uma força repulsora. Quando um composto possui átomos com elétrons desemparelhados, este pode ter diferentes comportamentos, conforme listados a seguir (MORRISH, 2001).

Em um composto **paramagnético**, os momentos individuais estão distribuídos na matéria de forma aleatória de forma que o vetor total é nulo (Figura 2A). Entretanto, na presença de um campo magnético externo, os vetores individuais podem se alinhar e atuar de forma a incrementar a força do campo, exercendo uma força atrativa entre a matéria e a fonte do campo. Se esse campo for removido, o material paramagnético perde o alinhamento dos momentos individuais, que voltam a se distribuir de forma aleatória. Quando isso não acontece e os momentos magnéticos permanecem alinhados, a matéria é denominada **ferromagnética** (MORRISH, 2001). Segundo as definições de Néel (NÉEL, 1955), um composto é ferromagnético quando existe um acoplamento entre os momentos magnéticos vizinhos, de forma que seus momentos estão alinhados de forma paralela (Figura 2 B), formando o que é denominado ímã permanente.

Já um composto é **antiferromagnético** quando existem duas populações com momentos magnéticos de mesma magnitude, porém acopladas em direções opostas (Figura 2 C), resultando em um momento total nulo. Por fim, ainda existem os compostos **ferrimagnéticos**, em que há mais de uma população de átomos/íons com momentos magnéticos alinhados como nos compostos antiferromagnéticos. Porém, a magnitude destas populações é diferente, o que leva, portanto a uma magnetização resultante (Figura 2 D), também classificada como ímã permanente (MORRISH, 2001).

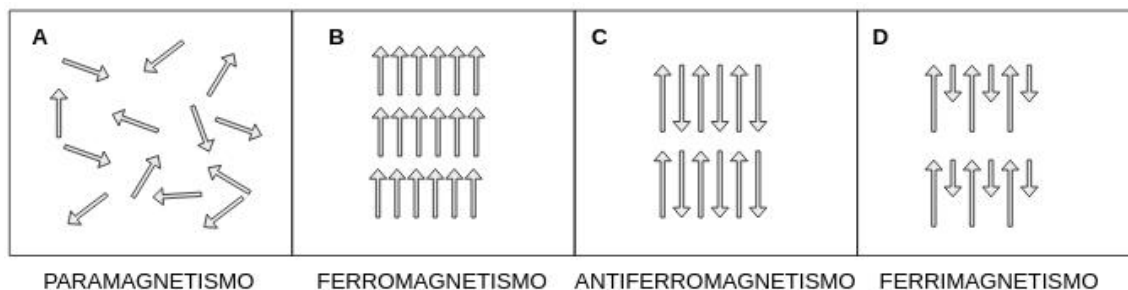


Figura 2: Alinhamento dos momentos magnéticos atômicos individuais após a retirada de um campo magnético externo.

Graças aos elétrons 3d desemparelhados do átomo de ferro, diferentes estados magnéticos podem se originar para compostos de ferro. Para entender como os momentos magnéticos estão alinhados na magnetita, é necessário analisar a estrutura cristalina, que é muito bem estabelecida na literatura, denominada espinélio invertido ou ferrita. A designação de espinélio é derivada do mineral Espinela ( $MgAl_2O_4$ ) e possui fórmula geral  $(P)(Q)_2X_4$  (MORRISH, 2001), onde normalmente os ânions X (calcogênios, como o oxigênio) estão arranjados em um empacotamento compacto cúbico de face centrada (CFC) em que a menor célula unitária é composta por 8 moléculas de  $PQ_2X_4$  (Figura 3).

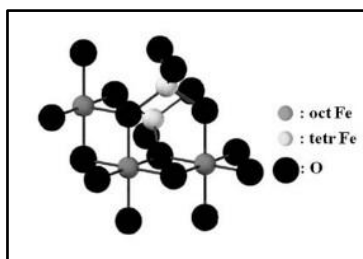


Figura 3: Um quarto da célula unitária da estrutura em espinélio invertido da magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Representação dos átomos de oxigênio em preto, em branco os sítios tetraédricos (A) e em cinza os sítios octaédricos (B). (TEJA; KOH, 2009)

Os íons P e Q ocupam espaços intersticiais devido ao menor tamanho quando comparados ao  $X^{2-}$ . Além disso, os íons P e Q são, regularmente, cátions bi ou trivalentes, respectivamente. Vale notar que em uma estrutura CFC, existem duas “espécies” de sítios intersticiais: sítios tetraédricos (tipo A), ocupado pelos cátions P rodeados por 4 átomos de oxigênio; e os sítios octaédricos (tipo B), cátions Q ocupando sítios rodeados por 6 átomos de oxigênio (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Cada célula unitária possui 8 sítios A, 16 sítios B e 32 átomos de oxigênio. Um espinélio normal ocorre quando os sítios A são ocupados por íons divalentes e os sítios B por íons trivalentes. Já o espinélio invertido (ou inverso) ocorre quando os sítios A

são ocupados por íons trivalentes e os sítios B por ambos cátions como é o caso da magnetita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A magnetita, portanto, como visto pelos estudos de Néel e Shull, possui o momento magnético dos sítios A antiparalelos aos sítios B. Como os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam igualmente ambos sítios, o momento se anula para os íons, sendo o momento resultante aquele referente ao íon divalente que também ocupa os sítios B, o que inclui a magnetita como um magneto permanente do tipo ferrimagnético (Figura 4) (NÉEL, 1955).

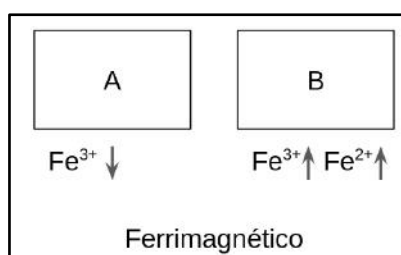


Figura 4: Sítios ocupados pelos cátions na estrutura espinélio invertida da magnetita. Como os sítios A e B se alinham de forma antiparalela, o vetor resultante é dado apenas pelos íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

Vale ressaltar que materiais magnéticos possuem o que são denominados **domínios magnéticos**. Esses consistem em microrregiões de mesmo momento magnético e que possuem os vetores alinhados internamente, entretanto desalinhados entre regiões (Figura 5 A). Quando a escala de um material diminui, também diminui a quantidade de domínios magnéticos até que, para valores menores que um diâmetro crítico, existe apenas um **único** domínio magnético (Figura 5 B) (LISJAK; MERTELJ, 2018). Conseqüentemente, um sólido nanométrico pode exibir comportamentos diferentes se comparado ao mesmo em escala micro ou macroscópica. Por exemplo, um cristal de óxido de ferro se torna mais suscetível a magnetização por um campo externo, devido à facilidade dos domínios magnéticos se alinharem em nanocristais (TEJA; KOH, 2009).

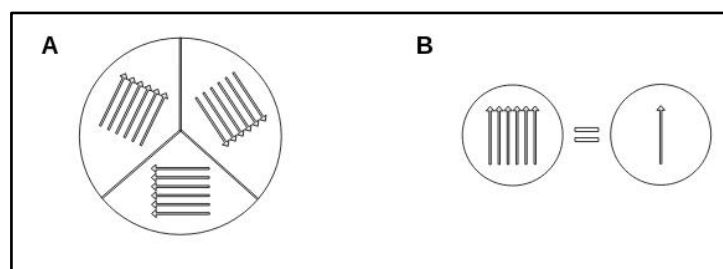


Figura 5: (A) Diferentes domínios magnéticos podem ter direções diferentes em um mesmo material. (B) Um único domínio pode ser tratado como um único vetor magnético.

Quando há apenas um domínio magnético, o material pode ter um comportamento superparamagnético, assim sendo, em geral, nanopartículas de óxidos de ferro possuem um comportamento superparamagnético quando menores que 20 nm (TEJA; KOH, 2009). O superparamagnetismo consiste em um comportamento observado em partículas suficientemente pequenas em que a magnetização da nanopartícula é aproximada a um único momento magnético, e este vetor pode ser invertido por influência da temperatura de acordo com a teoria de relaxação de Néel (SAHOO et al., 2005). Além disso, as nanopartículas de ferro possuem alta magnetização, alta coercitividade, baixa Temperatura de Curie, mas tais propriedades são altamente dependentes de sua morfologia e dimensão.

Graças a tais características alinhadas, hoje em dia já é possível o uso de óxidos de ferro para diferentes aplicações em áreas como catálise, produção de tintas, ferrofluidos, armazenamento de informação e diagnósticos médicos (WU; HE; JIANG, 2008). Para a indústria química, por exemplo, a magnetita é um importante catalisador da síntese de amônia (processo de Haber-Bosch) e também de outras reações como a reação de reforma de vapor de água ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) e na síntese de Fischer-Tropsch (JOZWIAK et al., 2007). Além disso, na área biomédica, as NPs de magnetita já são empregadas *in vivo* como agentes de contraste para imageamento por ressonância magnética (CARVALHO; DOMINGUES; GONÇALVES, 2015), (SHEN; WU; CHEN, 2017), agentes direcionadores de fármacos (VEISEH; GUNN; ZHANG, 2010), (MAJIDI et al., 2016) e até para tratamentos de tumores por hipertermia (REVIA; ZHANG, 2016).

Além das aplicações supracitadas, este trabalho se insere no contexto do seu uso em estudos de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR - *Enhanced Oil Recovery*), como já visto na literatura (LACONTE; NITIN; BAO, 2005) e em trabalhos prévios do grupo de pesquisa. Uma das abordagens utilizadas em EOR é a inversão de molhabilidade da rocha reservatório e foi demonstrado em resultados anteriores do laboratório que a aplicação dessas NPs em rochas carbonáticas (características de alguns reservatórios como pré-sal) diminuiu o ângulo de contato com a água, tornando esta rocha mais molhável à água, facilitando a remoção do óleo bruto.

## 1.2. Síntese de nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

É notável que grande parte das aplicações das nanopartículas magnéticas

(MNP's, do inglês *magnetic nanoparticles*) utiliza-se de ferrofluidos, ou seja, suspensões do nanomaterial em um solvente (aquoso ou orgânico). Para aplicações como biomédicas ou em EOR é necessária a dispersão da nanopartícula em água, para que essa apresente biocompatibilidade ou menor risco ambiental, respectivamente (LAURENT et al., 2008). Um dos desafios nestas aplicações é impedir o agregamento das partículas, visto que estas podem flocular devido às interações eletrostática ou magnéticas (GUPTA; GUPTA, 2005), para a obtenção de um coloide estável.

Devido à existência dos domínios magnéticos, a magnetização depende do tamanho das partículas, por isso, é uma importante característica nas sínteses a dispersão de tamanho do produto. Quando um material possui uma média de tamanho bem definida e um baixo desvio padrão, pode-se estimar que seja um material mais homogêneo, quando comparado a um material com mesma média, porém com grande desvio padrão. O primeiro tipo denomina-se monodisperso e o segundo, polidisperso (Figura 6). Sendo assim, é considerado ainda hoje um desafio o controle do tamanho de partícula para sínteses monodispersas de nanopartículas (SAHOO et al., 2005), (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

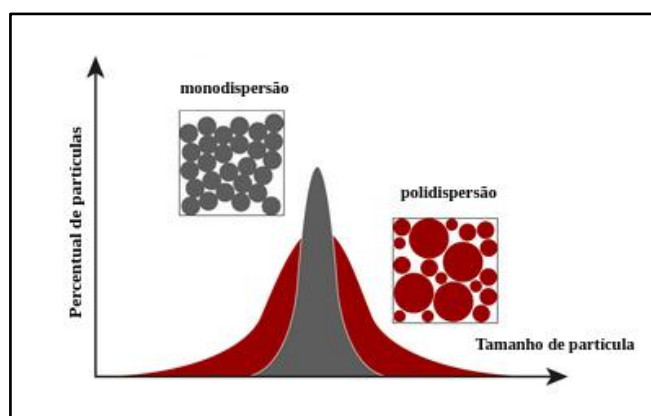
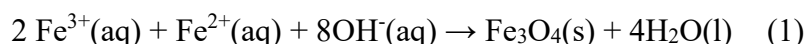


Figura 6: Distribuição de Tamanhos. Curva de distribuição de tamanhos para um material polidisperso (cinza escuro) ou monodisperso (cinza claro). Adaptado de: Anton Paar Wiki, *The Influence of particles on suspension rheology* <<https://wiki.anton-paar.com/en/the-influence-of-particles-on-suspension-rheology/>> Disponível em 01/03/2020>

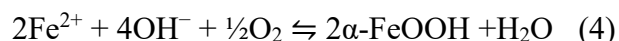
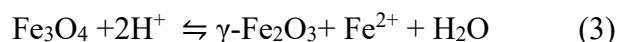
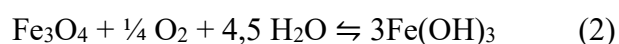
Dentre as diferentes formas de se obter as MNP's de  $Fe_3O_4$ , as sínteses mais empregadas são a co-precipitação, a decomposição térmica e o uso de microemulsões, entre outras (HUI et al., 2008). Entretanto, o desafio tecnológico no processo de síntese se encontra no controle do tamanho, forma e estabilidade, tendo em vista que para diferentes aplicações, diferentes propriedades são desejadas.



Wei Wu (2008) descreve as principais formas de síntese de NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Para a decomposição térmica é necessário o uso de reatores de temperaturas na faixa de 270°C e complexos organometálicos como precursores de ferro, que são mais caros, quando comparados aos sais inorgânicos da co-precipitação. Apesar da obtenção de produtos de alta cristalinidade e estreita monodispersão de tamanho, normalmente tal procedimento gera NPs suspensas em solventes orgânicos, o que não é viável para a aplicação em EOR. Já o método de microemulsões consiste em um procedimento mais laborioso, devido ao maior número de etapas, pois mesmo com uso de estabilizantes para prevenir agregações, são necessárias etapas extras de lavagem e tratamentos para estabilização. Por sua vez, a co-precipitação é considerada o processo mais simples e barato, graças ao uso de reagentes como sais inorgânicos de ferro (cloreto ou sulfato ferroso e férrico) (WU; HE; JIANG, 2008). Neste método, o procedimento é realizado através da mistura de uma solução básica com outra solução, contendo sais de ferro III e ferro II, em uma razão estequiométrica de 2:1 (como visto na reação abaixo) (RADÓN et al., 2017).



Para que a síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ocorra segundo a reação (1) é importante que o meio seja anaeróbico, ou seja, ausente de oxigênio (O<sub>2</sub>), devido à possibilidade de reações paralelas que podem levar à oxidação da NP de magnetita como exemplificado na reação de oxidação a hidróxido férrico (2), na formação de maghemita (3) ou goethita (4), como descritas abaixo (LAURENT et al., 2008),(MASCOLO; PEI; RING, 2013):



Além do controle com a presença de O<sub>2</sub> no meio reacional, ao estudar a co-precipitação é importante notar que parâmetros como agitação, pH e concentrações também influenciam no tamanho e forma da MNP (BEHERA et al., 2012) . Devido a uma enorme quantidade de fatores, uma das dificuldades deste procedimento consiste na obtenção de uma monodispersão para o tamanho de partículas. Baumgartner et al.( 2013) demonstrou através de técnicas de Crio-microscopia eletrônica de transmissão que a formação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pela co-precipitação a partir de uma solução aquosa pode ser bem descrita pela teoria clássica de nucleação. Nesta teoria a formação da NP se dá em duas etapas principais. A primeira é a nucleação, em que a concentração de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>

atingem a supersaturação crítica, formando os centros de crescimento de cristais, ou núcleos, de acordo com a reação (1). Estes núcleos consistem em partículas nanométricas primárias (BAUMGARTNER et al., 2013). A segunda etapa é a de crescimento, em que ocorre a difusão dos monômeros restantes em solução até a superfície do cristal. Segundo Laurent (2008) e Kashchiev (2000), para a obtenção de nanopartículas com estreita monodispersão de tamanho é necessário que as duas etapas estejam separadas, ou seja, que enquanto o cristal cresce, não existam mais núcleos sendo formados.

Em razão disso, em uma solução saturada, quando todos os núcleos se formam ao mesmo tempo a supersaturação cai bruscamente e o crescimento se torna mais lento permitindo a obtenção de cristais monodispersos. Por isso, a etapa decisiva na formação de NPs monodispersas segundo o mecanismo clássico é a nucleação e não o crescimento dos cristais. Diversos trabalhos na literatura demonstraram ser possível controlar a nucleação e o crescimento das partículas na co-precipitação através da utilização de compostos que inibam a fase de crescimento e, conseqüentemente, são denominados estabilizantes ou modificadores. Tais compostos químicos são capazes de interagir com a superfície do cristal de forma a interromper a agregação de mais material à superfície (RADOŃ et al., 2017).

Diferentes substâncias orgânicas podem ser usadas como modificadores na síntese de NP's de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Entre eles, os mais comuns são ácidos ou sais orgânicos (como ácido cítrico, citrato, ácido tartárico, tartarato, ácido oleico, oleato), polímeros hidrossolúveis (como polietileno glicol - PEG, polivinilpirrolidona - PVP, álcool polivinílico - PVA) ou outros compostos orgânicos como dextran (RADOŃ et al., 2017).

Bee et al (1995) demonstrou a dependência entre a concentração de citrato (estabilizante) e o tamanho de partícula, entretanto, o produto final possui menor cristalinidade quanto maior a concentração de estabilizante usada, indicando que o citrato tem certa influência na etapa de nucleação. Não é uma surpresa, que a natureza e a presença de estabilizantes durante a síntese da NP seja um fator que influencia nas características do produto obtido. Radoń (2017) e seu grupo estudaram as propriedades de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas por co-precipitação na presença de diferentes modificadores orgânicos (tartarato, citrato, glicol, PVP e dextrina) e encontraram que os sais (citrato e tartarato) permitiram a obtenção dos menores tamanhos de partícula, se comparados às sínteses na presença dos outros ou de nenhum modificador.

No presente estudo, foi escolhido utilizar o ácido cítrico (que em meio básico encontra-se desprotonado na forma de citrato) como estabilizante. Ele funciona de forma a impedir o crescimento do cristal da nanopartícula ao complexar com a superfície da NP como esquematizado na Figura 7 (BEE; MASSART; NEVEU, 1995).

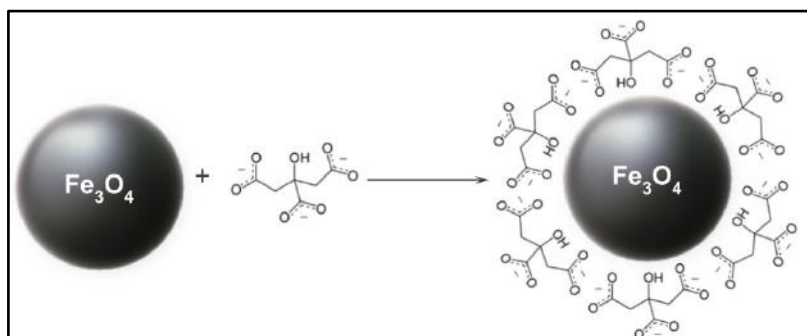


Figura 7: Esquema ilustrativo de coordenação de nanopartícula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por moléculas de citrato.

A utilização de estabilizantes permite a síntese em batelada destes materiais com uma monodispersão de tamanho. Entretanto, trabalhos realizados previamente no laboratório mostraram que ao aumentar o tamanho do vaso reacional, há um aumento na tendência de polidispersão, devido às pequenas variações locais que se acumulam no reator, mesmo com o aumento da velocidade de agitação. Tendo em vista os desafios citados como vistos na literatura no processo de síntese de MNP's de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , bem como os desafios encontrados experimentalmente, propõe-se um estudo sobre o aumento da escala da produção dessas NPs por co-precipitação de forma economicamente viável. Até então, o laboratório trabalhou com a síntese em escala de bancada e em batelada.

Ao avaliar o problema do aumento de escala em batelada, percebe-se que pequenas variações locais em um reator são diretamente proporcionais à escala da reação, graças à dificuldade de homogeneização do sistema através da agitação. Entretanto, ao estudar um reator em fluxo, em regime laminar, nota-se que surgem algumas vantagens, se comparado à batelada, pois o mesmo proporciona o que é denominado fluxo em pistão (ou *plug-flow*, Figura 8). Isto permite considerar que um fluido, ao se deslocar em uma tubulação, a mistura radial é completa. Entretanto, não há mistura axial, sendo assim, pode-se considerar que o fluido é composto por infinitos pistões de volume diferencial  $dV$  (SALAZAR-ALVAREZ; MUHAMMED; ZAGORODNI, 2006). Tal regime de escoamento ocorre para fluidos se deslocando em um capilar com número de Reynolds que indique fluxo laminar. Este coeficiente adimensional caracteriza o regime de escoamento de um fluido em uma dada superfície.

Os regimes podem ser do tipo laminar ( $0 < Re < 2300$ ), transiente ( $2300 < Re < 2900$ ) ou turbulento ( $Re > 2900$ ). Os módulos de Reynolds usados neste experimento variam de 50 a 790 aproximadamente, caracterizando portanto, fluxo laminar.

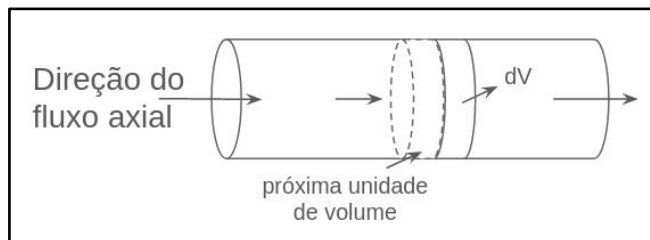


Figura 8: Regime de fluxo em pistão - escoamento de fluido por uma tubulação

É válido, portanto, assumir que as etapas da nucleação e crescimento em uma precipitação em fluxo irão ser separadas como demonstra a Figura 9, pois, após o encontro das soluções, a mistura segue por um deslocamento axial em que os núcleos formados irão crescer. Contudo, devido à ausência de difusão axial e à queda brusca da saturação após a mistura a etapa de crescimento será mais lenta.

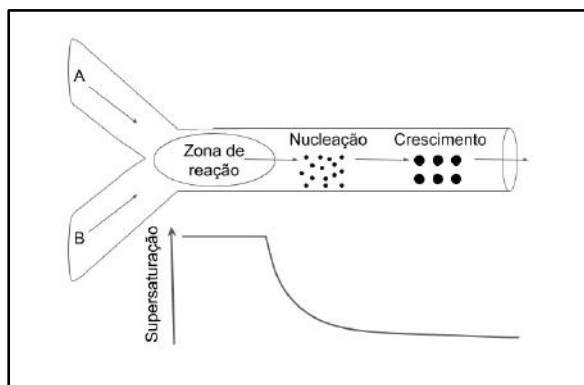


Figura 9: Reação de precipitação em fluxo. Ao encontrar as soluções temos a mistura e reação que dá início ao processo de nucleação. Graças à ausência de difusão de moléculas na direção axial e ao fluxo em pistão, a etapa de nucleação e de crescimento são separadas.

A literatura demonstra diversos exemplos que corroboram a ideia apresentada na Figura 9, em que a síntese em fluxo permitiu a produção de diferentes nanomateriais com uma monodispersão de tamanho melhor, quando comparado à mesma reação em batelada. Wang e Muhammed (1999) demonstraram que nanopartículas de óxido de zinco podem ser sintetizadas com melhor controle de morfologia quando o procedimento é realizado em fluxo, obtendo nanobastões em fluxo e morfologias diversas em batelada, além claro de um menor tamanho de partícula. Bowen et al. (2001) preparou titanato de bário com 80% do material de diâmetros menores que 100 nm em fluxo contra apenas 57% em batelada. Hong (2004), investigou como a vazão e o

tamanho do reator influenciam a dispersão de tamanhos de nanopartículas de prata sintetizadas em um reator de fluxo tubular e verificou que para maiores velocidades de escoamento as partículas se tornaram polidispersas. Horikoshi (2010) também demonstrou a síntese de nanopartículas de prata com monodispersão em estreitas faixas de tamanho tanto em fluxo quanto em batelada.

Em relação à magnetita, alguns autores demonstraram através de diferentes métodos em fluxo a possibilidade de sua obtenção, como, por exemplo, Haseidl (2016) por meio do uso de reator de disco rotatório (SDR - *Spinning disk reactor*). Marquez-Medina (2018) sintetizou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por meio da oxidação de nitrato ferroso em um sistema de fluxo. Salazar-Alvarez et al (2006) realizaram a síntese por co-precipitação em fluxo e verificaram que um sistema de injeção em fluxo contínuo foi mais vantajoso quando comparado ao sistema de fluxo segmentado<sup>1</sup>. Além disto, neste último trabalho, também foi avaliado parâmetros como concentração de ferro, concentração de hidróxido de sódio e vazão do sistema. Foi relatado que a vazão do sistema não influenciou na dispersão de tamanho, entretanto, foram utilizadas vazões de 0,8 a 2 mL.min<sup>-1</sup> o que levou a uma pequena variação do número de Reynolds. Além disso, a baixa vazão pode ser ineficiente quando o objetivo é obter uma maior massa de produto. Interessantemente, as concentrações de hidróxido e de ferro influenciaram de forma inversas, uma maior proporção da base propiciou menores tamanho de partícula, provavelmente devido ao aumento do número de centros de nucleação, enquanto uma maior quantidade de ferro proporcionou maiores tamanhos de partícula.

Sendo assim, é notável que se trata de um desafio tecnológico o *scale-up* da produção de NPs monodispersas, com boa magnetização e estáveis. Esse estudo possui como principais obstáculos, o fato de tratarem-se de reações altamente exotérmicas e de baixa homogeneidade. Para isso, foi proposto utilizar um sistema em fluxo que possibilita um melhor controle e que apenas necessitaria de mais tempo para a formação de uma maior quantidade de produtos. Além disso, reatores em fluxo possibilitam a realização de um *scale-out*, que consiste na multiplicação do número de reatores funcionando em paralelo, a fim de aumentar a escala de produção (JONGEN et al., 2003).

---

<sup>1</sup> Este regime se diferencia do fluxo contínuo por possuir alternância entre duas fases líquidas, de forma que a reação ocorre em pequenas regiões de volume separadas por uma fase imiscível e não reativa.

### 1.3. Caracterização de nanopartículas magnéticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Convém nesta Seção explicitar alguns aspectos teóricos sobre as técnicas utilizadas a fim de proporcionar uma melhor compreensão do método de caracterização empregado.

#### 1.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Para realizar a determinação da estrutura cristalina e composição química empregou-se a técnica de DRX. Com o difratograma do produto é possível diferenciar a magnetita de alguns de seus subprodutos como hematita, goethita ou oxohidróxido férrico. Entretanto, a maghemita, um dos produtos de oxidação da magnetita possui a mesma estrutura cristalina cúbica de face centrada, assim, não é possível diferenciar maghemita de magnetita pela técnica de difrações de raios-x. Entretanto, esta técnica pode ser considerada como uma confirmação da cristalinidade do material e também da ausência de outros óxidos de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Além disso, com a medida de DRX por meio da equação de Scherrer (5) é possível estimar o tamanho médio dos cristais que compõem o material analisado segundo:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

Onde,  $\tau$  é o tamanho médio dos domínios cristalinos do material, que pode ser igual ou menor que os tamanhos de grão ou de partícula,  $\beta$  é a largura na meia altura do pico de difração (FWHM - *full width at half maximum*), K é um fator de forma adimensional que depende da célula unitária do material medido,  $\theta$  é o ângulo de Bragg da difração e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x aplicado. Assim sendo, basta avaliar as medidas de FWHM e de  $2\theta$  dos picos presentes no difratograma a fim de estimar o valor do tamanho médio dos cristalitos (PETCHAROEN; SIRIVAT, 2012). Caso cada nanopartícula seja composta por um monocristal e possua baixa densidade de defeitos, o valor encontrado será equivalente ao tamanho das nanopartículas (RADÓN et al., 2017).

O uso dessa abordagem é comumente empregado para nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, como exemplificado por Radón (2017) e sua equipe. Esses pesquisadores demonstraram concordância entre as medidas de diâmetro por DRX e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – do inglês *Transmission Electron Microscopy*) para nanopartículas de magnetita sintetizadas com diferentes estabilizantes (Tabela 1). Portanto, por se tratar

de uma técnica de mais fácil acesso ao laboratório, optou-se por realizar a determinação dos tamanhos de cristalitos por DRX.

Tabela 1: Comparação de tamanho calculado por DRX ou TEM para nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com ou sem diferentes estabilizantes. Adaptado de Radón 2017.

Amostra	Tamanho de cristalito médio pela eq. Scherrer (nm)	Tamanho médio de partícula por TEM (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	10,6	$9,6 \pm 2,0$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Dextrina	8,4	$6,9 \pm 1,4$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ - Citrato	5,5	$5,1 \pm 0,8$

### 1.3.2. Determinação de diâmetro hidrodinâmico (Dh) e dispersão de tamanho das nanopartículas

O diâmetro hidrodinâmico de uma partícula consiste no tamanho que essa partícula possui ao se deslocar em um solvente. Esse parâmetro leva em consideração as camadas de solvatação ou até a agregação entre partículas. A Figura 10 mostra como diferentes espécies em solução podem ter o mesmo diâmetro hidrodinâmico (Dh). Na Figura 10 A, a partícula possui uma certa camada de solvatação que confere um tamanho maior do que a partícula isolada. Já na Figura 10 B, ao agregar algumas partículas pequenas, estas são medidas como uma partícula única quando caracterizadas por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS - *Dynamic Light Scattering*), enquanto isso, na Figura 10 C, uma partícula cilíndrica tem a mesma estimativa de Dh, pois a aproximação matemática utilizada no cálculo de Dh assume que as partículas são esféricas.

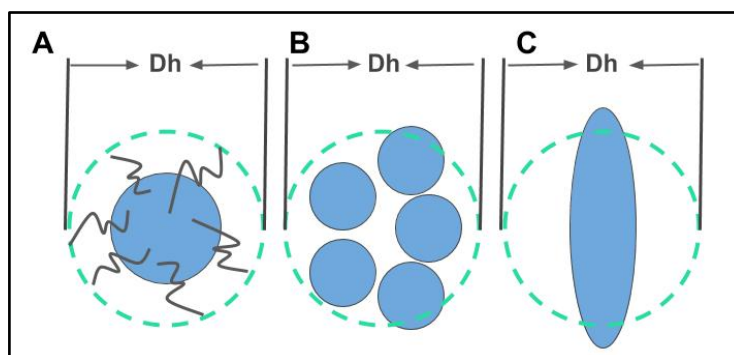


Figura 10: Diâmetro Hidrodinâmico para diferentes partículas ou agregados.

O equipamento de medidas por DLS relaciona o movimento Browniano de partículas em suspensão com o tamanho da partícula. Isto ocorre, pois, ao passar um

feixe de luz por uma partícula estática, ela espalhará a luz em todas as direções. Se houver um conjunto de partículas e um detector próximo, este irá receber um padrão que será o resultante das interferências construtivas e destrutivas em cada região do detector. Como as partículas em suspensão estão em movimento browniano, o padrão de interferência detectado irá variar com o tempo. Fazendo uso da taxa de variação das intensidades pontuais bem como do fato de que partículas menores possuem maior velocidade de movimento browniano, o equipamento é capaz de calcular o tamanho das partículas. O equipamento funciona similar a um espectrofotômetro convencional, com a diferença de que o detector se encontra a um ângulo de  $173^\circ$  a fim de reduzir os ruídos devido às partículas de poeira como visto no esquema do equipamento demonstrado na Figura 11.

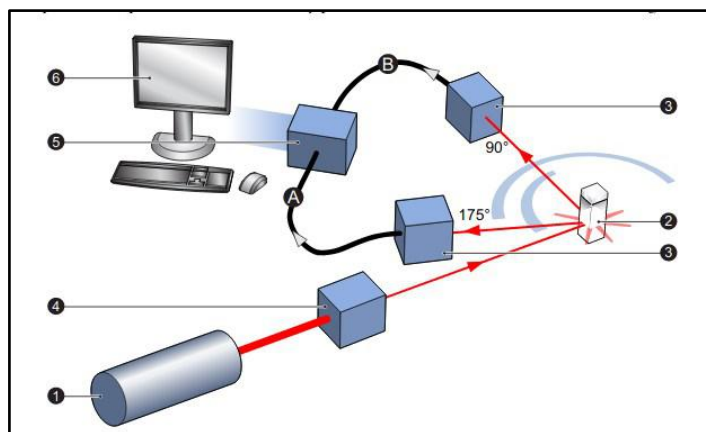


Figura 11: Funcionamento de medida DLS. (1) Fonte de emissão, por onde é emitido um feixe de luz que atravessará a amostra. (2) Cubeta em que a amostra possui nanopartículas em suspensão. (3) Detector acoplado em um ângulo de  $175^\circ$  ou  $90^\circ$  (conforme especificação do equipamento). (4) Atenuador que permite ao equipamento ajustar a intensidade de luz a fim de otimizar as medidas. (5) correlacionador, responsável por avaliar a variação na intensidade de luz detectada, (6) computador que permite a análise e visualização dos dados. Adaptado do manual do usuário *Malvern ZetaSizer Nano Series User Manual*.

Além da estimativa de tamanho, o equipamento é capaz de calcular o índice de polidispersividade (PdI - *polydispersity index*). Isto se dá graças ao fato de ser capaz de medir a distribuição de tamanho. Logo, o PdI é uma medida da largura da distribuição de tamanho e consiste em um valor adimensional. Os valores de PdI variam de 0 a 1, onde 0 é um material altamente homogêneo (monodisperso) e 1 altamente heterogêneo (polidisperso) (KUMAR; DIXIT, 2017). Assim sendo, caso o valor seja próximo de 1, trata-se de um indicativo de polidispersão/agregação/sedimentação do material e a amostra não é adequada para a medida em DLS.

### 1.3.3. Medida de Potencial Zeta das Nanopartículas

Outra medida de caracterização das nanopartículas é o potencial zeta (PZ). Por



meio desta técnica é possível determinar a estabilidade de coloides (nanopartículas sólidas dispersas em água). Em suspensão, uma partícula acumula cargas em sua superfície, que compõem o que é denominada camada de Stern. Nesta região, os íons estão ligados com mais força à superfície devido às interações eletrostáticas. No caso das NP's estabilizadas com citrato, essa carga superficial se dá devido aos oxigênios desprotonados e expostos ao solvente. Além dessa camada interna, existe uma camada externa um pouco mais difusa e ligada de forma mais fraca devido à presença de contra-íons, o que enfraquece a interação eletrostática. Sendo assim, uma partícula em suspensão possui uma bicamada elétrica, em que íons dentro dos limites dessa bicamada se movem juntos do material (Figura 12).

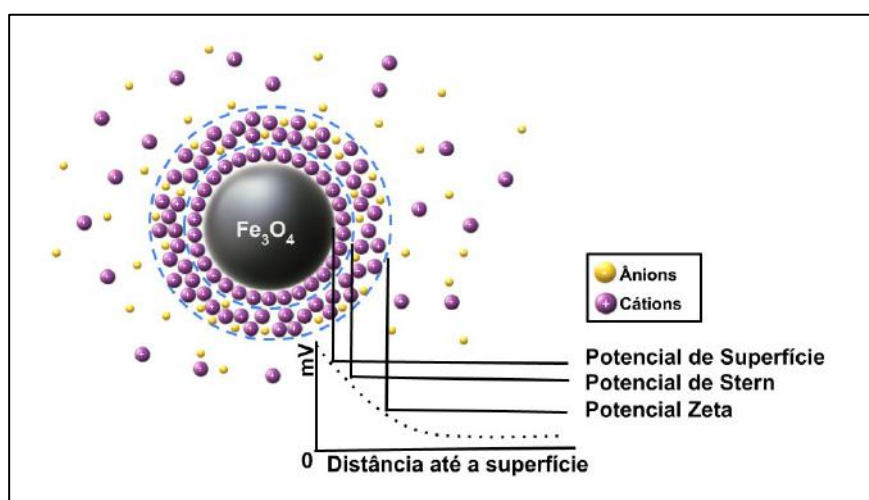


Figura 12: Partícula negativa em suspensão. A camada de Stern consiste na camada de íons mais fortemente ligados à superfície do material. Verifica-se ainda a existência de uma segunda camada, de íons e contra-íons que também se move junto com o material, compondo assim, uma bicamada eletrostática. A diferença de potencial medida no limite da bicamada com o meio consiste no Potencial Zeta. Adaptado do manual do usuário *Malvern ZetaSizer Nano Series User Manual*.

O potencial zeta é resultante da carga elétrica acumulada no limite da bicamada e, portanto, consiste na medida da diferença de potencial entre essa bicamada e o meio de dispersão (usualmente medido em mV). Nanopartículas em suspensões coloidais possuem potencial zeta variando de -100 mV a +100 mV e a estabilidade dessas partículas pode ser avaliada em função do módulo do potencial zeta. Quanto maior o potencial, maior a repulsão eletrostática entre as partículas e, assim, maior a estabilidade do coloide, como descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Potencial Zeta e estabilidade de coloides

Potencial Zeta (mV)	Comportamento da estabilidade
0 a $\pm$ 5	Floculação ou coagulação
10 a $\pm$ 30	Princípio de Instabilidade
30 a $\pm$ 40	Moderada estabilidade
40 a $\pm$ 60	Boa estabilidade
$> \pm$ 60	Excelente Estabilidade

Portanto, medidas de potencial zeta podem ser utilizadas como parâmetro para avaliar se os produtos obtidos se encontram estáveis em uma suspensão aquosa. Devido à carga negativa dos íons citrato adsorvidos na superfície das nanopartículas, espera-se que o potencial zeta seja negativo.

#### 1.4. Design experimental

A fim de obter uma maior massa de material com distribuição de tamanho estreita (monodispersa), selecionou-se alguns parâmetros da síntese para estimar suas influências no produto final. Deste modo, o foco do presente trabalho é a otimização dos parâmetros reacionais para síntese de NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em um sistema de fluxo contínuo. Para isso, foi desenvolvido um planejamento experimental em que foram escolhidas como variáveis: a concentração de íons ferro, a proporção entre as concentrações de estabilizante e de ferro ( $[\text{citrato}]/[\text{ferro}]$ ), a vazão total do sistema e o tamanho do reator.

Um planejamento fatorial consiste em uma abordagem de Design Experimental (DoE - *Design of Experiments*) para estudar as respostas de um sistema em favor da variação de um ou mais fatores (variáveis).

Ao realizar um estudo de 4 fatores, pode ser feita uma abordagem univariada, simplista, em que cada um dos parâmetros é otimizado individualmente enquanto os outros são mantidos constantes. Entretanto, em um sistema desconhecido, algumas informações nesse tipo de estudo poderiam ser perdidas, como por exemplo a interação entre duas variáveis (MONTGOMERY, 2012). Comumente, um design deste tipo analisa os fatores em 2 ou mais níveis. Sendo assim, por exemplo, um experimento com 3 fatores em 2 níveis cada, haveria um total de  $2^3 = 8$  condições experimentais, que ao avaliar a resposta dos experimentos poderia nos informar sobre a importância de cada

fator. Para um experimento fatorial completo com 4 fatores em dois níveis, haveria um total de  $2^4 = 16$  experimentos. Para a triagem do sistema em fluxo, optou-se por um design fatorial fracionário (incompleto), em que apenas **metade** dos 16 experimentos de um experimento  $2^4$  foi realizado, totalizando 8 condições, denominado planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ . A Figura 13 representa geometricamente as 8 condições do planejamento  $2^{4-1}$  em que o deslocamento no sentido positivo de cada eixo consiste na variação dos níveis -1 ao +1. Na representação geométrica as condições consistem em cada vértice e são interpretadas pela posição relativa à origem. Além das 8 condições de síntese advindas do planejamento fatorial  $2^{4-1}$ , também se optou por realizar uma condição em triplicata para o ponto central, ou seja, para um valor intermediário entre os níveis máximo e mínimo de cada variável. Com esta condição em triplicata, pode-se estudar a variância do sistema e realizar uma extrapolação para as outras medidas. Cada vértice do cubo representa um possível experimento. A posição 1 consiste no experimento em que todas condições estão em seu nível mínimo (-1). Ao se mover ao longo dos eixos x,y,z ou de um cubo a outro, os fatores (a,b,c,d) variam entre + ou -1. Como por exemplo, os pontos destacados são os experimentos realizados e também o ponto 'ac' pode ser lido como a condição (+a, -b, +c, -d), em que +a seria a condição máxima do fator A e -b a condição mínima do fator B.

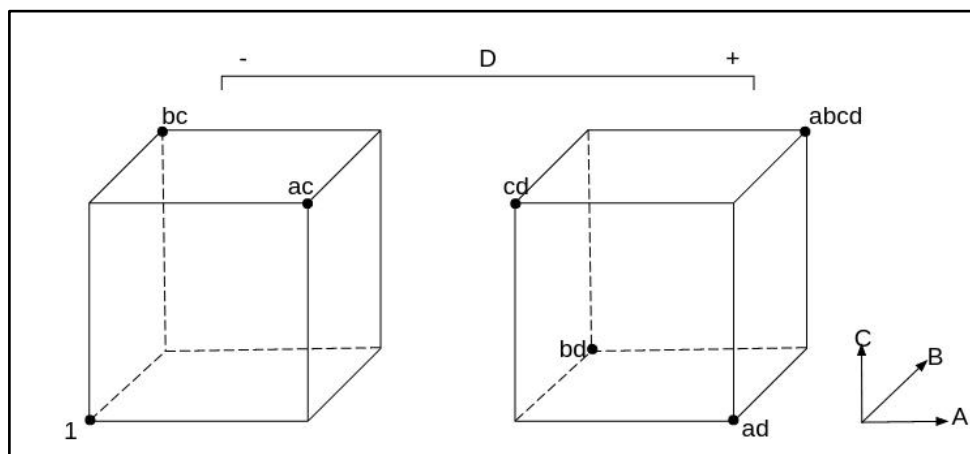


Figura 13: Representação geométrica do planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ . cada ponto é uma condição experimental estudada.

### 1.5. Automação laboratorial baixo custo

Para estudar esta síntese, também fez parte deste trabalho o desenvolvimento do aparato experimental. Tendo em mente os princípios da cultura *maker* ou DIY (*Do It Yourself*), foi desenvolvido um reator em fluxo utilizando bombas peristálticas

comercialmente vendidas para aquários e um microcontrolador (Arduino). Este microcontrolador eletrônico é capaz de se comunicar com equipamentos ou sensores através de circuitos elétricos. Com o uso do Arduino, duas bombas peristálticas, tubulações de poliestireno, conectores de engate rápido e um *shield* (acessório do Arduino) foi possível desenvolver um aparato para reações em fluxo com vazões controladas pelo usuário no computador.

Através da técnica de Modulação por Largura de Pulso (MLP) o microcontrolador (Arduino) é capaz de regular a velocidade de funcionamento das bombas peristálticas e, conseqüentemente, sua vazão. A MLP consiste basicamente em oscilar um sinal elétrico entre os estados ligado e desligado com uma certa frequência, desta forma, quanto maior for o tempo desligado, menor a potência média recebida pelo dispositivo. Dois exemplos desta modulação estão retratados na Figura 14, com sinais em 50% ou 75% do tempo ligados.

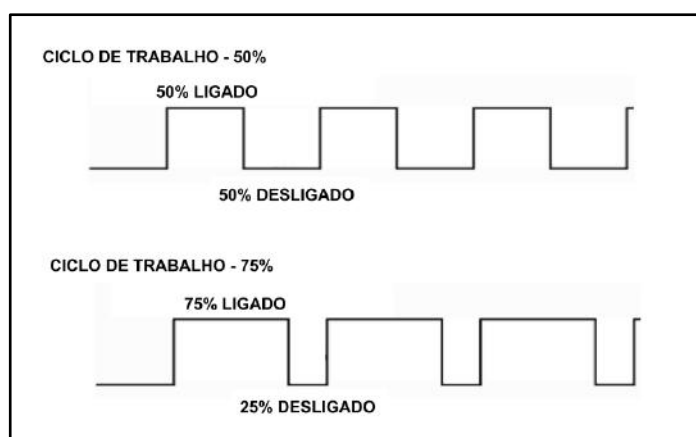


Figura 14: Exemplos de modulação MLP. Ciclo de trabalho em 50% e 75%

Na modulação por largura de pulso, a razão entre os estados ligado e desligado é denominada **razão cíclica** (ou ciclo de trabalho). Devido à limitação do Arduino em gerar pulsos de até 5V e de corrente máxima de 300mA, é necessário o uso de uma fonte externa para alimentar as bombas peristálticas de 15V. Por isso, o MLP gerado pelo Arduino precisa ser “traduzido” para a faixa de trabalho das bombas, o que é proporcionado pelo Arduino *Shield Motor Driver 2x2A*.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

A proposta deste trabalho foi avaliar o processo de síntese de nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  estabilizadas com citrato em um sistema de fluxo contínuo de baixo custo.

### **2.2. Objetivos Específicos**

1. Sintetizar nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em batelada para definir os parâmetros iniciais da síntese em fluxo.
2. Realizar a automação de um sistema reacional em fluxo com o auxílio de um microcontrolador (Arduino) e bombas peristálticas.
3. Avaliar e calibrar o sistema de reações em fluxo.
4. Sintetizar NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no reator em fluxo desenvolvido.
5. Caracterizar as NPs em função de seu tamanho de partícula e potencial de superfície.
6. Estudar os parâmetros de síntese em fluxo através do planejamento fatorial.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental deste projeto se subdivide nas seguintes seções: sínteses exploratórias de NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em batelada, automação do sistema para reação em fluxo, o estudo das variáveis na síntese das NPs em fluxo e por fim a caracterização dos produtos obtidos.

#### 3.1. Síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ em batelada

##### 3.1.1. Reagentes, solvente e preparo de soluções.

Os reagentes utilizados consistem em sais de ferro, uma base e um estabilizante. Assim sendo, foram utilizados  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ISO FAR - 97%-102%),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ISO FAR - mín 99%), hidróxido de sódio (micropérola P.A. - Synth) e Ácido Cítrico (P.A. - Vetec). Como solvente foi utilizada água deionizada desairada ( $\text{H}_2\text{O}$  d.d.) sobre fluxo de nitrogênio por 15 min

Para o uso do cloreto férrico (composto altamente higroscópico), foi padronizada uma solução, por quantificação de ferro total em Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*). O preparo da mistura contendo os dois íons ferro foi realizado no momento da síntese utilizando uma alíquota da solução padrão de ferro (III) e uma massa recém pesada de ferro (II) para evitar possíveis oxidações do íon ferroso em contato com o  $\text{O}_2$  atmosférico.

##### 3.1.2. Procedimento para a síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ em batelada

A síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por co-precipitação em batelada é realizada com a adição dos sais de ferro de forma concentrada sobre um grande volume de solução básica seguido da adição de um estabilizante. Ao todo, foram realizados 6 experimentos exploratórios em bateladas para definir as condições de fluxo.

A Tabela 3 contém todas as condições experimentais dessas sínteses. Primeiramente foi testado se o sistema em isolamento ou sob fluxo constante de gás inerte ( $\text{N}_2$ ), experimentos bat\_1a e bat\_1b da Tabela 3. Avaliou-se a concentração de base (bat\_2). No experimento bat\_3 foi investigado o impacto da razão entre o volume das soluções de base e ferro, como será discutido na Seção 4.1. O próximo experimento (bat\_4) realizou a adição do ácido cítrico (estabilizante) **previamente** à solução alcalina. Por fim, no experimento bat\_5 avaliou-se a redução da concentração de estabilizante de 50% para 5%.

A síntese em batelada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  inicia-se com o preparo das soluções. A solução de ferro contém os íons  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  na proporção 2:1 e a solução alcalina de NaOH com adição ou não de ácido cítrico segundo as concentrações dispostas na Tabela 4.

Para a produção de magnetita adiciona-se a solução de ferro gota a gota sob a solução alcalina em uma agitação de 900 rpm. A seguir adicionou-se o ácido cítrico para os experimentos Bat\_1a, Bat\_1b, Bat\_2 e Bat\_3 solubilizado em um volume de 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  d.d (mesmo volume utilizado para a solução de ferro). Para os experimentos Bat\_4 e Bat\_5 o estabilizante foi dissolvido previamente na solução de NaOH. Exceto o experimento bat\_1a, o sistema reacional foi mantido em fluxo de  $\text{N}_2$  gasoso para expulsão de qualquer  $\text{O}_2$  atmosférico ou residual nas soluções. Todas as reações foram mantidas em agitação por 1 hora. Após o decorrer desse tempo, o produto final foi decantado com auxílio de um ímã de neodímio e lavado com 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  d.d. por 5x (ou até solução neutra). Ao final da lavagem, o produto sólido foi ressuspenso em 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  d.d. e preparado para as caracterizações de acordo com as especificações que serão discutidas sucintamente na seção 3.4 deste documento.

Tabela 3: Condições experimentais de síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em batelada.

Exp	Proporção Citrato/Fe	Razão volume de soluções NaOH/Fe	Razão n° de mols NaOH/Fe	Fluxo $\text{N}_2$	Adição do Citrato
Bat_1a	50%	9:1	3	Não	após a adição de Ferro
Bat_1b	50%	9:1	3	Sim	após a adição de Ferro
Bat_2	50%	9:1	15	Sim	após a adição de Ferro
Bat_3	50%	1:1	15	Sim	após a adição de Ferro
Bat_4	50%	1:1	15	Sim	Solubilizado na solução de NaOH
Bat_5	5%	1:1	15	Sim	Solubilizado na solução de NaOH

Tabela 4: Concentrações de reagentes para síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em batelada

Exp	[Citrato] mol.L <sup>-1</sup>	[Fe <sub>TOTAL</sub> ] mol.L <sup>-1</sup>	[NaOH] mol.L <sup>-1</sup>
Bat_1a	0,15	0,3	0,1
Bat_1b	0,15	0,3	0,1
Bat_2	0,1540	0,3	0,5
Bat_3	0,1540	0,3	5,2
Bat_4	0,1522	0,3	5,2
Bat_5	0,0151	0,3	5,2

### 3.2. Automação do sistema para reação em fluxo

#### 3.2.1. Montagem do aparato experimental

A automação da reação foi realizada utilizando um microcontrolador Arduino Uno, um *Shield Motor Driver* (Robocore 2x2A), uma fonte de alimentação 15 V, 2 bombas peristálticas 15 V, conectores pneumáticos de engate rápido, mangueiras de polietileno com 6 mm e 4 mm de diâmetro externo e interno, respectivamente, todos representados na Figura 15.



Figura 15: Componentes eletrônicos e hidráulicos empregados na montagem do aparato experimental e seus respectivos custos

O reator em fluxo desenvolvido foi batizado **Reatorino** e sua montagem está esquematizada na Figura 16 e seu custo total foi de R\$329,00. Para a montagem do aparato experimental as mangueiras foram utilizadas como tubulação para as reações. As soluções são aspiradas por duas bombas peristálticas diferentes e unidas pelo conector de engate rápido em Y. Apesar de não representado no esquema, todo o sistema foi isolado de O<sub>2</sub> com a utilização de mangueiras borbulhando N<sub>2</sub> em ambos reagentes e também no produto.



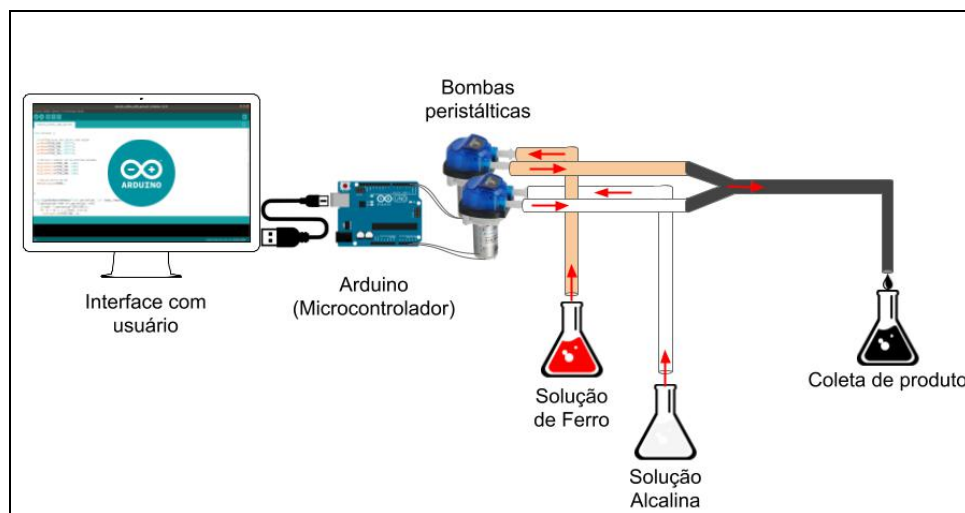


Figura 16: Esquema ilustrativo de Reatorino, reator em fluxo desenvolvido com auxílio de arduino e bombas peristálticas.

### 3.2.2. Calibração do Reatorino

Para relacionar a razão cíclica e a vazão dos motores foi realizada uma curva de calibração em que foi medido em triplicata com o auxílio de uma proveta o volume de H<sub>2</sub>O deslocado após 1 minuto de funcionamento de cada bomba.

### 3.3. Síntese em fluxo de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estabilizadas com citrato

Para o procedimento da síntese em fluxo, de forma análoga à síntese em batelada, foram preparadas duas soluções, uma contendo os sais de ferro e outra contendo NaOH (já com o agente estabilizante) que foram misturadas (a vazão constante) em uma tubulação de poliestireno com 4mm de diâmetro interno. Toda a síntese foi realizada sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e após a coleta do produto, o mesmo foi lavado e ressuspensão em H<sub>2</sub>O como no procedimento em batelada. A vazão estudada foi a vazão total do sistema, considerando-se como a soma das vazões das soluções reacionais, como por exemplo, para uma vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup>, utilizou-se as vazões de 50 mL.min<sup>-1</sup> para cada reagente.

A fim de confirmar se a síntese em fluxo se comportava de forma similar à batelada, uma condição em batelada (Bat\_5, por motivos melhor descritos na seção Resultados e Discussão) foi selecionada para ser testada em fluxo, portanto, foi sintetizado o primeiro produto no Reatorino com as mesmas concentrações da síntese em batelada e um tamanho de reator de 50 cm a uma vazão total de 100mL.min<sup>-1</sup>.

A seguir, no caso do presente trabalho, foi selecionado um total de 4 fatores a serem avaliados: **Concentração total de ferro**, **razão molar citrato/ferro**, **vazão total**

(mL.min<sup>-1</sup>) das bombas peristálticas e **tamanho do reator** (ou seja, o comprimento das mangueiras após o misturador em Y). Para realizar uma triagem do comportamento da síntese de magnetita no aparato desenvolvido, optou-se por utilizar um planejamento fatorial fracionário para estudar como os parâmetros experimentais influenciam no produto final. Este estudo foi realizado variando os parâmetros em diferentes níveis, definidos como máximo, mínimo e central, conforme a Tabela 5. O planejamento fatorial adotado ( $2^{4-1}$ ), consistiu na variação de 4 parâmetros em 2 níveis em 8 condições e uma condição central em triplicata, apresentados na Tabela 6.

Tabela 5: Níveis utilizados nos fatores da síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em fluxo contínuo com concentração de NaOH 5mol.L<sup>-1</sup>

Nível	[Fe]	% Citrato	Vazão total	Tamanho de Reator
<b>Máx. (+)</b>	0,30 mol.L <sup>-1</sup>	10%	150 mL.min <sup>-1</sup>	7,5 m
<b>Mín (-)</b>	0,06 mol.L <sup>-1</sup>	0,01%	10 mL.min <sup>-1</sup>	0,5 m
<b>Central</b>	0,18 mol.L <sup>-1</sup>	5%	100 mL.min <sup>-1</sup>	4,0 m

Tabela 6: Condições experimentais de síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em fluxo. Os símbolos + e - representam, respectivamente, o nível máximo e mínimo segundo a tabela 3.

Condição	[Fe]	% Citrato	Vazão total (mL.min <sup>-1</sup> )	Tamanho de Reator (m)
<b>Flux_1</b>	-	-	-	-
<b>Flux_2</b>	+	-	-	+
<b>Flux_3</b>	-	+	-	+
<b>Flux_4</b>	+	+	-	-
<b>Flux_5</b>	-	-	+	+
<b>Flux_6</b>	+	-	+	-
<b>Flux_7</b>	-	+	+	-
<b>Flux_8</b>	+	+	+	+
<b>Flux_9 (triplicata)</b>	Central	Central	Central	Central

### **3.4. Caracterização das Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

#### **3.4.1. Avaliação de estrutura cristalina e composição**

Para avaliar a estrutura e composição química, foi realizada a difração de raios-X (DRX) do material sintetizado. As análises de DRX para os ensaios em batelada e a primeira síntese em fluxo foram executadas em um difratômetro Ultima IV em varredura contínua, com energia de 40 kV/20mA, na faixa de  $2\theta$  de 20 a 90°, tempo de integração de 0,5 s e passo = 0,02°, utilizando radiação gerada por fonte de cobre ( $K\beta\text{Cu} = 1,39225 \text{ \AA}$ ). Os produtos do planejamento fatorial foram analisados pelo Bruker-D4 Endeavor (com fonte operada a 40kV e 40mA, tempo de integração 0,5s e passo = 0,2°, na faixa de 4 a 80°, radiação de Co-K $\alpha$ 1  $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ). As informações qualitativas de difratogramas foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF-04 (ICDD,2019) em *software* Bruker-AXS Diffrac 5.0.

Como a nanopartícula foi sintetizada de forma suspensa em H<sub>2</sub>O, uma alíquota foi seca em estufa à vácuo e 70°C e, então, levada para análise DRX.

#### **3.4.2. Determinação de peso seco**

Em triplicata, foram retiradas alíquotas de 3 mL das suspensões de nanopartículas obtidas em cada síntese e depositadas em bécheres previamente pesados para secagem em estufa à vácuo 70°C por aproximadamente 12 horas. Após a secagem completa do material, o bécher foi novamente pesado e a massa de produto estimada por diferença de massa.

#### **3.4.3. Tamanho hidrodinâmico das nanopartículas e dispersão de tamanho**

Tal medida é realizada utilizando-se a técnica de DLS (*Dynamic Light Scattering*) com o auxílio do equipamento *Zetasizer* (Nanoseries - Malvern). Para a medida das suspensões de MNP's pelo DLS, o material foi diluído para concentrações em torno de 15 ppm (mg de produto/L H<sub>2</sub>O) com auxílio de balão volumétrico. Além disso, as suspensões foram sonicadas individualmente em banho de ultrassom por 10min (50W) previamente à leitura no equipamento para evitar que agregados pudessem interferir na medida. Desta análise obtém-se a distribuição de tamanhos, o tamanho médio e o índice de polidispersão. A análise neste trabalho se deu de forma qualitativa, isto é, um menor PdI é indicativo de uma menor dispersão de tamanhos, logo, maior homogeneidade de material.

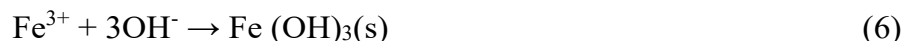
#### **3.4.4. Medida de Potencial Zeta das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

As medidas de potencial zeta foram realizados também no equipamento *ZetaSizer* da Malvern. As suspensões de NPs foram diluídas a uma concentração de 1000 ppm, sonicadas por 10min em banho de ultrassom (50W) e levadas ao equipamento com o auxílio de uma cubeta.

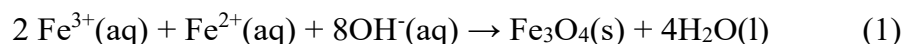
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas em batelada

A co-precipitação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é amplamente estudada na literatura e o seguinte mecanismo é considerado o mais provável (Reações 6,7,8,9) (MASCOLO; PEI; RING, 2013):



Por isso, a reação global é dada, pela Reação 1



Segundo o mecanismo proposto, o hidróxido de ferro II e oxohidróxido de ferro são as espécies que reagem gerando os núcleos de magnetita, portanto, a reação 9 representa a etapa de nucleação. Tendo em vista as reações 6 a 9, baixas concentrações iniciais de base podem levar a baixas concentrações de FeOOH e Fe(OH)<sub>2</sub>, de forma que a supersaturação necessária para a formação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> não é atingida, favorecendo a formação de hidróxido férrico. Reações concorrentes podem ser favorecidas na presença de oxigênio, levando a formação de goethita e maghemita. Estes subprodutos possuem colorações que vão do laranja ao marrom, portanto é importante ressaltar o aspecto visual na síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e o surgimento rápido de uma coloração preta é um indicativo que a reação possa estar ocorrendo nas condições ideais. A concentração inicial de base e o armazenamento do produto são outros dois fatores importantes na obtenção de suspensões estáveis de magnetita.

A Figura 17 mostra o resultado de experimentos realizados bat\_1a e bat\_1b descritos na Seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.** O aspecto visual indica que não foi possível sintetizar magnetita (sólido preto). No primeiro ensaio, as soluções reacionais foram borbulhadas em fluxo de N<sub>2</sub> por 15 min previamente à síntese, mas o fluxo não foi mantido durante o experimento e apenas a formação de um sólido laranja foi observada. Já para o segundo experimento, nas mesmas concentrações reacionais mas com fluxo de N<sub>2</sub> durante a síntese observou-se que no início da adição de ferro à solução alcalina houve a formação de um sólido preto, entretanto, ao final da adição, o sólido escuro começou a tornar-se laranja, o que indicou que a concentração de base não foi o suficiente para manter o pH básico durante a síntese. Desses experimentos

verificou-se a necessidade de fluxo de gás inerte durante a reação bem como a necessidade de uso de base em excesso.



Figura 17: Sínteses em batelada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Reação de co-precipitação de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  com base em proporção estequiométrica e sem completa remoção de  $\text{O}_2$  das soluções.

Esses dois resultados indicaram que o sistema não estava completamente isolado de  $\text{O}_2$  atmosférico e que as proporções reacionais não eram ideais, o que favoreceu a formação de hidróxido férrico. Como visto na Reação 1, a proporção molar seria de 8:3 ( $\text{OH}^-/\text{Fe}_{\text{TOTAL}}$ ). Entretanto ao utilizar a razão estequiométrica, o consumo de hidroxila leva a uma diminuição do pH, que conseqüentemente desfavorece a reação. Ainda, se alinhado a isso há  $\text{O}_2$  no meio, maghemita e goethita podem ser produzidas, aumentando ainda mais o consumo de  $\text{OH}^-$ . Isto é confirmado por Jolivet (2004) que avaliou as titulações de soluções dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  individualmente ou em mistura e verificou que o rápido aumento na proporção  $\text{OH}^-/\text{Fe}$  favorece  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Por isso, nos experimentos seguintes, a concentração de base foi utilizada em grande excesso com uma razão molar 15:1 ( $\text{OH}^-/\text{Fe}$ ). Vale também ressaltar que o material obtido nos primeiros experimentos exibiu baixa ou nenhuma magnetização. Ao corrigir a concentração de base e o fluxo de  $\text{N}_2$  no sistema foi possível obter um produto preto que apresentou comportamento magnético, como será discutido a seguir.

A avaliação visual na síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é de válida importância, pois os reagentes e o produto possuem colorações específicas. A solução de ferro é alaranjada (devido à presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ ) enquanto a solução alcalina (com estabilizante) é incolor. O produto, consiste de um sólido preto e ao acompanhar a mudança de cor na mistura dos reagentes é possível verificar se a síntese foi bem sucedida.

Os produtos provenientes da batelada, de acordo com as condições apresentadas em Materiais e Métodos, foram caracterizados por seu diâmetro hidrodinâmico medido pelo DLS e tamanhos de cristalitos medidos por DRX.

O software *Zetasizer* realiza diferentes cálculos para obter estimativas do

tamanho de partícula. A Tabela 7 sumariza os resultados encontrados no DLS por intensidade e por número e verifica-se que os valores de tamanho de partícula medidos em uma mesma suspensão podem diferenciar dependendo do cálculo utilizado pelo equipamento, como disposto nas colunas Dh por Intensidade e Dh por Número.

Tabela 7: Resultados de DLS para as sínteses em batelada de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Exp	Dh por Intensidade (nm)	Dh por Número (nm)	PdI
Bat 2	344,8 ± 183,2	100,9 ± 54,2	0,418
Bat 3	307,6 ± 109,0	83,01 ± 38,1	0,462
Bat 4	216,7 ± 118,8	89,22 ± 40,9	0,296
Bat 5	379,9 ± 197,4	172,4 ± 71,7	0,570

O detector do DLS atua de forma a gerar uma distribuição de partículas em função da intensidade de luz espalhada. Além disso, utilizando a teoria de Mie obtém-se como resultado uma distribuição de tamanho em função do volume da partícula ou em função da quantidade (número) de partículas em cada tamanho. Como demonstrado na Figura 18, os resultados podem diferir devido à forma como é calculado. Por exemplo, em uma amostra com 50% de partículas com 5 nm e 50% com 50 nm de diâmetro (Figura 18 A), como o volume é proporcional ao cubo do raio ( $r^3$ ), o volume ocupado pelas partículas de 50 nm é 1000 vezes maior que o ocupado pelas partículas de 5 nm (Figura 18 B).

Já a intensidade de espalhamento de luz por pequenas partículas, segundo a equação de Rayleigh, é proporcional ao diâmetro  $d$ , em um meio com índice de refração  $n$ , para um feixe de comprimento  $\lambda$  e intensidade inicial  $I_0$ , em que  $R$  é a distância entre a partícula e o detector e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento da luz (equação 10). A dependência com  $r^6$  faz com que a intensidade da luz espalhada pelas partículas de 50 nm seja  $10^6$  vezes maior que a intensidade da luz espalhada pelas partículas de 5 nm. Isso é um fator importante a ser considerado na hora de analisar os resultados. Com isto em mente, nos ensaios em batelada foram comparadas as medidas de Dh por Intensidade e por Número a fim de definir qual seria o parâmetro resposta.

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left( \frac{d}{2} \right)^6 \quad (10)$$

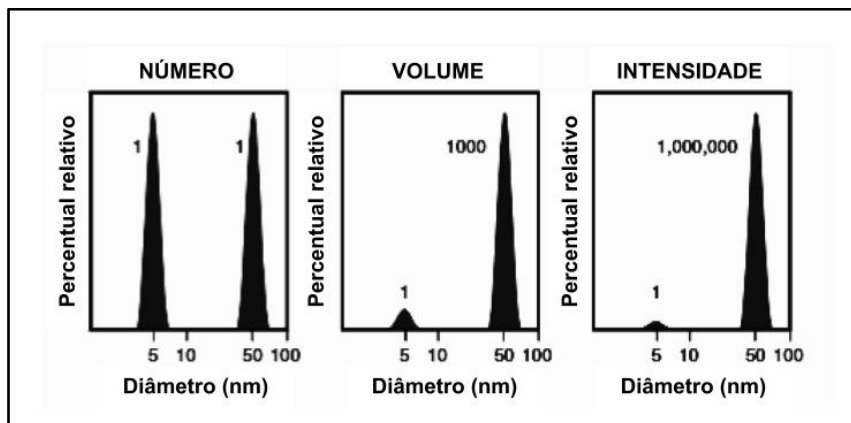


Figura 18: Resultados de medida de tamanho por DLS. DLS para uma mesma amostra, que contém na proporção 1:1 nanopartículas de 5 nm e 50 nm. Em (A) a medida por quantidade de partículas demonstra a mesma intensidade de sinal para as partículas. Em (B), como o volume das partículas maiores é maior, o sinal será ampliado proporcionalmente a  $r^3$ . Em (C) o sinal de intensidade de luz espalhada por partículas menores pode ser sobreposto pelo sinal de partículas maiores, visto que as últimas possuem maior capacidade de espalhamento segundo a lei de Rayleigh. Adaptado do manual do usuário *Malvern ZetaSizer Nano Series User Manual*

Assim sendo, na medida de tamanho de partícula resultante do equipamento o cálculo por intensidade de luz espalhada pode gerar resultados em que as menores partículas são “ofuscadas” por maiores o que explica os valores de  $D_h$  por Intensidade dispostos da Tabela 6 serem maior que os valores de  $D_h$  por número. Sendo assim, por se tratar de um material nanométrico, a presença de pequenas partículas de poeira ou até a formação de agregados maiores, pode gerar essa diferença entre os valores calculados, assim, optou-se por utilizar como resposta principal o  $D_h$  por número (nm) calculado pelo DLS.

Avaliando os resultados de  $D_h$  por número da Tabela 7 nota-se que nos experimentos bat\_2 e bat\_3 em que se variou a razão do volume NaOH/Fe de 9:1 para 1:1 houve uma diminuição do tamanho hidrodinâmico médio o que indicou que é possível realizar a síntese em misturas de volumes iguais dos reagentes.

Os experimentos bat\_3 e bat\_4 diferiram pelo momento de adição do estabilizante. Uma adição prévia do estabilizante em bat\_4 também proporcionou pouca diferença em  $D_h$ , mas diminuição significativa no índice PdI, indicando um material mais monodisperso. Por fim, os experimentos bat\_4 e bat\_5 diferem pela concentração de estabilizante, ambos com adição prévia do estabilizante. Como há menos estabilizante na última síntese, houve um maior tamanho hidrodinâmico e maior polidispersão. Entretanto, a literatura indica que a cristalinidade das nanopartículas pode ser influenciada pela concentração de estabilizantes, aumentando a tendência de gerar cristais amorfos quanto maior a concentração de estabilizante (BEE; MASSART;



NEVEU, 1995).

A seguir, avaliou-se a cristalinidade do material e os tamanhos de cristalitos pela técnica de DRX. A Tabela 8 apresenta os resultados dos cálculos para os tamanhos de cristalitos por DRX. Com auxílio do *Fityk*, um software gratuito que permite o ajuste de curvas gaussianas (entre outras funcionalidades) a um conjunto de dados, foi possível estimar as larguras dos picos de difração necessários para o cálculo pela equação de Scherrer.

Tabela 8: Diâmetro de cristal para sínteses em batelada. Calculado pela equação de Scherrer.

Exp	Média Tamanho Cristalito (nm)	Desv Pad %	Pico de maior intensidade (nm)
Bat_2	7,00	6,63%	6,65
Bat_3	6,35	18,12%	5,51
Bat_4	6,07	20,20%	5,87
Bat_5	6,52	10,01%	5,95

Com os resultados obtidos tanto pelo DLS quanto pelo DRX foram obtidos os parâmetros iniciais para a síntese em fluxo. O experimento bat\_5 foi selecionado como condição propícia a ser otimizada pela síntese em fluxo. Apesar de não ser a condição de menores tamanhos de partícula em suspensão, seu tamanho de cristalito foi médio (entre as 4 sínteses) e o desvio padrão foi de apenas 10%. Além disso essa condição está de acordo com o recomendado pela literatura para a síntese de nanocristais de magnetita.

#### 4.2. Automação do sistema para reação em fluxo (Reatorino)

Vale ressaltar que, caso desejado reduzir os custos do projeto (ainda mais), o *shield* pode ser substituído por um circuito elétrico razoavelmente simples que se utiliza de algumas resistências e um transistor (do tipo FET - *field effect transistor*). Por se tratar de um componente de baixo custo, foi optado pelo uso do *shield* a fim de agilizar e facilitar a montagem do reator em fluxo.

Com as bombas peristálticas calibradas, foi possível controlar as duas (uma para cada solução, como mostrado Seção 3.3) para que trabalhassem com a mesma vazão durante as sínteses.

A foto apresentada na Figura 19 mostra a o momento da mistura no conector de engate rápido da solução de ferro (laranja) e da solução alcalina (transparente) e a consequente precipitação da magnetita (sólido preto).



Figura 19: Foto da síntese em andamento com auxílio de Reatorino. Nesta foto está exibido o momento de encontro das soluções reacionais (solução de ferro alaranjada e solução alcalina transparente) levando à precipitação de magnetita (sólido preto).

Conforme discutido na Seção 3.2, o primeiro passo para o controle das bombas peristálticas é entender como as vazões e o ciclo de trabalho do MLP se relacionam. Por isso, as bombas foram calibradas para obtenção de uma relação entre o ciclo de trabalho do motor, controlado pelo Reatorino, e a vazão obtida. As calibrações foram realizadas com auxílio de uma proveta, em triplicata para uma faixa de ciclo de trabalho (%) e foi realizada uma regressão linear para se obter os coeficientes da reta (Figura 20).

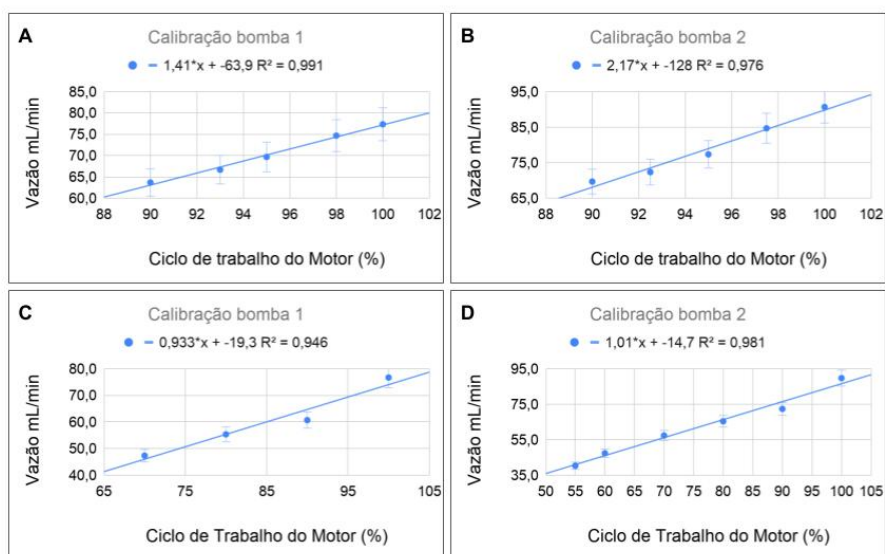


Figura 20: Curvas de calibração para as bombas em diferentes regiões de trabalho. Nas figuras A e B as bombas foram calibradas na faixa de 90 a 100% de razão cíclica. Nas figuras C e D as bombas foram calibradas na faixa de 70 a 100% e 55 a 100%, respectivamente.

A partir da regressão linear das curvas da Figura 20 foi possível obter os coeficientes que relacionam o ciclo de trabalho da bomba com a vazão. Assim, estes coeficientes foram inseridos no código de programação do Arduino para permitir que o usuário do programa selecione a vazão desejada para cada uma das bombas sem necessidade de cálculos, basta inserir o valor desejado e esta será a vazão, caso o valor esteja dentro da faixa de trabalho da bomba.

Entretanto, apesar de ser encontrado um bom comportamento linear que relaciona vazão e razão cíclica, as bombas apresentaram um comportamento errático, no sentido de que a calibração era estável por apenas algumas semanas. Além disso, apesar das bombas serem em teoria iguais, a faixa de trabalho de ambas foi extremamente diferente. A bomba 1 foi capaz de trabalhar em vazões mínimas de 45 mL.min<sup>-1</sup> e vazões máximas em torno de 80 mL.min<sup>-1</sup> (equivalentes a 70 e 100% de razão cíclica). A bomba 2, por sua vez, foi capaz de trabalhar entre 40 e 90 mL.min<sup>-1</sup> (50 e 100% de ciclo de trabalho). Notou-se, portanto, que o motor possui um ciclo de trabalho mínimo para seu funcionamento.

Por fim, foi desenvolvido um código que permitiu que qualquer usuário leigo faça uso do Reatorino apenas digitando a vazão desejada para cada bomba. O código do programa pode ser visto no Anexo I. Entretanto, notou-se que cada uma das bombas possui uma faixa de funcionamento, bem como vazões máximas e mínimas bem diferentes. Além disso, apesar do comportamento das bombas ser aproximadamente linear em diferentes faixas, fica claro, ao comparar os Figura 20 A e Figura 20 C ou Figura 20e Figura 20 D, que a linearidade da bomba possui diferentes comportamentos para diferentes faixas de ciclo de trabalho.

### **4.3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizado em fluxo**

#### **4.3.1. Ensaio Preliminar em Fluxo**

A primeira síntese para testar o sistema em fluxo foi realizada com as mesmas concentrações do experimento Bat\_5 e por isso ambos resultados são apresentados na Tabela 9.

O difratograma apresenta os picos em  $2\theta$  igual a 30,2°, 35,5°, 43,2°, 53,7°, 57,2°, 62,8° e 74,5° atribuídos à difração nos planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) característicos de estruturas cúbicas de face centrada, comprovando que as partículas obtidas podem ser constituídas de magnetita e/ou maghemita. Vale ressaltar que pela técnica de DRX é possível diferenciar a magnetita e maghemita de outros óxidos de ferro como hematita ou goethita, mas não é possível distingui-las entre si devido à mesma estrutura cúbica de face centrada nos oxigênios de ambos minerais (Anexo II) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Tabela 9: Resultados de síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em fluxo e batelada com as mesmas concentrações.  $0,3\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}_{\text{TOTAL}}$  ( $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  2:1) e 5% de Citrato/ $\text{Fe}_{\text{TOTAL}}$

Exp	Cristalito (nm)	Desv Pad %	Dh (nm)	PdI
Bat_4	6,52	10,01%	$172,4 \pm 71,7$	0,570
Flux_teste	7,14	8,55%	$104,7 \pm 39,0$	0,195

Conforme mostrado no difratograma da Figura 21, verificou-se que o perfil cristalográfico do primeiro teste para a síntese de NP's de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em fluxo era o mesmo que o dos produtos em bateladas, mostrando-se assim, possível a realização de mais ensaios.

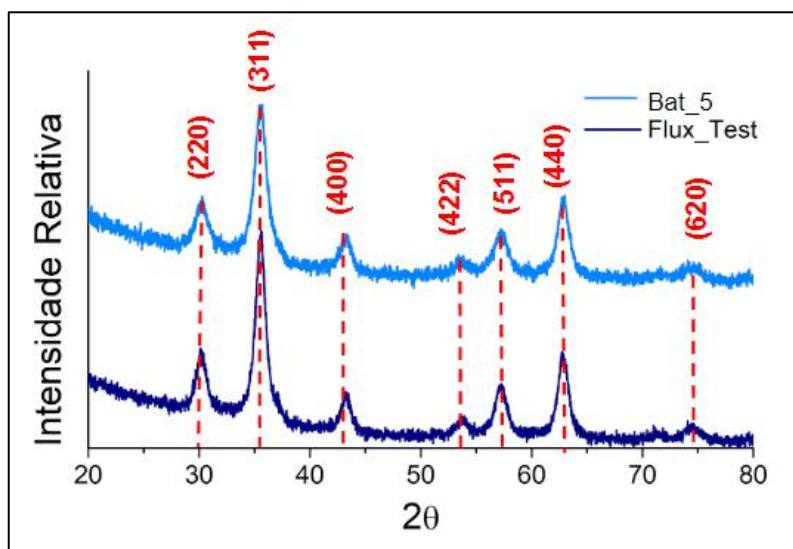


Figura 21: Perfil de difratograma normalizado e sobreposto para as sínteses de NP's de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  característico para a batelada (representado pelo experimento Bat\_5) e para a primeira síntese em fluxo (Flux\_Teste).

Pelos resultados do difratograma foi possível calcular os tamanhos de cristalito e obteve-se um tamanho de 7,14nm para a síntese em fluxo ser maior que 6,52 nm calculado para a batelada. O índice de polidispersão (PdI), por outro lado, indica uma dispersão mais estreita de tamanhos (monodispersão) para a síntese em fluxo quando comparado à batelada. A polidispersão do ensaio em batelada pode ser indicativa de maior quantidade de agregados e, portanto, maior número de Dh, como verificado também na Tabela 9.

Assim sendo, este resultado demonstrou que o Reatorino é aplicável na síntese de MNP's em fluxo, por isso a próxima etapa deste trabalho foi estudar como os diversos parâmetros poderiam influenciar nas propriedades das nanopartículas a fim de verificar se seria possível encontrar melhores condições de síntese. Neste contexto, a otimização

se diz quanto às propriedades de tamanho, estabilidade e polidispersão, em que se busca a minimização dos valores medidos de Dh, PZ, PdI e Tamanho de Cristalito.

#### 4.3.2. Planejamento Fatorial

A primeira resposta sobre a síntese é obtida durante o processo de lavagem da magnetita. Para todas as condições descritas foi possível notar que as nanopartículas decantam na presença de um ímã de Neodímio, como visto na Figura 22. Portanto, como esperado para nanopartículas de magnetita ou maghemita, todas partículas obtidas apresentam propriedades magnéticas.

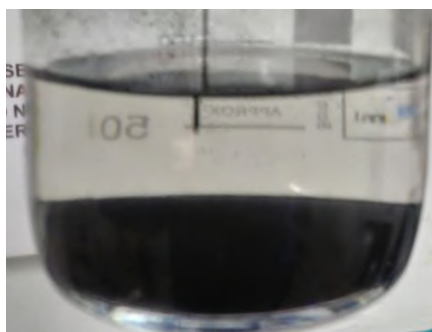


Figura 22: Sedimentação de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em  $\text{H}_2\text{O}$  sintetizadas, após decantação ao sobrepor o recipiente contendo a suspensão a um ímã de neodímio

Para a otimização das sínteses em fluxo foi realizado o planejamento fatorial do tipo  $2^{4-1}$  conforme discutido anteriormente. As nanopartículas obtidas pelo planejamento fatorial foram caracterizadas de acordo com seus Dh, potencial zeta, PdI e tamanho de cristalito (DRX) conforme dispostos na Tabela 10. O diâmetro medido por número foi utilizado como resposta em detrimento dos diâmetros de partícula por intensidade e por volume devido a uma maior interferência de agregados, dificultando a visualização dos dados, pelos motivos já descritos na Seção 4.1.

Através do software Minitab foi possível realizar a análise dos resultados obtidos para planejamento fatorial. Assim sendo, foram calculados os efeitos dos fatores estudados bem como sua significância. O cálculo dos efeitos pode ser realizado utilizando-se a matriz de planejamento ou pela diferença da média aritmética entre as condições de máximo e de mínimo de cada fator.

Tabela 10: Resultados de potencial zeta, Pdi, Dh e tamanho de cristalito para as partículas obtidas pelas sínteses em fluxo do planejamento fatorial

Condição	Potencial Zeta (mV)	PdI	Dh (nm)	Tamanho do Cristalito (nm)
Flux_1	-43,5	0,152	105,4	6,45
Flux_2	-33,5	0,192	56,65	9,14
Flux_3	-42,5	0,185	68,26	7,32
Flux_4	-39,2	0,216	75,69	8,04
Flux_5	-43,5	0,424	43,54	5,38
Flux_6	-33,1	0,186	79,52	8,15
Flux_7	-15,5	0,200	74,96	5,84
Flux_8	-32,3	0,258	54,77	8,55
Flux_9_a	-35,9	0,226	55,81	8,97
Flux_9_b	-55,50	0,233	42,65	8,49
Flux_9_c	-42,4	0,203	48,11	8,66

Tabela 11: Efeitos dos parâmetros nas propriedades dos produtos. Onde **A = [Fe]**, **B = Citrato/Fe**, **C = Vazão total do sistema**, **D = Tamanho do Reator**. Os efeitos se referem à variação obtida pelas medidas de DLS, DRX e Potencial Zeta dos produtos do planejamento fatorial. As células destacadas possuem os efeitos considerados estatisticamente significativos ( $p < 0.05$ ).

Fator	Efeito (%)			
	Dh (DLS)	PdI	Potencial Zeta	Tamanho (DRX)
[Fe] (A)	-7,71%	-15,59%	-18,15%	30,20%
Citrato/Fe (B)	-2,70%	-14,02%	-22,06%	2,14%
Vazão total (C)	-20,28%	39,60%	7,84%	-10,29%
Tamanho de reator (D)	-41,30%	37,58%	0,05%	6,49%
AB (+ CD)	1,37%	28,83%	20,33%	-6,90%
AC (+ BD)	18,94%	-24,79%	-9,57%	7,03%
AD (+ BC)	7,44%	-20,08%	-12,86%	3,70%

Os efeitos percentuais expostos na Tabela 11 representam o quanto a variação do nível mínimo (-) para o nível máximo (+) de um ou mais fatores afeta cada característica das partículas obtidas.

Vale ressaltar que, devido à escolha do planejamento fatorial **fracionário**, não é possível identificar todos os efeitos. Como por exemplo, os efeitos de interações de 2 fatores e confundem entre si, onde o efeito de AB está atrelado a CD, AC a BC e AD a BD. Por isso, as interações de dois fatores apresentadas na Tabela 11 estão representados da forma AB (+ CD), mostrando que neste planejamento os efeitos da variação AB são

iguais aos efeitos da variação CD. Esse conflito entre as interações de dois fatores pode ser resolvido ao completar o planejamento fatorial fracionário, ou seja, se desejado, podem ser realizados mais experimentos irão permitir realizar a diferenciação entre estes efeitos.

Já os efeitos das interações de três fatores estão atrelados aos efeitos individuais, como A + BCD, B + ACD, C + ABD e D + ABC, onde A é a concentração de ferro, B a razão citrato/Fe, C é a vazão total e D é o tamanho do reator. Seguindo o princípio da navalha de Occam (BENÍCIO; SCARMINIO; BRUNS, 2001) podemos considerar que o efeito da variação de três fatores é desprezível frente à variação de um único fator. Assim sendo, é estatisticamente mais provável que os fatores individuais sejam mais importantes que os fatores de uma interação tripla e com isso é possível estimar o efeito individual em um planejamento  $2^{4-1}$ .

Nas seções seguintes serão discutidos os efeitos de cada parâmetro experimental nas características das nanopartículas.

#### 4.3.2.1. Efeitos no Diâmetro Hidrodinâmico

Assim sendo, por exemplo, para o Dh (Tabela 11, coluna 2) é possível verificar que o aumento da **concentração de ferro** (fator A) proporcionou uma diminuição de 7,71%, enquanto o aumento da **razão citrato/ferro** (fator B) reduziu apenas 2,70%. Tal efeito bruto pode ser entendido como o aumento da saturação de ferro possibilita um maior número de cristais durante a etapa de nucleação logo após a mistura dos reagentes, conseqüentemente, um tamanho médio menor para os cristais. O aumento da concentração de estabilizante também diminuiu (apesar de pouco) o diâmetro das partículas, pois, com mais estabilizante, espera-se que os cristais sejam mais rapidamente estabilizados e desfavorecendo seu crescimento.

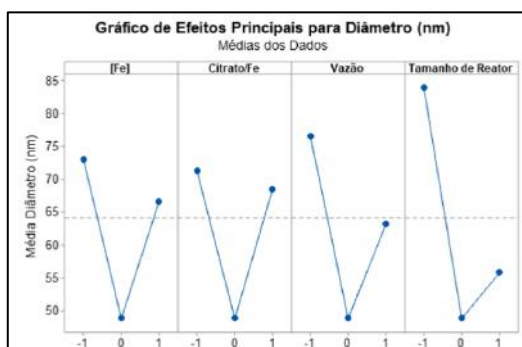


Figura 23: Gráfico de efeitos em Diâmetro de partícula

A Figura 23 demonstra como cada variável do planejamento fatorial se comporta frente ao diâmetro hidrodinâmico de partícula (medido por número), em que os valores -1,0, +1, correspondem aos níveis estudados de cada fator (mínimo, central, máximo). A Figura 23 complementa a Tabela 9 com o efeito do ponto central. Ao avaliar em conjunto estes dados verifica-se que os dados sugerem um comportamento quadrático para as faixas estudadas dos quatro fatores e que, como o almejado na síntese de nanopartículas é um menor diâmetro, a condição de ponto central (para todos fatores) é a que favorece o menor raio hidrodinâmico. Tal assertiva também pode ser vista nos gráficos de superfície de resposta expostos na Figura 24. Os efeitos foram pareados segundo a Tabela 11, exibindo, portanto, a interação da concentração de ferro com os outros parâmetros, respectivamente, razão citrato/Fe (Figura 24 A), vazão total do sistema (Figura 24 B) e com tamanho de reator (Figura 24 C). Para estas superfícies de resposta é possível notar que o ponto central proporcionou o menor Dh.

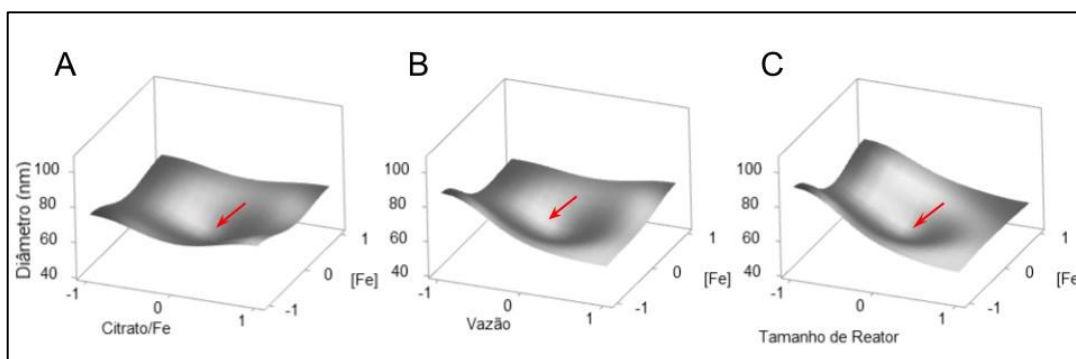


Figura 24: Superfície de Resposta para o Dh. Relaciona Dh medido em DLS com as variáveis (A) concentração de ferro e razão citrato/ferro, (B) concentração de ferro e vazão e com (C) concentração de ferro e tamanho de reator. As setas indicam as regiões de mínimo na superfície.

Entretanto, uma aparente divergência entre os resultados pode ser verificada de acordo com os efeitos de **vazão** (C) e **tamanho de reator** (D). Ambos os efeitos para os fatores C e D foram negativos, proporcionando uma redução de Dh de 20 e 40% respectivamente. O tempo de residência no reator pode ser definido como o tempo para o produto alcançar o frasco de coleta ao sair do misturador. Aumentar a vazão implica em **diminuir o tempo de residência** o que proporcionou partículas 20% menores. Já o aumento do reator, implicaria em **aumentar tempo de residência**, que por sua vez, diminui o raio hidrodinâmico em 40%.

Tal percepção, supostamente contraditória, pode ser explicada por dois conceitos. O primeiro consiste na alteração do número de Reynolds ao alterar a vazão, variando, portanto, não só o tempo de residência. Entretanto, os valores do índice de



Reynolds variam de 50 a  $790^2$  e, portanto, ambos se encontram em regime laminar. Outra explicação consiste do discernimento de que, apesar de todos os fatores possuírem efeitos mensuráveis pelos experimentos, nem todos os efeitos podem ser considerados significativos.

Então, para confirmar se todos as variáveis reacionais estudadas são estatisticamente significativas (nas condições avaliadas), pode-se verificar através do diagrama de Pareto (Figura 25) com os efeitos de cada fator padronizados, que apenas o Tamanho de Reator impactou de forma estatisticamente significante. Isto significa que os efeitos dos outros fatores estudados, por mais que mensuráveis estão abaixo do erro experimental. Portanto, das variáveis e condições estudadas, o tamanho de reator pode ser considerado como aquele que possui efeito majoritário no tamanho de partícula.

Portanto, uma possível explicação para a diminuição de  $D_h$  em aproximadamente 40% pelo aumento do reator pode estar relacionada ao tempo de residência. É razoável supor que com maior tempo o equilíbrio entre a coordenação de citrato na superfície da nanopartícula seja favorecido, o que promove uma estabilização melhor, diminuindo efeitos de agregação e, conseqüentemente, diminuindo  $D_h$ .

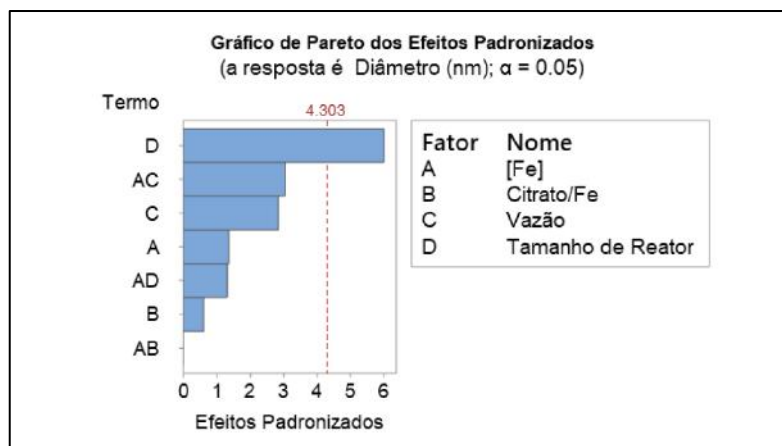


Figura 25: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores no diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas

<sup>2</sup> Este coeficiente adimensional caracteriza o regime de escoamento de um fluido pode ser calculado por meio da equação:  $Re = \rho u L / \mu$

Onde  $\rho$  = massa específica do fluido aproximado pelo valor da água =  $998,2 \text{ kg.m}^{-3}$

$\mu$  = viscosidade dinâmica do fluido aproximada pelo valor da água =  $0,001 \text{ mPa.s}$

$L$  = diâmetro interno do tubo utilizado =  $0,4 \text{ cm}$

$u$  = velocidade de escoamento em  $\text{m/s}$  (facilmente convertida da vazão em  $\text{mL.min}^{-1}$  se conhecido o diâmetro do tubo)

#### 4.3.2.2. Efeitos no índice de polidispersividade medido por DLS

Além do tamanho das nanopartículas é importante, também, avaliar a homogeneidade das partículas em suspensão, o que pode ser verificado pelo índice de polidispersividade (PdI). Na Tabela 9 (Coluna 3), verifica-se que todos os produtos possuem  $PdI < 0,5$  o que é considerado por muitos autores na literatura como uma monodispersão. Pela Tabela 10 (coluna 3) vemos que o efeito para a **concentração de ferro** (A) e **concentração de citrato** (B) são negativos, ou seja, o valor de PdI diminui com o aumento desses fatores. Enquanto para **vazão** (C) e **tamanho do reator** (D) são positivos. Isto também é corroborado pelo gráfico de efeitos para o índice de polidispersão (Figura 26), que mostra um decaimento aproximadamente linear para [Fe] e citrato/Fe, enquanto para a vazão e para o tamanho do reator um crescimento aproximadamente linear. A luz destes dados imagina-se que o aumento da [Fe], que também diminuiu o tamanho de partículas, permitiu uma maior saturação e maior número de núcleos formados na mistura, o que diminui nucleações secundárias durante a fase de crescimento e aumenta a homogeneidade das partículas. Para a razão citrato/Fe, também era esperado a diminuição da polidispersão visto que uma maior concentração de estabilizante implica em uma maior capacidade e maior velocidade para estabilizar e impedir o crescimento das partículas.

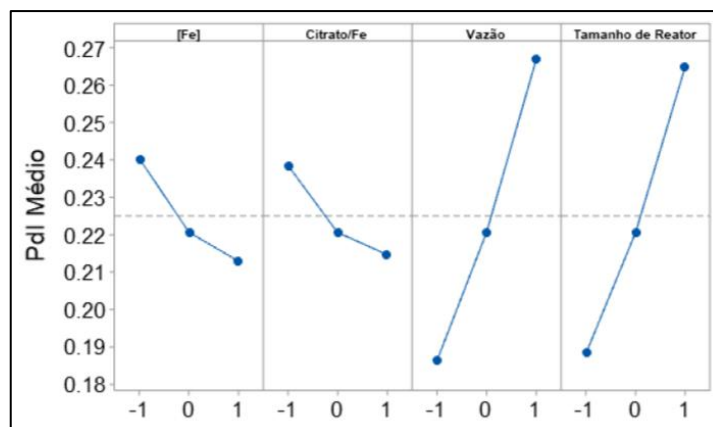


Figura 26: Gráfico de efeitos dos fatores no PdI

A vazão e o tamanho de reator foram diretamente proporcionais ao PdI. Para a vazão, se avaliarmos pelo índice de Reynolds, no nível máximo, temos que o índice de 790, apesar de ainda distante do regime transiente (2100 a 4000), é muito maior se comparado ao valor no nível mínimo (50). Com isto, há um regime de escoamento com propriedades diferentes que pode ser o responsável por promover a agregação dos

cristais.

Apesar da hipótese inicial do crescimento dos cristais pela teoria clássica de nucleação como exemplificado na Curva I da Figura 27, em que núcleos são formados em um único evento seguidos pelo crescimento por difusão, outras formas de crescimentos devem ser levadas em consideração, visto que no sistema em fluxo não há difusão axial.

De forma análoga, o aumento do tamanho do reator, indica que há duas possibilidades para o aumento do PDI. A primeira seria a formação de novos núcleos ao longo da fase de crescimento, entretanto isto é extremamente improvável visto que a supersaturação atingida pelo excesso de base ao misturar as soluções reacionais cai rapidamente após a primeira etapa de nucleação e se mantém baixa devido à ausência de difusão axial. Este cenário apesar de improvável, está representado pela Curva III da Figura 27, que mostra núcleos menores e maiores devido a múltiplos eventos de nucleação seguidos pelo crescimento por Amadurecimento de Ostwald. Neste tipo de crescimento, devido ao equilíbrio de solubilidade, partículas menores são consumidas e partículas maiores crescem, mas isto é um processo de crescimento termodinâmico e não cinético. À luz dos resultados encontrados é provável que este também não seja o tipo de crescimento encontrado no reator em fluxo.

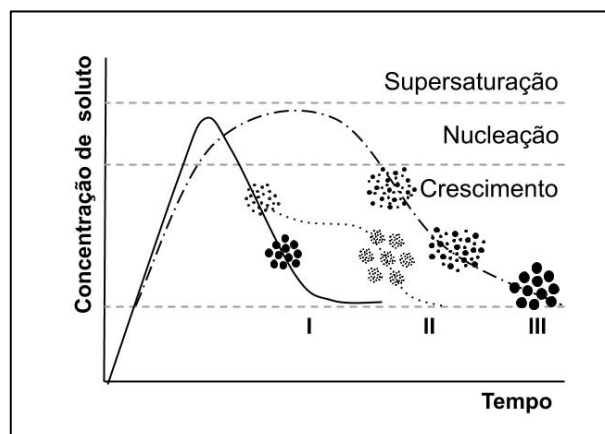


Figura 27: Tipos de crescimento de cristal. (I) Etapa única de nucleação seguida de crescimento homogêneo por difusão (teoria clássica de nucleação). (II) Crescimento por agregação de partículas menores. (III) Múltiplos eventos de nucleação seguidos de crescimento por amadurecimento de Ostwald.

Uma alternativa ao crescimento por difusão e ao amadurecimento de Ostwald consiste no crescimento por agregação (Curva II - Figura 27), em que partículas menores se unem para formar o produto final. A Figura 27 demonstra estas três teorias de crescimento de cristais em que a mais provável segundo sugerem os dados seria por

agregação (Curva II) ou até um misto entre os três comportamentos.

Apesar de válida a discussão individual para cada fator da síntese, os mesmos não podem ser olhados apenas individualmente, já que o gráfico de efeitos verifica apenas a média para cada fator e não verifica como ocorre a interação com outros fatores. Ao avaliar a superfície de resposta do índice de polidispersão em função destes fatores em conjunto de forma pareada verifica-se diferentes regiões de menor índice, logo, menor polidispersão (indicado pelas setas na Figura 28). Diferentemente do Dh, o Pdl não é mínimo no ponto central, indicando que, apesar de menor diâmetro hidrodinâmico, o ponto central possui maior polidispersividade, ou seja, partículas menores com um maior desvio padrão. Portanto, nota-se na Figura 28 A que para baixas concentrações de ferro, uma maior proporção de citrato promove a monodispersão, enquanto para maiores concentrações de ferro, apesar de pouca variação, a menor concentração de citrato promove o menor Pdl. Já nas Figura 28 B e 25 C percebe-se que a menor vazão do sistema ou menor tamanho de reator, proporcionam o menor Pdl para todas concentrações de ferro.

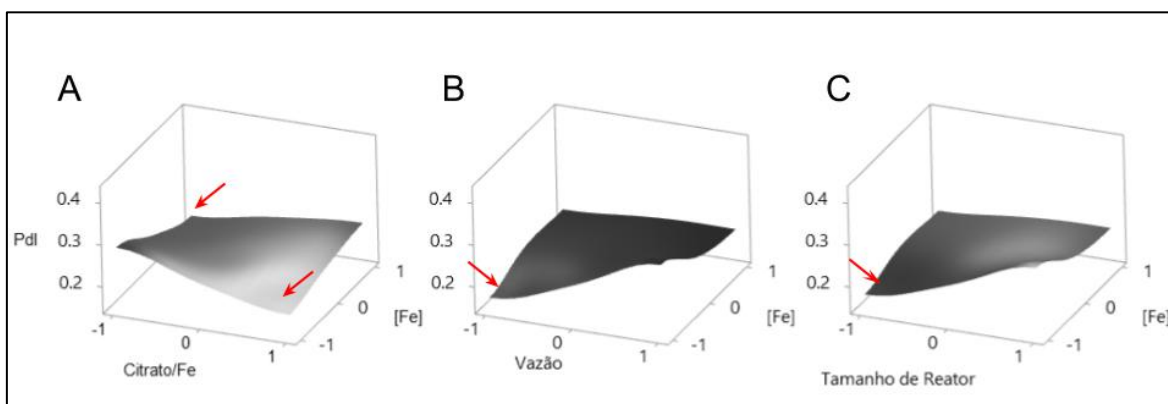


Figura 28: Superfície de resposta para Pdl. Relaciona Pdl medido em DLS com as variáveis (A) concentração de ferro e razão citrato/ferro, (B) concentração de ferro e vazão e com (C) concentração de ferro e tamanho de reator. As setas indicam as regiões de mínimo na superfície.

De forma análoga ao que foi descrito para o Dh, convém avaliar quais variáveis possuem efeitos significativos, considerando-se um  $\alpha < 0,05$ . Isto significa que existe apenas 5% de chance de os efeitos estudados serem frutos de um erro aleatório e não da mudança na variável. Conforme exibido no Diagrama de Pareto da Figura 27 nota-se que os efeitos individuais mais significativos consistem em vazão e tamanho de reator. O gráfico de Pareto ainda mostra que as interações de dois fatores também são significativas, mas devido à natureza do planejamento fatorial  $2^{4-1}$  tais interações não

serão discutidas pelos motivos já previamente citados.

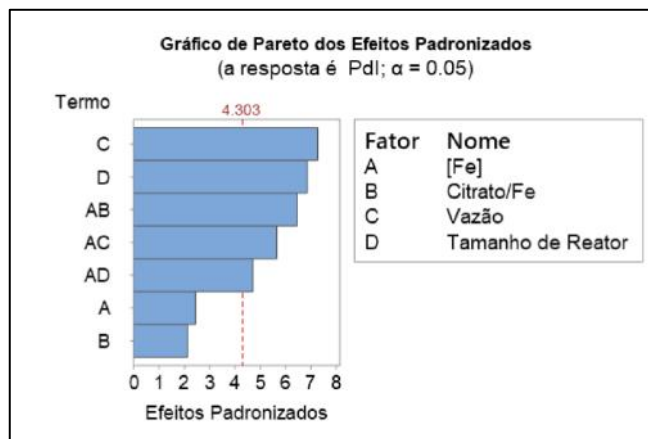


Figura 29: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores no PdI

#### 4.3.2.3. Efeitos no tamanho médio de cristalito calculado a partir de DRX

Para o tamanho calculado a partir dos difratogramas, o principal fator foi a concentração de ferro, como visto na Diagrama de Pareto (Figura 30). Conforme destacado na Tabela 11, o aumento de ferro proporcionou um acréscimo médio de 30% nos tamanhos dos cristalitos.

Apesar do total de ferro possuir diferentes efeitos para os diversos parâmetros estudados, estes efeitos só foram significativos para o DRX. Assim sendo, para Dh, PdI e PZ, os efeitos podem estar atrelados ao erro experimental e por isso foram considerados não significativos.

Uma maior concentração de ferro permite atingir a saturação mais rapidamente e formar mais centros de nucleação. Como discutido na Seção anterior, podemos assumir que se o regime de crescimento dos cristais é via aglomeração, um maior número de núcleos permite uma maior agregação, aumentando, portanto, o tamanho médio dos cristalitos.

Além da concentração de Fe, a vazão teve um pequeno efeito no limite para ser considerado estatisticamente significativo segundo o Gráfico de Pareto (Figura 30), portanto é razoável avaliar a superfície de resposta para ambos fatores (Figura 31). É possível notar nesta superfície que o ponto central proporcionou maiores tamanhos de cristalitos contrário às medidas de DLS. Também se percebe que o menor tamanho de cristal se obteve para a maior vazão e menor concentração de ferro.

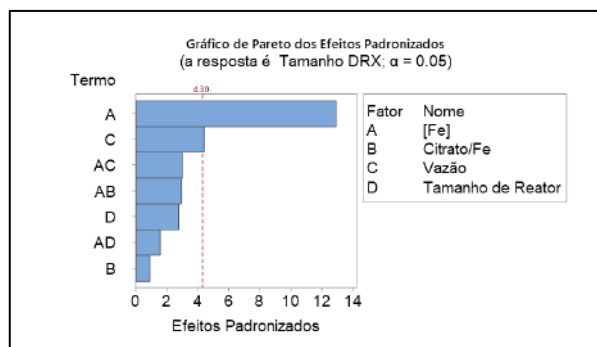


Figura 30: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores no tamanho de cristalitos

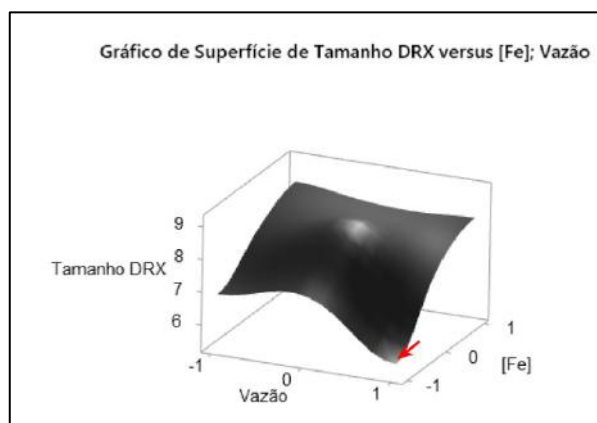


Figura 31: Superfície de resposta para os diâmetros de cristalitos. Valores calculados pela equação de Scherrer em relação aos fatores concentração de ferro e vazão total do sistema, destacado pela seta a região de menor tamanho de cristalitos.

#### 4.3.2.4. Efeitos no Potencial Zeta (PZ)

O potencial zeta foi escolhido como parâmetro indicativo da estabilidade das NPs em suspensão pelos motivos descritos na Seção 1.3.3. Ao avaliar as superfícies de resposta (Figura 32) e o gráfico de efeitos (Figura 33), verificou-se que a condição de ponto central proporcionou os menores valores (valores mais negativos, portanto maiores em módulo) para o potencial zeta.

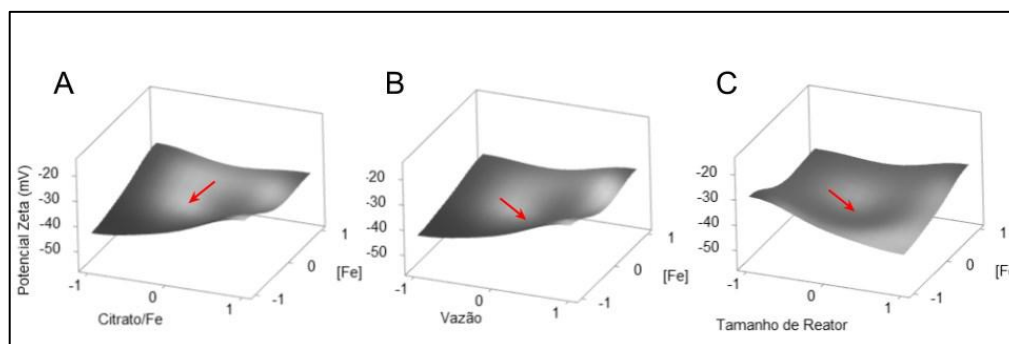


Figura 32: Superfícies de resposta para PZ. Relaciona o PZ com os fatores concentração de ferro e vazão total do sistema, destacado pela seta a região de menor tamanho de cristalitos.

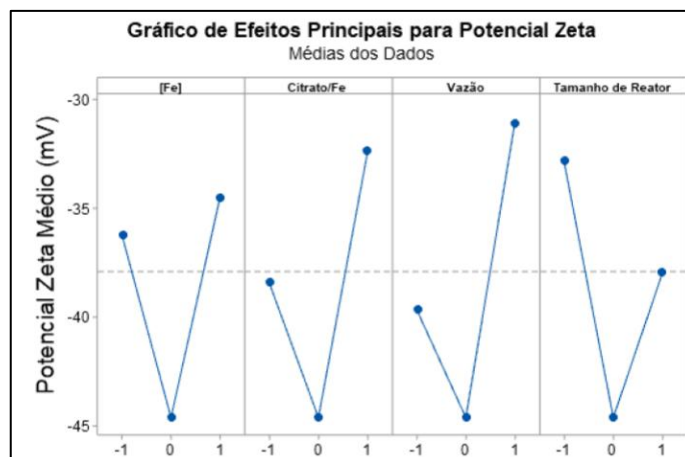


Figura 33: Gráfico de efeitos para o PZ

Entretanto, ao avaliar o gráfico de Pareto (Figura 34) para os efeitos estudados, nota-se que nenhum fator foi considerado estatisticamente significativo, o que indica que todos efeitos podem ser apenas resultado de erros experimentais aleatórios, impossíveis de controlar.

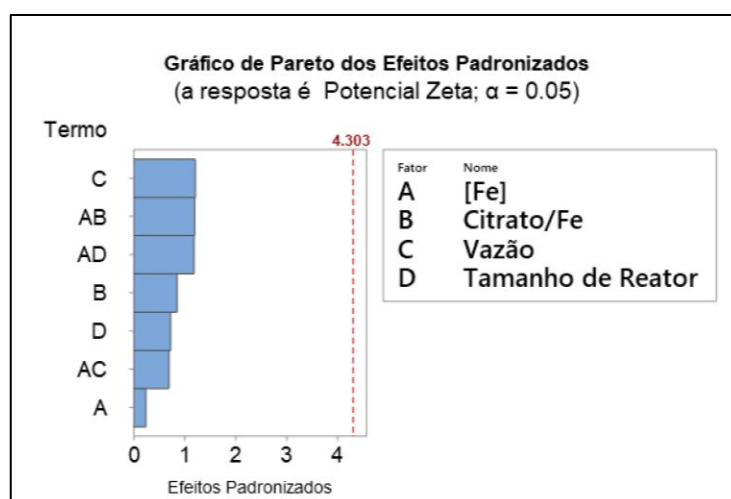


Figura 34: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores no PZ

Também é possível notar que na Tabela 10 os valores de potencial zeta para a condição Flux\_9 realizada em triplicata possui um alto erro. Tendo em vista que o erro da triplicata é utilizado para estimar o erro experimental das outras condições de síntese, entende-se que o erro experimental associado ao PZ pode ter mascarado qualquer efeito da variação dos parâmetros experimentais. Apesar disso, ao avaliar os resultados de PZ na Tabela 10 verifica-se que todos os valores são menores que -30mV, exceto a medida do experimento Flux\_7 com um valor de -15mV. Esses estão em concordância com o aspecto visual das sínteses, pois, pôde ser verificado visualmente após 5 dias de

armazenamento das suspensões, que a síntese Flux\_7 decantou (Figura 35), o que corrobora a sua instabilidade estimada por PZ e as informações dispostas na literatura sobre estabilidade de coloides (Tabela 2 da Seção 1.3.3.)



Figura 35: Foto de suspensões de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  armazenadas em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) 5 dias após a síntese. Verifica-se que a condição MP21\_7 (Flux\_7) apresentou maior instabilidade devido à decantação do produto.

Sobre as medidas diâmetro hidrodinâmico há fortes indícios de agregação das partículas em suspensão, pois algumas amostras necessitaram de maior tempo no ultrassom a fim de gerar medidas mensuráveis pelo equipamento. O experimento Flux\_2 por exemplo, teve seu Dh medido em 200nm e 56nm após sonicar a suspensão em ultrassom por mais 10 minutos. Para minimizar o erro as amostras foram todas sonicadas pelo mesmo intervalo de tempo, entretanto, é notável tal diferença.

A fim de confirmar a agregação das nanopartículas pode-se realizar medidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*). As imagens obtidas por TEM possibilitam mensurar os tamanhos de partículas e, por conseguinte, sua distribuição, por isso, pode ser considerada uma medida mais acurada para a polidispersividade do material. Tal técnica permite também verificar se os tamanhos das partículas são equivalentes aos diâmetros medidos pela equação de Scherrer e, portanto, compostas por monodomínios cristalinos como é esperado.

Considerando-se a tabela de efeitos, as superfícies de resposta e os gráficos de Pareto para cada variável resposta pode-se propor uma condição a fim de minimizar tamanho de partícula, PDI e potencial zeta. De acordo com o efeito observado pelos dados do DRX, fica claro que a concentração de ferro ótima seria a de menor valor, que favorece menores cristalitos. Já a razão de citrato/Fe deve ser máxima (10%) visto que, para o índice de polidispersão a combinação de menor concentração de ferro e maior



razão de citrato possibilitou partículas com menor PDI. Verificou-se para o Dh que o tamanho de reator foi o único fator significativo e que a variação de 50cm a 7m proporcionou uma diminuição de 41% no valor médio. Para o PDI, tanto vazão quanto tamanho de reator proporcionaram aumentos de quase 40%, portanto o ideal é minimizar ambos parâmetros. Entretanto, apesar do tamanho do reator diminuir o diâmetro hidrodinâmico, seu aumento também aumentou a polidispersividade. Por isso, o ponto central para o tamanho de reator deve ser uma boa estimativa de escolha a fim de balancear Dh e PDI. Com isto a proposta de condição de acordo com os resultados encontrados é concentração de ferro de 0,06M, razão citrato/Fe = 10%, vazão 10 mL.min<sup>-1</sup> e 4m de tamanho de reator.

Ainda vale ressaltar a economia gerada e a relação custo benefício do Reatorino. Com um valor final de menos de R\$400,00 foi possível desenvolver todo o aparato experimental. É possível adaptar o sistema para que o Arduino controle mais bombas ou até realizar a replicação do aparato, caso seja desejado realizar a aplicação do conceito de *scale-out*. A diferença de custo é substancial, visto que bombas peristálticas comerciais com controle de vazão possuem um preço que varia na faixa de R\$1000,00 até mais de R\$5000,00<sup>3</sup>.

Em um cenário político-econômico mundial de tamanhas incertezas e contenções orçamentárias, um cientista não pode permitir que questões financeiras sejam impedimentos para a realização de uma boa ciência. É fundamental buscar formas alternativas de acrescentar a economia por meio da aplicação de conceitos acadêmicos.

---

<sup>3</sup> Disponível em: <https://www.drifton.eu/shop/7-peristaltic-pumps/> - Último acesso em 10/02/2020

## 5. CONCLUSÕES

Primeiramente, conclui-se que foi possível realizar a síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em um sistema de fluxo contínuo com auxílio do Reatorino.

O aparato desenvolvido com uso de componentes simples e de baixo custo mostrou-se eficaz na síntese de sólidos por precipitação em fluxo, com possibilidades de aplicações para outros produtos. Tendo em vista que o laboratório possui pesquisas com uso de nanopartículas derivados de quitosana, este será o próximo alvo de estudo para aplicação do Reatorino.

Evidenciou-se como característica intrínseca das bombas peristálticas utilizadas, a necessidade de uma recalibração após uma média de 1 a 2 semanas de uso. Este problema é facilmente corrigido com a adoção de melhores equipamentos. O uso de outros modelos de bombas, mais estáveis e mais precisas aumentariam os gastos na produção do aparato, e, portanto, deve-se avaliar o custo-benefício das bombas escolhidas caso seja desejado a replicação do Reatorino para o uso contínuo do equipamento.

À luz dos dados apresentados, quanto às sínteses desenvolvidas em batelada ou em fluxo, ambas apresentaram cristalinidade verificada por DRX e pequenos tamanhos de cristalitos na faixa de 5 a 10 nm. Além disso, foi possível confirmar por meio do difratograma que o composto sintetizado consiste em Magnetita e/ou Maghemita, uma vez que ambas possuem o mesmo perfil cristalográfico.

Como verificação de estabilidade da suspensão de nanopartículas, o potencial zeta mostrou concordância com o aspecto visual, o que permite afirmar que se trata de um bom parâmetro para tal resposta. Já as medidas de DLS apresentaram alta variação e dependência do preparo para análise, logo, com uma incerteza muito alta associada às medidas. Mesmo com tal incerteza associada à medida, os valores para o diâmetro hidrodinâmico na faixa de 40 a 100 nm, é possível afirmar que o produto de fato se trata de um material nanoparticulado, visto que o tamanho real da partícula deve ser menor, ao considerar que na dispersão, a mesma possui uma bicamada de hidratação.

Como perspectivas deste trabalho e, a fim de confirmar os resultados medidos pelas variáveis respostas no ensaio fatorial, pode ser considerada a realização dos experimentos restantes que complementam o fatorial completo ( $2^4$ ), que podem ser consideradas as condições de vértices não destacados na Figura 12. A realização do fatorial completo permitiria diferenciar os efeitos da interação de dois fatores que

confundem-se entre si. Vale destacar que, apesar dos efeitos de alguns fatores não serem significativos para algumas características do produto, pode acontecer que isto apenas se deu em decorrência da faixa de trabalho estudada. Por isso, também pode ser interessante avaliar os mesmos parâmetros com diferentes níveis, como por exemplo, escolher condições de máximo e mínimo mais extremas para a concentração de ferro.

Entre as condições de fluxo estudadas, diversas produziram nanopartículas estáveis. Isto demonstra que essa síntese é versátil e pode ser realizada em diferentes concentrações, tamanhos de reator, ou vazões. Assim, caso necessário, pode-se ajustar a velocidade e concentração a fim de obter mais ou menos massa de produto em um certo intervalo de tempo.

Finalmente, segundo os parâmetros utilizados como resposta, propõe-se uma condição em que acredita-se ser possível obter nanopartículas de pequeno tamanho de cristalito, baixa polidispersividade e suspensão estável ao utilizar concentração de ferro de  $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ , razão citrato/Fe = 10%, vazão total do sistema a  $10 \text{ mL.min}^{-1}$  e 4m de tamanho de reator.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAUMGARTNER, J. et al. Nucleation and growth of magnetite from solution. **Nature Materials**, v. 12, n. 4, p. 310–314, 2013.
- BEE, A.; MASSART, R.; NEVEU, S. Synthesis of very fine maghemite particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 149, p. 6–9, 1995.
- BEHERA, S. S. et al. Characterization and Evaluation of Antibacterial Activities of Chemically Synthesized Iron Oxide Nanoparticles. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 02, n. 04, p. 196–200, 2012.
- BENÍCIO, DE B. N.; SCARMINIO, S. I.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. [s.l: s.n.].
- BOWEN, P. et al. Synthesis of Barium titanate powders by low-temperature aqueous synthesis using a new Segmented Flow Tubular Reactor. **Key Engineering Materials**, v. 206–213, n. I, p. 21–24, 2001.
- CARVALHO, A.; DOMINGUES, I.; GONÇALVES, M. C. Core-shell superparamagnetic nanoparticles with interesting properties as contrast agents for MRI. **Materials Chemistry and Physics**, v. 168, p. 42–49, 2015.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structures, properties, reactions, occurrences and uses**Reviews. [s.l: s.n.].
- GUPTA, A.; DENIS YAN. Magnetic and Electrostatic Separation. In: **Mineral Processing Design and Operations**. [s.l: s.n.]. p. 629–687.
- GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005.
- HASEIDL, F.; MÜLLER, B.; HINRICHSEN, O. Continuous-Flow Synthesis and Functionalization of Magnetite: Intensified Process for Tailored Nanoparticles. **Chemical Engineering and Technology**, v. 39, n. 11, p. 2051–2058, 2016.
- HONG, Y.; XUE, Z. L.; TEREPKA, A. D. **Synthesis of silver nanoparticles in a continuous flow tubular microreactor**. Nano Letters, v. 4, n. 11, p. 2227–2232, 2004.
- HORIKOSHI, S. et al. **Access to small size distributions of nanoparticles by microwave-assisted synthesis. Formation of Ag nanoparticles in aqueous carboxymethylcellulose solutions in batch and continuous-flow reactors**. Nanoscale, v. 2, n. 8, p. 1441–1447, 2010.

- HUI, C. et al. **Large-Scale Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Soluble in Water Synthesized by a Facile Method**. p. 11336–11339, 2008.
- JOLIVET, J. P.; CHANÉAC, C.; TRONC, E. **Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks**. *Chemical Communications*, v. 4, n. 5, p. 477–483, 2004.
- JONGEN, N. et al. **Development of a Continuous Segmented Flow Tubular Reactor and the “Scale-out” Concept – In Search of Perfect Powders**. *Chemical Engineering & Technology*, v. 26, n. 3, p. 303–305, 2003.
- JOZWIAK, W. K. et al. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. **Applied Catalysis A: General**, v. 326, n. 1, p. 17–27, 2007.
- KASHCHIEV, D. Nucleation: Basic Theory with Applications. In: **Butterworth-Heinemann**. [s.l: s.n.]. p. 315–329.
- KUMAR, A.; DIXIT, C. K. Methods for characterization of nanoparticles. **Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids**, p. 44–58, 2017.
- LACONTE, L.; NITIN, N.; BAO, G. **Magnetic Nanoparticle Probes**. n. May, p. 32–38, 2005.
- LAURENT, S. et al. **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications**. p. 2064–2110, 2008.
- LISJAK, D.; MERTELJ, A. **Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications**. *Progress in Materials Science*, v. 95, p. 286–328, 2018.
- MAJIDI, S. et al. **Magnetic nanoparticles: Applications in gene delivery and gene therapy**. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, v. 44, n. 4, p. 1186–1193, 2016.
- MARQUEZ-MEDINA, M. D. et al. **Continuous-Flow Synthesis of Supported Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Efficient Isoeugenol Conversion into Vanillin**. *ChemSusChem*, v. 11, n. 2, p. 389–396, 2018.
- MASCOLO, M. C.; PEI, Y.; RING, T. A. **Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases**. *Materials*, v. 6, n. 12, p. 5549–5567, 2013.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments Eighth Edition**. [s.l:

s.n.].

- MORRISH, A. H. **The physical principles of magnetism**. [s.l: s.n.].
- NÉEL, L. **Some theoretical aspects of rock-magnetism**. *Advances in Physics*, v. 4, n. 14, p. 191–243, 1955.
- PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. **Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method**. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 177, n. 5, p. 421–427, 2012.
- RADÓN, A. et al. **Structure and optical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers**. *Materials Characterization*, v. 131, n. April, p. 148–156, 2017.
- REVIA, R. A.; ZHANG, M. **Magnetite nanoparticles for cancer diagnosis, treatment, and treatment monitoring: Recent advances**. *Materials Today*, v. 19, n. 3, p. 157–168, 2016.
- SAHOO, Y. et al. **Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: Fluorescence labeling and magnetophoretic control**. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 9, p. 3879–3885, 2005.
- SALAZAR-ALVAREZ, G.; MUHAMMED, M.; ZAGORODNI, A. A. **Novel flow injection synthesis of iron oxide nanoparticles with narrow size distribution**. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 14, p. 4625–4633, 2006.
- SHEN, Z.; WU, A.; CHEN, X. **Iron Oxide Nanoparticle Based Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging**. *Molecular Pharmaceutics*, v. 14, n. 5, p. 1352–1364, 2017.
- TEJA, A. S.; KOH, P. Y. **Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles**. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 55, n. 1–2, p. 22–45, 2009.
- VEISEH, O.; GUNN, J. W.; ZHANG, M. **Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 62, n. 3, p. 284–304, 2010.
- WANG, L.; MUHAMMED, M. **Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, n. 11, p. 2871–2878, 1999.
- WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. **Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and**

**surface functionalization strategies.** *Nanoscale Research Letters*, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.

## ANEXO I

Para o controle das bombas peristálticas, foi desenvolvido um código para Arduino UNO auxiliado pelo *Motor Shield* que permite ao usuário digitar a vazão desejada para cada bomba. O código é mostrado abaixo:

```
// declaração dos pinos do Arduínoutilizados para controlar a velocidade de rotacao
const int PINO_BOMBA1 = 5;
const int PINO_BOMBA2 = 6;

// declaração dos pinos utilizados para controlar o sentido do motor
const int PINO_IN1 = 7;
const int PINO_IN2 = 8;

// declaração de alfa e beta, coeficientes da curva de calibração das duas bombas
const float alfa1 = 0.933;
const float beta1 = -19.3;
const float alfa2 = 1.01;
const float beta2 = -14.7;

// define vazões max e min em mL/min de acordo com a capacidade das bombas
const float vazaoMax1 = 80;
const float vazaoMin1 = 39;
const float vazaoMax2 = 87;
const float vazaoMin2 = 39;

const int TEMPO_RAMPA = 30; //declaracao do intervalo de 30 ms para as rampas
de aceleracao e desaceleracao

// declaração da variavel q diz se a bomba esta ou nao ligada
int ligada = 0;
int i_final = 0;
float percent_bomba1 = 0;
float percent_bomba2 = 0;
```



```
float tempo = 0;

int i = 0; // declaração de variável auxiliar para as rampas

void setup() {

    //configuração dos pinos do Arduino como saída
    pinMode(PINO_BOMBA1, OUTPUT);
    pinMode(PINO_BOMBA2, OUTPUT);
    pinMode(PINO_IN1, OUTPUT);
    pinMode(PINO_IN2, OUTPUT);

    //inicia o código com os motores parados
    digitalWrite(PINO_IN1, LOW);
    digitalWrite(PINO_IN2, LOW);
    digitalWrite(PINO_BOMBA1, LOW);
    digitalWrite(PINO_BOMBA2, LOW);

    //inicia porta serial para comunicação com o computador
    Serial.begin(9600);
}

float converteVazaoParaPercentual(float vazao, int bomba){
    if (bomba == 1){
        if ( vazao <= vazaoMax1 and vazao >= vazaoMin1){
            return (vazao - beta1)/alfa1;
        }
    }
    if (bomba == 2){
        if ( vazao <= vazaoMax2 and vazao >= vazaoMin2){
            return (vazao - beta2)/alfa2;
        }
    }
}
```

```

    }
}
return 0;
}

```

```

void ligarBombasComRampa(float percentual, int tempo_rampa){
    if(percentual<=100 and percentual >=0){
        i_final = (percentual*255/100)+1;
        for (i = 0; i < i_final; i=i+10){
            analogWrite(PINO_BOMBA1, i);
            analogWrite(PINO_BOMBA2, i);
        }
    }
}

```

```

void ligarBombaComRampa(float percentual, int tempo_rampa, int pino){
    if(percentual<=100 and percentual >=0){
        i_final = (percentual*255/100)+1;
        for (i = 0; i < i_final; i=i+1){
            analogWrite(pino, i);
        }
    }
}

```

```

float recebeParametroNumerico(String msg){
    Serial.println(msg);
    while(!Serial.available() ){}
    float numero = Serial.readStringUntil('\n').toFloat();
    return numero;
}

```

```

void exhibeMsgComNum(String msg, float num){
    Serial.print(msg);

```

```

Serial.print(num);
Serial.print ("\n");
}

void exhibeSituacaoDasBombas(void){
  Serial.print ("\n");
  exhibeMsgComNum("Percentual de eficiencia da bomba 1: ", percent_bomba1);
  exhibeMsgComNum("Percentual de eficiencia da bomba 2: ", percent_bomba2);
  Serial.print ("\n");

}

//Função que desliga uma bomba com rampa de desaceleração
void DesligarBombaComRampa(int bomba){
  int i = 0;
  if (bomba == PINO_BOMBA1){
    percent = percent_bomba1;
  }
  if (bomba == PINO_BOMBA2){
    percent = percent_bomba2;
  }
  for (i = percent*255/100; i >= 0; i=i-1){
    if(bomba == PINO_BOMBA1){
      analogWrite(PINO_BOMBA1, i);
    }
    if (bomba == PINO_BOMBA2){
      analogWrite(PINO_BOMBA2, i);
    }
    delay(TEMPO_RAMPA); //intervalo para decrementar a variavel i
  }
}

```

```
//função que desliga ambas bombas com rampa de desaceleração
void DesligarBombas(){
    DesligarBombaComRampa(PINO_BOMBA1);
    DesligarBombaComRampa(PINO_BOMBA2);
}

//função principal do código que é executada em loop pelo Arduino
void loop() {
    exibeSituacaoDasBombas();
    float vazao1 = recebeParametroNumerico("Vazao do motor da bomba 1 (de 39 a
78.53mL/min):");
    percent_bomba1 = converteVazaoParaPercentual(vazao1, 1);

    exibeMsgComNum("Valor desejado %: ", percent_bomba1);
    float vazao2 = recebeParametroNumerico("Vazao do motor da bomba 2 (de 42 a
87mL/min):");
    percent_bomba2 = converteVazaoParaPercentual(vazao2, 2);

    exibeMsgComNum("Valor desejado %: ", percent_bomba2);
    digitalWrite(PINO_IN1, HIGH);
    digitalWrite(PINO_IN2, HIGH);
    ligarBombaComRampa(percent_bomba1,TEMPO_RAMPA,PINO_BOMBA1);
    ligarBombaComRampa(percent_bomba2,TEMPO_RAMPA,PINO_BOMBA2);

}
```

## ANEXO II

Resultados de DRX (Co-K $\alpha_1$  = 1.78897 Å)