

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DE MÉTODOS PARA A DISPERSÃO  
DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL E  
FERRO EM SUSPENSÃO**

**João Victor Marques Zocal**

**São Carlos  
2015**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DE MÉTODOS PARA A DISPERSÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL E FERRO EM SUSPENSÃO**

**João Victor Marques Zocal**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Orientador: José Antônio Silveira Gonçalves**

**São Carlos  
2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

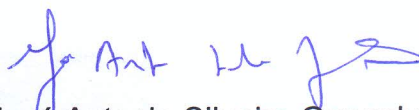
Z84e Zoccal, João Victor Marques  
Estudo de métodos para a dispersão de nanopartículas de níquel e ferro em suspensão / João Victor Marques Zoccal. -- São Carlos : UFSCar, 2015. 144 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Partículas nanométricas suspensas. 2. Óxido de níquel. 3. Óxido de ferro. 4. Métodos de geração. 5. SMPS. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE JOÃO VICTOR MARQUES ZOCCAL APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 27 DE ABRIL DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:



José Antonio Silveira Gonçalves  
**Orientador, UFSCar**



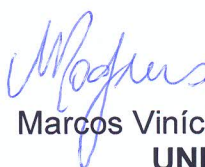
Vádila Giovana Guerra Béttega  
**Coorientadora, UFSCar**



Mônica Lopes Aguiar  
**UFSCar**



Simone Andréa Pozza  
**UNICAMP**



Marcos Vinícius Rodrigues  
**UNIFAL**

**À minha família,  
meu porto seguro.**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por estar presente em minha vida em todos os momentos de desespero e nervosismo, me guiando e dando forças para enfrentar o caminho a seguir seguido para a finalização deste trabalho.

À minha mãe, Nilce, uma guerreira que sempre buscou a melhor educação para seus filhos, corrigindo os erros cometidos com sábias palavras. Obrigado por sempre me incentivar e acreditar em mim, sempre torcendo pelo meu sucesso. Te amo.

Agradeço a meu Pai, Luiz Antonio, e sua esposa, Ana Paula, por sempre torcerem por meu sucesso. Pai mesmo estando distante, obrigado pelo carinho.

Ao meu padrasto Rubens, in memoriam, um homem que sempre me incentivou nos meus estudos e deu muita força à minha mãe nos momentos difíceis que foram vencidos.

Agradeço a meus irmãos, Luiz Antonio Jr. e Pedro, como à minhas irmãs, Carina, Melissa e Juliana, pois estarem sempre ao meu lado, vocês são especiais em minha vida.

À meus sobrinhos, Pedro, Arthur, José, Tiago, Estela e Antonio, pelos momentos de brincadeiras e descontração.

Agradeço a meus avôs maternos, Waldemar e Alzira, bem como aos paternos, Genésio (em memória) e Dirce pelos ensinamentos passados a seus netos. E a todos os meus familiares presentes na minha vida.

Agradeço a Tamiris, minha amiga, namorada, companheira, noiva e esposa, por todos os incentivos e compreensões nestes anos de estudos, que mesmo à distância sempre esteve ao meu lado me dando amor, carinho e tendo muita paciência. Te amo.

Agradeço a meu orientador, José Antônio, pela orientação no desenvolvimento do trabalho e pela amizade nestes anos passados.

Agradeço imensamente a minha co-orientadora, Vádila Giovana Guerra, pela amizade, incentivo e orientação no decorrer do trabalho, me ajudando a enfrentar os problemas encontrados, buscando novas ideias a serem pesquisadas. Obrigado pela ajuda!

Aos professores, Mônica, Simone e Fábio pela amizade nestes anos de pesquisa e aos técnicos Marcos e Oscar pela ajuda fornecida nos momentos de sufoco.

Aos amigos do laboratório de Controle Ambiental. Obrigado a todos pela companhia e momentos de descontração.

À todos os amigos de São Carlos, General Salgado e São José do Rio Preto por acreditarem em mim.

À Capes pelo apoio financeiro e ao Departamento de Engenharia Química pelas instalações para a realização deste trabalho.

“Ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades  
para a sua própria produção ou a sua construção.”  
(Paulo Freire)



## SUMÁRIO

NOMENCLATURAS E SIGLAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Nanotecnologia e nanopartículas	4
3.2 Poluição atmosférica	7
3.3 Suspensão de nanopartículas	9
3.4 Nanopartículas metálicas	13
3.5 Nanopartículas de Níquel	16
3.6 Nanopartículas de Ferro	18
4. MATERIAS E MÉTODOS	20
4.1 Material particulado	20
4.2 Aparato experimental	21
4.3 Componentes da unidade experimental	22
4.3.1 <i>Compressor de gás</i>	22
4.3.2 <i>Filtros de purificação de ar</i>	22
4.3.3 <i>Gerador de partículas</i>	23
4.3.3.1 <i>Gerador da TSI</i>	23
4.3.3.2 <i>Inalador comercial</i>	26
4.3.3.3 <i>Gerador de leito fluidizado da TSI</i>	27
4.3.4 <i>Secador de difusão</i>	28

4.3.5	<i>Fontes neutralizadoras</i>	29
4.3.6	<i>Medidor de vazão</i>	29
4.3.7	<i>Analizador de Tamanho de Partículas por Mobilidade Elétrica (SMPS)</i>	30
4.3.8	<i>Aerodynamic Particle Sizer (APS)</i>	34
4.4	Procedimento experimental	35
4.5	Métodos de imagem para avaliação da geração de partículas	37
4.5.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	38
4.5.2	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Testes preliminares	41
5.2	Testes avaliando a concentração dos óxidos	51
5.2.1	Geração de partículas de óxido de níquel pelo inalador comercial	52
5.2.2	<i>Geração de partículas de óxido de níquel pelo gerador atomizador da TSI</i>	57
5.2.3	Geração de partículas de óxido de ferro pelo inalador comercial	63
5.2.4	<i>Geração de partículas de óxido de ferro pelo gerador atomizador da TSI</i>	68
5.3	Teste avaliando a geração de partículas por material sólido	73
5.3.1	<i>Geração de partículas de óxido de níquel pelo gerador de leito fluidizado</i>	73
5.3.2	<i>Geração de partículas de óxido de ferro pelo gerador de leito fluidizado</i>	77
5.4	Estudo comparativo dos óxidos gerados nos experimentos	80
5.5	Estudo comparativo dos geradores utilizados na geração de nanopartículas	86
5.6	Imagens dos materiais avaliando a geração de partículas	92
5.6.1	<i>Imagens das partículas de óxido de níquel e de ferro por MEV-INSPECT</i>	93
5.6.2	<i>Imagens das partículas de óxido de níquel e de ferro por MET-TECNAI</i>	95
5.7	Geração de micropartículas	102
6.	CONCLUSÕES	106
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
APÊNDICE A	120
APÊNDICE B	124
APÊNDICE C	127
APÊNDICE D	130
APÊNDICE E	133
APÊNDICE F	136
APÊNDICE G	139
APÊNDICE H	142

## NOMENCLATURAS E SIGLAS

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – Óxido de alumínio

APS – Aerodynamic Particle Sizer

DEHS – Dietilhexil sebaçato

DMA – Differential Mobility Analyser

EPA – Environmental Protection Agency

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  – Óxido de ferro

HDA - Hexadecilamina

HEPA – High Efficiency Particulate Air

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

$\text{NaBH}_4$  – Boro-hidreto de sódio

$\text{NaCl}$  – Cloreto de sódio

$\text{NiO}$  – Óxido de níquel

PSL - Poliestireno

SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer

TOPO – Trioctilfosfina

$\text{TiO}_2$  – Óxido de titânio

UCPC – Ultrafine Condensation Particle Counter

$d_p$  – Diâmetro de partícula

$d_g$  – Diâmetro da gota

c – Concentração

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 4.1:</b> Esquema da unidade experimental.....	21
<b>Figura 4.2:</b> Dispositivo dos filtros de purificação de ar.....	23
<b>Figura 4.3:</b> Gerador atomizador de aerossóis da TSI, modelo 3079.....	24
<b>Figura 4.4:</b> Sistema de geração de partículas: (1) atomizador com saída para o aerossol e (2) porta-solução de vidro.....	25
<b>Figura 4.5:</b> Inalador comercial para a geração de partículas.....	26
<b>Figura 4.6:</b> Gerador de leito fluidizado para a dispersão de partículas.....	28
<b>Figura 4.7:</b> Secador de difusão.....	30
<b>Figura 4.8:</b> SMPS: (1) classificador eletrostático; (2) impactador inercial; (3) torre Long-DMA; (4) contador de partículas.....	33
<b>Figura 4.9:</b> Analisador de Mobilidade Diferencial: (1) Long-DMA e (2) Nano-DMA.....	34
<b>Figura 4.10:</b> Princípio de funcionamento do DMA.....	35
<b>Figura 4.11:</b> Esquema geral do funcionamento do APS.....	37
<b>Figura 5.1:</b> Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração no decorrer de um período de 10 horas.....	44
<b>Figura 5.2:</b> Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de ferro versus a concentração no decorrer de um período de 10 horas.....	44
<b>Figura 5.3:</b> Inalador comercial adaptado com injeção de ar para a geração de partículas.....	46
<b>Figura 5.4:</b> Inalador comercial adaptado com agitação magnética para a geração de partículas.....	46
<b>Figura 5.5:</b> Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração no período de 8 horas utilizando o inalador comercial adaptado com injeção de ar.....	47
<b>Figura 5.6:</b> Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração no período de 8 horas utilizando o inalador comercial e agitação magnética.....	48
<b>Figura 5.7:</b> Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração no período de 10 horas utilizando o inalador comercial, com 3 gotas do dispersante Disperlam L.....	50

<b>Figura 5.8:</b> Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração no período de 10 horas utilizando o inalador comercial, com 6 gotas do dispersante Disperlam L.....	50
<b>Figura 5.9:</b> Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de ferro versus a concentração no período de 10 horas utilizando o inalador comercial, com 6 gotas do dispersante Disperlam L.....	51
<b>Figura 5.10:</b> Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de ferro versus a concentração no período de 10 horas utilizando o inalador comercial, com 12 gotas do dispersante Disperlam L.....	51
<b>Figura 5.11:</b> Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração utilizando o inalador comercial.....	53
<b>Figura 5.12:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,25 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.....	54
<b>Figura 5.13:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial no tempo inicial.....	55
<b>Figura 5.14:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 10 horas.....	56
<b>Figura 5.15:</b> Variação do diâmetro médio de partículas pelo aumento da concentração de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 10 horas.....	57
<b>Figura 5.16:</b> Variação do número total de partículas pelo aumento da concentração de óxido de níquel, utilizando o inalador comercial em um tempo de 10 horas.....	58
<b>Figura 5.17:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 1,0 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.....	60
<b>Figura 5.18:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI no tempo inicial.....	61
<b>Figura 5.19:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI no tempo de 10 horas.....	62

<b>Figura 5.20:</b> Variação do diâmetro médio de partículas pelo aumento da concentração de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 10 horas.....	63
<b>Figura 5.21:</b> Variação do número total de partículas pelo aumento da concentração de óxido de níquel, utilizando o gerador da TSI em um tempo de 10 horas.....	63
<b>Figura 5.22:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> para a concentração de 0,25 g/L de óxido de ferro utilizando o inalador comercial.....	65
<b>Figura 5.23:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial no tempo inicial.....	66
<b>Figura 5.24:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 10 horas.....	67
<b>Figura 5.25:</b> Variação do diâmetro médio de partículas pelo aumento da concentração de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 10 horas.....	68
<b>Figura 5.26:</b> Variação do número total de partículas pelo aumento da concentração de óxido de ferro, utilizando o inalador comercial em um tempo de 10 horas.....	69
<b>Figura 5.27:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> para a concentração de 0,5 g/L de óxido de ferro utilizando o gerador da TSI.....	71
<b>Figura 5.28:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI no tempo inicial.....	72
<b>Figura 5.29:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI no tempo de 10 horas. ....	72
<b>Figura 5.30:</b> Variação do diâmetro médio de partículas pelo aumento da concentração de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 10 horas.....	73
<b>Figura 5.31:</b> Variação do número total de partículas pelo aumento da concentração de óxido de ferro, utilizando o gerador da TSI em um tempo de 10 horas.....	74
<b>Figura 5.32:</b> Variação da velocidade de fluxo da corrente do gerador de leito fluidizado para a geração de partículas de óxido de níquel.....	76
<b>Figura 5.33:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> de óxido de níquel utilizando o gerador de leito fluidizado.....	77

<b>Figura 5.34:</b> Variação do diâmetro médio versus o período de 10 horas na geração de partículas de óxido de níquel pelo gerador de leito fluidizado.....	78
<b>Figura 5.35:</b> Variação do número total de partículas versus o período de 10 horas na geração de partículas de óxido de níquel pelo gerador de leito fluidizado.....	78
<b>Figura 5.36:</b> Variação da velocidade de fluxo da corrente do gerador de leito fluidizado para a geração de partículas de óxido de ferro.....	79
<b>Figura 5.37:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> de óxido de ferro utilizando o gerador de leito fluidizado.....	80
<b>Figura 5.38:</b> Variação do diâmetro médio versus o período de 10 horas na geração de partículas de óxido de ferro pelo gerador de leito fluidizado.....	81
<b>Figura 5.39:</b> Variação do número total de partículas versus o período de 10 horas na geração de partículas de óxido de ferro pelo gerador de leito fluidizado.....	82
<b>Figura 5.40:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> de óxidos de níquel e de ferro, na concentração de 0,1 g/L, geradas pelo gerador da TSI no tempo de 2 e 10 horas.....	83
<b>Figura 5.41:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> de óxidos de níquel e de ferro, na concentração de 0,1 g/L, geradas pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.....	83
<b>Figura 5.42:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> de óxidos de níquel e de ferro, na concentração de 1,0 g/L, geradas pelo gerador da TSI no tempo de 2 e 10 horas.....	85
<b>Figura 5.43:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> de óxidos de níquel e de ferro, na concentração de 1,0 g/L, geradas pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.....	85
<b>Figura 5.44:</b> Variação do número total de partículas geradas de óxido de níquel e de ferro, nas concentrações de 0,1 e 1,0 g/L e para os tempos de 2 e 10 horas, utilizando o gerador da TSI.....	87
<b>Figura 5.45:</b> Variação do número total de partículas geradas de óxido de níquel e de ferro, nas concentrações de 0,1 e 1,0 g/L e para os tempos de 2 e 10 horas, utilizando o inalador comercial.....	87
<b>Figura 5.46:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> de óxido de níquel na concentração de 0,1 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.....	89



<b>Figura 5.47:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> de óxido de níquel na concentração de 1,0 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.....	89
<b>Figura 5.48:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> de óxido de ferro na concentração de 0,1 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.....	91
<b>Figura 5.49:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por cm <sup>3</sup> de óxido de ferro na concentração de 1,0 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.....	91
<b>Figura 5.50:</b> Variação do número total de partículas geradas de óxido de níquel, nas concentrações de 0,1 e 1,0 g/L e para os tempos de 2 e 10 horas, utilizando o gerador da TSI e o inalador comercial.....	93
<b>Figura 5.51:</b> Variação do número total de partículas geradas de óxido de ferro, nas concentrações de 0,1 e 1,0 g/L e para os tempos de 2 e 10 horas, utilizando o gerador da TSI e o inalador comercial.....	93
<b>Figura 5.52:</b> Imagem do óxido de níquel realizada no MEV.....	95
<b>Figura 5.53:</b> Imagem do óxido de ferro realizada no MEV.....	96
<b>Figura 5.54:</b> Imagem do óxido de níquel gerada pelo inalador comercial na concentração de 0,5 g/L, realizada no MET.....	97
<b>Figura 5.55:</b> Imagem do óxido de níquel gerada pelo inalador comercial na concentração de 5,0 g/L, realizada no MET.....	98
<b>Figura 5.56:</b> Imagem do óxido de ferro gerada pelo inalador comercial na concentração de 0,5 g/L, realizada no MET.....	99
<b>Figura 5.57:</b> Imagem do óxido de ferro gerada pelo inalador comercial na concentração de 5,0 g/L, realizada no MET.....	99
<b>Figura 5.58:</b> Imagem do óxido de níquel gerada pelo gerador atomizador da TSI na concentração de 0,5 g/L, realizada no MET.....	100
<b>Figura 5.59:</b> Imagem do óxido de ferro gerada pelo gerador atomizador da TSI na concentração de 0,5 g/L, realizada no MET.....	101
<b>Figura 5.60:</b> Imagem da partícula de óxido de níquel gerada pelo gerador de leite fluidizado, realizada no MET.....	102
<b>Figura 5.61:</b> Imagem da partícula de óxido de ferro gerada pelo gerador de leite fluidizado, realizada no MET.....	103

<b>Figura 5.62:</b> Distribuição da concentração versus o diâmetro de partícula de óxido de níquel coletada pelo APS.....	104
<b>Figura 5.63:</b> Distribuição da concentração versus o diâmetro de partícula de óxido de ferro coletada pelo APS.....	105
<b>Figura 5.64:</b> Distribuição da concentração versus o diâmetro de partícula de óxido de níquel coletada pelo SMPS.....	106
<b>Figura A.1:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,05 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.....	119
<b>Figura A.2:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,1 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.....	120
<b>Figura A.3:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,5 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.....	120
<b>Figura A.4:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 1,0 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.....	121
<b>Figura A.5:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 2,0 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.....	121
<b>Figura A.6:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 3,0 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.....	122
<b>Figura A.7:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 4,0 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.....	122
<b>Figura B.1:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 2 horas.....	123
<b>Figura B.2:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 4 horas.....	124
<b>Figura B.3:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 6 horas.....	124
<b>Figura B.4:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 8 horas.....	125

<b>Figura C.1:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,05 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.....	126
<b>Figura C.2:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,1 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.....	127
<b>Figura C.3:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,25 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.....	127
<b>Figura C.4:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,5 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.....	128
<b>Figura C.5:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 2,0 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.....	128
<b>Figura D.1:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 2 horas.....	129
<b>Figura D.2:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 4 horas.....	130
<b>Figura D.3:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 6 horas.....	130
<b>Figura D.4:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 8 horas.....	131
<b>Figura E.1:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,05 g/L de óxido de ferro utilizando o inalador comercial.....	132
<b>Figura E.2:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,1 g/L de óxido de ferro utilizando o inalador comercial.....	133
<b>Figura E.3:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,5 g/L de óxido de ferro utilizando o inalador comercial.....	133
<b>Figura E.4:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 1,0 g/L de óxido de ferro utilizando o inalador comercial.....	134
<b>Figura F.1:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 2 horas.....	135

<b>Figura F.2:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 4 horas.....	136
<b>Figura F.3:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 6 horas.....	136
<b>Figura F.4:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 8 horas.....	137
<b>Figura G.1:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,05 g/L de óxido de ferro utilizando o gerador da TSI.....	138
<b>Figura G.2:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,1 g/L de óxido de ferro utilizando o gerador da TSI.....	139
<b>Figura G.3:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 0,25 g/L de óxido de ferro utilizando o gerador da TSI.....	139
<b>Figura G.4:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por $\text{cm}^3$ para a concentração de 1,0 g/L de óxido de ferro utilizando o gerador da TSI.....	140
<b>Figura H.1:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 2 horas.....	141
<b>Figura H.12:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 4 horas.....	142
<b>Figura H.3:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 6 horas.....	142
<b>Figura H.4:</b> Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por $\text{cm}^3$ para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 8 horas.....	143

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1:</b> Tipos de orifícios do Impactador (modelo 1035900 da TSI).....	36
--	----

## RESUMO

Nas últimas décadas, diversos estudos têm sido realizados sobre a geração de materiais na escala nanométrica, não só pelos possíveis riscos que oferecem quando inalados, mas também pelas diversas aplicações que podem ser empregados. Dentre os diversos equipamentos utilizados para a geração de partículas, os geradores atomizadores têm-se demonstrado eficientes e econômicos. Embora muitos trabalhos têm utilizado materiais em solução, na qual o material fica dissolvido no solvente, na geração de partículas, tem-se observado o crescente interesse de estudos sobre materiais nanométricos suspensos, nas quais não se dissolvem no solvente, mas sim se dispersão no meio. Em adição, este crescente interesse no estudo de materiais em suspensão é decorrente da necessidade de se gerar aerossóis sólidos provenientes de óxidos, uma vez que apresentam alto valor agregado, sendo importante ser recapturados e destinados de volta à produção. Diante do apresentado, o trabalho visou dispersar nanopartículas provenientes de suspensões, avaliando o tempo do processo de geração ao longo de um período de 10 horas, por diferentes equipamentos. As nanopartículas foram geradas através da atomização de suspensões de óxido de níquel e ferro em diferentes concentrações e no processo de atomização foram utilizados três geradores, um gerador da TSI, modelo 3079, um inalador comercial da marca NS, modelo I-205 e um gerador de leiteo fluidizado, modelo 3400. A distribuição de tamanho e concentração das partículas foram determinadas por meio de um Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (SMPS), modelo 3936 e pelo Contador de Partículas (APS), modelo 3320, ambos da TSI, sendo a amostragem feita diretamente do aerossol. Os resultados referentes à dispersão das nanopartículas provenientes das suspensões de óxido de níquel e de ferro mostraram eficientes no período de 10 horas. No entanto, o gerador da TSI apresentou uma dispersão de partículas com uma distribuição mais uniforme, enquanto que o inalador comercial dispersou um maior número de partículas por  $\text{cm}^3$ . Em adição, na coleta de partículas pelo APS, teve-se a geração de partículas micrométricas, uma vez que as partículas já estavam sendo geradas aglomeradamente, fato que foi observado nas imagens de MEV e MET.

**Palavras-chave:** Partículas nanométricas suspensas, óxido de níquel, óxido de ferro, métodos de geração, SMPS.

## ABSTRACT

In recent decades, several studies have been conducted on the generation of materials at the nanoscale, not only by offering possible risks when inhaled, but also by the various applications that can be employed. Among the various equipment used for the generation of particles, atomizers generators have proved efficient and economical. Although many studies have used materials in solution, in which the material is dissolved in the solvent, generation of particles, it has been observed growing interest in the study of suspended nanometric materials, in which there is dispersion in the solvent. In addition, this growing interest in the suspended study materials is due to the need to generate solid aerosols from oxides, since they have high added value and important to be recaptured and intended back into production. Given the presented work aimed to disperse nanoparticles from suspensions, evaluating the time of the generation process over a period of 10 hours, for different equipment. The nanoparticles were generated by atomization of nickel and iron oxides suspensions at different concentrations and the atomization process were used three generator, a generator from TSI, model 3079, a commercial inhaler of the brand NS, model I-205 and a fluidized bed generator, model 3400. The size distribution and concentration of particles was determined by a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), Model 3936 and a Aerodynamic Particle Sizer (APS), Model 3320, both from TSI, being sampled directly from the aerosol. The results relating to the dispersion of nanoparticles from the suspension of nickel and iron oxide proved effective in 10 hour period. However, TSI generator showed a dispersion of particles with a more uniform distribution, whereas the commercial inhaler dispersed a greater number of particles per  $\text{cm}^3$ . In addition, the collection of particles by APS, there was the generation of micrometric particles, since the particles are already being generated aglomeradamente, which was observed in SEM and TEM images.

**Keywords:** Suspended nanometric particles, nickel oxide, iron oxide, generation methods, SMPS.

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica está veiculada as emissões de substâncias na atmosfera, provenientes tanto de origem natural quanto antropogênica, nas quais veem ocasionando a deterioração da qualidade natural da atmosfera.

Segundo Assunção (1998), a poluição atmosférica é um fenômeno decorrente principalmente da atividade humana, devido ao aumento considerável do crescimento populacional, industrial e econômico nas últimas décadas. Além disso, os hábitos populacionais e a concentração da população e das indústrias intensificam a degradação da qualidade do ar atmosférico.

De acordo com Raven et al. (1995), a poluição atmosférica é proveniente da emissão de gases, líquidos e sólidos em concentrações elevadas no ambiente, sendo capazes de ocasionar danos aos seres humanos, como também aos animais, as plantas e aos materiais.

Em adição, segundo Walker (1997), a emissão de particulado para a atmosfera é o principal poluente ambiental, uma vez que pode permanecer no ambiente na forma de partículas em suspensão por um longo tempo. Diante disto, o material particulado em suspensão tem sido uma dos principais parâmetros de estudos por ocasionar diversos impactos à saúde humana e ambiental.

Dentre os diversos materiais particulados, os particulados metálicos emitidos para a atmosfera, devem ser controlados, uma vez que, do ponto de vista da saúde ocupacional, ocasionam sérios problemas à saúde dos trabalhadores, principalmente quando se inalam partículas na escala nanométricas, por representarem maior porcentagem de retenção nos pulmões.

De acordo com Raven et al. (1995), o tamanho de partícula está diretamente relacionado com o seu poder de ocasionar danos à saúde humana, uma vez que já é confirmada a relação entre a exposição a partículas finas e doenças respiratórias. Diante disto, tem-se dado maior atenção a partículas nanométricas devido o seu poder patogênico.



Dentre os diversos materiais particulados, na faixa nanométrica, estudados na atualidade, o óxido de níquel e de ferro merecem grande importância, uma vez que são óxidos metálicos que podem ocasionar diversos problemas respiratórios. Além disso, em processos industriais, tais óxidos apresentam alto valor agregado, sendo importante ser recapturados e destinados de volta à produção.

Diante disto, muitos estudos veem utilizando diversos materiais, principalmente em solução, por estarem dissolvidos no solvente para a geração de partículas (STEFFENS, 2007; BOSKOVIC et al., 2008; FEITOSA, 2009; AMARAL, 2010). No entanto, tem-se observado o crescente interesse de estudos sobre materiais nanométricos suspensos, nas quais não se dissolvem no solvente, mas estão dispersos.

Este crescente interesse no estudo de materiais em suspensão é decorrente da necessidade de se gerar aerossóis sólidos provenientes de óxidos, no intuito, por exemplo, de se avaliar a eficiência de equipamentos, como filtros e precipitadores eletrostáticos, na remoção destes materiais em suspensão em altas concentrações.

Como, geralmente, a geração através do uso de dispersores de partículas em fase líquida são recomendados e utilizados para soluções, o presente estudo visa avaliar a viabilidade da dispersão de nanopartículas em uma corrente gasosa utilizando diferentes equipamentos.

## **2. OBJETIVO**

Diante do apresentado, o objetivo do trabalho foi verificar a importância de se trabalhar sobre a dispersão de nanopartículas provenientes de suspensões bem como avaliar o tempo do processo de geração. Com isso se propôs avaliar qual a melhor concentração a ser utilizada para a dispersão de nanopartículas provenientes de óxidos de níquel e ferro em suspensão ao longo de um período de 10 horas. Além disso, buscou-se avaliar diferentes métodos de geração de partículas a fim de se observar qual é o mais adequado para a geração destes materiais particulados metálicos.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Esta revisão bibliográfica foi elaborada a fim de apresentar uma visão geral sobre os métodos de geração de nanopartículas provenientes de suspensões, bem como o tempo de geração de materiais particulados metálicos.

#### **3.1 Nanotecnologia e nanopartículas**

O estudo no campo da nanotecnologia tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, uma vez que é uma ciência que envolve aplicações na síntese de moléculas na faixa nanométrica. Diante disto, muitas pesquisas têm sido realizadas no intuito de se avaliar a geração de novos produtos utilizando nanomateriais, pois materiais na escala nanométrica apresentam faixa de tamanho de partículas menores, tendo, dessa forma, propriedades diferentes dos mesmos materiais em maior escala, possibilitando a produção de novos produtos com melhores aplicações, uma vez que, segundo Chen et al. (1998), partículas em nanoescala apresentam melhores propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas, podendo ser utilizadas em diversos ramos industriais, como no ramo de cosméticos e farmacêuticos bem como na área da eletrônica e de materiais.

Segundo Kruis et al. (1998), devido o tamanho reduzido das nanopartículas, as propriedades físicas, químicas e biológicas diferem-se daquelas obtidas com o mesmo material, porém, com maior diâmetro. Dentre as propriedades, podemos citar, por exemplo, a diminuição do ponto de fusão, o maior coeficiente de difusão e a maior atividade catalítica. Além destas, muitas outras podem ser citadas, como o aumento da superfície de adsorção e da seletividade catalítica, o aumento da sensibilidade, a redução da temperatura de trabalho e a diminuição do tempo de resposta dos dispositivos (CARREÑO et al., 2002).

Diante disto, a nanotecnologia tem sido um dos principais focos de pesquisa, desenvolvimento e inovação nas últimas décadas, uma vez que resulta da convergência

de diversos estudos. Além disto, a nanotecnologia compreende a capacidade de medir, manusear e organizar a matéria em nanoescala e vem sendo considerada direcionadora das ciências e tecnologias deste século, uma vez que promete revolucionar os mais diversos materiais, produtos e sistemas, bem como suas formas de fabricação (LIMA, 2004).

Em adição, esta tecnologia já encontra ou deve vir a encontrar aplicações em praticamente todos os setores industriais e de serviços. Diante disto, em função desta amplitude, praticamente todos os setores de atividade já estão investindo em nanotecnologia, na qual se espera a produção de uma extensa gama de produtos, indo desde os materiais nanoestruturados e nanocompósitos aos dispositivos nanoeletrônicos (TOMA, 2004).

Segundo Davies (2001), diversas aplicações ainda devem ser desenvolvidas, dado o grande volume de pesquisas relacionadas a estas partículas atualmente em desenvolvimento. Contudo, para que se tenha sucesso na área de nanotecnologia, avanços devem ocorrer no desenvolvimento de modelos e programas computacionais, além de ressaltar a importância da capacitação de pessoas e do desenvolvimento de trabalhos em equipes multidisciplinares.

No entanto, diante das pesquisas realizadas sobre nanopartículas, ainda se tem uma questão a ser estabelecida, a definição e a classificação de materiais na escala nanométrica, uma vez que ainda não se chegou a um consenso científico sobre qual a faixa de tamanho que tais partículas estão incluídas. Alguns autores, como Steffens (2007), Aitken et al. (2004) e Davies (2001) atribuíram o termo nanopartículas a partículas cujo tamanho se encontra abaixo de 100 nm. Em contrapartida têm-se outros trabalhos que definem nanopartículas com outra faixa de tamanho, como Hinds (1999) e Falaguasta (2005), que classificaram nanopartículas como aquelas que se encontram abaixo de 50 nm.

O que se sabe é que nanopartículas são termodinamicamente instáveis e tem a tendência de se aglomerar e crescer. Com isso, o grande desafio consiste em se preparar nanomateriais estáveis, sem que haja sua decomposição e sua agregação e crescimento, como também a produção de materiais monodispersos, a fim que possam ser manipulados, dispersos e depositados, sem a perda de suas características.

Além disto, as nanopartículas apresentam propriedades diferentes quando comparadas com o mesmo material em maior tamanho, possibilitando, dessa forma, a geração de novos produtos que podem apresentar melhores aplicações, uma vez que as partículas com diâmetro menores apresentam maior área superficial. Dessa forma, podem-se criar novos métodos que utilizam nanopartículas em novas aplicações tecnológicas para o desenvolvimento de novos produtos. No entanto, os materiais nanoestruturados devem ser capazes de se manterem estáveis por longos períodos de tempo, sem que haja perda de suas propriedades, para serem eficientemente utilizados em aplicações tecnológicas.

Desta forma, as nanopartículas podem ser utilizadas para o desenvolvimento de métodos que visam o monitoramento ambiental, visando remediar os problemas decorrentes da poluição. Diante disto, a nanotecnologia vem contribuindo para o desenvolvimento de sistemas de iluminação de baixo consumo energético, além dos avanços em sensores para a detecção de poluentes que implicam num melhor controle de processos industriais e na detecção mais precoce e precisa da existência de problemas de contaminação. Ainda pode ser citado que o uso de nanomateriais catalíticos que aumentam a eficiência e a seletividade de processos industriais resultaria em um aproveitamento mais eficiente de matérias-primas, com um consumo menor de energia e produção de menores quantidades de resíduos indesejáveis.

No entanto, suas características nanométricas ao invés de se tornar interessante do ponto de vista tecnológico, podem afetar ainda mais o meio ambiente, uma vez que seu pequeno tamanho facilita sua dispersão e transporte na atmosfera, além da dificuldade de técnicas para sua remoção. Com isso, as partículas na faixa nanométrica podem ser mais facilmente dispersas no meio durante o processo de produção e, dessa forma, podem estar mais expostas aos seres humanos, possibilitando uma maior contaminação devido à absorção por inalação, absorção cutânea e por digestão (BORM e KREYLING, 2004).

Um dos grandes problemas de saúde referentes à exposição a uma alta concentração de particulados são os problemas respiratórios, que podem levar a bronquites crônicas, a constrição dos brônquios e até mesmo a perda da função pulmonar, ou seja, insuficiência respiratória. Isso ocorre uma vez que as partículas

nanométricas, por possuírem tamanhos reduzidos, conseguem penetrarem mais facilmente no sistema respiratório, além de serem mais tóxicas, uma vez que a toxicidade está relacionada com a área superficial da partícula. Vale ressaltar ainda que a toxicidade também está relacionada com a composição química de cada material (MAYNARD e KUEMPEL, 2005).

O meio ambiente também sofre por causa destas pequenas partículas, uma vez que causam a diminuição da visibilidade e participam na formação da chuva ácida, além de contribuíram para a alteração do clima, como o aquecimento global. As partículas podem, ainda, afetar regiões muito distantes da área de emissão, devido ao elevado tempo de residência na atmosfera. John et al. (2001) ressaltam que, devido a esta alta permanência, os danos causados por elas não são somente locais, mas regionais e até nacionais, em relação ao ponto emissor.

### **3.2 Poluição atmosférica**

A poluição, resultante da modificação do meio ambiente, tornou-se uma das grandes preocupações humanas desde meados do século XX. Segundo Carson (1962), a poluição tem ocasionado grandes danos ao meio ambiente e, conseqüentemente, à humanidade, devido ao uso indiscriminado de várias substâncias, bem como ao menosprezo do seu efeito. Diante disto, teve-se à contaminação do ar, da água e do solo e, ainda, o acúmulo de substâncias tóxicas na cadeia alimentar, ocasionando doenças e alterações genéticas nos seres vivos.

A poluição atmosférica é originada pela emissão de poluentes atmosféricos tanto de fontes naturais, como ventos, poeiras e queimadas, como também por fontes artificiais, provenientes de ações antropogênicas, sendo emitidos por veículos automotores, processos industriais, queimas de combustíveis, entre outros. Os poluentes atmosféricos podem ser definidos como a ação de qualquer substância na qual sua concentração no meio o torne impróprio, afetando o bem estar e a segurança dos seres humanos, bem como da fauna e da flora.

A poluição atmosférica é causada por vários contaminantes, como os gases que causam a chuva ácida, aqueles que contribuem para a degradação da camada de ozônio, para o efeito estufa, os compostos orgânicos voláteis, os furanos e dioxinas, formados, geralmente, pela incineração de resíduos sólidos, o ozônio troposférico e os materiais particulados.

Dentre as diversas substâncias que ocasionam a poluição do meio ambiente estão os materiais particulados, que de acordo com Lora (2002) e Braga et al. (2005), são todos os materiais sólidos ou líquidos capazes de permanecerem em suspensão e tem dimensões microscópicas ou submicroscópicas, porém maiores que as dimensões moleculares. Os materiais particulados são formados por um conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todos os tipos de materiais sólidos e líquidos que se mantêm suspensos devido ao seu pequeno tamanho. Os materiais particulados podem ser emitidos diretamente pelas fontes naturais e artificiais ou podem ser formados pela emissão de outros poluentes para a atmosfera, transformando-se em partículas suspensas no ar por meio de reações químicas. Tais partículas são exemplos de aerossóis.

Os aerossóis são formados por uma mistura complexa de líquidos e sólidos suspensos em meio gasoso, sendo constituídos por partículas com faixa de tamanho compreendidas entre 0,002 a 100  $\mu\text{m}$  (HINDS, 1999). Tais partículas podem se apresentar na atmosfera em uma grande variedade de tamanho, forma, densidade e composição química.

Os aerossóis constituídos por materiais nanométricos são um dos principais poluentes que afetam e ocasionam problemas respiratórios nos seres humanos, uma vez que, segundo Murr e Garza (2009 apud Meira, 2009), as nanopartículas, quando inaladas ou infiltradas, induzem a inflamação pulmonar e implicação nos órgãos distantes de sua inserção em animais e a indução ou exacerbação de doenças pulmonares e cardiovasculares em humanos. Além disto, por apresentarem tamanhos de partículas muito pequenas ocasionam danos patológicos aos pulmões, uma vez que o tamanho das partículas está relacionado com o nível de toxicidade dos materiais, ou seja, relacionada diretamente com a área superficial da partícula. Diante disto, um grande número de estudos, como os de Borm e Kreyling (2004); Emerich e Thanos (2005); Maynard e Kuempel (2005); Tsuji et al. (2006); Kuempel et al. (2006) e

Guzman et al. (2006), vem demonstrando o risco da exposição às partículas nanométricas.

De acordo com Donaldson et al. (1998 apud FEITOSA, 2009), diversos estudos experimentais têm mostrado que a exposição às partículas finas de certos materiais, com diâmetro aproximado de 20 nm, pode causar danos patológicos aos pulmões, sendo mais tóxicas aos pulmões quando comparadas com partículas, com diâmetro aproximado de 250 nm, do mesmo material, como óxidos metálicos (NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e carbono preto. Geralmente, partículas nanométricas apresentam alto nível de toxicidade, pois a toxicidade esta ligada diretamente a área superficial da partícula. No entanto, os efeitos que as partículas podem causar à saúde humana dependem também da composição química das mesmas.

Além do exposto, segundo Murr e Garza (2009 apud Meira, 2009), as partículas nanométricas podem ficar retidas no pulmão por um longo período de tempo ou penetrar nos interstícios e na membrana celular fazendo com que materiais relativamente insolúveis e adsorvidos a elas, atravessam o sistema respiratório.

Segundo Sloss e Smith (2000); Castanho e Artaxo (2001) e Friedlander (2000) existem várias fontes geradoras de materiais na escala nanométrica, entre elas destacam-se a queima de carvão, para a produção de energia; o uso de combustíveis pelos automóveis; as queimas de cana-de-açúcar e de florestas, além de compostos orgânicos oriundos de processos industriais. As partículas nanométricas podem, ainda, ser formadas por reações químicas entre gases, como dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, presentes na atmosfera, ressaltando-se assim a importância do controle da emissão dos mesmos.

### **3.3 Suspensão de nanopartículas**

Muitos trabalhos, como Alonso et al. (1997); Kim et al. (2006); Balazy et al. (2006); Steffens (2007); Feitosa (2009) e Amaral (2010), utilizaram o cloreto de sódio (NaCl) como material para a avaliação da formação e dispersão de partículas. O NaCl é um material solúvel em água, estando dissolvido no meio líquido.



No entanto, tem-se visto publicações de diversos trabalhos, como Boskovic et al. (2005); Altman et al. (2005); Boskovic et al. (2007); Boskovic et al. (2008); Mouret et al. (2011); Thomas et al. (2013) que estão utilizando materiais insolúveis em meio líquido, ficando estes suspensos no meio. Levando-se em consideração que tais trabalhos não avaliaram o tempo de duração da análise e estando os materiais em suspensão, pode ocorrer a sedimentação ao longo do período de análise como também a formação de aglomerados.

A aglomeração de nanopartículas é um dos principais problemas recorrentes na suspensão de nanopartículas, uma vez que apresentam alta energia na superfície e, dessa forma, tendem a ficar unidas. Diversos métodos podem ser utilizados para minimizar ou evitar a aglomeração das partículas na amostra, como exemplo, a adição de solventes ou dispersantes, uso de ultra-sons e agitação.

A adição de solventes, como acetona e álcool, bem como a adição de agentes dispersantes, é bastante eficiente na dispersão de nanopartículas. No entanto, o excesso de aditivos pode levar a alterações na morfologia e na distribuição das nanopartículas.

A utilização de ultra-som, como observados nos trabalhos de Boskovic et al. (2005, 2007, 2008) são largamente usados para auxiliar na dispersão das nanopartículas, evitando assim a utilização de agentes que podem promover alterações nas partículas. Embora seja relativamente eficiente na dispersão dos aglomerados, tal método pode ocasionar danos na superfície das nanopartículas. Além disto, segundo Pereira (2010), o efeito da sonificação, em muitos casos, não é permanente, podendo levar a nova aglomeração das partículas quando a suspensão fica em repouso.

Outro método que pode ser utilizado para se evitar a aglomeração é a agitação por meio de agitadores magnéticos, no entanto, são pouco eficientes, uma vez que demoram muito tempo para a dispersão dos aglomerados, além poder causar danos na superfície das partículas (PEREIRA, 2010).

Em adição, nas últimas décadas, tem-se observado a utilização de diversos métodos para a geração de partículas. No trabalho de Prenni et al. (2000), os autores utilizaram um gerador de leito fluidizado, método abordado neste trabalho, para a geração de nanopartículas de pó de fuligem seca, na qual foram coletadas utilizando o equipamento Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), da TSI. Neste tipo de método

foram utilizadas partículas sólidas, sem a necessidade de se utilizar a subsequente secagem das partículas atomizadas. Além disto, se observou a geração de partículas compreendidas na faixa entre 100 e 300 nm.

Além do método de geração por meio do leito fluidizado, outro método que pode ser utilizado na geração de partículas é a utilização de forno, como observado no trabalho de Kim et al. (2009a), na qual os autores utilizaram um forno elétrico para a geração de nanopartículas de prata, utilizando um pó aglomerado de prata pura. Neste trabalho podem-se observar partículas geradas na faixa entre 50 a 300 nm. Além disto, também no trabalho de Kim et al. (2009b), pode-se observar a geração de partículas de fuligem utilizando um forno difusional. As partículas foram coletadas pelo SMPS e apresentaram uma faixa de distribuição entre 10 e 500 nm.

Outro método que vem sendo utilizado são os geradores atomizadores da TSI, que foi utilizado neste trabalho. Estes geradores podem ser utilizados para soluções e suspensões líquidas, na qual se tem o rompimento do líquido em gotículas. Nestes geradores, quando o atomizador é utilizado com solventes voláteis contendo partículas sólidas, como, por exemplo, partículas de sal, o solvente evapora rapidamente na gota de micro tamanho e as partículas sólidas de aerossóis são formadas. Similarmente, quando o atomizador é utilizado com uma suspensão contendo partículas sólidas, como, exemplo, partículas metálicas, o líquido nas gotas evapora e as partículas sólidas do aerossol são formadas.

De forma similar ao gerador atomizador, outro método que pode ser utilizado é a utilização de um inalador comercial. Este método também foi utilizado neste trabalho a fim de comparação com o gerador atomizador. No trabalho de Amaral (2010), a autora avaliou a geração de nanopartículas de cloreto de sódio por meio do inalador comercial. A autora concluiu que o inalador comercial foi capaz de gerar nanopartículas de cloreto de sódio e, ainda, observou que o aumento da concentração de sal na solução levou a um aumento do diâmetro médio das partículas. Além disto, observou-se que os diâmetros de gotas geradas pelo inalador comercial mantiveram-se em uma faixa estreita.

Em adição, segundo Amaral (2010), na geração de partículas pelo inalador comercial observou-se que, tanto para soluções diluídas como para as concentradas, o

diâmetro de gotas gerado foram muito próximo, ou seja, a distribuição de tamanho de gotas gerados pelo inalador apresentou uma grande quantidade de gotas na faixa de diâmetros entre 4 e 5  $\mu\text{m}$ . Ainda segundo a autora, o aumento da concentração de sal não apresentou nenhum tipo de tendência na distribuição de tamanho de gotas.

Segundo Willeke e Baron (1944), a atomização de soluções e suspensões, utilizando um compressor de ar, é uma das formas mais simples de gerar um aerossol. De acordo com os autores, um nebulizador é um atomizador a partir do qual apenas as gotículas menores são atomizadas na geração. O ar que entra no nebulizador através de um orifício, expande-se em alta velocidade após a entrada do líquido. Além disto, a queda de pressão do fluxo de ar extrai um filamento de líquido na corrente de ar que, subsequentemente, se desfaz em gotas. O *spray* de gotas é direcionado para uma divisória onde as gotículas maiores são removidas por impactação.

Ainda, de acordo com Willeke e Baron (1944), nebulizadores produzem aerossóis com diâmetro médio variando entre 1 a 6  $\mu\text{m}$ . No entanto, partículas menores podem ser produzidas por nebulização da solução ou suspensão como também pela evaporação do solvente.

De acordo com Liu e Lee (1975), uma vez que a maior parte da solução pulverizada não deixa o nebulizador, o solvente constantemente evapora e a solução torna-se mais concentrada, ocasionando o aumento do tamanho de partícula com o decorrer do tempo. Segundo os autores, uma forma de se evitar o problema é descartar o escoamento das gotículas impactadas, nebulizando apenas soluções frescas.

No trabalho de Hubbard et al. (2012) foi avaliado a geração de partículas de cloreto sódio e óxido de ferro afim de se comparar partículas geradas de uma solução e uma suspensão. Segundo o trabalho dos autores foi utilizado um gerador atomizador da TSI para a geração de aerossol de cloreto de sódio de uma solução e, também, foi utilizado um gerador de aerossol de leite fluidizado (TSI) para atomizar nano-pó de ferro. Ainda neste trabalho, os autores utilizaram o SMPS e APS para avaliarem a distribuição versus a concentração de partículas geradas.

Já no trabalho de Mullins et al. (2003), os autores utilizaram um gerador de aerossol monodisperso, da TSI, para gerar partículas de PSL (poliestireno) e DEHS (dietilhexil sebaçato). A geração destas partículas foi realizada para se avaliar a

eficiência de filtração de filtros úmidos e secos. Os autores averiguaram que as partículas de PSL geradas exibiram uma menor eficiência de filtração quando comparadas com as partículas geradas de DEHS. Também no trabalho de Ahn et al. (2006), os autores utilizaram partículas de PSL de 300 nm, geradas por um gerador atomizador e coletadas por um contador de partículas, ambos equipamentos da TSI. Os autores avaliaram e compararam a eficiência de um filtro HEPA (High Efficiency Particulate Air) com nanofiltros formados de Nylon 6. Os autores averiguaram que os filtros são altamente eficientes para a remoção das partículas de teste.

Nos trabalhos de Steffens e Coury (2007a, 2007b), os autores tiveram como objetivo averiguar a eficiência de filtros na remoção de partículas de cloreto de sódio geradas pelo gerador atomizador da TSI, modelo 3480. Em ambos os trabalhos, os autores avaliaram a imagem das partículas geradas pelo microscópio eletrônico de transmissão. Ainda na utilização de cloreto de sódio como aerossol de teste, pode-se averiguar no trabalho de Leung e Hung (2008), a também utilização do gerador atomizador da TSI para a geração das partículas de sal.

### **3.4 Nanopartículas metálicas**

Nanopartículas metálicas são aglomerados de átomos de metal, que formam arranjos de tamanho reduzido com dimensões inferiores a 100 nm e apresentam como características: alta área superficial, grande plasticidade e pouco espalhamento da luz. Diante disto, as partículas metálicas tem se mostrado importantes em muitas reações, o que tem justificado estudos para encontrar técnicas para a obtenção de partículas de nanodimensões, visando um aumento da atividade em diversas reações. Com isso a aplicação de nanopartículas metálicas tem sido de grande importância industrial e uma compreensão de suas propriedades em escala nanométrica é cada vez mais essencial.

Como dito anteriormente, as nanopartículas apresentam elevada área superficial e, dessa forma, no decorrer da geração, as nanopartículas metálicas tendem a aglomeração e crescimento no intuito de diminuir a energia total do sistema. Diante

disto, nos últimos anos, muitos estudos tem sido descritos para a obtenção de nanopartículas.

Segundo Zanchet et al. (2000), as nanopartículas metálicas ficam dispersas na solução original, comportando-se de forma similar a uma solução homogênea, mas que na verdade formam na solução uma dispersão coloidal, na qual a fase dispersa é formada por partículas em escala nanométrica.

Nanocristais coloidais são referidos às vezes, segundo Yin e Alivisatos (2005), como átomos artificiais devido à densidade dos seus estados eletrônicos, que controla muitas propriedades físicas, que podem ser amplamente modificadas pelo ajuste de composição, forma e tamanho dos cristais. No entanto, de acordo com os autores, a obtenção de partículas de tamanho nanométrico está relacionada à etapa de síntese desses materiais.

No trabalho de Costa et al. (2009), os autores avaliaram, por meio da técnica de combustão em forno de micro-ondas, a síntese de nanopartículas de ferritas de níquel dopadas com cromo. Os autores observaram, por meio do método de adsorção de nitrogênio/hélio, a formação de nanopartículas abaixo de 200 nm. No entanto, pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, pode-se observar a formação de aglomerados de partículas. Já no trabalho de Godoi et al. (1999), os autores avaliaram a formação de partículas nanométricas de ferritas de ítrio. Pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, os autores observaram a formação de partículas na ordem de 20 a 30 nm, estando as mesmas aglomeradas.

De acordo com o trabalho de Carreño et al. (2002), as nanopartículas metálicas quando obtidas na sintetização tendem, com maior probabilidade, a agregação dos grupos de átomos, principalmente quando em tratamento térmico. Diante disto, os autores avaliaram a síntese de nanopartículas de níquel, avaliando o tamanho e a caracterização microestrutural das partículas, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET). Os autores averiguaram a formação de aglomerados de partículas de níquel.

Ainda na síntese de nanopartículas de níquel, Gouveia et al. (2005) avaliou a formação de filmes finos constituídos de partículas de níquel dispersas em uma matriz amorfa de óxido de silício. Os autores avaliaram as propriedades estruturais e

morfológicas do material por MEV e observou a formação de filmes constituídos de partículas de níquel na média de 550 nm como também a formação de aglomerados.

Segundo Costa et al. (2006), os óxidos metálicos são uma importante classe de materiais catalíticos mundialmente investigados em diferentes campos de aplicações. Com isso, de acordo com os autores, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho tem ganhado grande impulso. Diante disto, os autores avaliaram a formação de partículas de ferritas de níquel e de zinco e analisaram a morfologia dos pós gerados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Os autores averiguaram nas imagens a formação de aglomerados para ambos os materiais.

No entanto, no trabalho de Shan et al. (2007), os autores prepararam nanopartículas de óxido de ferro utilizando o método de coprecipitação térmica e observaram a formação de partículas na faixa de 7 nm. Tais partículas foram cobertas com grupos funcionais por copolimerização em suspensão a fim de serem empregadas para o isolamento de DNA de culturas de células bacterianas. Os autores averiguaram pela aplicação da técnica de MET a formação de partículas com baixa formação de aglomerados como também demonstraram a eficiente aplicabilidade das partículas na preparação de DNA.

Como já discutido anteriormente, as nanopartículas apresentam maior efeito tóxico à saúde, uma vez que por apresentarem menores diâmetros conseguem atingir as partes mais profundas do pulmão e, por possuírem elevada área superficial, as partículas já penetradas facilitam a liberação dos metais e radicais livres que estejam a elas adsorvidas (DONALDSON et al., 1998). Além disto, segundo Watanabe et al. (1995), os danos causados aos seres vivos podem, ainda, serem intensificados pela adesão de metais pesados à superfície das nanopartículas.

No trabalho de Ferin et al. (1990), os autores avaliaram o efeito da toxicidade dos materiais de óxido de titânio e óxido de alumínio quando absorvidas pelo corpo humano. Os autores chegaram a conclusão que estes materiais na faixa nanométrica apresentaram-se mais tóxicos e, mesmo quando se apresentavam na forma de aglomerados, as partículas se dissociavam quando depositadas, sendo rapidamente absorvidas.

Segundo Wilson et al. (2002), a inalação de partículas de carbono juntamente com uma elevada concentração de partículas ferro causa inflamação nos pulmões, uma vez que os macrófagos, que removem as partículas dos pulmões, não desempenham suas funções adequadamente. Além disto, os autores averiguaram que a interação de partículas de carbono com metais de transição tornam-se potencialmente tóxicas.

No trabalho de John et al. (2001), os autores observaram a presença de alguns metais em partículas abaixo de 1  $\mu\text{m}$  na cidade de Dusseldorf na Alemanha, entre eles, as partículas de níquel. Além disto, segundo Harrison e Yin (2000), quando radicais livres se associam aos metais pesados leva-se a inflamação dos tecidos.

### 3.5 Nanopartículas de Níquel

O níquel metálico é um material ferromagnético, quando apresenta estrutura cúbica de face centrada, e este metal em escala de tamanho nanométrica tem atraído muita atenção devido às aplicações em mídias magnéticas para gravação e como catalisadores em uma série de reações químicas. Além disto, os óxidos de níquel são compostos com propriedades magnéticas óticas não lineares quando em tamanhos uniformes e nanométricas (CHEN e HSIEH, 2002 e CHINNASAMY et al., 2005).

Como o níquel metálico apresenta propriedades magnéticas, há na literatura vários trabalhos explorando esta propriedade em escala de tamanho reduzido. Por exemplo, Yoon et al. (2005) estudaram as propriedades magnéticas de nanopartículas de níquel sintetizadas através do processo de troca iônica em filme polimérico, usando uma membrana sulfonada. Os autores realizaram a troca do cátion  $\text{H}^+$  pelo  $\text{Ni}^{2+}$  com subsequente redução do metal por  $\text{NaBH}_4$ . As partículas formadas apresentaram formato esférico, não aglomerado e são formadas homogeneamente dispersas no polímero. A distribuição de tamanho apresentou-se bastante estreita variando entre 1,5-3 nm. As partículas apresentaram características superparamagnéticas, ou seja, cada partícula atuando como um único domínio magnético.

Hou et al. (2005) estudaram a síntese e propriedades magnéticas de nanopartículas de níquel obtidas através da rota organometálica. As partículas obtidas

foram passivadas por hexadecilamina (HDA) e óxido de trioctilfosfina (TOPO). Os autores perceberam que a introdução de HDA no meio reacional (usando mistura de passivantes) faz com que o tamanho das partículas diminua e a distribuição de tamanho fique mais estreita. A presença apenas de TOPO no meio reacional faz com que a superfície das partículas fique com alta energia, enquanto que a associação entre TOPO e HDA torna as partículas mais estáveis e menores. As medidas magnéticas do material indicaram claramente que as partículas são superparamagnéticas.

Chen e Hsieh (2002) sintetizaram nanopartículas de níquel através da redução de cloreto de níquel com hidrazina em solução aquosa de surfactante catiônico. As partículas formadas apresentaram estrutura cristalina cúbico de face centrada, com diâmetro médio variando entre 10-36 nm. Os autores notaram que a razão hidrazina/cloreto de níquel apresenta papel fundamental no tamanho das partículas formadas. Quando a concentração de hidrazina é pequena ocorre a formação de poucos núcleos e a etapa de crescimento inicia-se rapidamente, levando à formação de partículas maiores. Comportamento oposto ocorre com alta concentração de hidrazina, pois aumentando a concentração do redutor ocorre um aumento na quantidade de núcleos formados, levando à obtenção de partículas menores. As medidas magnéticas obtidas dessas nanopartículas de níquel mostraram claramente que estas são superparamagnéticas.

As nanopartículas de níquel também têm sido bastante estudadas devido às possibilidades de atuarem como catalisadores em reações químicas. Por exemplo, Kim et al. (2005) estudaram a atividade catalítica de nanopartículas de níquel para a preparação de 3-amilpropanonitrila a partir de bromoacetoneitrila e cloreto de benzila. As nanopartículas, com diâmetro de aproximadamente 5 nm, apresentaram alta atividade catalítica devido à alta área superficial que o material apresenta. A ausência de passivante, associado ao tamanho reduzido do material, mostrou que as partículas apresentaram atividade catalítica superior à das partículas com tamanho na ordem de micrometros.

Nagaveni (2002) recobriram partículas de paládio com níquel e aplicaram o material na hidrogenação catalítica do nitrobenzeno a anilina. Os resultados mostraram que a presença de níquel nas partículas de paládio fez com que a reação de



hidrogenação tivesse 100% de rendimento e também é mais eficiente que outros catalisadores utilizados.

Já Wu e Chen (2003) sintetizaram nanopartículas de níquel e utilizaram o material como catalisador na decomposição de hidrazina e notaram que esta pôde ser cataliticamente decomposta em nitrogênio e hidrogênio utilizando as nanopartículas como catalisador. Além disto, os autores estudaram a influência da temperatura durante a síntese e notaram que quanto maior a temperatura do meio reacional, menor é o tamanho das partículas, pois com o aumento da temperatura aumenta o número de núcleos formados.

A síntese de níquel metálico não é trivial, pois este tende a se oxidar muito facilmente na presença de oxigênio (HEDGE et al., 1997). Diante disto, alguns trabalhos têm sido reportados na literatura referentes à síntese de nanopartículas de níquel e estudo das variáveis de síntese. Por exemplo, Ying et al. (2005) estudaram a síntese de nanopartículas de níquel e a influência da presença de NaOH no meio reacional. Os autores obtiveram sucesso na proposta e perceberam que a presença do NaOH no meio acelera a reação de redução do metal. Já no trabalho de Hedge et al. (1997), os autores estudaram a síntese de nanopartículas de níquel usando poli(vinil) pirrolidona (PVP) como passivante e averiguaram que o uso deste agente passivante faz com que as partículas apresentassem tamanho bastante reduzido.

### **3.6 Nanopartículas de Ferro**

Os óxidos de ferro, compostos comuns e amplamente distribuídos em toda a esfera global, são formados pelos elementos químicos Fe com O e/ou OH. Além disto, são minérios de coloração preta e responsáveis pelas propriedades magnéticas das rochas. Diante disto, desempenham um papel importante em muitos processos geológicos e biológicos, e são amplamente utilizados por seres humanos, por exemplo, como minérios de ferro, pigmentos e catalisadores. Além disto, sua abundância natural, associada a sua facilidade de síntese em escala laboratorial e industrial, e suas

interessantes e manipuláveis propriedades físicas e químicas torna-o potencialmente interessante em diversas aplicações tecnológicas.

Por exemplo, de acordo com o trabalho de Tartaj et al. (2005), partículas de ferro podem ser transportadas pelo corpo humano através do sistema vascular, e ficar concentradas em uma região alvo através de um campo magnético. Esta característica faz com que a utilização de partículas magnéticas para transportar medicamentos ou anticorpos para tecidos ou órgãos doentes tenha sido bastante estudada.

De acordo com Tartaj et al. (2005), a maior dificuldade na síntese de partículas ultrafinas é o controle do tamanho de partículas na escala nanométrica, sendo que esta dificuldade aumenta como resultado da alta energia de superfície destes sistemas. Segundo os autores, a tensão interfacial age como uma força diretora para a redução espontânea da área superficial com o crescimento da partícula durante a etapa inicial de precipitação e durante a agitação.

Diante disto, rotas de pesquisa para produzir nanomateriais férricos com tamanho desejado e distribuição de tamanho aceitável sem agregação de partículas é de extrema importância para aplicações industriais e tecnológicas. Ou seja, a síntese de nanopartículas de ferro tem grande importância tecnológica por apresentarem aplicações em pigmentos, ativadores, fluidos magnéticos e materiais de gravação magnética (TARTAJ et al., 2005).

Por apresentar uma importância relevante em diversas aplicações, diversos métodos têm sido desenvolvidos no intuito de sintetizarem nanopartículas de ferro. Podemos citar, por exemplo, o método de co-precipitação (KONISHI et al., 2004), micro-emulsão (LIU e WANG, 2004), síntese eletroquímica (FRANGER et al., 2004), pirólise (GUN'KO et al., 2001) e síntese hidrotérmica (WU et al., 2005).

## 4. MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo encontra-se a descrição dos métodos utilizados para a geração de nanopartículas suspensas de óxido de níquel e ferro. Além disso, encontra-se a Unidade Experimental e o detalhamento de seus componentes, sendo que o aparato será utilizado para se determinar a distribuição da concentração das nanopartículas em função do tempo.

### 4.1 Material particulado

Dois tipos de materiais nanométricos foram utilizados nesta pesquisa. Eles são classificados em dois grupos: partículas esféricas e cúbicas. O primeiro grupo consiste de nanopartículas de óxido de ferro, com densidade fornecida pelo fabricante entre 4,8 – 5,1 g.cm<sup>-3</sup> e tamanho médio de partículas menor que 50 nm, adquiridas pela Sigma-Aldrich.

O segundo grupo de partículas utilizadas neste trabalho são representadas pelas nanopartículas de óxido de níquel. Estas partículas, com densidade fornecida pelo fabricante de 6,67 g.cm<sup>-3</sup> e tamanho médio de partículas menor que 50 nm, foram adquiridas pela Sigma-Aldrich.

Suspensões aquosas de óxido de ferro e níquel foram preparadas em diferentes concentrações. No preparo destas suspensões adicionaram-se partículas secas destes materiais em água deionizada ultrapura e, posteriormente, realizou-se a sonificação das suspensões em banho ultrassônico (dispersão das partículas) por 60 minutos para a subsequente aerossolização por um inalador comercial da marca NS, modelo I-205 e gerador da marca TSI, modelo 3079. O procedimento de sonificação em banho ultrassônico também foi adotado por Boskovic et al. (2005); Boskovic et al. (2007); Boskovic et al. (2008).

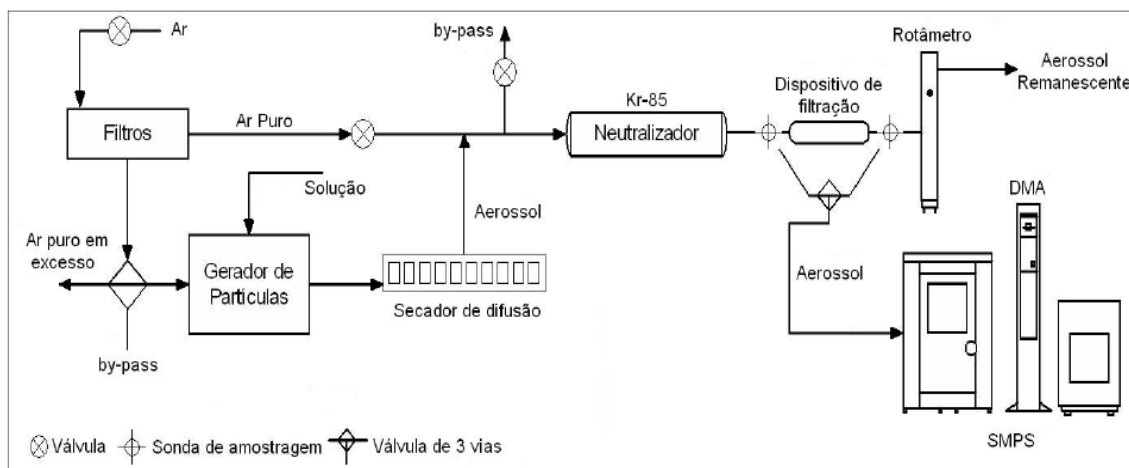
O material particulado seco no estado sólido foi utilizado para a geração de nanopartículas, utilizando o gerador de leito fluidizado da marca TSI, modelo 3400.

## 4.2 Aparato experimental

A parte experimental consiste em avaliar a concentração de nanopartículas suspensas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiO}$  geradas em função do tempo. Para o desenvolvimento dos testes experimentais foi utilizado o Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (SMPS) da TSI, modelo 3936, que é um equipamento capaz de fornecer a concentração numérica de partículas nanométricas por faixas de tamanhos, diretamente do aerossol, através de amostragens on-line, cujo princípio de funcionamento se baseia em uma técnica de detecção por mobilidade elétrica. O equipamento é pertencente ao Laboratório de Controle Ambiental do DEQ/UFSCar.

A unidade experimental utilizada para a realização dos testes, bem como seus módulos e equipamentos, são representados na Figura 4.1. O aparato experimental é composto por: compressor de ar, filtros de purificação de ar, gerador de nanopartículas, secador de difusão, fonte neutralizadora de Kriptônio, rotâmetro e o espectrômetro SMPS. Além destes equipamentos foram utilizados a balança analítica e o microscópio eletrônico de varredura e transmissão.

**Figura 4.1:** Esquema da unidade experimental.



Fonte: Feitosa (2009)

A unidade experimental, apresentada na Figura 4.1, foi utilizada para a realização de todos os ensaios experimentais. O aparato experimental consistia de dois módulos independentes: o módulo de geração de partículas e a linha principal, onde as partículas geradas eram alimentadas na corrente de ar puro e, conseqüentemente, o aerossol produzido era neutralizado e amostrado para análise.

### **4.3 Componentes da unidade experimental**

A seguir serão descritos os componentes da unidade experimental, bem como a metodologia aplicada.

#### **4.3.1 *Compressor de gás***

O compressor de gás, da marca Schulz, modelo MSV12/175 e capacidade de 120 psi, está localizado na parte externa do laboratório de Controle Ambiental e é o equipamento que fornece o ar comprimido para o transporte das partículas durante o processo de análise.

#### **4.3.2 *Filtros de purificação de ar***

Para a obtenção de ar ultrapuro foi utilizado um dispositivo de purificação de ar, da marca TSI *Incorporated (Trust, Science, Innovation)* modelo 3074B, no intuito de se evitar a contaminação da corrente gasosa por impurezas contidas na corrente de ar.

O dispositivo de purificação de ar é formado por um conjunto de três filtros e um sistema de membranas. Primeiramente, a corrente gasosa passava por um pré-filtro e, sequencialmente, por um filtro coalescente, apropriados para a remoção de partículas, água e gotas de óleo. Em um próximo passo, a umidade ainda existente no ar era

removida por uma série de membranas e, posteriormente, a presença de um filtro composto por carvão ativado garantia a extração de eventuais gotas de óleo e partículas.

Na Figura 4.2 pode-se observar os filtros que se destacam por apresentar eficiências elevadas de purificação de ar.

**Figura 4.2:** Dispositivo dos filtros de purificação de ar.



Fonte: Acervo Pessoal

### **4.3.3** *Gerador de partículas*

Nos ensaios realizados foram utilizados três tipos de geradores de partículas: um Gerador da TSI, um Inalador comercial e um gerador de leito fluidizado da TSI.

#### **4.3.3.1** *Gerador da TSI*

É um gerador de partículas nanométricas e polidispersas de alta estabilidade, fabricado e comercializado pela TSI, modelo 3079. Na geração do aerossol foi utilizado

como material particulado o óxido de níquel e de ferro, provenientes da empresa Sigma-Aldrich.

Suspensões aquosas de óxido de níquel e de ferro foram preparadas utilizando-se diversas concentrações. Cada massa do óxido utilizado foi adicionado em 50 mL de água ultrapura, obtida do Simplicity Ultrapure Water System, da Millipore, que consiste em um purificador de água capaz de remover contaminantes remanescentes por meio da filtração por resinas de troca iônica.

A Figura 4.3 ilustra o gerador atomizador da TSI. O gerador é um instrumento capaz de produzir aerossóis com distribuição de tamanho e concentrações constantes, de forma a apresentar alta estabilidade na geração de aerossóis. Além disso, este equipamento possui bomba interna de baixo ruído, que fornece ar comprimido durante o processo de atomização. Tal característica associada ao seu pequeno tamanho o confere a propriedade de ser facilmente transportado.

Neste equipamento não é recomendado sua utilização em longos períodos, sem intervalos, diante disto, o equipamento apenas foi ligado para a geração das partículas no momento da atomização da suspensão, ficando ligado por 15 minutos a cada 1 hora.

O gerador da TSI possui um sistema regulável de vazão do aerossol gerado. Esta vazão é controlada por uma válvula agulha localizada no topo do medidor de vazão, tendo uma vazão máxima de operação de 250 L/h, equivalente a, aproximadamente, 4,2 L/min, e uma vazão mínima igual a 1,0 L/min.

Este gerador, segundo o fabricante, é um equipamento capaz de gerar  $10^8$  partículas/cm<sup>3</sup>, visto que a concentração de partículas geradas decresce com a redução da vazão volumétrica do aerossol. Normalmente, as partículas geradas se concentram abaixo de 1 µm, uma vez que as gotas maiores, resultantes do processo de atomização, são removidas por impactação inercial na própria parede do atomizador.

**Figura 4.3:** Gerador atomizador de aerossóis da TSI, modelo 3079.



Fonte: Acervo Pessoal

A operação de funcionamento do equipamento é bastante simples. Uma vez preparada a solução a ser atomizada, esta solução é armazenada em um recipiente chamado porta-solução, ilustrado na Figura 4.4. O porta-solução deve ser mantido com um volume de líquido entre 10 e 80 mL, sendo o recipiente rosqueado em um compartimento de aço-inoxidável que, por sua vez, deve permanecer fechada durante o funcionamento do equipamento. A operação do equipamento pode ser iniciada, logo que a solução estiver adequadamente armazenada e a vazão requerida ajustada.

**Figura 4.4:** Sistema de geração de partículas: (1) atomizador com saída para o aerossol e (2) porta-solução de vidro



Fonte: FEITOSA (2009)



#### 4.3.3.2 Inalador comercial

O outro gerador aplicado nos ensaios foi um inalador comercial a ar comprimido da marca NS, modelo I-205. Este gerador é composto por um reservatório de armazenamento de solução e um bocal de saída. Além disto, este gerador é facilmente encontrado em lojas especializadas em equipamentos hospitalares pois são comumente utilizados em residências e hospitais.

O funcionamento do inalador comercial ocorre com a entrada de ar comprimido pela parte inferior do recipiente, sendo forçado a passar por um pequeno orifício localizado no seu interior. Diante disto, a injeção de ar comprimido com uma velocidade relativa alta em contato com a suspensão fez com que se produzisse a atomização da suspensão, gerando as partículas. Nesta geração, as gotas maiores foram removidas pelo bocal por impactação inercial, retornando novamente ao recipiente. Já as gotas menores seguiram o fluxo de ar, passando por um secador de difusão e eram alimentadas na corrente de ar puro na linha principal. Na Figura 4.5 pode ser observado o inalador comercial utilizado para a geração das nanopartículas.

**Figura 4.5:** Inalador comercial para a geração de partículas.



Fonte: Acervo Pessoal

#### 4.3.3.3 Gerador de leito fluidizado da TSI

O gerador de pó do tipo leito fluidizado de pequena escala, da marca TSI e modelo 3400, apresentado na Figura 4.7, é utilizado para dispersar o pó seco abrangendo um diâmetro de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ .

**Figura 4.6:** Gerador de leito fluidizado para a dispersão de partículas.



Fonte: Acervo Pessoal

Neste gerador a ação dos grânulos grandes separa os aglomerados das partículas finas do pó. Além disto, neste gerador a concentração na saída é relativamente estável quando comparada com outros dispositivos para a dispersão da poeira seca, sendo o gerador capaz de manter a concentração estável do pó por um longo período de tempo.

No princípio básico de funcionamento, o pó é alimentado dentro do leito fluidizado por uma corrente de grânulos de velocidade variável. Além disto, a movimentação contínua do material do leito (grânulos de bronze) pela corrente de ar

puro possibilita a desaglomeração do pó. A injeção de ar puro abaixo do leito carrega as partículas do pó na saída. Juntamente com o equipamento padrão, um ciclone de aço inoxidável de 0,5 in é fornecido, na qual apresenta uma vazão de 9 L/min, permitindo que apenas o pó respirável passe a ser gerado.

As condições de operação utilizadas na geração do pó foram à velocidade da purga em 50% (valor padrão do equipamento que corresponde ao valor de vazão de 2,684 L/min), a velocidade de fluxo em 50% (corresponde a vazão de 7,595 L/min) e a velocidade de corrente de grânulos em 50%

#### 4.3.4 *Secador de difusão*

Na Figura 4.8 pode-se observar o secador de difusão da marca TSI, modelo 3062. Este equipamento é empregado com a finalidade de remover a umidade remanescente do fluxo do aerossol proveniente do gerador.

**Figura 4.7:** Secador de difusão.



Fonte: Acervo Pessoal

A estrutura do secador é composta por dois cilindros concêntricos. O cilindro externo é preparado por um material acrílico e o interno formado por uma tela de fio metálico. O espaço entre os dois cilindros é preenchido com sílica-gel. Dessa forma, ao

passo que o aerossol úmido percorre através do cilindro interno, o vapor de água, através da tela, se difunde no espaço preenchido por sílica.

#### **4.3.5 Fontes neutralizadoras**

No processo o uso de fontes neutralizadoras assegurou a estabilização de eventuais cargas eletrostáticas presentes nas partículas geradas, uma vez que partículas eletrizadas apresentam maior probabilidade de serem depositadas nas paredes das tubulações e mangueiras, devido às forças eletrostáticas atuantes no sistema.

As fontes neutralizadoras utilizadas foram às fontes de Kriptônio 85, empregada logo após a passagem do aerossol pelo secador de difusão e de Amerício 241, que estava acondicionada em uma caixa revestida de chumbo, justaposta antes do aerossol seguir para a análise no equipamento que mede a concentração e a distribuição de tamanhos das partículas (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS). A fonte de Amerício foi utilizada neste local visto que o princípio de funcionamento do SMPS se baseia em uma técnica de detecção por mobilidade elétrica, sendo que tal técnica esta relacionada à habilidade das partículas em atravessar um campo elétrico e que, por sua vez, é diretamente proporcional ao número de cargas presentes nas mesmas.

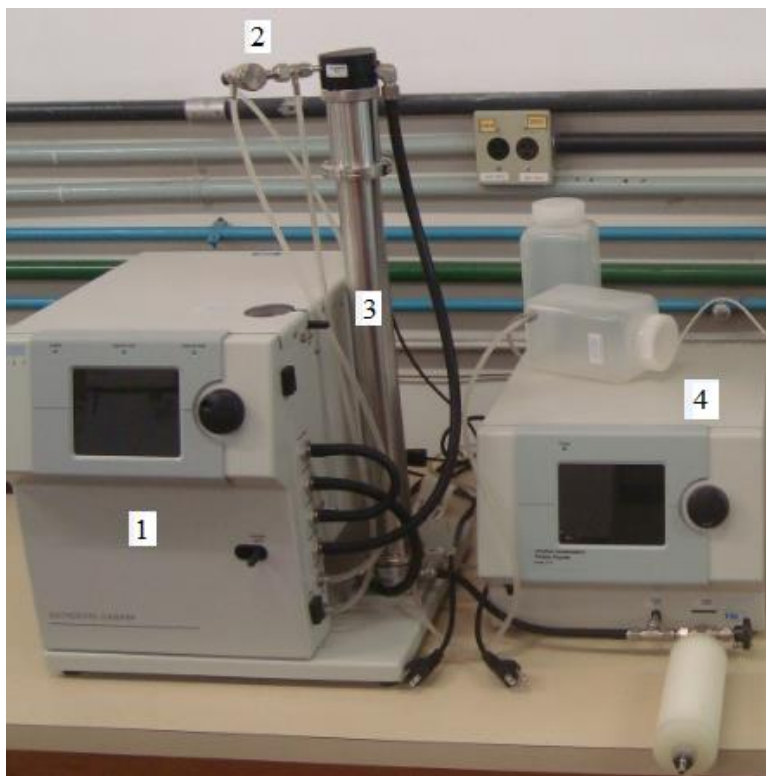
#### **4.3.6 Medidor de vazão**

Foi utilizado um rotâmetro da marca Gilmont Instruments Inc., modelo 31601-31700, número 3, com esfera de vidro, acoplado na saída do sistema para medir a vazão de escoamento do gás. O controle da vazão na unidade foi feito por uma válvula do tipo agulha localizada na entrada do sistema, logo após os filtros de purificação de ar. A Figura 4.11 apresenta o rotâmetro.

#### 4.3.7 Analisador de Tamanho de Partículas por Mobilidade Elétrica (SMPS)

A Figura 4.12 ilustra o Analisador de Tamanho de Partículas por Mobilidade Elétrica (SMPS) da TSI, modelo 3936. Um equipamento capaz de fornecer a concentração numérica de partículas nanométricas por faixas de tamanhos, diretamente do aerossol, através de amostragens on-line. O SMPS consiste em um Classificador Eletrostático, modelo 3080, acoplado a um Analisador de Mobilidade Diferencial (Differential Mobility Analyser – DMA) e de um Contador de Partículas Ultrafinas (Ultrafine Condensation Particle Counter – UCPC), modelo 3776. Além de possuir um Impactador Inercial (Impactor Inlet, modelo 1035900 da TSI) e um software para aquisição de dados (390062, da TSI).

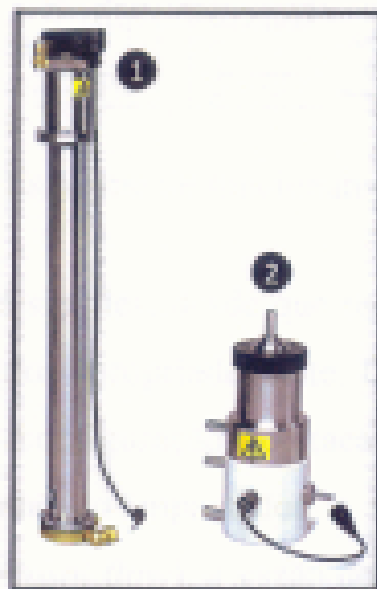
**Figura 4.8:** SMPS: (1) classificador eletrostático; (2) impactador inercial; (3) torre Long-DMA; (4) contador de partículas



Fonte: Acervo Pessoal

O SMPS pode ser configurado com dois tipos de DMA's: Long ou Nano. A Figura 4.13 ilustra estes dois tipos de Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA). Sendo que o Long-DMA, modelo 3081 da TSI, oferece uma classificação de partículas na faixa de 6 a 800 nm, enquanto o Nano-DMA, modelo 3085 da TSI, classifica partículas entre 2 e 165 nm.

**Figura 4.9:** Analisador de Mobilidade Diferencial: (1) Long-DMA e (2) Nano-DMA



Fonte: FEITOSA (2009)

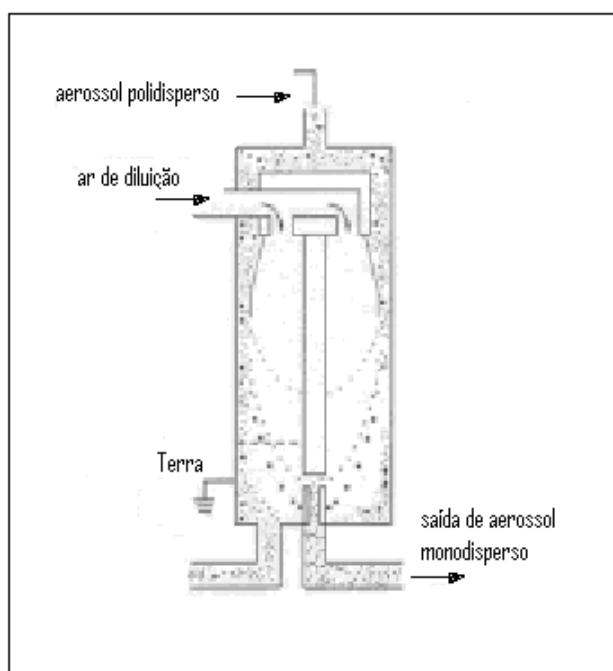
O princípio de funcionamento do SMPS se baseia em uma técnica de detecção por mobilidade elétrica, através da medição das distribuições de tamanho de partículas.

Primeiramente, o aerossol polidisperso e neutralizado passa pelo impactador, disposto na entrada do SMPS, onde as partículas maiores que o limite de detecção são removidas por impactação inercial. Sequencialmente, as partículas seguem para o DMA e são separadas de acordo com sua mobilidade elétrica, ou seja, de acordo com a sua habilidade em atravessar um campo elétrico no DMA. No DMA uma pequena fração de partículas monodispersas sai através de uma estreita abertura na sua parte inferior e,

então, segue para o UCPC, onde são feitas as medidas de concentração. A Figura 4.14 ilustra o princípio de funcionamento do DMA.

Com isso, a partir da classificação das partículas, realizada no DMA, e da contagem das mesmas, no UCPC, obtém-se a análise do aerossol amostrado na forma de canais ou faixas de tamanhos de partículas e suas respectivas concentrações volumétricas.

**Figura 4.10:** Princípio de funcionamento do DMA.



Fonte: FEITOSA (2009)

O funcionamento de operação do SMPS é relativamente simples, no entanto alguns parâmetros devem ser estabelecidos apropriadamente. Na configuração do equipamento, os parâmetros que se destacam são a viscosidade do gás, a densidade da partícula, o tamanho do impactador, o modelo do DMA empregado, a vazão do aerossol amostrado (aerosol flow), a vazão de ar de diluição que é recirculada no interior do DMA (sheath flow) e os tempos scan up e retrace, equivalentes aos tempos de escoamento para medidas de mobilidade elétrica.

De acordo com o manual da TSI (1933792, da TSI), deve-se constituir uma relação de proporção de 10:1 entre as vazões do ar de diluição no DMA e do aerossol amostrado, respectivamente. Adicionalmente, o equipamento permite que a vazão de aerossol amostrado possa ser regulada em uma faixa compreendida entre 0 e 1,5 L/min.

Na Tabela 4.1 pode-se observar os tipos de orifícios, fornecidos pelo fabricante, que podem ser utilizados no impactador (*Impactor Inlet*, modelo 1035900 da TSI), cujos diâmetros são: 0,0457; 0,0508 e 0,0710 cm. A combinação entre o tamanho do orifício selecionado e a vazão do aerossol estabelecida dentro do SMPS determina o diâmetro de corte ( $d_c$ ) das partículas no impactador.

**Tabela 4.1:** Tipos de orifícios do Impactador (modelo 1035900 da TSI).

<b>Faixa de vazão (L/min)</b>	<b>Tamanho dos orifícios (cm)</b>
0,2 a 0,8	0,0457
0,3 a 1,0	0,0508
0,6 a 2,1	0,071

Fonte: Acervo pessoal.

Para a análise do aerossol no SMPS, alguns parâmetros já pré-estabelecidos se destacam como é o caso do tempo de scan up, referente ao tempo de escaneamento para as partículas serem classificadas por faixas de tamanhos, em termos de concentração, em função do aumento exponencial da tensão no DMA, e contadas no UCPC. O tempo retrace é o período requerido para a tensão retornar ao seu valor inicial, possibilitando, então, o início de um novo escaneamento. Adicionalmente, pode ser estabelecido, pelo usuário, o tempo de break, referente ao tempo de espera entre um escaneamento e outro.

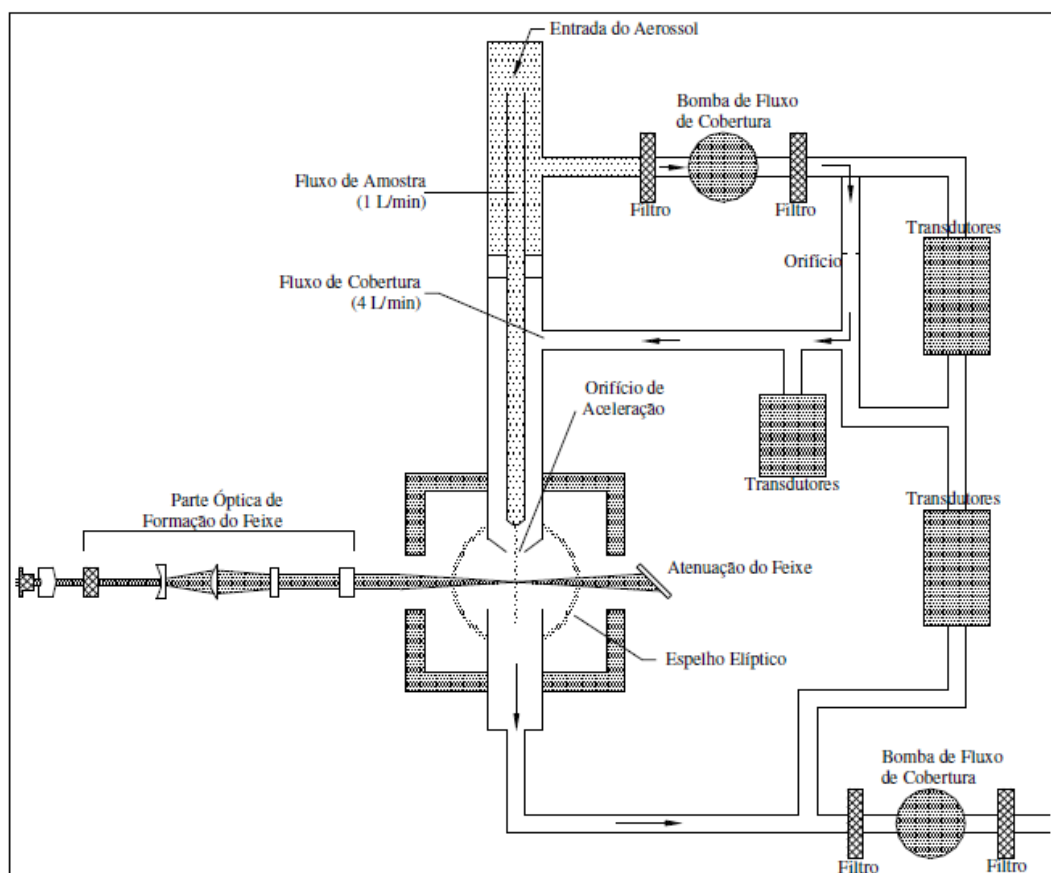


A seleção adequada destes parâmetros é determinante para um bom desempenho do equipamento ao analisar o aerossol.

#### 4.3.8 Aerodynamic Particle Sizer (APS)

O APS, da TSI e modelo 3320, é um espectrômetro de alto desempenho capaz de medir, com precisão, o número e o diâmetro aerodinâmico de partículas de uma corrente gasosa, fornecendo distribuições por tamanho de partículas com diâmetros aerodinâmicos entre 0,5 e 20  $\mu\text{m}$ . Na Figura 4.15 é mostrado um esquema geral do funcionamento do equipamento.

**Figura 4.11:** Esquema geral do funcionamento do APS



Fonte: RODRIGUES (2005)

O APS foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho, uma vez que, no SMPS, as partículas maiores que o limite de detecção do equipamento são removidas por impactação inercial.

Assim que o aerossol chegava na entrada do contador, o mesmo era imediatamente separado em um fluxo de amostra, através do canal interno e em um fluxo de revestimento, através do canal externo.

Após passar pelo orifício, o fluxo de revestimento se juntava ao fluxo de amostra no orifício de aceleração. Este fluxo confinava as partículas da amostra a uma corrente central e acelerava o fluxo de ar ao redor das partículas. Diante disto, pequenas partículas (as quais podiam acelerar com o fluxo) alcançavam velocidades mais elevadas que as partículas maiores (as quais, devido à inércia, ficavam atrás da corrente de gás).

Em seguida, as partículas passavam através de dois feixes de lasers amplamente focados, dispersando a luz à medida que as partículas passam. A luz dispersada lateralmente era coletada por um espelho elíptico que focava a luz coletada para um fotodetector sólido, o qual convertia os pulsos luminosos em pulsos elétricos.

O software que acompanha o contador APS foi utilizado para coletar dados a partir de um sensor e armazená-los em arquivos. O software foi utilizado para exibir dados na forma de gráficos e tabelas. O software gerenciador do APS permitia o armazenamento dos dados coletados em arquivos.

#### **4.4 Procedimento experimental**

Esta etapa constitui a definição dos parâmetros e das condições ótimas de operação para um bom funcionamento da unidade experimental. Os procedimentos de funcionamento da unidade experimental resultaram da avaliação dos geradores de partículas a partir de uma suspensão.

Primeiramente, foram feitas análises com o óxido de níquel e de ferro na concentração de 5 g/L com o inalador comercial. Posteriormente, para o óxido de

níquel, foram realizadas análises com suspensões nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 g/L e para o óxido de ferro foram preparadas suspensões nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 g/L. Para o óxido de ferro utilizou-se menos variações nas concentrações das suspensões, uma vez que, pelo material ser mais denso, já se tinha ideia da distribuição gerada pelo material de óxido de níquel.

Posteriormente, foram realizados testes com o gerador atomizador da TSI. Primeiramente, para o óxido de níquel foram preparadas suspensões em concentrações de 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 g/L. Já para o óxido de ferro foram utilizadas concentrações de 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 g/L. Não foram utilizados concentrações superiores a estes valores, uma vez que para o gerador da TSI não é recomendado concentrações elevadas por possíveis danificações no equipamento. Além disto, para o óxido de ferro não se utilizou a concentração de 2,0 g/L pois, como dito anteriormente, o material por ser mais denso que o óxido de níquel, já teria ideia de como seria a distribuição.

Para o gerador de leito fluidizado da TSI foram avaliadas a velocidade de corrente em 10, 20, 30, 40 e 50% para averiguar se teria alguma mudança na geração de partículas de óxido de níquel e de ferro. Posteriormente, para a melhor velocidade de corrente, avaliou-se a mudança da concentração ao longo do tempo.

Dessa forma, a finalidade do processo era monitorar as propriedades do aerossol através de medidas extensivas, tais como a distribuição de tamanhos e a concentração de nanopartículas em suspensão.

Os ensaios foram realizados através da geração de partículas por três tipos de geradores. Nos geradores, a suspensão era alimentada no ponto de despressurização do ar, sendo este proveniente de um filtro de purificação de ar. As partículas geradas seguiam o fluxo principal de ar, passando pelo o secador de difusão e então eram alimentados na corrente de ar puro da linha principal.

A linha principal iniciava-se com o compressor de ar seguido por um filtro coalescente e uma coluna preenchida com sílica-gel, respectivamente. O ar seguia através de uma mangueira de PVC, até um regulador de pressão, conjugado a uma válvula de ar com dreno manual, acoplada na entrada do sistema. O regulador de pressão distribuía o ar comprimido para dois filtros de purificação de ar (Modelo 3074B

da TSI), utilizados também para a remoção de partículas remanescentes. Após a passagem pelos filtros, o ar ultrapuro era transportado através do duto de escoamento, tendo sua vazão controlada por uma válvula do tipo agulha. Posteriormente à inserção de nanopartículas nesta linha, o aerossol passava por uma fonte de Kriptônio-85 e de Amerício, a fim de que as cargas eletrostáticas presentes nas partículas fossem estabilizadas. O aerossol estabilizado seguia pelo fluxo principal de ar e neste percurso era conduzida ao SMPS, que foi configurado juntamente com a torre Long-DMA, com a finalidade de analisar tamanhos de partículas numa faixa nanométrica mais ampla. A vazão da linha principal, ajustada em 5 L/min para todos os ensaios, é a soma entre as vazões do aerossol produzido pelo gerador e do ar ultrapuro proveniente dos filtros de purificação, que é mantida pelo rotâmetro, na saída do sistema. O aerossol remanescente da linha principal era descartado.

Os testes foram realizados monitorando-se as distribuições de tamanho e a concentração total de partículas por unidade de volume de aerossol amostrado ( $\#/cm^3$ ) para cada suspensão. O orifício do impactador utilizado foi de 0,071 cm. O tempo *scan up* foi ajustado em 300 s, como já realizados no trabalho de Steffens (2007), Feitosa (2009) e Amaral (2010), sendo realizados três réplicas experimentais em cada caso particular. O tempo *retrace* foi ajustado em 15 s, enquanto que o tempo *break* foi ajustado em 0s.

#### **4.5 Métodos de imagem para avaliação da geração de partículas**

Foram utilizados o MEV-INSPECT S50 e o MET-TECNAI, como técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, respectivamente, para se avaliar a geração de partículas na escala nanométrica. Os equipamentos são pertencentes ao departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

#### *4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento que permite observar a área da superfície de um substrato dentro de um aumento de 10 a 10000 vezes. Diante disto, é possível observar uma superfície rugosa através do contraste de relevo, as diferentes fases na região estudada e estimar o tamanho das mesmas, portanto, o MEV permite observar e caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos.

Em adição, no MEV, os elétrons são gerados por um dispositivo chamado canhão de elétrons. No canhão de elétrons, os mesmos são gerados por um arame de monocristal de tungstênio onde é aplicado um forte campo elétrico na ponta do tungstênio. Além disto, o MEV deve ser operado com vácuo melhor do que  $10^{-10}$  torr, a fim de se obter emissão de elétrons estáveis com um feixe bem colimado, permitindo trabalhar com tensão de operação mais baixa e com melhor resolução. A tensão de operação é a tensão de aceleração dos elétrons que pode variar de 1 kV até 40 kV e, quanto maior a tensão de aceleração, mais fino torna-se o feixe de elétrons, o que resulta em uma melhor resolução.

O MEV, ainda, visa estudar as características e microestruturas do pó do pigmento depois da calcinação, tendo a análise o objetivo de obter informações a respeito da morfologia e estado de aglomeração das partículas. Com o intuito de obterem-se informações acerca da morfologia e tamanho dos pós das amostras, esta técnica é capaz de estudar a textura, topografia e o aspecto da superfície de pós ou peças sólidas. Além disto, esta técnica é baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra, gerando novos elétrons que de maneira semelhante a um tubo de raios catódicos, gera uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras (ALBARICI, 2004).

Quando se estudam pós cerâmicos ultrafinos por meio de micrografias, é possível a obtenção de análises estatísticas de distribuição de diâmetros e cálculo do diâmetro médio das partículas com alta confiabilidade. É possível também averiguar a forma das partículas bem como detectar a presença de aglomerados, o que auxilia no estudo da formação das partículas (ALBARICI, 2004). Além disto, a microscopia eletrônica de varredura, por apresentar excelente profundidade, tem como principal

potencialidade a realização de análises com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura.

#### *4.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

Segundo Otubo (2005), a técnica de microscopia eletrônica de transmissão tem se mostrado a mais adequada na obtenção de imagens diretas de nanopartículas, possibilitando a determinação de sua distribuição de tamanho, além de sua estrutura cristalina. Diante disto, sua principal funcionalidade tem sido na análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas.

O microscópio de transmissão consiste de uma coluna óptica de elétrons e um sistema de vácuo. Sucintamente, a coluna contém um canhão de elétrons fornecendo um feixe de iluminação de elétrons altamente acelerados e uma série de lentes eletromagnéticas para focar o feixe da amostra e produzir uma imagem ampliada. Diante disto, a versatilidade do microscópio eletrônico de transmissão tem dado a este equipamento importância única no campo da nanotecnologia (LIMA, 2006).

O MET possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética), que ao incidir sobre uma amostra de tecido na espessura nanométrica, fornece imagens planas e imensamente ampliadas (capacidade de aumento útil de 2nm). Além disto, os microscópios de transmissão modernos possuem cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. O sistema de vácuo, no MET, remove o ar e outras moléculas de gás da coluna do microscópio, evitando assim que ocorra a erosão do filamento e propiciando a formação de uma imagem com excelente qualidade e contraste, sendo captada por um sistema computadorizado.

Em adição, a imagem no MET é também uma resultante da absorção diferenciada de elétrons por diversas regiões da amostra, seja por variação da espessura, como também pela interação com átomos de maior ou menor número atômico. Diante

disto, a imagem observada no MET é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície.

Diante do apresentado, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão mostra-se insubstituível no estudo da morfologia dos materiais.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo.

### 5.1 Testes preliminares

Foram realizados testes preliminares a fim de avaliar um ponto de partida para o desenvolvimento do trabalho.

Visando a dispersão de um número considerável de partículas nanométricas na corrente de ar e sabendo que para soluções o alto número de partículas está associada à alta concentração de sólidos diluídos, optou-se por iniciar os testes com a concentração de 5 g/L.

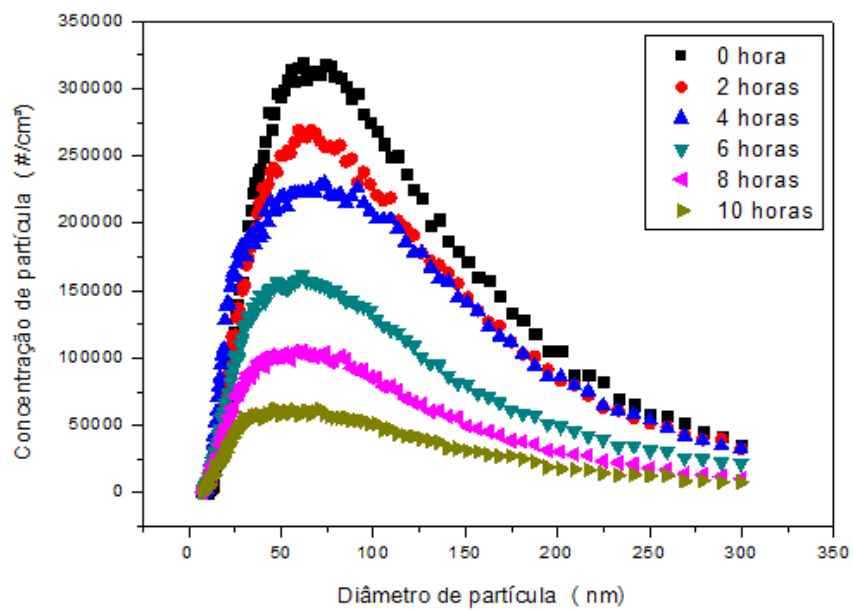
Diante disto, primeiramente, foram preparadas suspensões de óxido de níquel e ferro na concentração de 5 g/L, avaliando um tempo de 10 horas, a fim de avaliar o comportamento da geração das partículas no decorrer deste período, utilizando o inalador comercial, como pode ser observados nas Figuras 5.1 e 5.2.

A faixa observada de diâmetros de partículas geradas ficou compreendida entre 7 e 300 nm. Esta faixa de tamanho foi fixa entre 7 e 300 nm devido a escolha da vazão do ar de diluição no DMA (10 L/min) e da vazão do aerossol amostrado (1 L/min) no SMPS, na qual devem ter uma proporção de 10:1.

Esta faixa obtida pode ser encontrada em outros trabalhos, como Steffens (2007), Feitosa (2009) e Amaral (2010). No entanto, como já descrito anteriormente, a faixa de diâmetro fornecida pelo fabricante foi de < 50 nm, fato não observado na distribuição de tamanho de partículas realizado no SMPS.

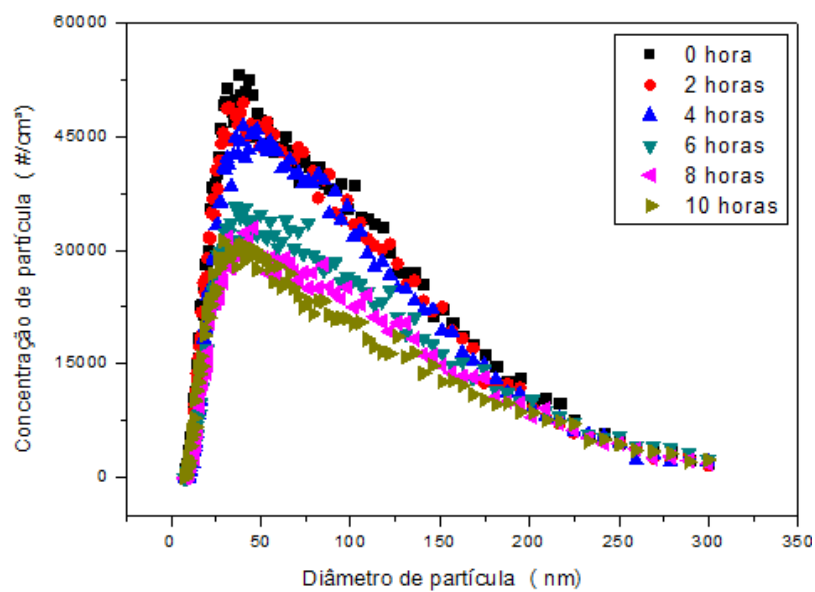


**Figura 5.1:** Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração no decorrer de um período de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.2:** Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de ferro versus a concentração no decorrer de um período de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

De acordo com o apresentado nas Figuras 5.1 e 5.2, pode-se observar que a geração de partículas, tanto de óxido de níquel quanto as de óxido de ferro, não se mantiveram constantes ao longo do período estabelecido de 10 horas. Diante disto, as figuras sugerem a ocorrência de dois fenômenos no caso das suspensões avaliadas, a ocorrência de aglomeração das partículas já que a faixa ficou maior que 50 nm (valor fornecido pelo fabricante) e a ocorrência de sedimentação das partículas no frasco do inalador, em virtude do decaimento do número de partículas geradas ao longo do tempo.

Na Figura 5.1, na geração de partículas de óxido de níquel, pode-se observar que ocorreu uma queda acentuada do número de partículas geradas no decorrer do tempo de 10 horas, estabelecidas no procedimento. Isto se deve pelo fato de que como a geração do número de partículas é bem expressiva inicialmente, com cerca de 330.000 partículas por  $\text{cm}^3$ , ao longo tempo as partículas foram se sedimentando, diminuindo o número de partículas a serem geradas.

Este fato também é observado na Figura 5.2 para a geração das partículas de óxido de ferro, no entanto, neste caso, como o número de partículas geradas inicialmente é bem menor que as observadas nas partículas de níquel, com cerca de 55.000 partículas por  $\text{cm}^3$ , a sedimentação ocorreu com menor intensidade.

Diante disto, se propôs métodos para auxiliar na geração das partículas de óxido de níquel, na qual apresentaram maior sedimentação. Nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente, observam-se as alterações que foram realizadas no inalador comercial, quanto à injeção de ar dentro da suspensão e o uso de agitação magnética. Ambos realizados no intuito de auxiliar na dispersão das partículas suspensas a fim de promover uma melhor geração.

**Figura 5.3:** Inalador comercial adaptado com injeção de ar para a geração de partículas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.4:** Inalador comercial adaptado com agitação magnética para a geração de partículas.



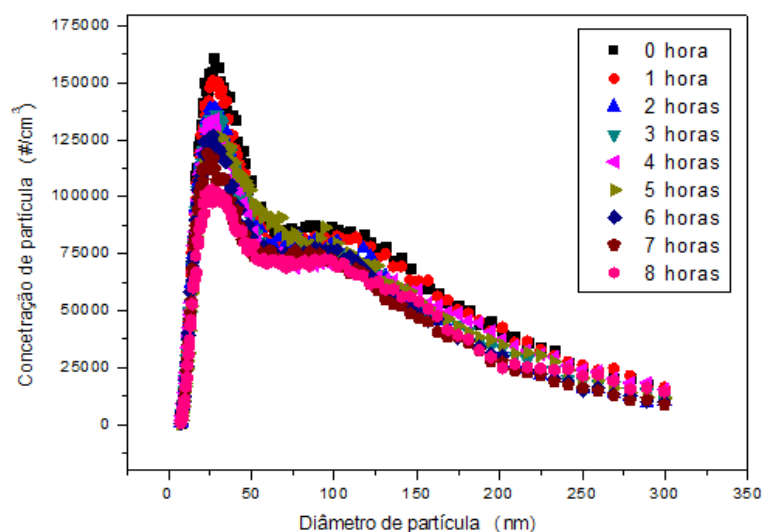
Fonte: Acervo pessoal.

No inalador comercial adaptado com a injeção de ar, como observado na Figura 5.3, foram realizadas quatro perfurações no recipiente que continha a amostra. Nestas perfurações se acoplaram quatro canos, juntamente com mangueiras, ambos de baixo diâmetro. O ar, proveniente de um compressor, passava por filtros para a remoção de impurezas e era injetado no interior do recipiente que continha a amostra, possibilitando que o material se mante-se em suspensão.

Já no inalador comercial adaptado com a agitação magnética, como visualizado na Figura 5.4, o recipiente, que continha a amostra, foi colocado em cima de um agitador magnético e no seu interior um pequeno ímã (peixinho), a fim de se possibilitar a agitação da amostra e a suspensão do material. No recipiente, do inalador comercial, manteve-se a vazão de ar proveniente do compressor, no entanto, utilizou-se um pequeno cano de baixo diâmetro ao invés da ponteira convencional.

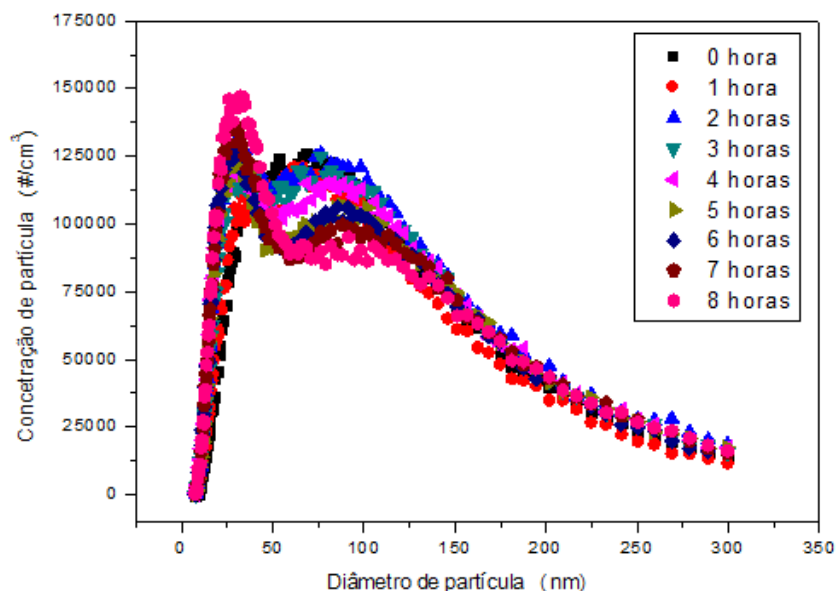
Diante do apresentado nas Figuras 5.3 e 5.4, observam-se nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente, os testes utilizando a injeção de ar dentro da suspensão e utilizando a agitação magnética.

**Figura 5.5:** Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração no período de 8 horas utilizando o inalador comercial adaptado com injeção de ar.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.6:** Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração no período de 8 horas utilizando o inalador comercial e agitação magnética.



Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.5, utilizando a injeção de ar dentro da suspensão, pode-se observar que a distribuição ficou bimodal com a formação de dois picos. O pico formado em torno de 30 nm apresentou-se mais acentuado e com menor largura, enquanto que o pico formado por volta de 100 nm exibiu-se menos acentuado e com maior largura. Além disto, notou-se que, com a injeção de ar, a geração de nanopartículas de óxido de níquel mostrou menor sedimentação.

Na Figura 5.6, quando se utilizou a agitação magnética para auxiliar na suspensão das partículas de óxido de níquel, observou-se também uma menor sedimentação do material ao longo do tempo. Além disso, pode-se evidenciar que a distribuição também ficou bimodal, com as formações dos picos por volta de 30 nm e 100 nm, ambos observados na Figura 5.5.

Diante disto, ambos os métodos para auxiliar na dispersão das partículas em suspensão não foram tão eficazes, uma vez que, mesmo auxiliando na diminuição da sedimentação do material ao longo de 8 horas, teve-se a formação de dois novos picos.

Ou seja, os dois picos sugerem que alterações feitas podem ter auxiliado na diminuição da sedimentação do material no frasco do inalador, mas não foram completamente eficazes na desaglomeração das partículas.

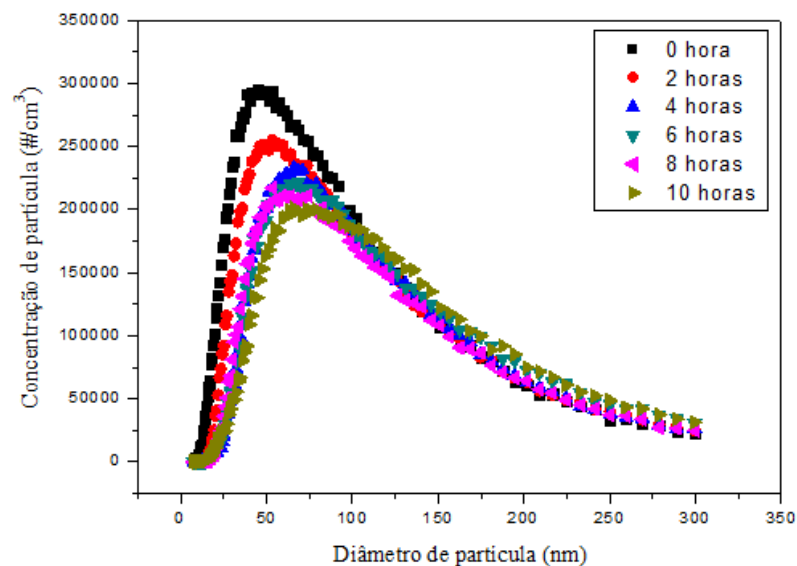
Além dos testes utilizando a injeção de ar e a agitação magnética, utilizou-se o dispersante DISPERLAM L, da empresa Lamberti Brasil Produtos Químicos Ltda, a fim de se avaliar possíveis melhorias na dispersão das partículas suspensas, tanto de partículas de níquel quanto de ferro. Este dispersante é utilizado no equipamento Malver Master Sizer para repelir as partículas, no intuito que elas não se aglomerem.

Segundo o fabricante, o DISPERLAM L, um líquido totalmente miscível em água e que apresenta viscosidade relativamente baixa, é um agente dispersante aplicado na melhora da dispersão de tintas e vernizes bem como utilizado na preparação de pastas aquosas de pigmentos, como, por exemplo, óxido de titânio, óxidos de ferro, óxidos de zinco, entre outros.

Nas Figuras 5.7 e 5.8 pode-se observar, respectivamente, a utilização de 3 gotas e 6 gotas do dispersante na geração de nanopartículas de óxido de níquel. Primeiramente, foi realizado teste utilizando as 3 gotas do dispersante com o óxido de níquel e, posteriormente, foi realizado outro teste utilizando as 6 gotas.

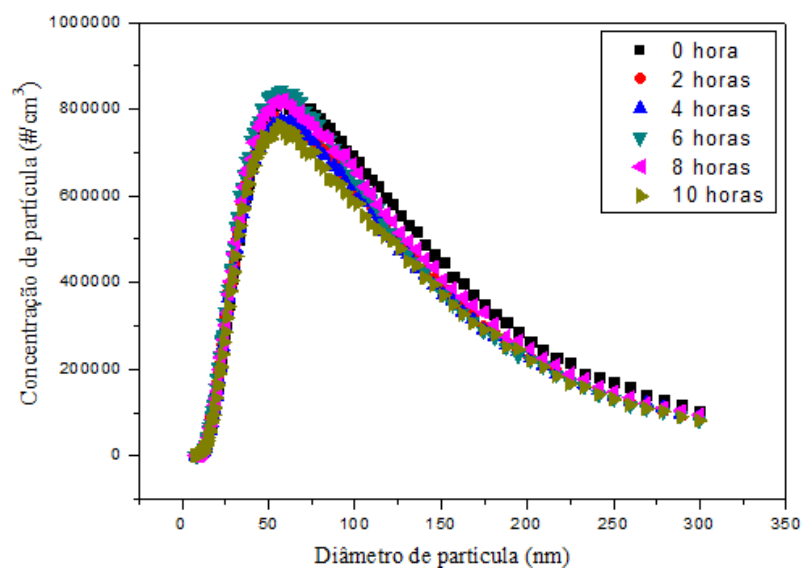
Da mesma forma como realizado para o óxido de níquel, foram realizados testes com o óxido de ferro. Como o óxido de ferro é um material mais denso que o óxido de níquel, foi realizado inicialmente um teste com 6 gotas do dispersante e, posteriormente, outro teste com 12 gotas do dispersante, uma vez que a utilização das 6 gotas não apresentou melhorias na distribuição do tamanho das partículas. Diante disto, nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente, pode-se observar a utilização de 6 e 12 gotas do dispersante para a geração de nanopartículas de óxido de ferro.

**Figura 5.7:** Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração no período de 10 horas utilizando o inalador comercial, com 3 gotas do dispersante Disperlam L.



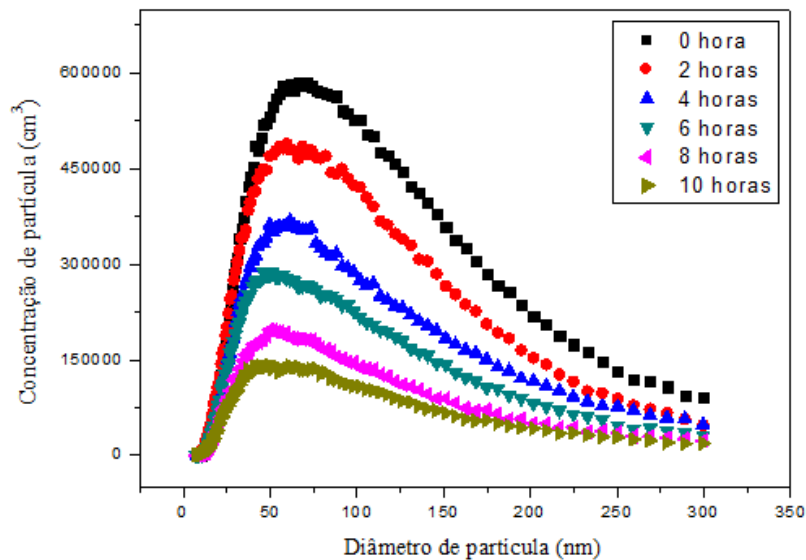
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.8:** Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração no período de 10 horas utilizando o inalador comercial, com 6 gotas do dispersante Disperlam L.



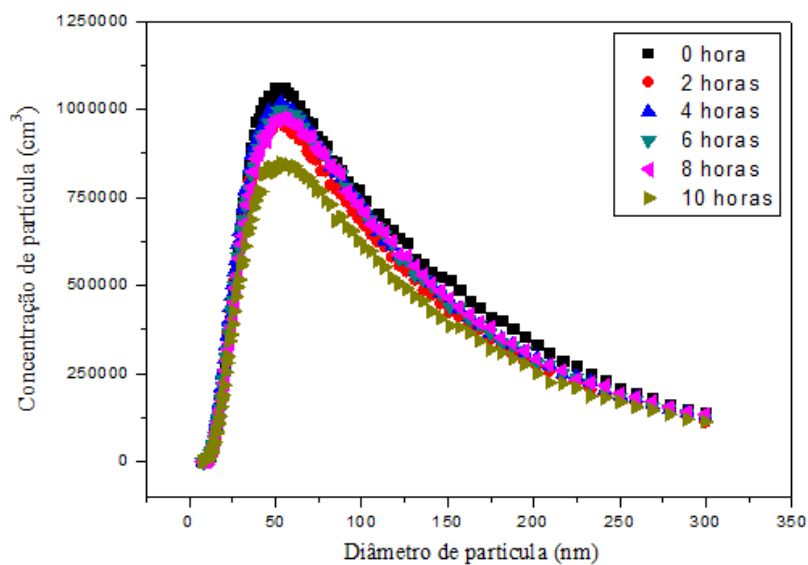
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.9:** Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de ferro versus a concentração no período de 10 horas utilizando o inalador comercial, com 6 gotas do dispersante Disperlam L.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.10:** Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de ferro versus a concentração no período de 10 horas utilizando o inalador comercial, com 12 gotas do dispersante Disperlam L.



Fonte: Acervo pessoal.



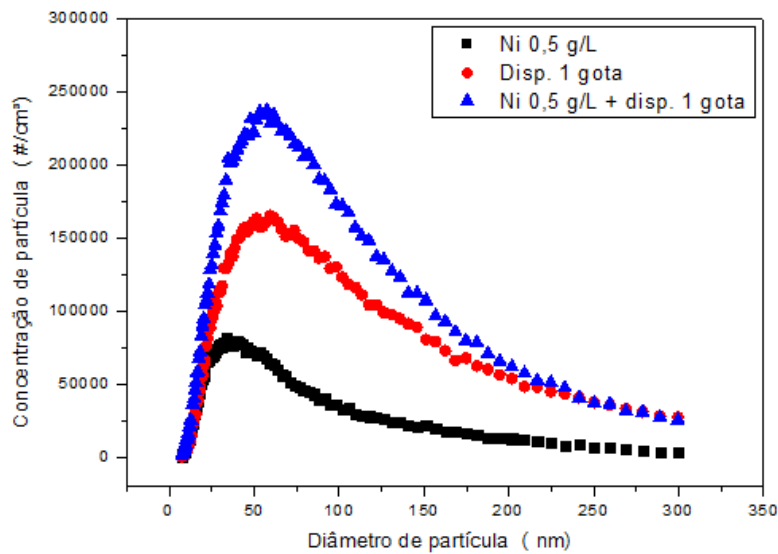
Com a utilização do dispersante Disperlam L, na Figura 5.7, pode-se notar melhorias na geração das partículas de níquel quando se utilizou 3 gotas do dispersante. Com a utilização de 6 gotas do dispersante para a geração das nanopartículas de óxido de níquel, como visualizado na Figura 5.8, obteve-se uma geração constante de partículas durante o período de 10 horas.

Da mesma forma para a geração de partículas de óxido de níquel, foi utilizado o dispersante Disperlam L para a geração das nanopartículas de ferro. Na Figura 5.9 pode-se observar que a utilização de 6 gotas do dispersante não foram suficientes para assegurar uma geração constante para as partículas de óxido de ferro. Diante disto, utilizou-se 12 gotas de dispersante, como mostrado na Figura 5.10, obtendo uma geração praticamente constante ao longo do período de 10 horas.

Observando as gerações iniciais das partículas de níquel e ferro, respectivamente, nas Figuras 5.1 e 5.2 e, comparando-as com as Figuras, 5.8 e 5.10, onde se obteve uma geração constante destas partículas, teve-se um aumento considerável do número de partículas geradas, uma vez que em todas as análises foi utilizado uma concentração de 5 g/L de óxido de níquel e de ferro. Diante disto, foi realizado um comparativo do número de partículas geradas utilizando-se o óxido de níquel numa concentração de 0,5 g/L, 1 gota do disperlam L e a mistura de ambos, como observado na Figura 5.11.

Na Figura 5.11 nota-se que a utilização do dispersante Disperlam L influenciou na geração do número de partículas geradas, uma vez que se tem a geração de partículas provenientes do dispersante. Este fato pode ser explicado uma vez que o dispersante Disperlam L é constituído de sal de um ácido carboxílico polimérico, o poliacrilato de sódio. Diante disto, foi descartada a opção de se utilizar o dispersante para auxiliar na dispersão e geração das nanopartículas dos óxidos de níquel e ferro.

**Figura 5.11:** Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração utilizando o inalador comercial.



Fonte: Acervo pessoal.

## 5.2 Testes avaliando a concentração dos óxidos

Após a realização dos testes preliminares, pode-se observar que a utilização de injeção de ar e o uso de agitação magnética não foram muito eficazes no auxílio de melhorar a geração de partículas, como também a utilização de um dispersante influenciou no número de partículas geradas, impossibilitando sua utilização no desenvolvimento do trabalho.

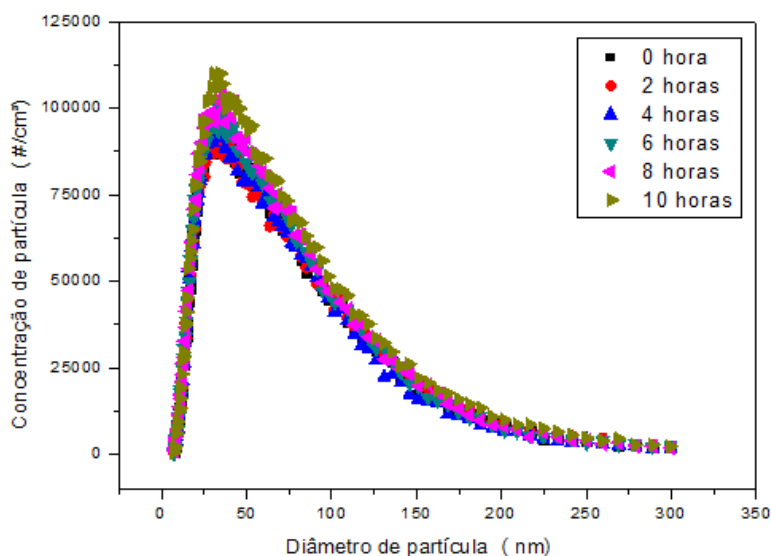
Diante disto, se optou em utilizar variações de concentração dos óxidos de níquel e de ferro, a fim de se obter a concentração na qual a geração de partículas se mantivesse constante ao longo do período de 10 horas. Para esta variação de concentração foram utilizados o inalador comercial e o gerador TSI para a geração de partículas.

### 5.2.1 Geração de partículas de óxido de níquel pelo inalador comercial

Para a geração de partículas de óxido de níquel utilizando o inalador comercial foram preparadas suspensões em diversas concentrações (0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 g/L), a fim de se observar a concentração na qual a geração de partículas se mantivesse constante em um tempo de 10 horas, o tempo máximo para a evaporação da suspensão.

Dentre as concentrações utilizadas, a concentração de 0,25 g/L apresentou-se com a melhor distribuição da concentração versus o diâmetro da partícula, ou seja, observou-se uma geração de partículas constantes ao longo do tempo, como pode ser observado na Figura 5.12.

**Figura 5.12:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,25 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.



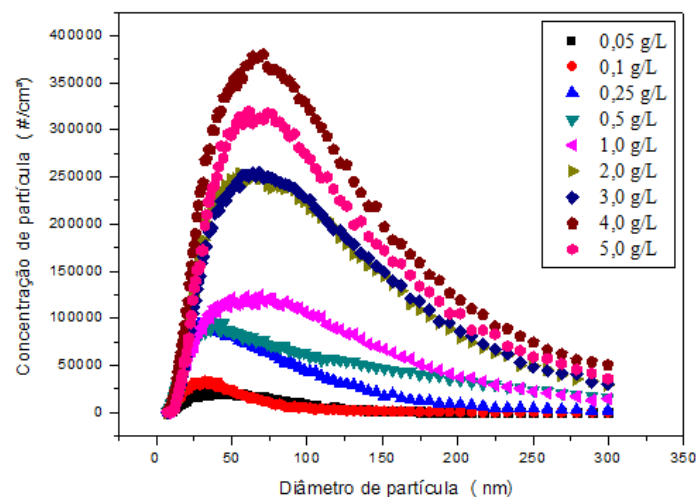
Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.12, a geração de partículas manteve-se com pouca variação ao longo das 10 horas de análise, estando à distribuição bem uniforme, sem variações. As outras concentrações utilizadas podem ser observadas no Apêndice A, nas Figuras A.1, A.2, A.3, A.4, A.5, A.6 e A.7.

Na Figura A.1, correspondente a concentração de 0,05 g/L, observou-se um leve aumento no número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  com o tempo. Já na concentração de 0,1 e 0,5 g/L, Figura A.2 e A.3, respectivamente, teve-se uma geração praticamente constante de partículas ao longo do tempo, tendo na concentração de 0,5 g/L um alargamento do pico. Na Figura A.4, correspondente a concentração de 1,0 g/L, teve-se um aumento do número de partículas geradas e o deslocamento do pico para a esquerda ao longo do tempo de 10 horas. Nas Figuras A.5, A.6 e A.7, correspondentes as concentrações de 2,0; 3,0 e 4,0 g/L, pode-se observar um maior alargamento dos picos, fato devido ao maior número de partículas em suspensão que, por apresentarem alta energia superficial, tendem a se aglomerarem.

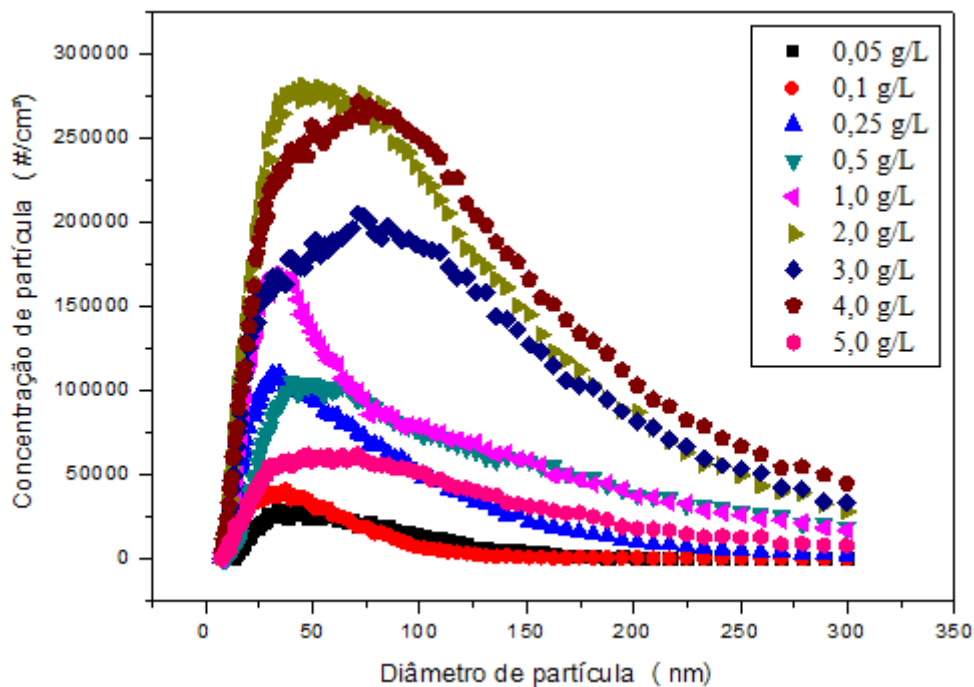
Nas Figuras 5.13 e 5.14 observam-se a distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas pelo inalador comercial para o óxido de níquel com todas as concentrações, para o tempo inicial e após as 10 horas.

**Figura 5.13:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial no tempo inicial.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.14:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 10 horas.



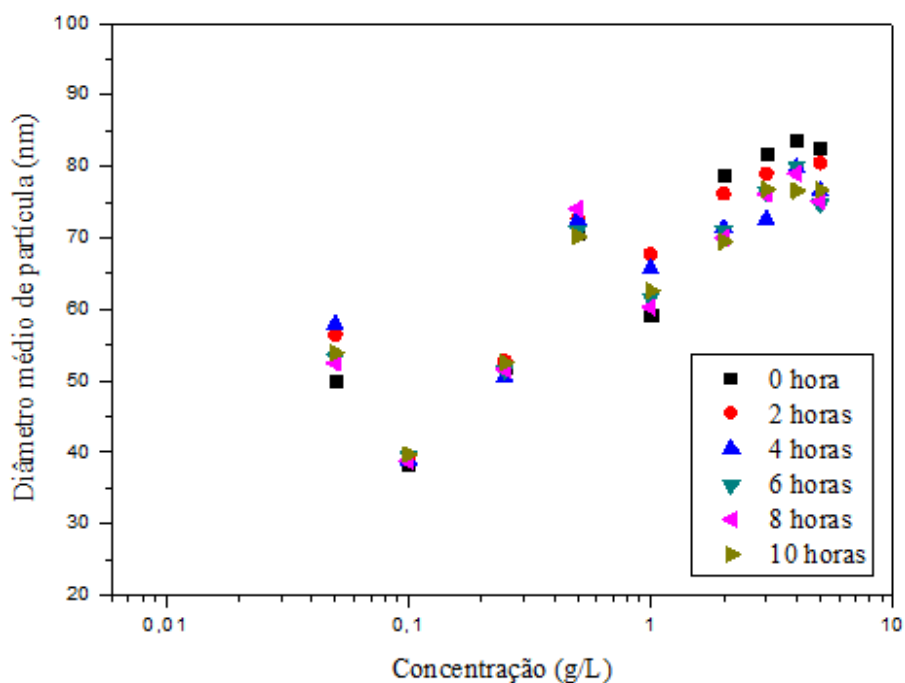
Fonte: Acervo pessoal.

Avaliando-se as Figuras 5.13 e 5.14, as principais variações ocorreram na concentração de 5,0 g/L, na qual houve uma grande queda do número de partículas geradas ao longo do tempo, fato já observado na Figura 5.1. Isso se deve, uma vez que pela alta concentração, tem-se um maior número de partículas em suspensão e, por se aglomerarem facilmente, tendem a sedimentarem mais rapidamente. Na concentração de 1,0 g/L houve um deslocamento do pico da faixa de 60 nm para a faixa de 30 nm, como foi observado na Figura A.4.

Os outros gráficos que apresentam as distribuições do diâmetro versus o número de partículas geradas para o óxido de níquel com todas as concentrações para os tempos de 2, 4, 6 e 8 horas são mostradas no Apêndice B, respectivamente, nas Figuras B.1, B.2, B.3 e B.4.

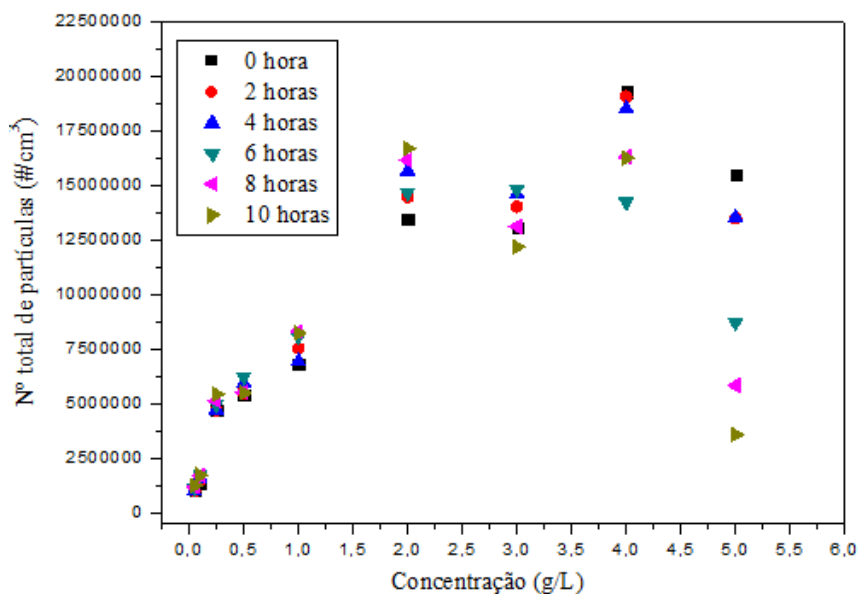
A variação do diâmetro médio de partícula de acordo com o aumento da concentração de óxido de níquel para a geração de partículas, avaliando um tempo de 10 horas, se encontra na Figura 5.15. Além disto, na Figura 5.16, encontram-se o número total de partículas geradas de óxido de níquel pelo o aumento da concentração, no período de 10 horas.

**Figura 5.15:** Variação do diâmetro médio de partículas pelo aumento da concentração de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.16:** Variação do número total de partículas pelo aumento da concentração de óxido de níquel, utilizando o inalador comercial em um tempo de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.15 observa-se que o diâmetro médio das partículas de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial, avaliando-se o tempo de 10 horas, apresentou certa tendência de aumento à medida que se aumentou a concentração da suspensão. Isso já era esperado, uma vez que pelo aumento da concentração tem-se o aumento do número de partículas em suspensão, tendo maior chance de aglomeração e consequentemente, aumentando o diâmetro médio.

Na geração de partículas provenientes de soluções aquosas de materiais solúveis, muitos trabalhos têm sido realizados, como Yang e Lee (2005), Steffens e Coury (2007a,b), Wang et al. (2008a,b), Liu et al. (2011), Lora et al. (2011), Buha et al. (2013) e Chen et al. (2013). Na utilização de solução salina, por exemplo, o diâmetro médio das partículas geradas aumenta à medida que se tem o aumento da concentração, fato explicado pela equação 1 (TSI, 2008):

$$d_p = dg \cdot \sqrt[3]{c} \quad (1)$$

na qual  $d_p$  é o diâmetro da partícula,  $d_g$  é o diâmetro da gota e  $c$  é a concentração.

Além disto, pode-se observar que para as concentrações de 0,1 e 0,25 g/L, os diâmetros médios obtidos foram os que apresentaram menor variação ao longo do tempo, fato que pode ser observado nas Figuras A.2 e 5.12, onde as gerações das partículas apresentaram-se uniformes, ou seja, sem variações nas distribuições.

Em relação à Figura 5.16, o número total de partículas de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial também tendeu a aumentar à medida que se aumentou a concentração do material na suspensão atomizada, no período de 10 horas, tendo um aumento de 92% em relação ao tempo inicial do experimento. Este fato pode também ser explicado pelo fato de quanto maior a concentração utilizada de material, maior será a geração de partículas provenientes da suspensão. Comportamento este também evidenciado em soluções como o apresentado no trabalho de Amaral (2010).

Além disto, pode-se observar que a partir da concentração de 1,0 g/L ocorreu uma variação no número total de partículas geradas no decorrer do tempo, na qual, para a concentração de 5,0 g/L, ocorreu a maior variação, com uma queda de 76% no número total de partículas geradas do tempo inicial até o tempo de 10 horas, evidenciando a sedimentação de uma grande quantidade de partículas.

### *5.2.2 Geração de partículas de óxido de níquel pelo gerador atomizador da TSI*

Para a geração de partículas utilizando o gerador atomizador da TSI foram preparadas suspensões de óxido de níquel nas seguintes concentrações (0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 g/L), a fim de se observar a concentração na qual a geração de partículas se manteve constante em um tempo de 10 horas.

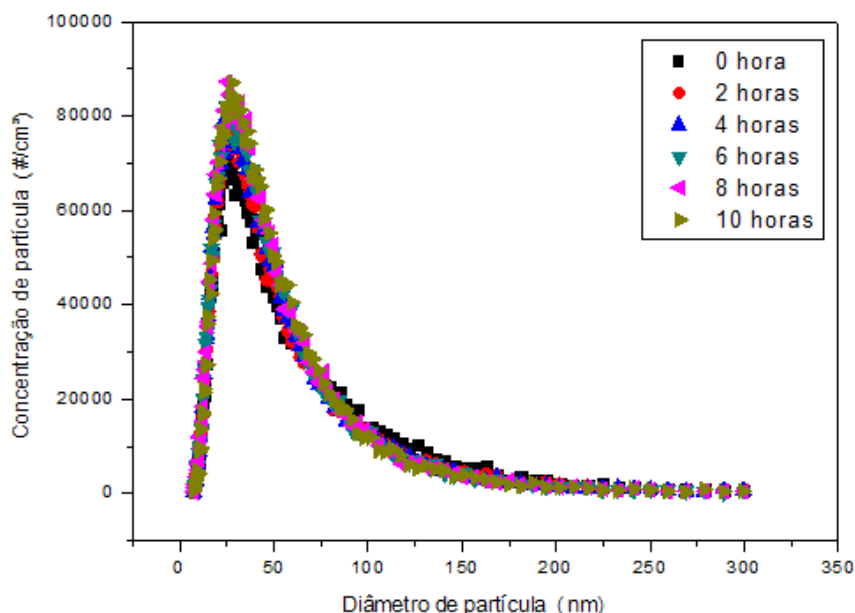
Não se realizou experimentos com concentrações superiores para o gerador atomizador para evitar possíveis problemas ao equipamento. Além disto, neste equipamento não é recomendado sua utilização em longos períodos, sem intervalos,



diante disto, o equipamento apenas foi ligado para a geração das partículas no momento da atomização da suspensão, ficando ligado por 15 minutos a cada 1 hora.

Dentre as concentrações utilizadas, a concentração de 1,0 g/L apresentou-se com a melhor geração de partículas, uma vez que se obteve um maior número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$ , mantendo-se a geração aproximadamente constante ao longo das 10 horas, como pode ser observado na Figura 5.17.

**Figura 5.17:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 1,0 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.



Fonte: Acervo pessoal.

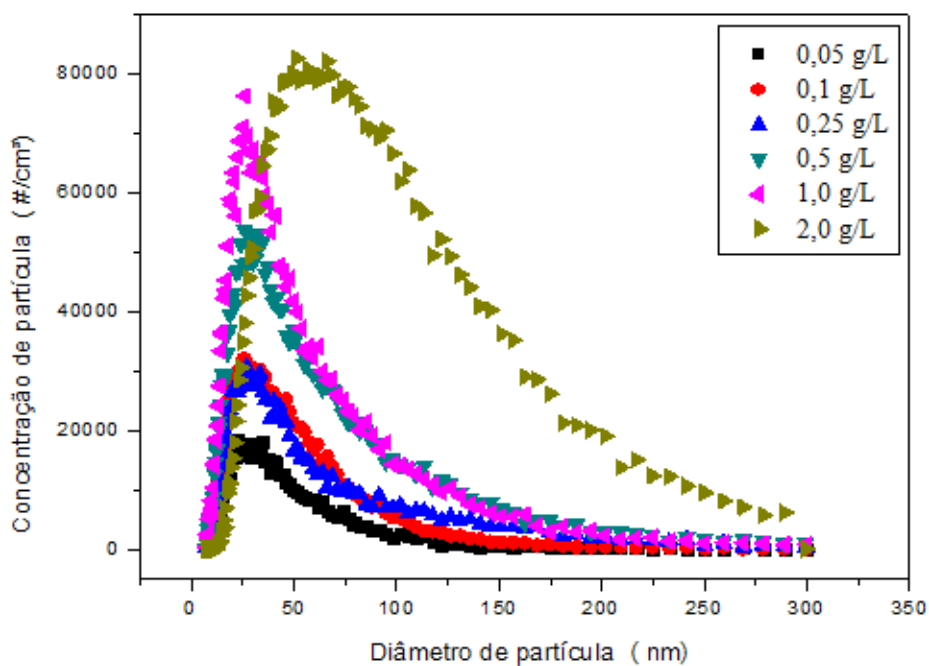
Na Figura 5.17, a geração de partículas manteve-se aproximadamente constante ao longo das 10 horas de análise, estando à distribuição bem uniforme, sem variações. As outras concentrações realizadas podem ser observadas no Apêndice C, nas Figuras C.1, C.2, C.3, C.4, C.5.

Nas Figuras C.1, C.2, C.3 e C.4, correspondentes às concentrações de 0,05; 0,1; 0,25 e 0,5 g/L, respectivamente, pode-se observar que as partículas geradas pelo gerador da TSI apresentaram-se uniformes ao longo do tempo de 10 horas, apenas sendo

obsejado que a medida que se aumentou a concentração do material aumentou-se o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$ . No entanto, na Figura C.5, correspondente a concentração de 2,0 g/L, ocorreu o aumento do número de partículas geradas ao longo do tempo, como também o deslocamento do pico para a esquerda, ou seja, teve-se a diminuição do diâmetro do pico.

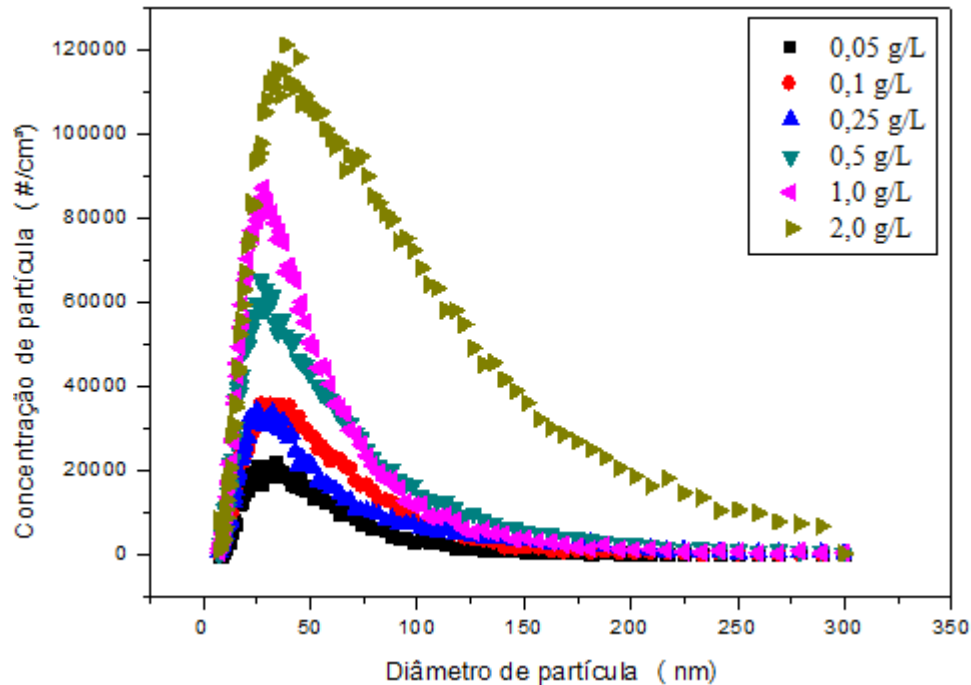
Nas Figuras 5.18 e 5.19 observam-se a distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas para o óxido de níquel com todas as concentrações, para o tempo inicial e após as 10 horas, utilizando o gerador da TSI.

**Figura 5.18:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI no tempo inicial.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.19:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI no tempo de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

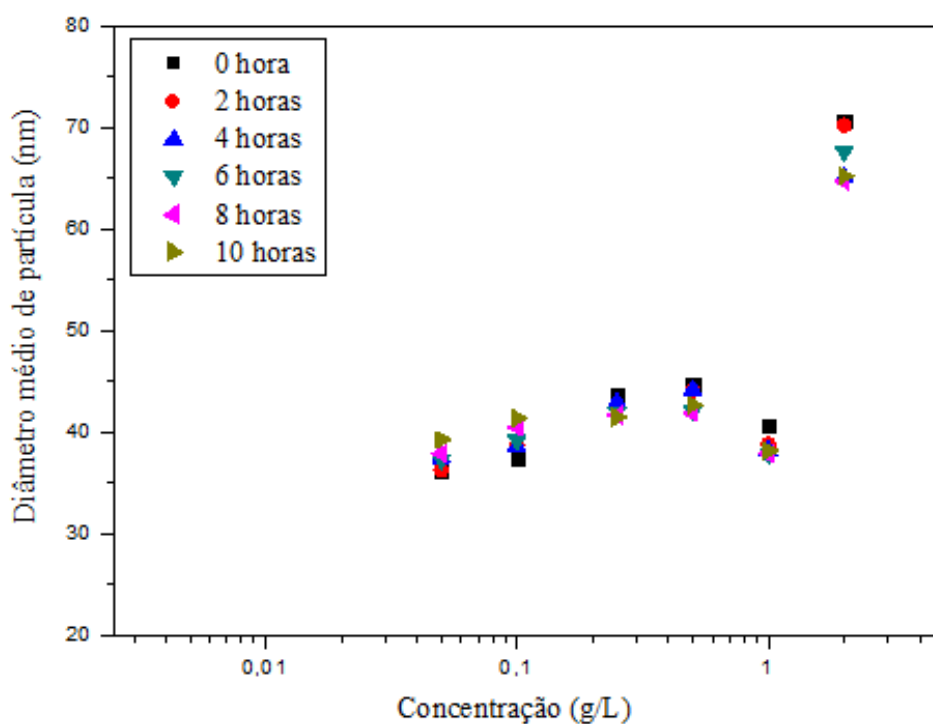
Pelas Figuras 5.18 e 5.19 observa-se que da concentração de 0,05 a 1,0 g/L de óxido de níquel não houve variações do diâmetro médio do pico, na faixa de 30 nm, fato não observado para a concentração de 2,0 g/L, na qual a medida que se passou o tempo de análise ocorreu o deslocamento do pico do diâmetro de 75 nm para 40 nm.

Na Figura 5.18, para a concentração de 2,0 g/L, teve-se o deslocamento da distribuição para a direita no tempo inicial de análise, uma vez que para esta concentração tem-se uma grande quantidade de partículas em suspensão, possibilitando maiores chances de aglomeração e sedimentação. No entanto, após as 10 horas de análise, a distribuição desta concentração apresentou a mesma tendência das outras distribuições, uma vez que após as 10 horas, as partículas maiores sedimentaram e restaram apenas as partículas menores, tendo menores chances de aglomeração.

Os outros gráficos que apresentam as distribuições do diâmetro versus o número de partículas geradas pelo gerador da TSI para o óxido de níquel com todas as concentrações para os tempos de 2, 4, 6 e 8 horas são mostradas no Apêndice D, respectivamente, nas Figuras D.1, D.2, D.3 e D.4.

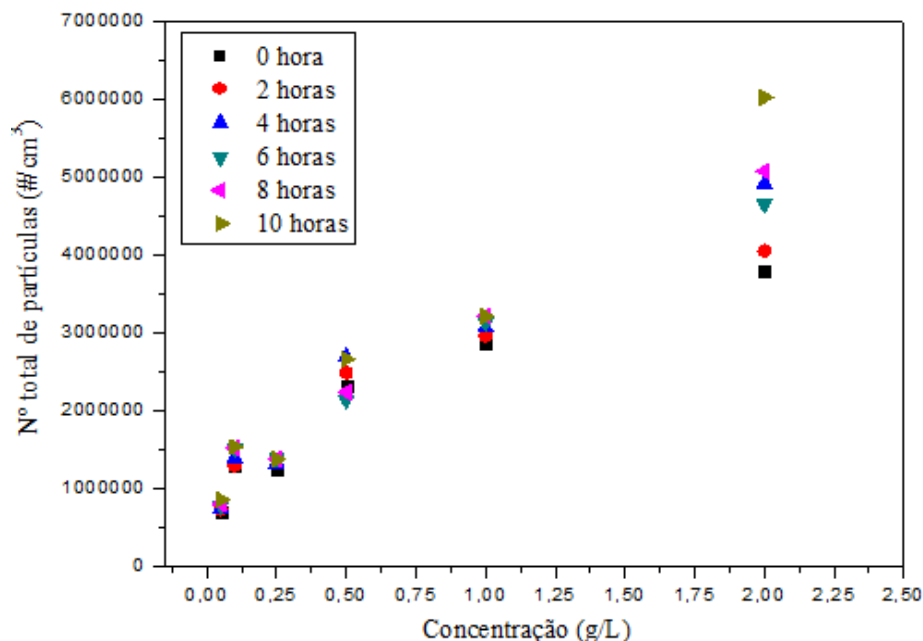
A variação do diâmetro médio de partícula de acordo com o aumento da concentração de óxido de níquel para a geração de partículas, avaliando um tempo de 10 horas, se encontra na Figura 5.20. Além disto, na Figura 5.21, encontram-se o número total de partículas geradas de óxido de níquel pelo o aumento da concentração, no período de 10 horas.

**Figura 5.20:** Variação do diâmetro médio de partículas pelo aumento da concentração de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.21:** Variação do número total de partículas pelo aumento da concentração de óxido de níquel, utilizando o gerador da TSI em um tempo de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.20 observa-se que o diâmetro médio das partículas de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI, avaliando-se o tempo de 10 horas, apresentou certa tendência de aumento à medida que se aumentou a concentração da suspensão, tendo um aumento considerável para a concentração de 2,0 g/L. Como explicado anteriormente, com o aumento da concentração tem-se o aumento do número de partículas em suspensão, tendo maior chance de se aglomerarem por possuírem alta energia superficial. Além disto, nesta figura observa-se que para a concentração de 2,0 g/L, ao longo do período de 10 horas, houve uma queda do diâmetro médio, fato já observado anteriormente nas Figuras 5.17 e 5.18, na qual ocorreu um deslocamento do pico da direita para a esquerda.

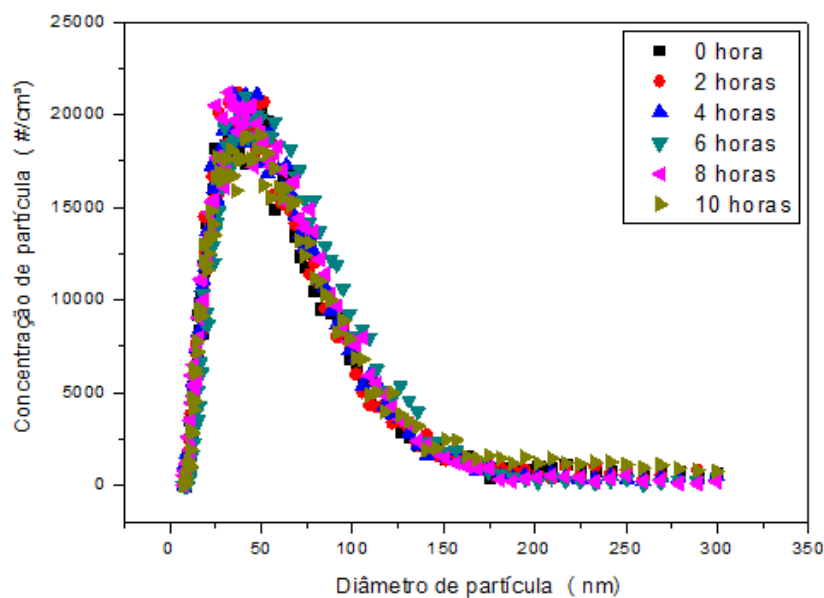
Em relação à Figura 5.21, o número total de partículas de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI também teve tendência de aumentar à medida que se aumentou a concentração do material na suspensão atomizada, ao longo do período de 10 horas, tendo um aumento de 86% em relação ao tempo inicial do experimento. Este fato pode também ser explicado pelo fato de quanto maior a concentração utilizada de

material, maior será a geração de partículas provenientes da suspensão. Ainda nesta figura, para a concentração de 2,0 g/L, observa-se que ocorreu um aumento considerável do número total de partículas do tempo inicial até o tempo de 10 horas, tendo um aumento de 42%.

### 5.2.3 Geração de partículas de óxido de ferro pelo inalador comercial

Para a geração de partículas de óxido de ferro utilizando o inalador comercial foram preparadas suspensões com as seguintes concentrações (0,05; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 g/L), a fim de se observar a concentração na qual a geração de partículas se manteve constante em um tempo de 10 horas. Dentre as concentrações utilizadas, a concentração de 0,25 g/L apresentou-se com a melhor distribuição da concentração versus o diâmetro da partícula, ou seja, observou-se uma geração de partículas constantes ao longo do tempo, como pode ser observado na Figura 5.22.

**Figura 5.22:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,25 g/L de óxido de ferro utilizando o inalador comercial.



Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.22, a geração de partículas manteve-se com variação constante ao longo das 10 horas de análise, estando à distribuição bem uniforme, sem variações. As outras concentrações utilizadas podem ser observadas no Apêndice E, nas Figuras E.1, E.2, E.3 e E.4.

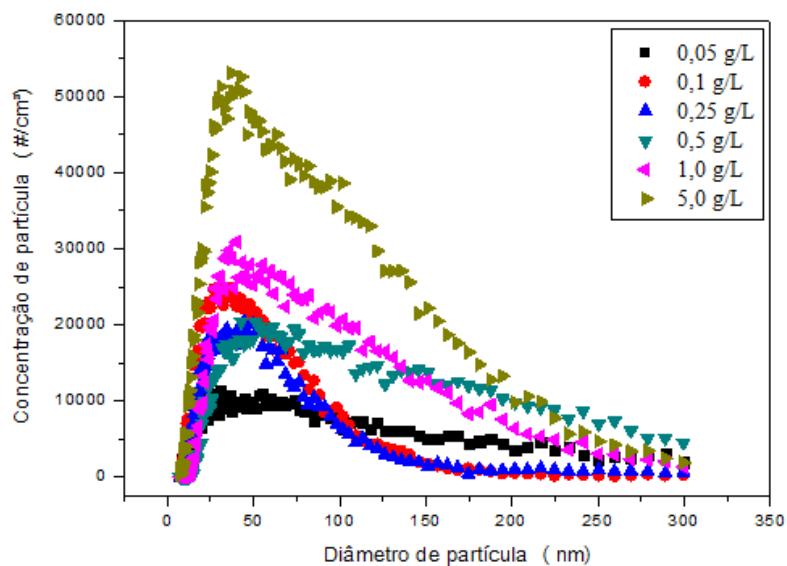
Na Figura E.1, correspondente a concentração de 0,05 g/L, observou-se um leve aumento no número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$ , uma uniformidade na distribuição das partículas, apresentando variações ao longo da distribuição e um alargamento do pico. Já na concentração de 0,1 g/L, Figura E.2, teve-se uma geração praticamente constante de partículas ao longo do tempo, tendo uma pequena variação ao longo da distribuição. Na Figura E.3 e E.4, correspondente a concentração de 0,5 e 1,0 g/L, teve-se um aumento do número de partículas geradas e o alargamento dos picos ao longo do período de 10 horas, tendo a concentração de 0,5 g/L uma maior variação ao longo da distribuição.

Nas Figuras 5.23 e 5.24 observam-se a distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas pelo inalador comercial para o óxido de ferro com todas as concentrações, para o tempo inicial e após as 10 horas.

Na avaliação das Figuras 5.23 e 5.24, as principais variações ocorreram na concentração de 5,0 g/L, na qual houve uma considerável queda, de 50.000 para 30.000  $\#/\text{cm}^3$ , do número de partículas geradas ao longo do tempo, fato já observado na Figura 5.2. Isso se deve, uma vez que pela alta concentração, tem-se um maior número de partículas em suspensão e, por se aglomerarem facilmente, por possuírem uma elevada energia superficial, tendem a sedimentarem mais rapidamente, evidenciando a diminuição do número de partículas geradas ao longo do tempo.

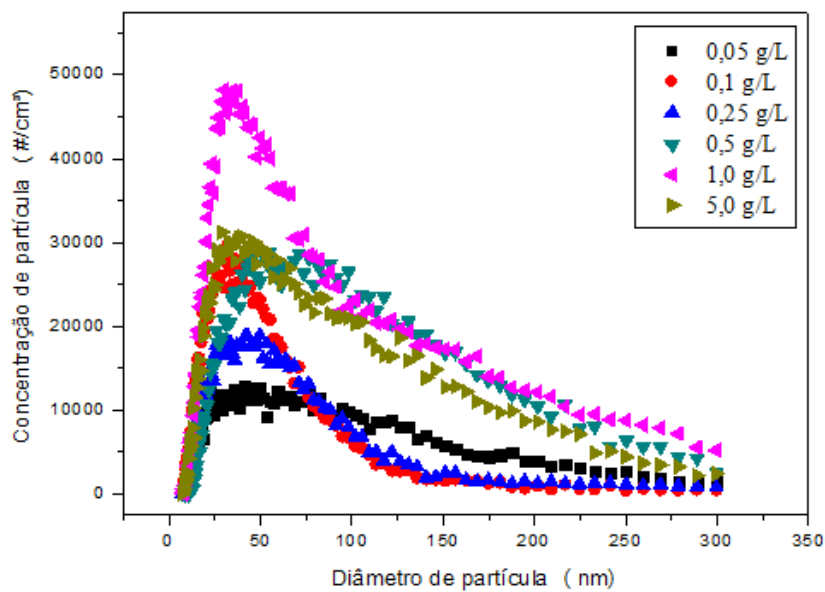
No entanto, na concentração de 0,5 e 1,0 g/L, houve um aumento do número de partículas geradas ao longo do período de 10 horas, respectivamente, de 20.000 para 30.000 e 30.000 para 50.000. Tal fato se deve uma vez que as partículas geradas nanometricamente poderiam estar sendo depositadas nas tubulações do equipamento e, posteriormente, sendo carregadas e medidas pelo SMPS.

**Figura 5.23:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial no tempo inicial.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.24:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 10 horas.



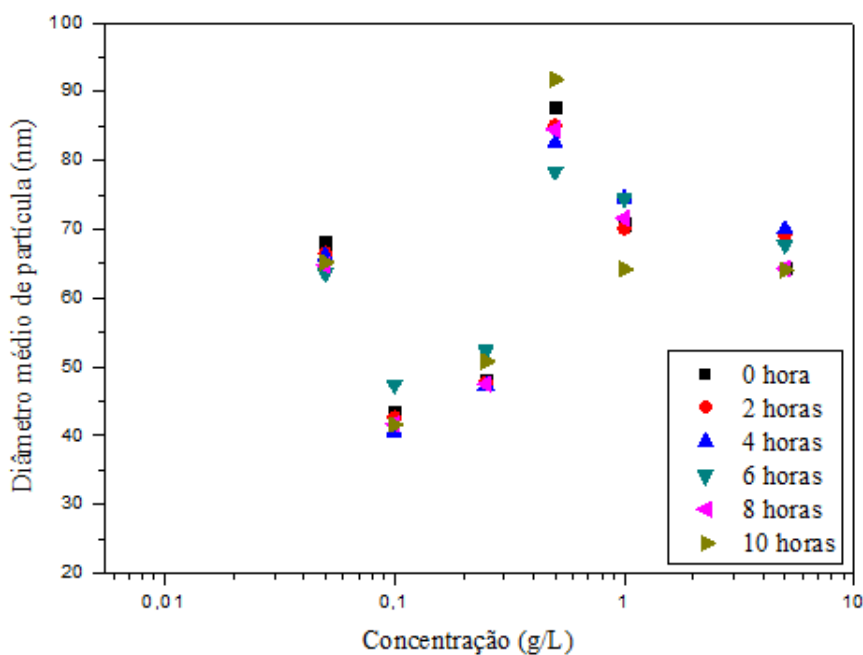
Fonte: Acervo pessoal.



Os outros gráficos que apresentam as distribuições do diâmetro versus o número de partículas geradas pelo inalador comercial para o óxido de ferro com todas as concentrações para os tempos de 2, 4, 6 e 8 horas são mostradas no Apêndice F, respectivamente, nas Figuras F.1, F.2, F.3 e F.4. Pode-se notar que a tendência para todos os tempos variaram muito, principalmente entre as concentrações de 1,0 a 5,0 g/L.

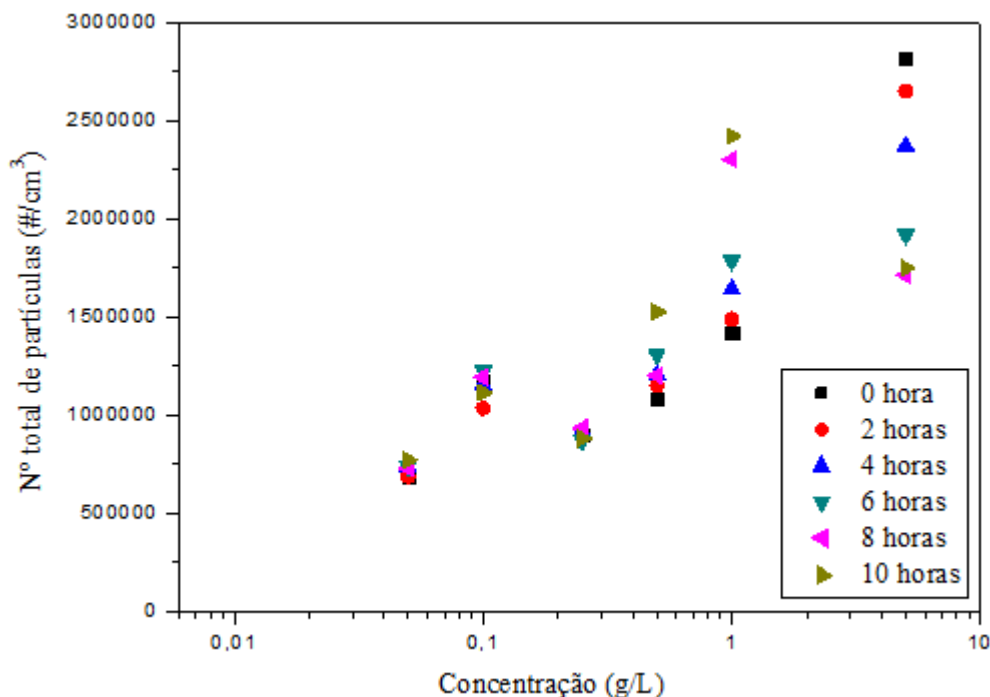
Na Figura 5.25 pode-se observar a variação do diâmetro médio de partícula de acordo com o aumento da concentração de óxido de ferro para a geração de partículas, avaliando-se um tempo de 10 horas. Além disto, na Figura 5.26, encontram-se o número total de partículas geradas de óxido de ferro pelo o aumento da concentração, no período de 10 horas.

**Figura 5.25:** Variação do diâmetro médio de partículas pelo aumento da concentração de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.26:** Variação do número total de partículas pelo aumento da concentração de óxido de ferro, utilizando o inalador comercial em um tempo de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.25 observa-se que o diâmetro médio das partículas de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial, avaliando-se o tempo de 10 horas, não apresentou tendência de aumento à medida que se aumentou a concentração da suspensão. Na Figura pode-se notar que a concentração de 0,5 g/L foi a que apresentou maior diâmetro médio de partícula, na faixa de 85 nm. Além disso, as concentrações de 0,05 e 5,0 g/L apresentaram o mesmo diâmetro médio de partícula, estando na faixa de 65 nm. Esta falta de tendência, o contrario que foi observado na Figura 5.15, pode ser explicado pelo fato do óxido de ferro ser mais instável que o óxido de níquel.

Em relação à Figura 5.26, o número total de partículas de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial tendeu a aumentar à medida que se aumentou a concentração do material na suspensão atomizada, no período de 10 horas, tendo um aumento de 75% em relação ao tempo inicial do experimento. Isto pode ser explicado pelo fato de quanto maior a concentração utilizada de material, maior será a geração de partículas provenientes da suspensão.

Além disto, como observado na Figura 5.16, referente ao número total de partículas geradas pelo inalador comercial, pode-se notar que a partir da concentração de 0,5 g/L ocorreu uma variação no número total de partículas de óxido de ferro geradas no decorrer do tempo, na qual, para a concentração de 5,0 g/L, ocorreu a maior variação, com uma queda de 37% no número total de partículas geradas do tempo inicial até o tempo de 10 horas, evidenciando a sedimentação de uma grande quantidade de partículas.

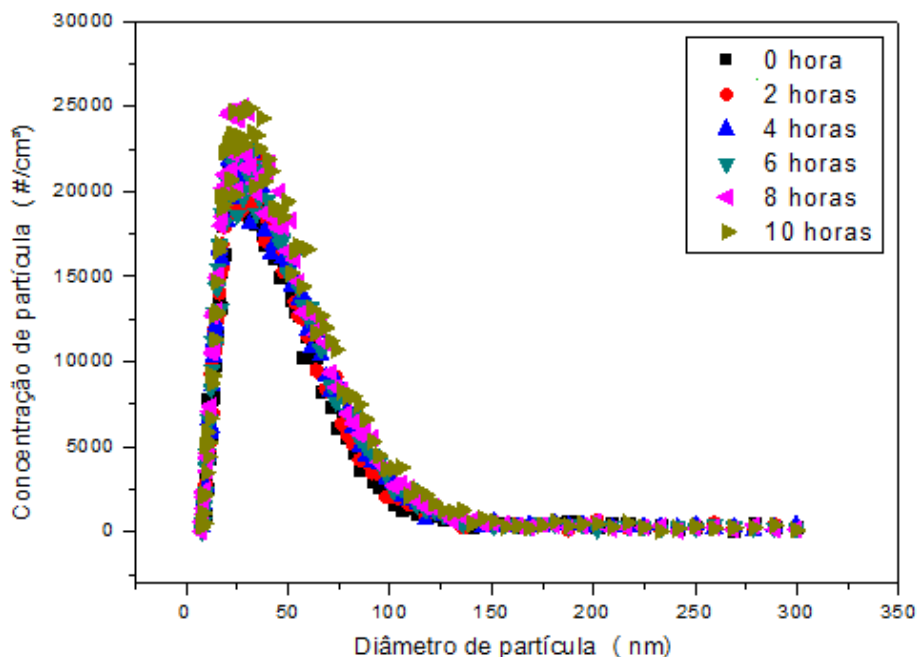
#### *5.2.4 Geração de partículas de óxido de ferro pelo gerador atomizador da TSI*

Para a geração de partículas utilizando o gerador atomizador da TSI foram preparadas suspensões de óxido de ferro nas seguintes concentrações (0,05; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 g/L), a fim de se observar a concentração na qual a geração de partículas se manteve constante em um tempo de 10 horas.

Como mencionado anteriormente para a geração de partículas de óxido de níquel pelo gerador atomizador da TSI, também para a geração de partículas de óxido de ferro não se realizou experimentos com concentrações superiores para o gerador atomizador para evitar possíveis problemas ao equipamento. Além disto, como mencionado anteriormente, neste equipamento não é recomendado sua utilização em longos períodos, sem intervalos, diante disto, o equipamento apenas foi ligado para a geração das partículas no momento da atomização da suspensão, ficando ligado por 15 minutos a cada 1 hora.

Dentre as concentrações utilizadas, a concentração de 0,5 g/L apresentou-se com a melhor geração de partículas, uma vez que se obteve um maior número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$ , mantendo-se a geração constante ao longo das 10 horas, como pode ser observado na Figura 5.27.

**Figura 5.27:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,5 g/L de óxido de ferro utilizando o gerador da TSI.



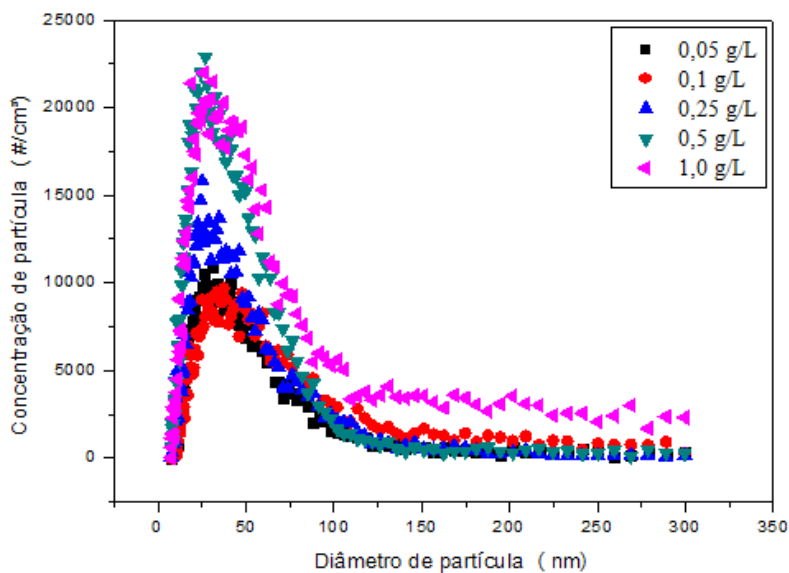
Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.27, a geração de partículas manteve-se constante ao longo das 10 horas de análise, estando à distribuição bem uniforme, sem a presença de variações. As outras concentrações realizadas podem ser observadas no Apêndice G, nas Figuras G.1, G.2, G.3 e G.4.

Nas Figuras G.1, G.2 e G.3 correspondentes às concentrações de 0,05; 0,1 e 0,25 g/L, respectivamente, pode-se observar que as partículas geradas pelo gerador da TSI apresentaram-se uma pequena variação na geração de partículas ao longo do tempo de 10 horas. Além disto, pode-se observar que à medida que se aumentou a concentração do material aumentou-se o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$ . No entanto, na Figura G.4, correspondente a concentração de 1,0 g/L, ocorreu o aumento mais expressivo do número de partículas geradas ao longo do tempo, com um aumento de 40.000  $\text{#/cm}^3$ .

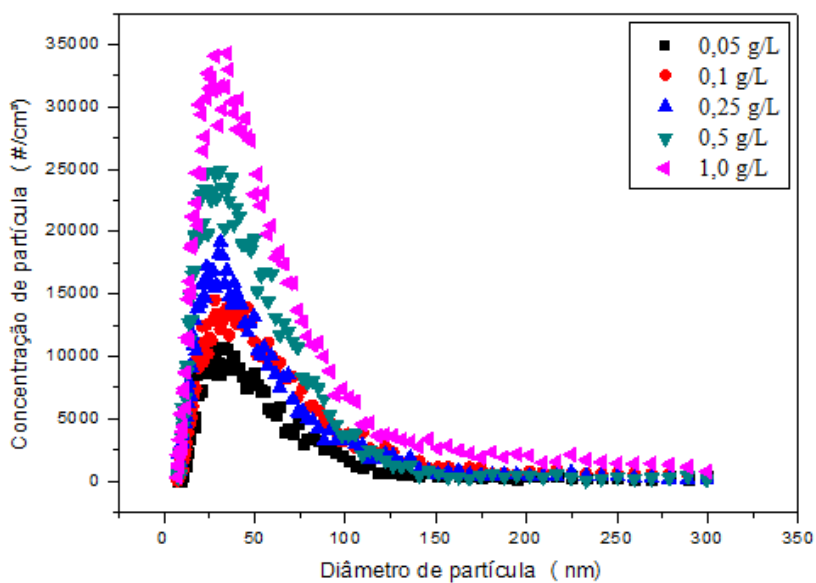
Nas Figuras 5.28 e 5.29 observam-se a distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas para o óxido de ferro com todas as concentrações, para o tempo inicial e após as 10 horas, utilizando o gerador da TSI.

**Figura 5.28:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI no tempo inicial.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.29:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI no tempo de 10 horas.



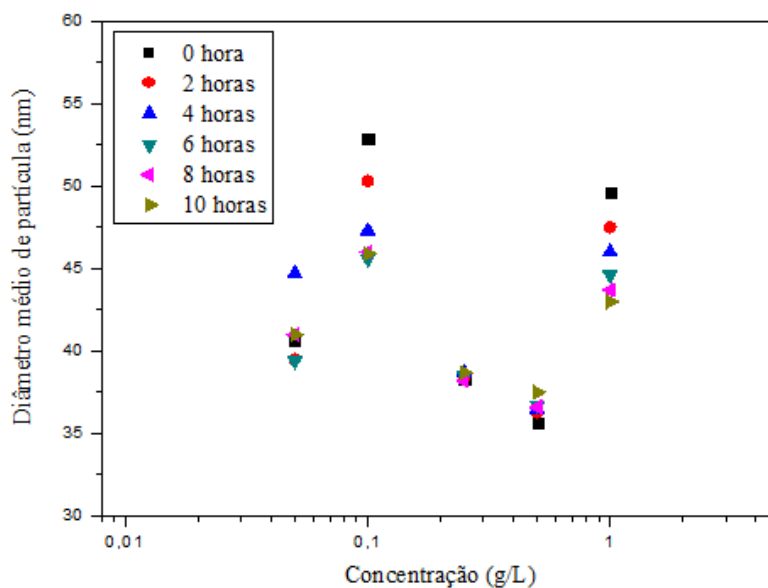
Fonte: Acervo pessoal.

Pelas Figuras 5.28 e 5.29 observa-se que da concentração de 0,05 a 1,0 g/L de óxido de ferro não houve variações do diâmetro médio do pico, na faixa de 30 nm. Como observado na Figura G.1, G.2 e G.3, para as concentrações de 0,05; 0,1 e 0,25 g/L, respectivamente, não ocorreu grandes variações no número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  entre o tempo inicial e o tempo final de 10 horas. No entanto, para a concentração de 1,0 g/L, Figura G.4, percebe-se que ocorreu uma geração mais intensa de partículas por  $\text{cm}^3$  durante o período de análise de 10 horas.

Os outros gráficos que apresentam as distribuições do diâmetro versus o número de partículas geradas pelo gerador da TSI para o óxido de ferro com todas as concentrações para os tempos de 2, 4, 6 e 8 horas são mostradas no Apêndice H, respectivamente, nas Figuras H.1, H.2, H.3 e H.4.

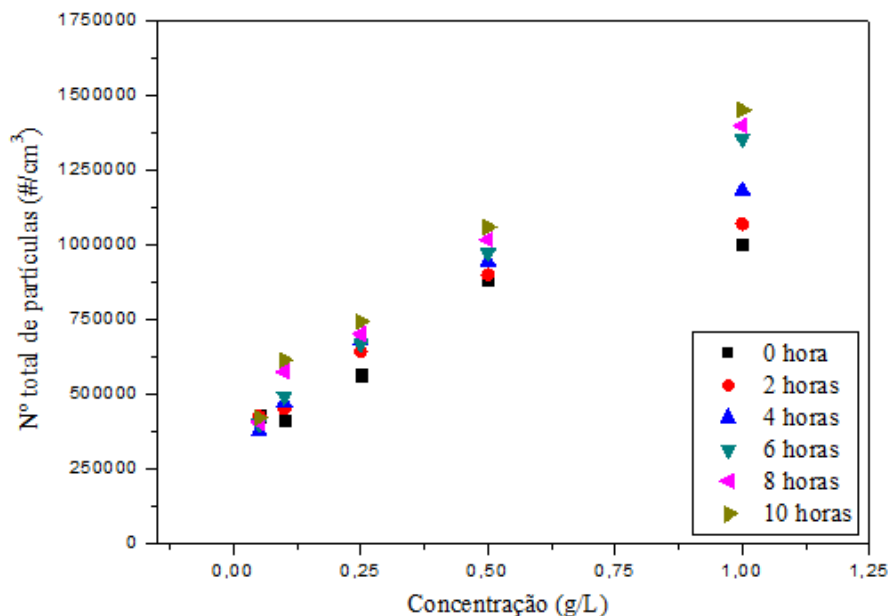
A variação do diâmetro médio de partícula de acordo com o aumento da concentração de óxido de ferro para a geração de partículas, avaliando um tempo de 10 horas, se encontra na Figura 5.30. Além disto, na Figura 5.31, encontram-se o número total de partículas geradas de óxido de ferro pelo o aumento da concentração, no período de 10 horas.

**Figura 5.30:** Variação do diâmetro médio de partículas pelo aumento da concentração de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.31:** Variação do número total de partículas pelo aumento da concentração de óxido de ferro, utilizando o gerador da TSI em um tempo de 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.30 observa-se que o diâmetro médio das partículas de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI, avaliando-se o tempo de 10 horas, não apresentou tendência de aumento à medida que se aumentou a concentração da suspensão, como também foi observado na Figura 5.25, na geração de partículas de óxido de ferro pelo inalador comercial. Isso pode ter acontecido por o óxido de ferro ser mais instável em relação ao óxido de níquel.

Em relação à Figura 5.31, o número total de partículas de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI também teve tendência de aumentar à medida que se acresceu a concentração do material na suspensão atomizada, ao longo do período de 10 horas, tendo um acréscimo de 56% em relação ao tempo inicial do experimento. Isto pode também ser explicado pelo fato de quanto maior a concentração utilizada de material, máxima será a geração de partículas provenientes da suspensão, como observado na Figura 5.26, na geração de partículas de ferro pelo inalador comercial. Ainda na Figura 5.31, pode-se averiguar que a partir da concentração de 0,1 g/L tem-se um ampliação do

número total de partículas geradas ao longo do tempo, sendo que para a concentração de 1,0 g/L, ocorreu um aumento considerável do número total de partículas do tempo inicial até o tempo de 10 horas, tendo um aumento de 33%.

### **5.3 Teste avaliando a geração de partículas por material sólido**

Para a geração de partículas de óxido de níquel e de ferro também foi utilizado o gerador de leito fluidizado, um gerador que dispersa o pó seco em uma corrente gasosa, gerando as partículas.

#### *5.3.1 Geração de partículas de óxido de níquel pelo gerador de leito fluidizado*

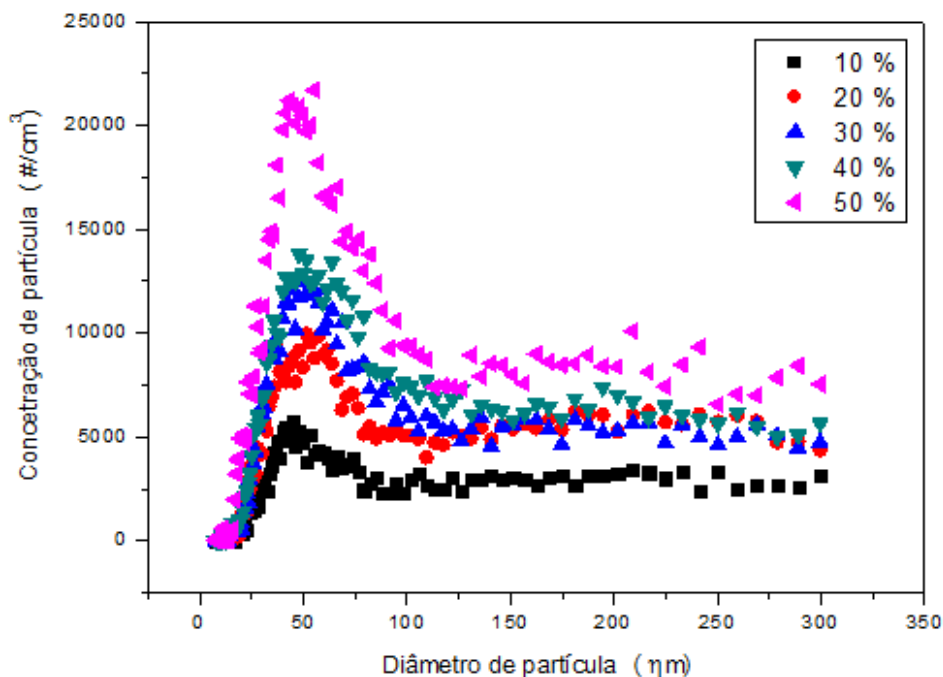
Primeiramente, foi feito um teste para se avaliar a velocidade de fluxo da corrente, responsável pelo carregamento do material seco a ser disperso na corrente gasosa. . Na Figura 5.32 pode ser observada a variação da velocidade de fluxo para a dispersão do óxido de níquel.

Para a utilização do material seco no gerador de leito fluidizado, os óxidos foram colocados em estufa e, posteriormente, no dessecador, para remoção da umidade.

Pode-se visualizar na Figura 5.32, que com o aumento da velocidade de fluxo da corrente do gerador de leito fluidizado, ocorreu o aumento da concentração de partículas geradas. Diante deste fato, foi utilizada para os experimentos a velocidade de fluxo de corrente em 50%.



**Figura 5.32:** Variação da velocidade de fluxo da corrente do gerador de leito fluidizado para a geração de partículas de óxido de níquel.

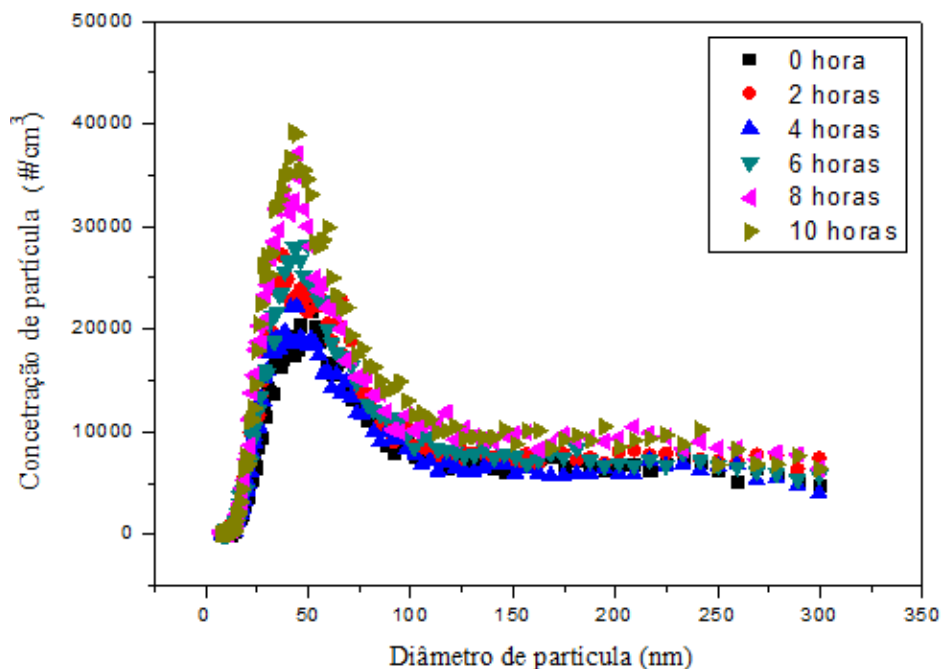


Fonte: Acervo pessoal.

Após definido o valor da velocidade de fluxo da corrente para a geração de partículas de óxido de níquel, foi realizado o teste para a geração de partículas avaliando o período de 10 horas, como observado na Figura 5.33.

Pode-se notar que na Figura 5.33, a concentração de partículas de óxido de níquel tendeu a aumentar à medida que cresceu o período de tempo. Isto pode ser explicado pelo fato das partículas estarem sendo depositadas nas tubulações do equipamento e, posteriormente, sendo carregadas na vazão e medidas pelo SMPS. Diante disto, o gerador de leito fluidizado não foi eficiente para a geração de partículas de forma estável.

**Figura 5.33:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  de óxido de níquel utilizando o gerador de leito fluidizado.

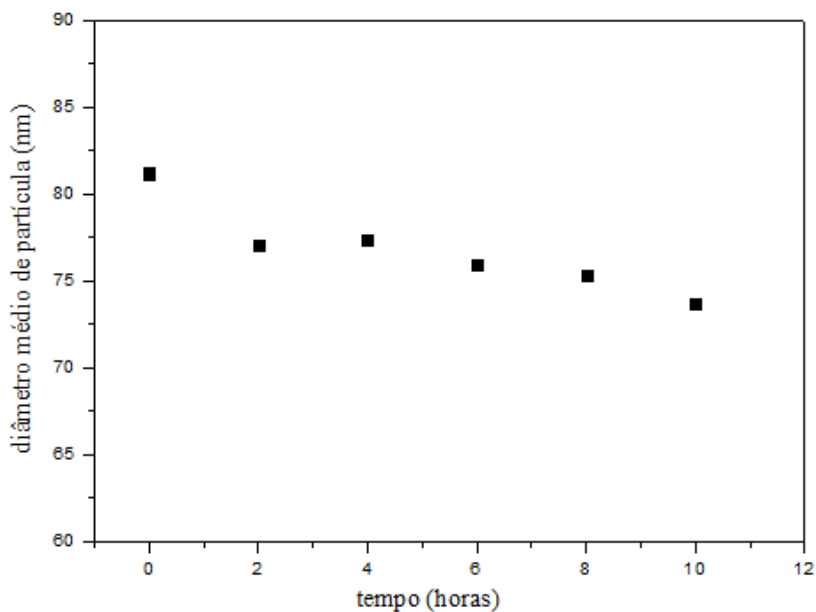


Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.34, referente à variação do diâmetro médio ao longo do período de 10 horas e, na Figura 5.35, referente à variação do número total de partículas geradas ao longo do período de 10 horas, pode-se observar, respectivamente, que ocorreu um leve deslocamento da direita para a esquerda do diâmetro médio do pico, ou seja, o diâmetro médio das partículas geradas diminuiu ao longo das 10 horas e, aumentou-se consideravelmente o número total de partículas geradas ao longo das 10 horas, com um acréscimo de 40%, uma vez que o gerador não manteve estável a geração das partículas ao longo do período, produzindo um maior número de partículas à medida que aumentava o tempo de análise.

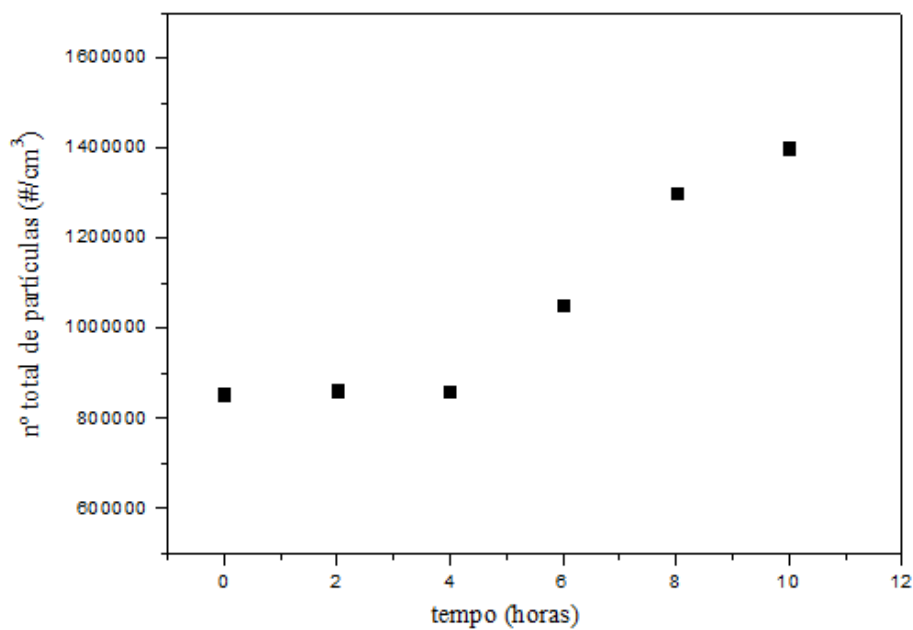
Fato pode ser explicado, devido à acumulação das partículas nas tubulações no decorrer do tempo, aumentando o número total de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  no final do experimento.

**Figura 5.34:** Variação do diâmetro médio versus o período de 10 horas na geração de partículas de óxido de níquel pelo gerador de leito fluidizado.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.35:** Variação do número total de partículas versus o período de 10 horas na geração de partículas de óxido de níquel pelo gerador de leito fluidizado.

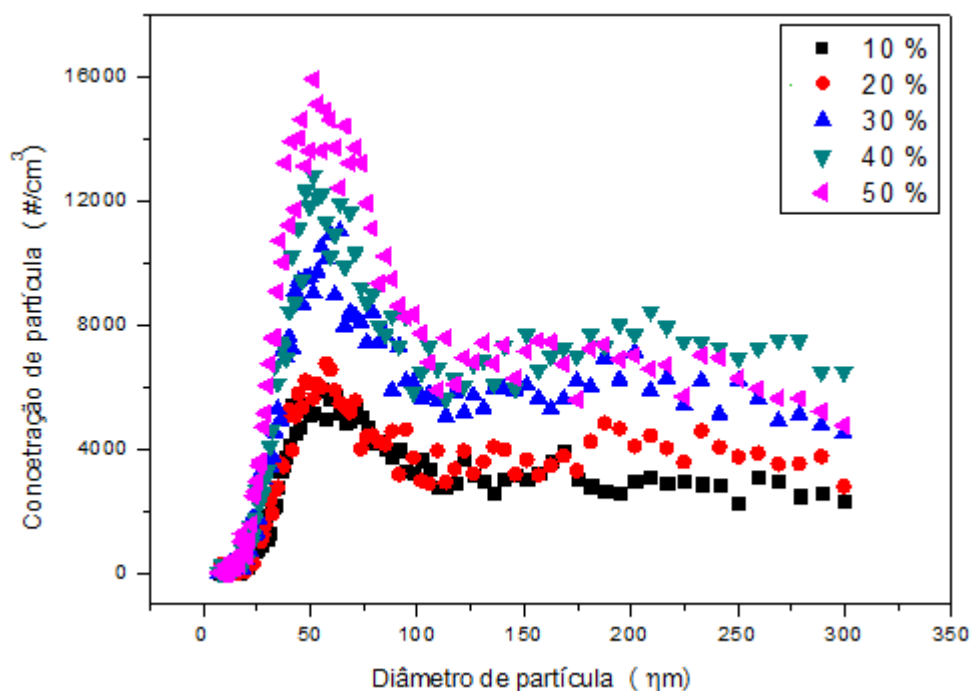


Fonte: Acervo pessoal.

### 5.3.2 Geração de partículas de óxido de ferro pelo gerador de leito fluidizado

Primeiramente, foi feito um teste, como realizado para o óxido de níquel, para se avaliar a velocidade de fluxo da corrente, responsável pelo carregamento do material seco a ser disperso na corrente gasosa. Na Figura 5.36 pode ser observada a variação da velocidade de fluxo para a dispersão do óxido de ferro.

**Figura 5.36:** Variação da velocidade de fluxo da corrente do gerador de leito fluidizado para a geração de partículas de óxido de ferro.

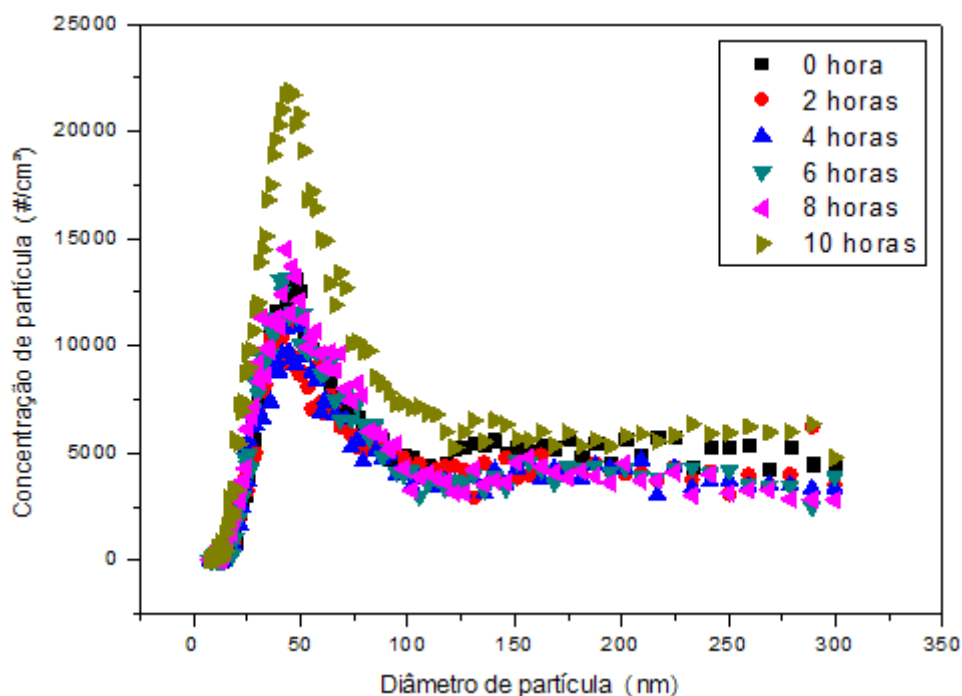


Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.36 observa-se que, como na Figura 5.32, com o aumento da velocidade de fluxo da corrente do gerador de leito fluidizado, ocorreu o aumento da concentração de partículas geradas. Diante disto, foi utilizada para os experimentos a velocidade de fluxo de corrente em 50%.

Após definido o valor da velocidade de fluxo da corrente para a geração de partículas de óxido de ferro, foi realizado o teste para a geração de partículas avaliando o período de 10 horas, como observado na Figura 5.37.

**Figura 5.37:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  de óxido de ferro utilizando o gerador de leito fluidizado.



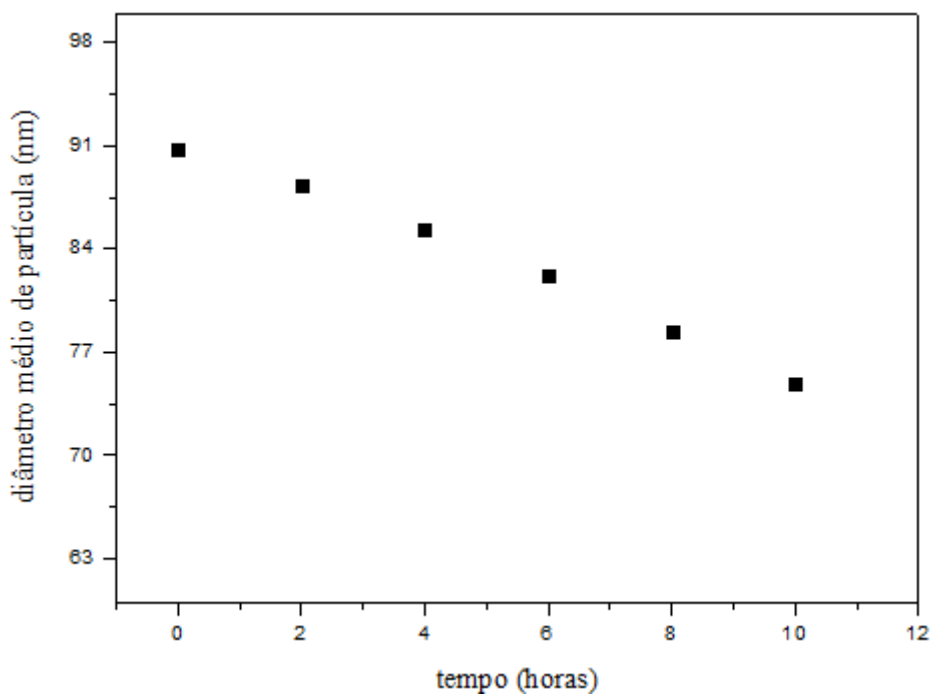
Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.37 pode-se observar que a concentração de partículas de óxido de ferro teve um aumento acentuado após as 10 horas de análise, ou seja, do tempo inicial até às 8 horas de análise a concentração de partículas geradas permaneceu praticamente constante, mas apresentou variações no decorrer da distribuição. Diante disto, o gerador de leito fluidizado não foi eficiente para a geração de partículas de óxido de ferro de forma totalmente estável.

Na Figura 5.38, referente à variação do diâmetro médio ao longo do período de 10 horas e, na Figura 5.39, referente à variação do número total de partículas geradas ao longo do período de 10 horas, pode-se observar, respectivamente, que ocorreu uma leve

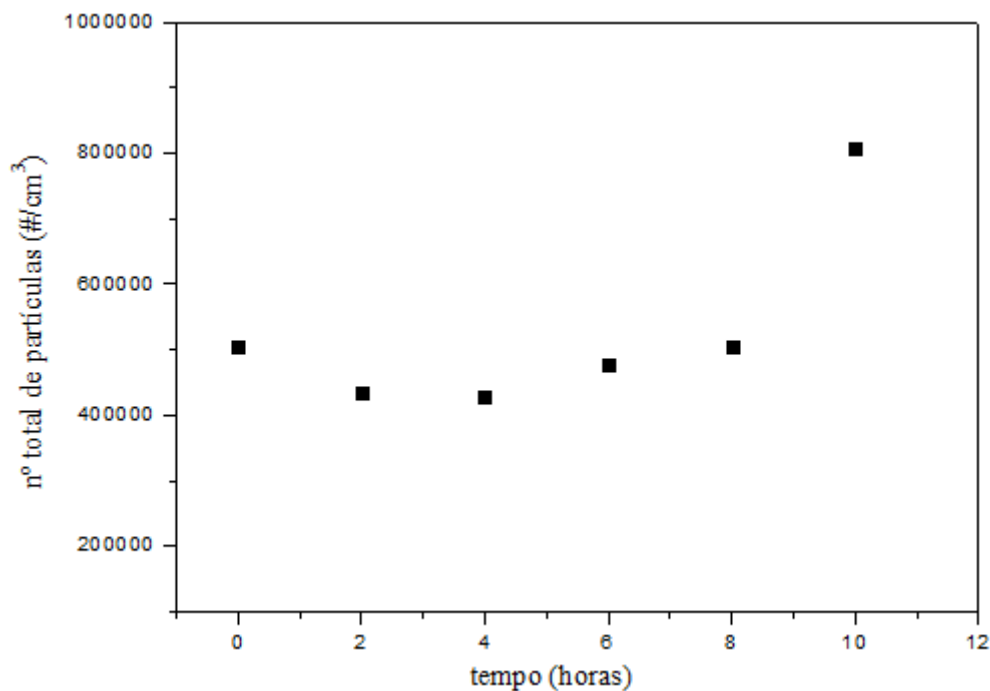
diminuição do diâmetro médio das partículas geradas a longo das 10 horas, uma vez que, como observado na Figura 5.37, ocorreu variações durante a distribuição no decorrer do tempo, ou seja, as distribuições não estavam uniformes e, aumentou-se consideravelmente o número total de partículas geradas após as 8 primeiras horas, uma vez que o gerador não manteve estável a geração das partículas após estas horas ao longo do período.

**Figura 5.38:** Variação do diâmetro médio versus o período de 10 horas na geração de partículas de óxido de ferro pelo gerador de leito fluidizado.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.39:** Variação do número total de partículas versus o período de 10 horas na geração de partículas de óxido de ferro pelo gerador de leito fluidizado.



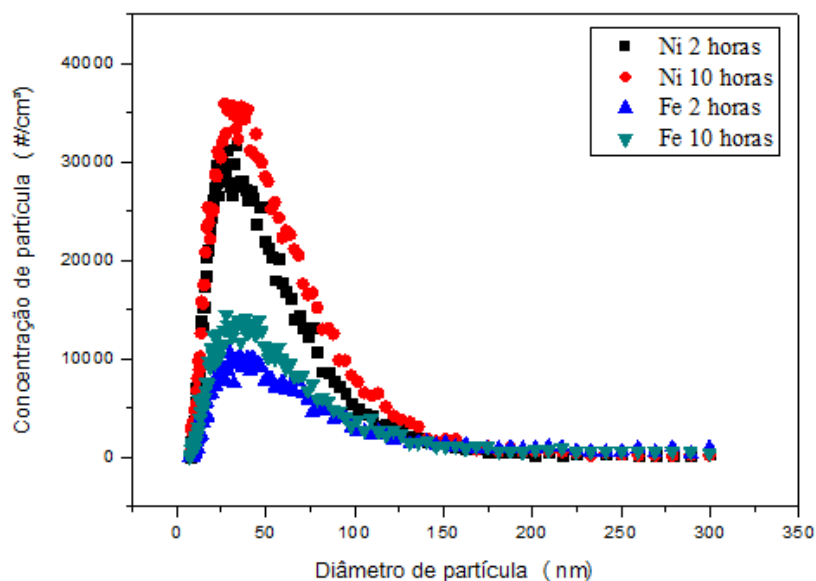
Fonte: Acervo pessoal.

#### 5.4 Estudo comparativo dos óxidos gerados nos experimentos

Além dos dados já observados, foi feita uma comparação na geração dos óxidos de níquel e de ferro, utilizando-se um mesmo gerador, numa mesma concentração e para os tempos de 2 e 10 horas.

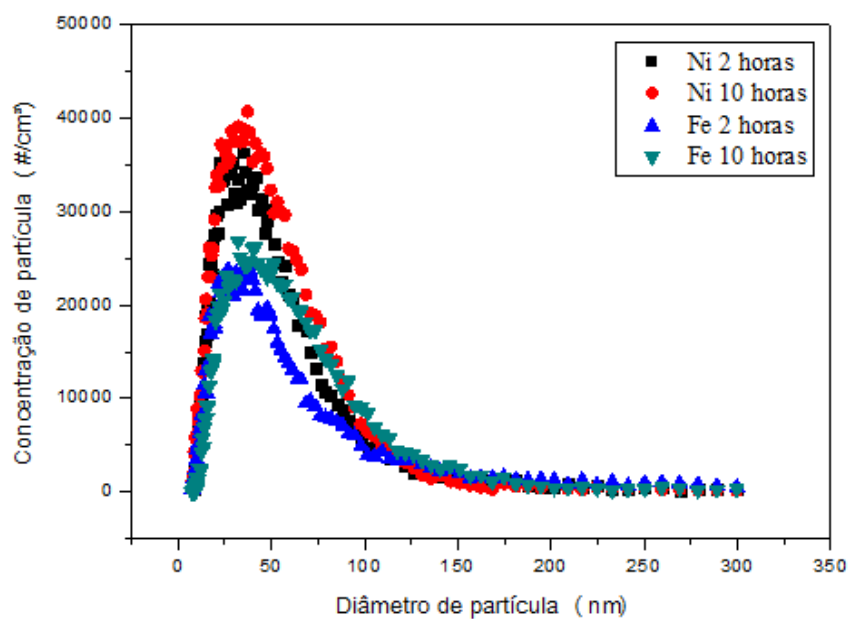
Nas Figuras 5.40 e 5.41 encontram-se as distribuições das concentrações versus o diâmetro de partícula para os óxidos de níquel e ferro, estando ambos na concentração de 0,1g/L e sendo geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial, respectivamente.

**Figura 5.40:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  de óxidos de níquel e de ferro, na concentração de 0,1 g/L, geradas pelo gerador da TSI no tempo de 2 e 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.41:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  de óxidos de níquel e de ferro, na concentração de 0,1 g/L, geradas pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.



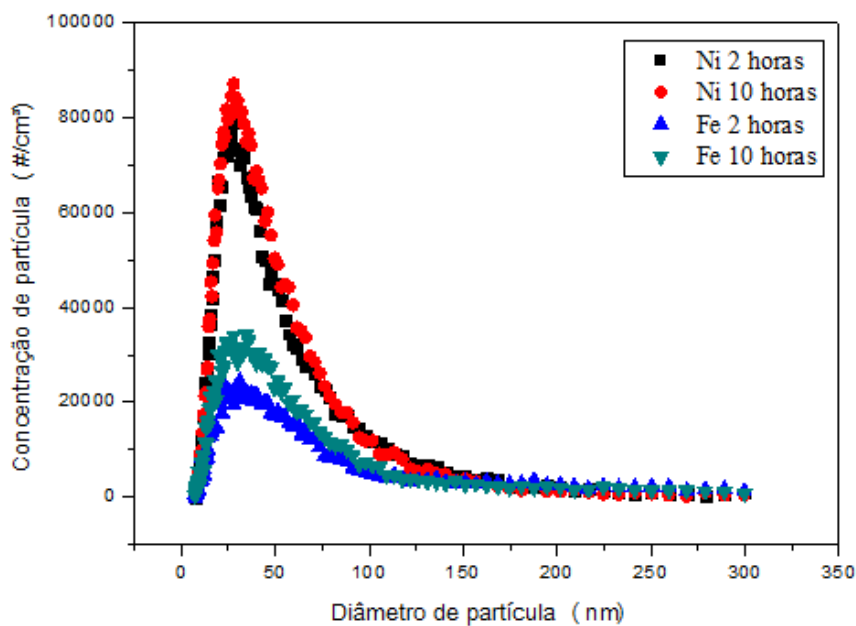
Na Figura 5.40, na geração de partículas de níquel e ferro na concentração de 0,1 g/L, utilizando o gerador da TSI, teve-se um aumento na concentração de partículas geradas tanto de óxido de níquel como para as partículas de óxido ferro no tempo de 2 horas para o tempo de 10 horas. Tal fato pode ser decorrente da baixa concentração utilizada dos óxidos, uma vez que em baixas concentrações as partículas ficam suspensas por um maior tempo, sendo geradas, dessa forma, um maior número por  $\text{cm}^3$ . Além disto, está maior número pode ser decorrente da deposição de partículas nas tubulações no decorrer do tempo de análise e, conseqüentemente, quando desprendidas, levam ao maior número de partículas geradas.

Além disto, pode-se visualizar que a concentração de partículas de níquel geradas foi superior à concentração de partículas de ferro, uma vez que pelo óxido de ferro ser mais denso que o óxido de níquel, o mesmo sedimenta mais rapidamente. Tais fatos também foram observados na Figura 5.41, na qual se observa a geração de partículas de níquel e ferro, na concentração de 0,1 g/L, utilizando o inalador comercial.

Na comparação das Figuras 5.40 e 5.41, respectivamente, referentes a uso do gerador da TSI e do inalador comercial, para a geração de partículas de óxido de níquel e ferro na concentração de 0,1 g/L, observa-se que no inalador comercial teve-se uma maior concentração de partículas geradas, tanto para partículas de óxido de níquel quanto para as partículas de óxido de ferro, quando comparado com o gerador da TSI.

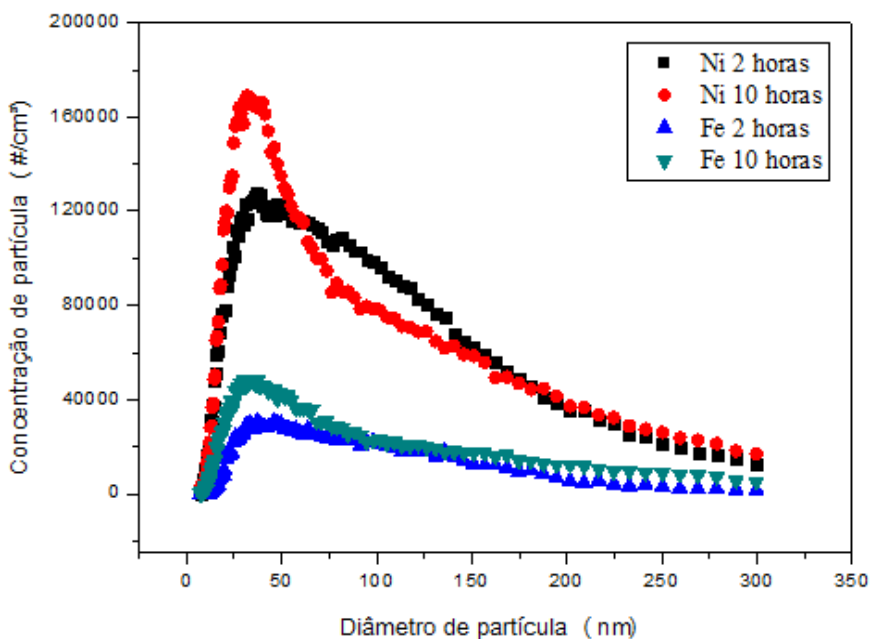
Já nas Figuras 5.42 e 5.43 pode-se observar as distribuições das concentrações versus o diâmetro de partícula para os óxidos de níquel e ferro, estando ambos na concentração 1,0 g/L e sendo geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial, respectivamente.

**Figura 5.42:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  de óxidos de níquel e de ferro, na concentração de 1,0 g/L, geradas pelo gerador da TSI no tempo de 2 e 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.43:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  de óxidos de níquel e de ferro, na concentração de 1,0 g/L, geradas pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

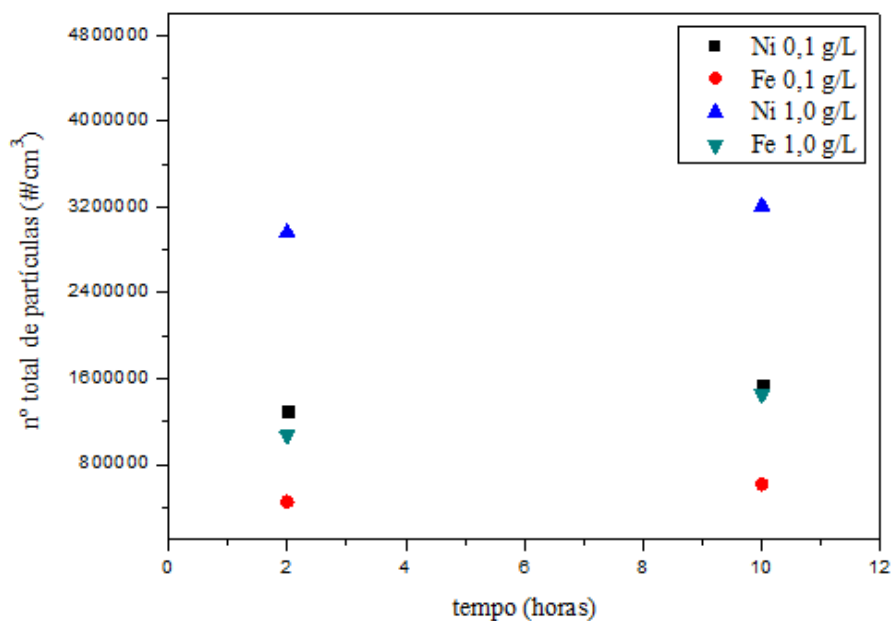
Na Figura 5.42, na geração de partículas de níquel e ferro na concentração de 1,0 g/L, utilizando o gerador da TSI, também se notou o aumento da concentração de partículas geradas, tanto de óxido de níquel como para as partículas de óxido ferro, no tempo de 2 horas para o tempo de 10 horas. No entanto, como também visualizado na Figura 5.40, a concentração de partículas de níquel geradas é superior à concentração de partículas de ferro. Tais fatos também foram observados na Figura 5.43, na qual se observa a geração de partículas de níquel e ferro, na concentração de 1,0 g/L, utilizando o inalador comercial.

Como se observou na comparação das Figuras 5.40 e 5.41, quando se compara as Figuras 5.42 e 5.43, respectivamente, referentes a uso do gerador da TSI e do inalador comercial, para a geração de partículas de óxido de níquel e ferro na concentração de 1,0 g/L, também se ressalta que no inalador comercial teve-se uma maior concentração de partículas geradas, tanto para partículas de óxido de níquel quanto para as partículas de óxido de ferro, quando comparado com o gerador da TSI.

Além disto, quando se compara a geração de partículas de óxido de níquel e de ferro da concentração de 0,1 g/L, nas Figuras 5.40 e 5.41, para a concentração de 1,0 g/L, nas Figuras 5.42 e 5.43, observa-se que a medida que se aumenta a concentração da suspensão aumenta-se a concentração de partículas geradas, tanto pelo gerador da TSI quanto pelo inalador comercial. No entanto, na Figura 5.43, utilizando o inalador comercial, teve-se uma geração mais instável quando comparado com o gerador da TSI. Fato devido ao maior número de partículas em suspensão.

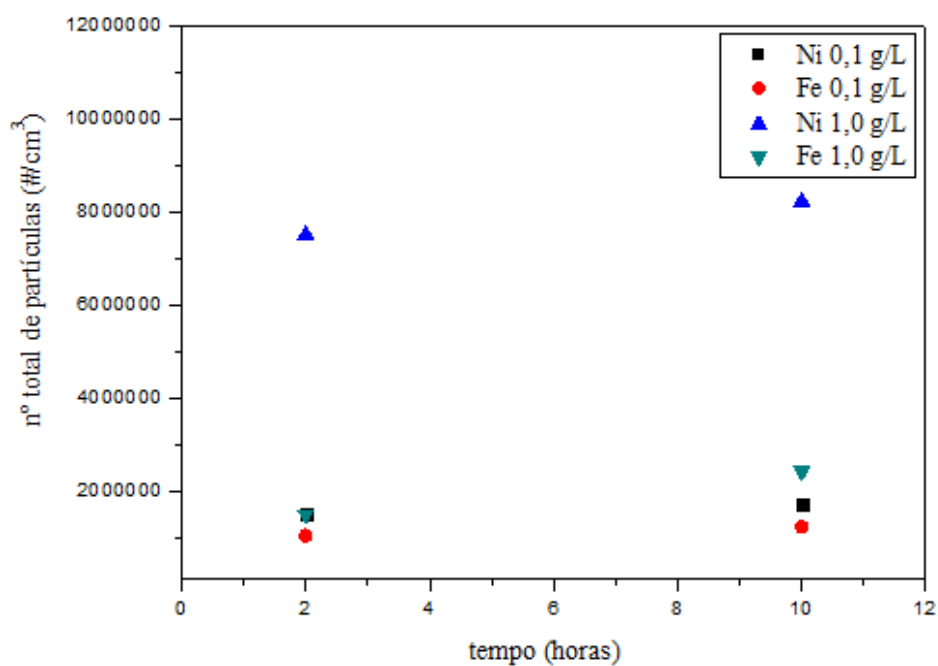
Nas Figuras 5.44 e 5.45 observam-se o número total de partículas geradas de óxido de níquel e ferro para as concentrações de 0,1 e 1,0 g/L e no tempo de 2 e 10 horas, para o gerador da TSI e para o inalador comercial, respectivamente.

**Figura 5.44:** Variação do número total de partículas geradas de óxido de níquel e de ferro, nas concentrações de 0,1 e 1,0 g/L e para os tempos de 2 e 10 horas, utilizando o gerador da TSI.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.45:** Variação do número total de partículas geradas de óxido de níquel e de ferro, nas concentrações de 0,1 e 1,0 g/L e para os tempos de 2 e 10 horas, utilizando o inalador comercial.



Fonte: Acervo pessoal.

Nas Figuras 5.44 e 5.45, referentes, respectivamente, ao gerador da TSI e ao inalador comercial, observam-se que do tempo de 2 horas para o tempo de 10 horas de análise, tanto nas concentrações de 0,1 e 1,0 g/L, ocorreu um aumento do número total de partículas geradas tanto para as partículas de óxido de níquel quanto para as partículas de óxido de ferro. No entanto, para o inalador comercial pode-se observar um maior número total de partículas geradas para as partículas de níquel e de ferro, fato já observado nas Figuras 5.41 e 5.43, nas quais apresentaram uma maior concentração de partículas.

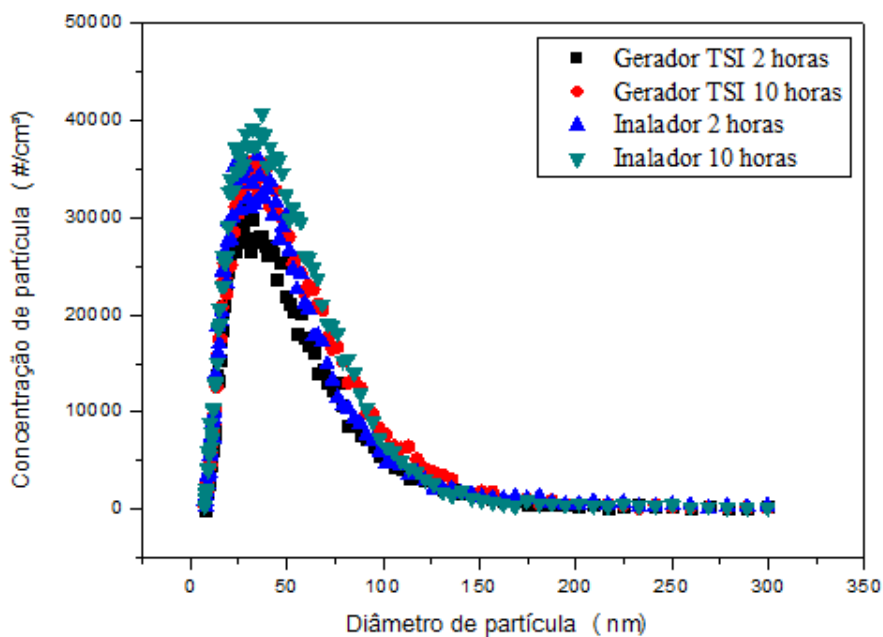
### **5.5 Estudo comparativo dos geradores utilizados na geração de nanopartículas**

Além da comparação na geração dos óxidos de níquel e de ferro, utilizando-se um mesmo gerador, numa mesma concentração e para os tempos de 2 e 10 horas. Foi feita uma comparação entre os geradores, para um mesmo óxido na mesma concentração, para os tempos de 2 e 10 horas.

Foi realizado o estudo comparativo entre o inalador comercial e o gerador atomizador da TSI, uma vez que em ambos os geradores são utilizado material em suspensão ou em solução, ou seja, materiais em meio líquido. Já o gerador de leito fluidizado é um gerador que necessita de material seco, estando no meio sólido.

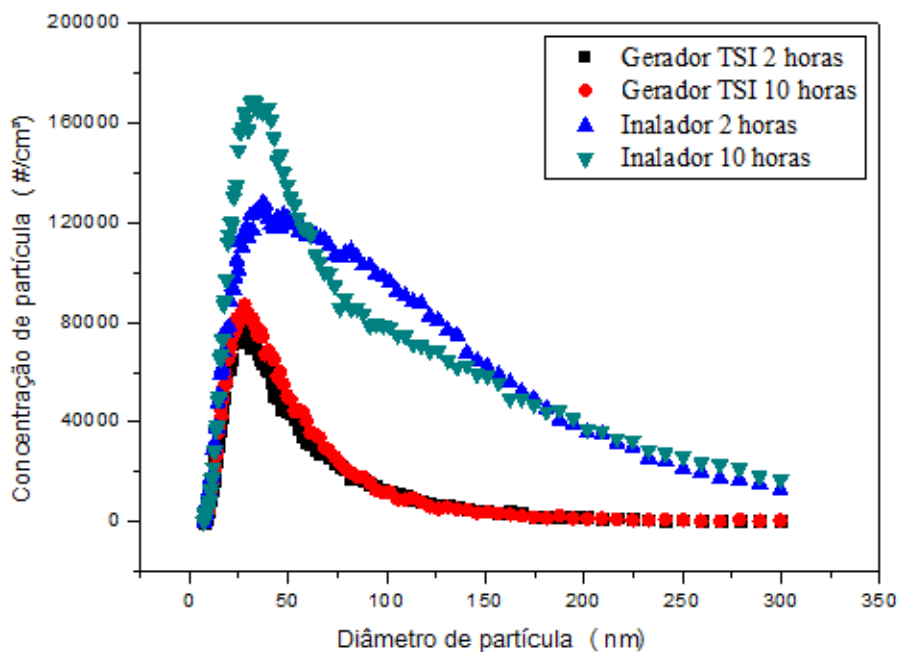
Nas Figuras 5.46 e 5.47 encontram-se as distribuições das concentrações versus o diâmetro de partícula para os óxido de níquel, respectivamente, para as concentrações de 0,1 e 1,0 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial.

**Figura 5.46:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  de óxido de níquel na concentração de 0,1 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.47:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  de óxido de níquel na concentração de 1,0 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 4.46, referente à geração de partículas de níquel na concentração de 0,1 g/L, tanto para o gerador da TSI quanto para o inalador comercial, pode-se observar que se aumentou a concentração de partículas de níquel geradas, quando se compara o tempo de 2 horas com o tempo de 10 horas de análise. Além disto, evidencia-se uma tendência na distribuição da concentração com o aumento do diâmetro de partícula.

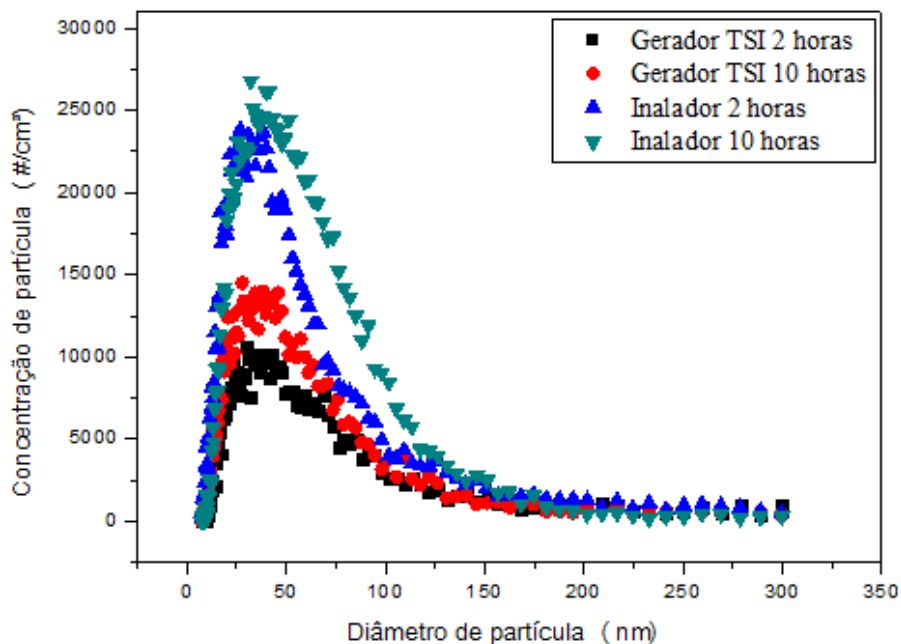
Em contra partida, na Figura 4.47, referente à geração de partículas de níquel na concentração de 1,0 g/L, para o gerador da TSI não se visualizou um aumento significativo na geração de partículas no tempo de 2 horas para o tempo de 10 horas. No entanto, para o inalador comercial pode-se observar um maior aumento na concentração de partículas de níquel do tempo de 2 horas para o tempo de 10 horas.

Além disto, com o aumento da concentração de 0,1 g/L, como observado na Figura 4.46, para a concentração de 1,0 g/L, Figura 4.47, ocorreu uma irregularidade na distribuição, tendo um alargamento do pico. Este fato pode ser decorrente da utilização de uma maior concentração, uma vez que se tem um maior número de partículas em suspensão e, conseqüentemente, uma maior dispersão de partículas.

Em adição, outro fato pode ser levado em consideração na Figura 5.47, o desvio do pico da distribuição para a direita, induzindo a tendência de aglomeração das partículas de níquel, aumentando o diâmetro médio das partículas geradas.

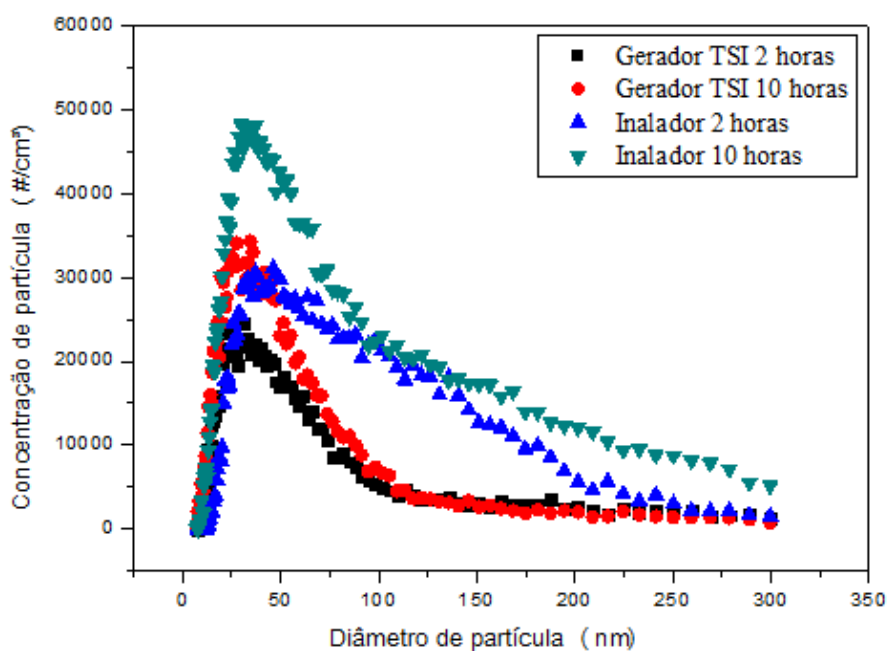
Já nas Figuras 5.48 e 5.49 encontram-se as distribuições das concentrações versus o diâmetro de partícula para os óxido de ferro, respectivamente, para as concentrações de 0,1 e 1,0 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial.

**Figura 5.48:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  de óxido de ferro na concentração de 0,1 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.49:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  de óxido de ferro na concentração de 1,0 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial no tempo de 2 e 10 horas.



Fonte: Acervo pessoal.



Na Figura 5.48, referente à geração de partículas de ferro na concentração de 0,1 g/L, tanto para o gerador da TSI quanto para o inalador comercial, pode-se observar que ocorreu um maior aumento da concentração de partículas geradas no decorrer do tempo de 2 horas com o tempo de 10 horas de análise, quando comparado com os geradores na geração de partículas de níquel, como se notou na Figura 5.46. Além disto, se visualizou uma menor tendência na distribuição da concentração com o aumento do diâmetro de partícula, quando comparado com a Figura 5.46, ou seja, tendeu-se a um pequeno alargamento do pico com o decorrer do tempo.

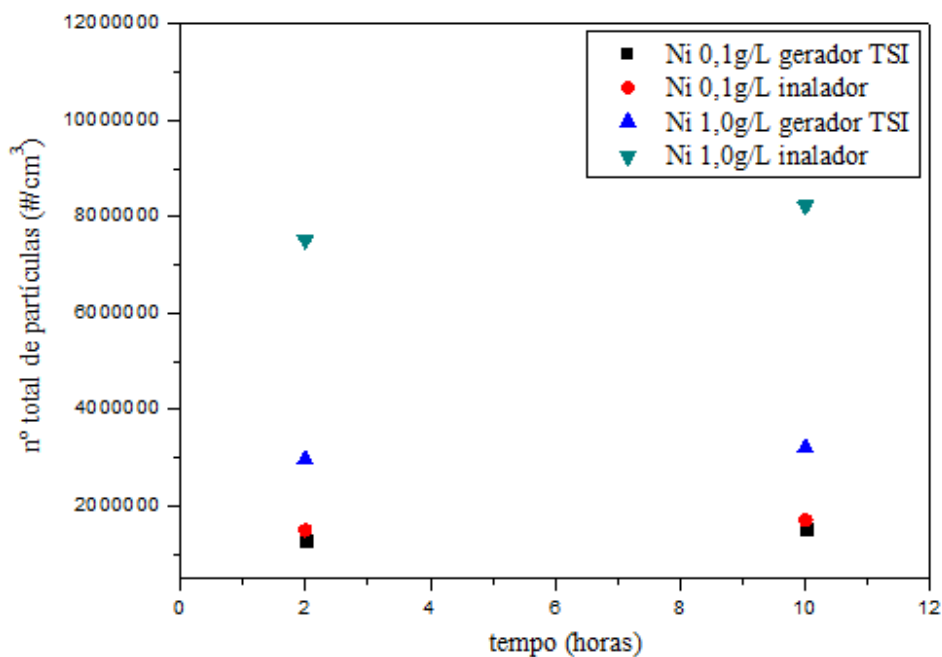
Em contra partida, na Figura 5.49, referente à geração de partículas de ferro na concentração de 1,0 g/L, tanto para o gerador da TSI quanto para o inalador comercial, se notou um aumento significativo na geração de partículas no tempo de 2 horas para o tempo de 10 horas, como também se ressaltou na Figura 4.48. Além disto, com o aumento da concentração de 0,1 g/L, como observado na Figura 5.48, para a concentração de 1,0 g/L, Figura 5.49, ocorreu um maior alargamento do pico no decorrer do tempo, principalmente para a geração de partículas pelo inalador comercial.

Tal fato já foi observado na Figura 5.47, na qual como foi dito, pode ser decorrente da utilização de uma maior concentração, uma vez que se tem um maior número de partículas em suspensão e, conseqüentemente, uma maior dispersão de partículas.

Outro fato já observado na Figura 5.47, como também se nota na Figura 5.48, é o desvio do pico da distribuição para a direita, induzindo a tendência de aglomeração das partículas de ferro, aumentando o diâmetro médio das partículas geradas.

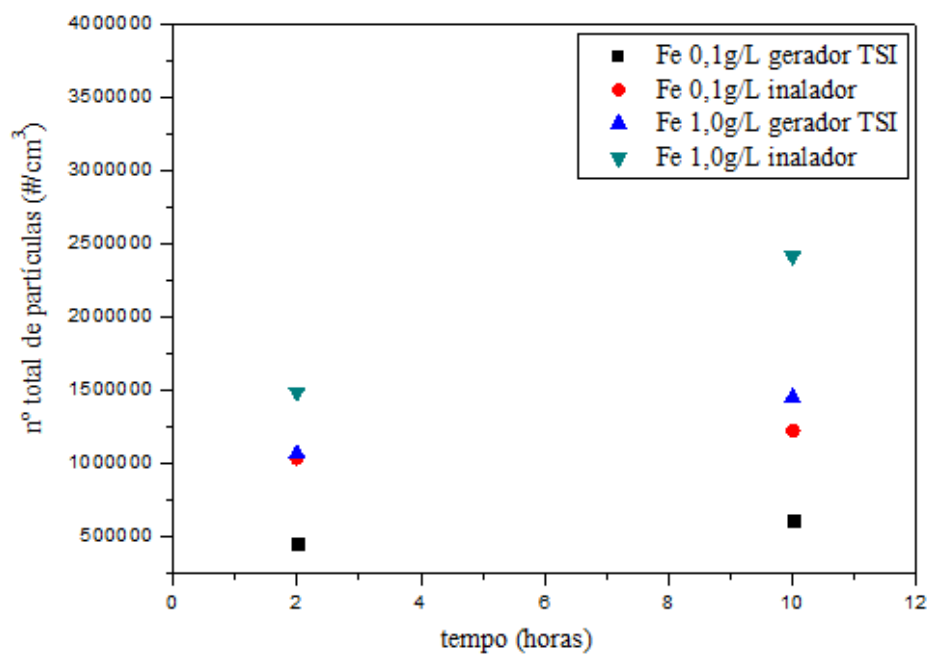
Nas Figuras 5.50 e 5.51 observam-se o número total de partículas geradas, respectivamente, de óxido de níquel e ferro, para as concentrações de 0,1 e 1,0 g/L e nos tempos de 2 e 10 horas, tanto para o gerador da TSI quanto para o inalador comercial.

**Figura 5.50:** Variação do número total de partículas geradas de óxido de níquel, nas concentrações de 0,1 e 1,0 g/L e para os tempos de 2 e 10 horas, utilizando o gerador da TSI e o inalador comercial.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.51:** Variação do número total de partículas geradas de óxido de ferro, nas concentrações de 0,1 e 1,0 g/L e para os tempos de 2 e 10 horas, utilizando o gerador da TSI e o inalador comercial.



Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.50 pode-se observar que na geração de partículas de níquel, na concentração de 0,1 g/L, geradas pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial, não houve grandes variações no número total de partículas no tempo de 2 horas para o tempo de 10 horas. Além disto, ambos os geradores apresentaram um número total de partículas bem próximo em ambos os tempos. Ainda na Figura 5.50, para a concentração de 1,0 g/L, ambos os geradores apresentaram um pequeno aumento no número total de partículas do tempo de 2 horas para o tempo de 10 horas. No entanto, o inalador comercial apresentou um número total de partículas bem superior quando comparado com o gerador da TSI, em ambos os tempos.

Já na Figura 5.51, observou-se que na geração de partículas de ferro, em ambas as concentrações, 0,1 e 1,0 g/L, gerados pelo gerador da TSI e pelo inalador comercial, ocorreu uma maior variação do número total de partículas no tempo de 2 horas para o tempo de 10 horas. Além disto, em ambas as concentrações, pode-se observar que o inalador comercial apresentou um maior número total de partículas de ferro geradas quando comparadas com o número total de partículas geradas pelo gerador da TSI, em ambos os tempos.

## **5.6 Imagens dos materiais avaliando a geração de partículas**

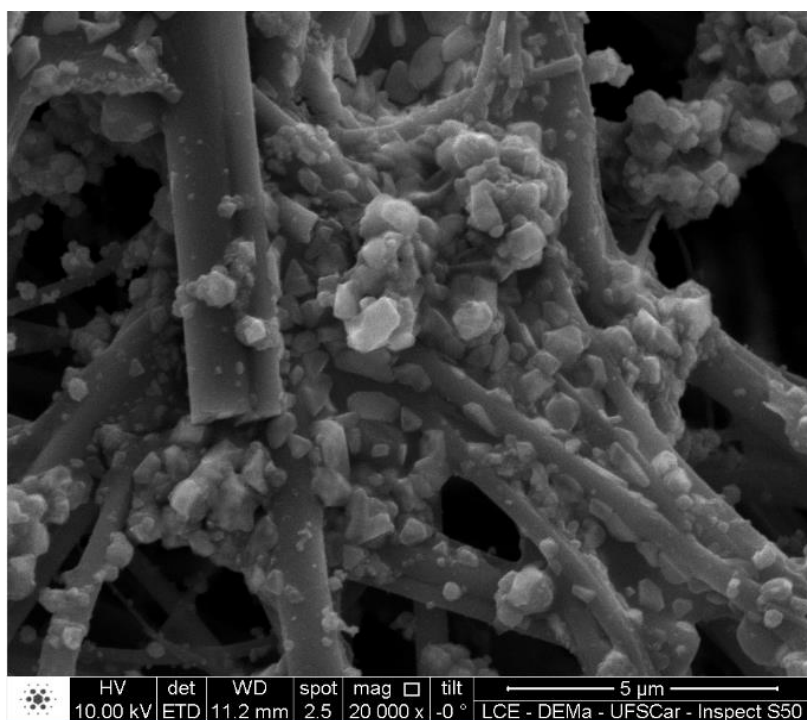
Além da utilização dos métodos para a geração de partículas de óxido de níquel e de ferro, foi feita análises de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o INSPECT S50 e de microscopia eletrônica de transmissão, utilizando o TECNAI, a fim de averiguar se está havendo dispersão de nanopartículas. Ambos os equipamentos pertencem ao departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

### 5.6.1 *Imagens das partículas de óxido de níquel e de ferro por MEV-INSPECT*

Na Figura 5.52 e na Figura 5.53, respectivamente, encontram-se as imagens da geração dos óxidos de níquel e de ferro pelo inalador comercial para a concentração de 5,0 g/L, considerando um tempo de geração de 2 horas. A deposição das partículas foi realizada no filtro HEPA (High Efficiency Particulate Air), utilizando o dispositivo de filtração apresentado na Figura 4.1. Este filtro foi escolhido uma vez que apresenta alta eficiência de coleta de partículas nanométricas, como abordado por diversos trabalhos, como Payet et al. (1992), Steffens e Coury (2007a,b), Golanski et al. (2009).

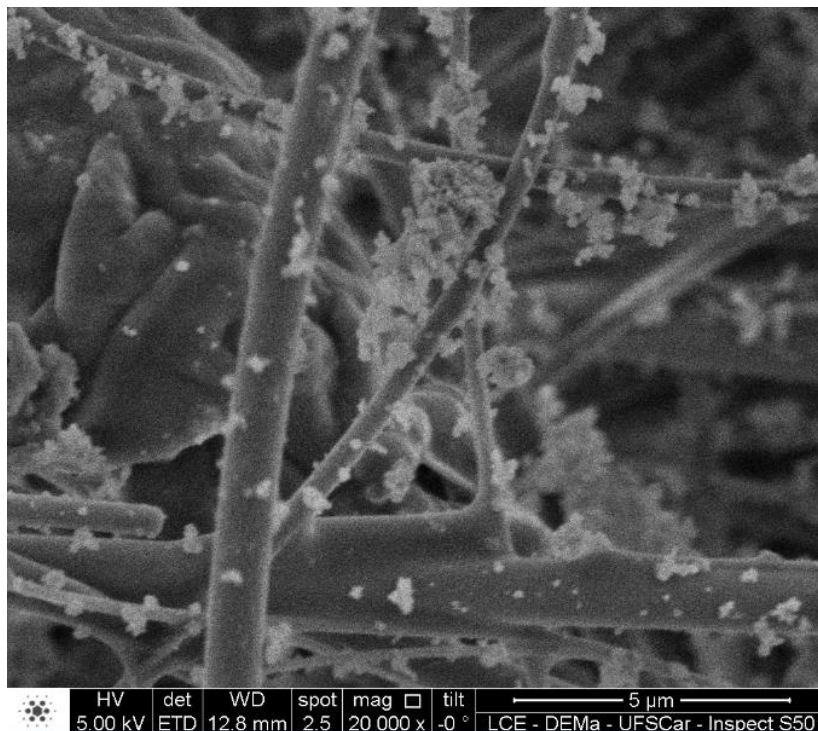
Uma imagem em microscopia eletrônica de varredura pode mostrar a formação de uma partícula, na qual a mesma pode ser constituída por outras partículas de menores diâmetros.

**Figura 5.52:** Imagem do óxido de níquel realizada no MEV.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.53:** Imagem do óxido de ferro realizada no MEV.



Fonte: Acervo pessoal.

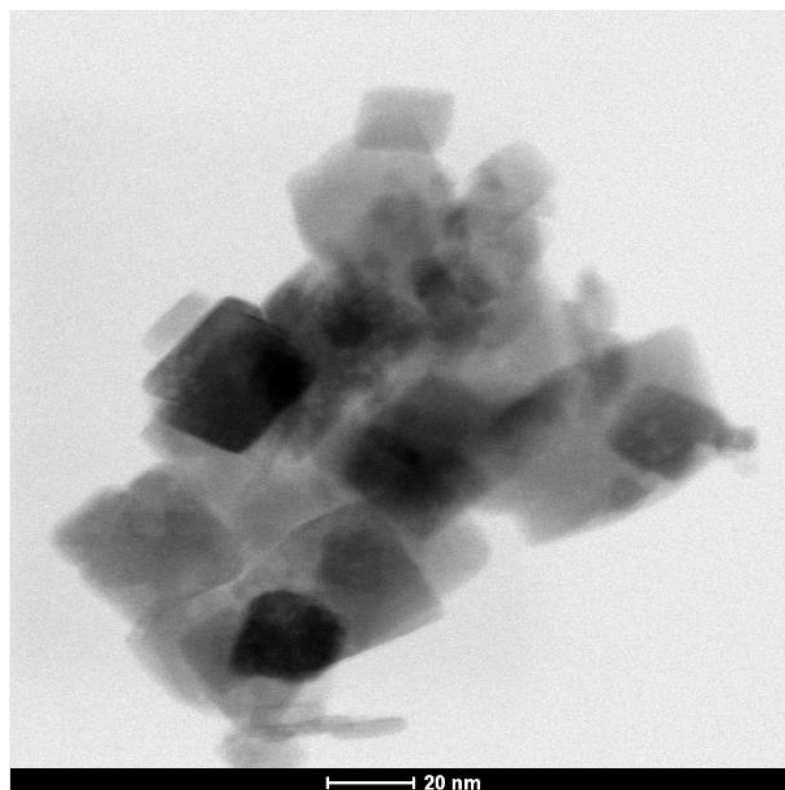
Pela análise das Figuras 5.52 e 5.53, vê-se que está tendo a geração de partículas aglomeradas, ou seja, a geração de partículas constituídas por partículas de menores diâmetros. Isso se deve, uma vez que, as nanopartículas por apresentarem alta energia superficial tendem a se aglomerar.

Na Figura 5.52, referente à geração de partículas de óxido de níquel pelo inalador comercial e sua deposição no filtro HEPA, pode-se observar que a imagem apresenta uma quantidade de material depositado bem superior quando se compara as partículas de óxido de ferro depositadas no filtro HEPA, Figura 5.53. Isso se deve, pois pelas Figuras 5.1 e 5.2, referentes à distribuição dos óxidos de níquel e ferro, respectivamente, pode-se observar que a geração de partículas de níquel foi bem superior do que a geração das partículas de ferro, tendo, dessa forma, uma maior deposição do material no filtro.

### 5.6.2 *Imagens das partículas de óxido de níquel e de ferro por MET-TECNAI*

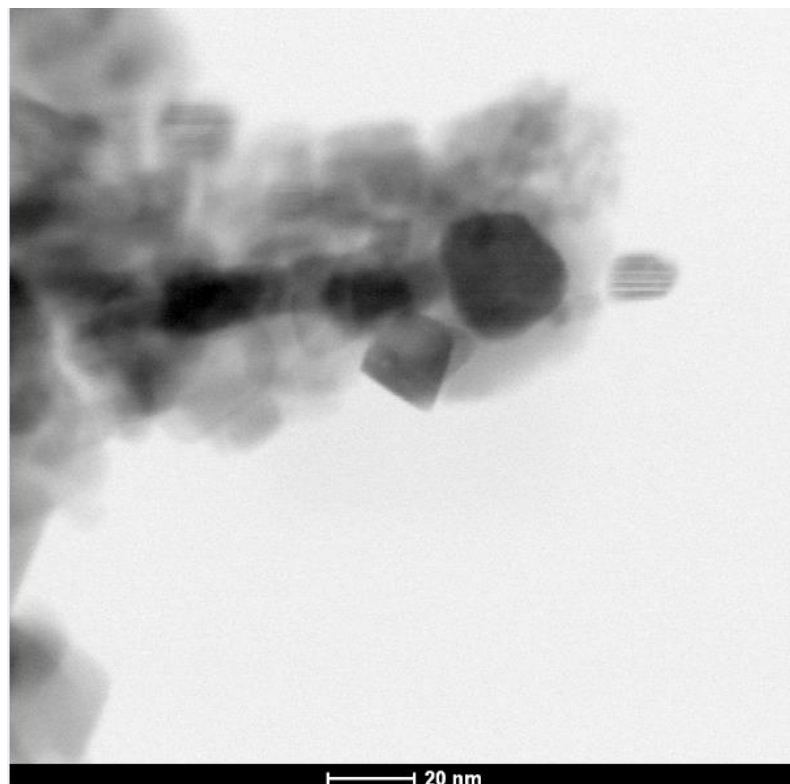
Nas Figuras 5.54 e 5.55, respectivamente, encontram-se as imagens da geração dos óxidos de níquel referentes às concentrações de 0,5 e 5,0 g/L, geradas pelo inalador comercial.

**Figura 5.54:** Imagem do óxido de níquel gerada pelo inalador comercial na concentração de 0,5 g/L, realizada no MET.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.55:** Imagem do óxido de níquel gerada pelo inalador comercial na concentração de 5,0 g/L, realizada no MET.

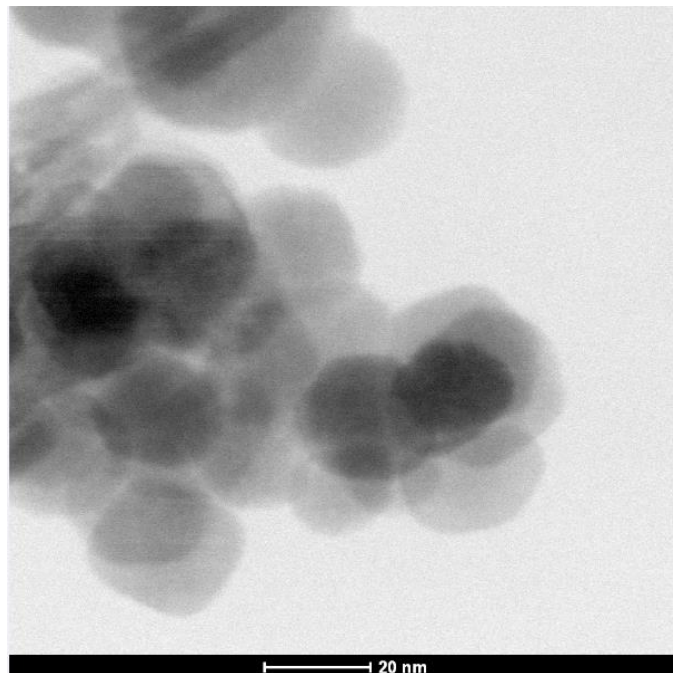


Fonte: Acervo pessoal.

Pelas Figuras 5.54 e 5.55, na geração de partículas de óxido de níquel utilizando o inalador comercial, observa-se que as partículas estão sendo geradas e depositadas aglomeradamente, sendo os aglomerados constituídos por nanopartículas. Diante disto, pode-se sugerir que as partículas quando atomizadas pelo gerador são geradas já aglomeradas, ou seja, a imagem na Figura 5.54 e uma única partícula constituída por outras partículas menores.

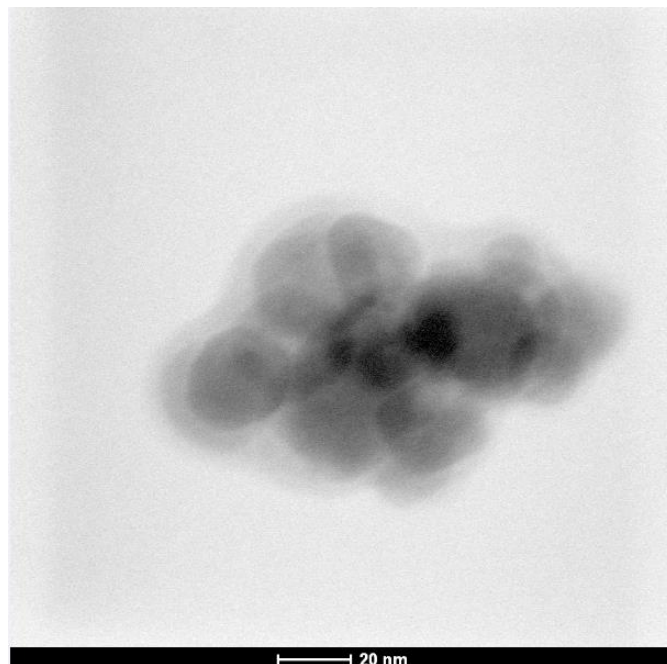
Nas Figuras 5.56 e 5.57, respectivamente, encontram-se as imagens da geração dos óxidos de ferro referentes às concentrações de 0,5 e 5,0 g/L, geradas pelo inalador comercial.

**Figura 5.56:** Imagem do óxido de ferro gerada pelo inalador comercial na concentração de 0,5 g/L, realizada no MET.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.57:** Imagem do óxido de ferro gerada pelo inalador comercial na concentração de 5,0 g/L, realizada no MET.



Fonte: Acervo pessoal.

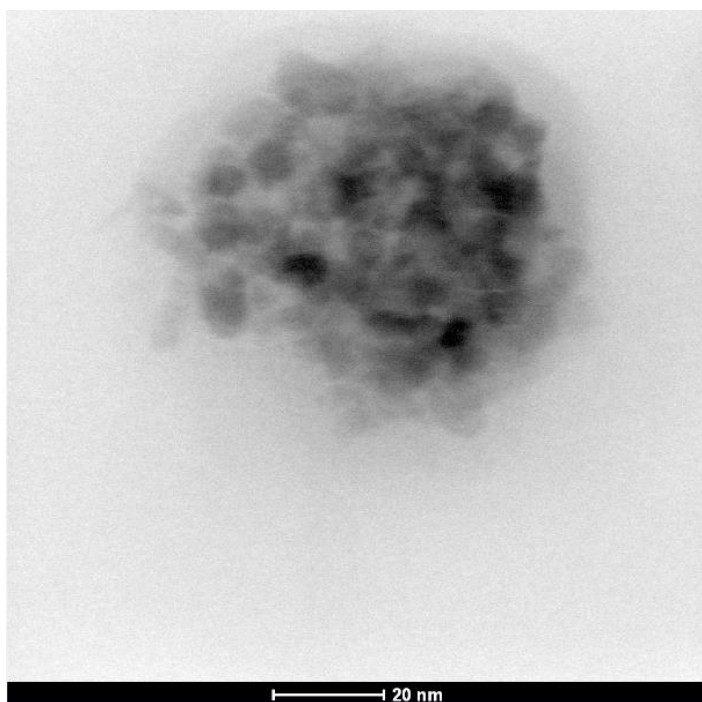


Do mesmo modo, como observado nas Figuras 5.54 e 5.55, as partículas de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial também estão sendo geradas aglomeradamente, como mostrados nas Figuras 5.56 e 5.57.

Comparando as Figuras 5.54 e 5.55, respectivamente, referentes às partículas de óxido de níquel em 0,5 e 5,0 g/L, com as Figuras 5.56 e 5.57, respectivamente, referentes as partículas de óxido de ferro em 0,5 e 5,0 g/L, pode-se observar que as partículas de óxido de níquel são geradas em maior número em relação as partículas de óxido de ferro, isso comprova o que se foi observado nas Figuras A.3 e 5.1, para as concentrações de 0,5 e 5,0 g/L, respectivamente, de óxido de níquel e nas Figuras E.3 e 5.2, para as concentrações de 0,5 e 5,0 g/L, respectivamente, de óxido de ferro.

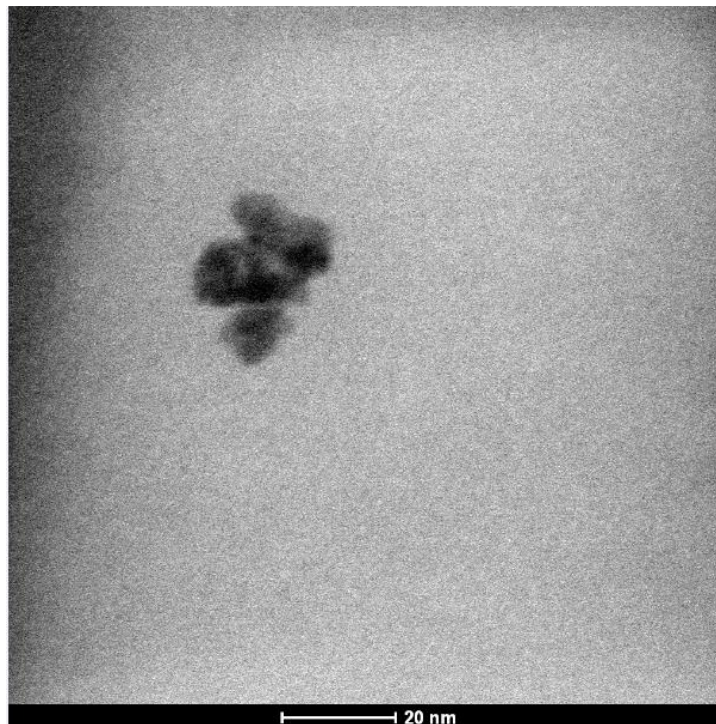
Nas Figuras 5.58 e 5.59, respectivamente, encontram-se as imagens da geração dos óxidos de níquel e de ferro nas concentrações de 0,5 g/L, geradas pelo gerador atomizador da TSI.

**Figura 5.58:** Imagem do óxido de níquel gerada pelo gerador atomizador da TSI na concentração de 0,5 g/L, realizada no MET.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.59:** Imagem do óxido de ferro gerada pelo gerador atomizador da TSI na concentração de 0,5 g/L, realizada no MET.



Fonte: Acervo pessoal.

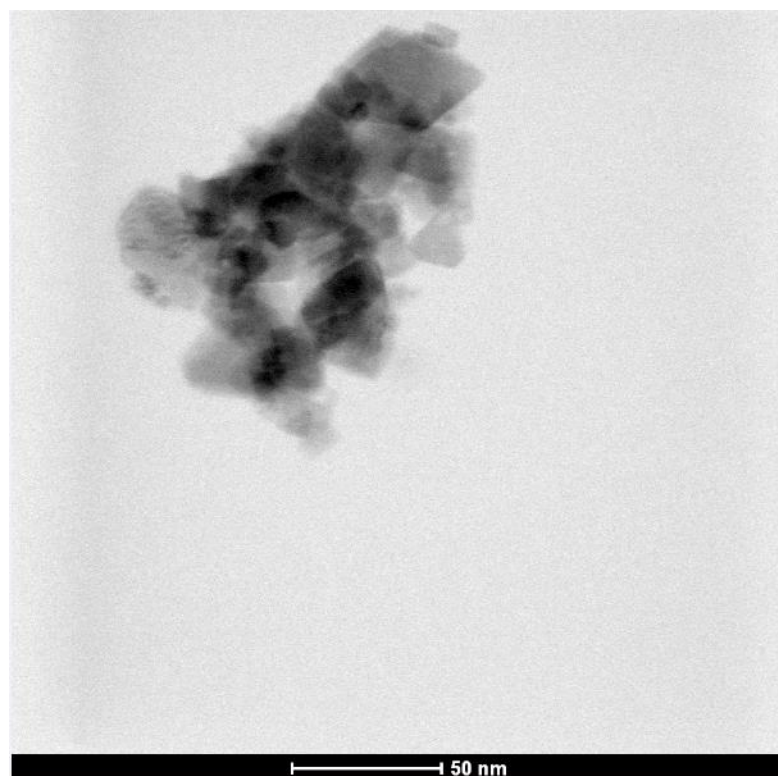
Comparando as Figuras 5.58 com a Figura 5.59, observa-se que a geração do número de partículas de óxido de níquel é maior do que o número de partículas de óxido de ferro geradas, fato já observado na Figura C.4, referente à distribuição da geração de partículas de óxido de níquel na concentração de 0,5 g/L no decorrer de 10 horas e na Figura 5.27, referente à distribuição da geração de partículas de óxido de ferro na concentração de 0,5 g/L no decorrer de 10 horas.

Na comparação das imagens obtidas das partículas de óxido de níquel na concentração de 0,5 g/L entre o inalador comercial, Figura 5.54 e o gerador da TSI, Figura 5.58, observa-se que o inalador comercial gerou aglomerados de tamanho de partículas maiores que o aglomerado obtido no gerador da TSI, isso pode ser explicado pelo fato do inalador comercial gerar um maior número de partículas por  $\text{cm}^3$  quando comparado com o gerador da TSI. Fato já observado nas Figuras A.3, referente ao inalador comercial e C.4, referente ao gerador da TSI.

Na comparação das imagens obtidas das partículas de óxido de ferro na concentração de 0,5 g/L entre o inalador comercial, Figura 5.56 e o gerador da TSI, Figura 5.59, observou-se o mesmo comportamento da geração das partículas de níquel, ou seja, para o óxido de ferro, o inalador comercial gerou aglomerados com tamanho de partículas maiores em relação ao gerador da TSI, uma vez que também no inalador teve-se uma maior geração do número de partículas por  $\text{cm}^3$ . Fato observado anteriormente nas Figuras E.3, referente ao inalador comercial e 5.27, referente ao gerador da TSI.

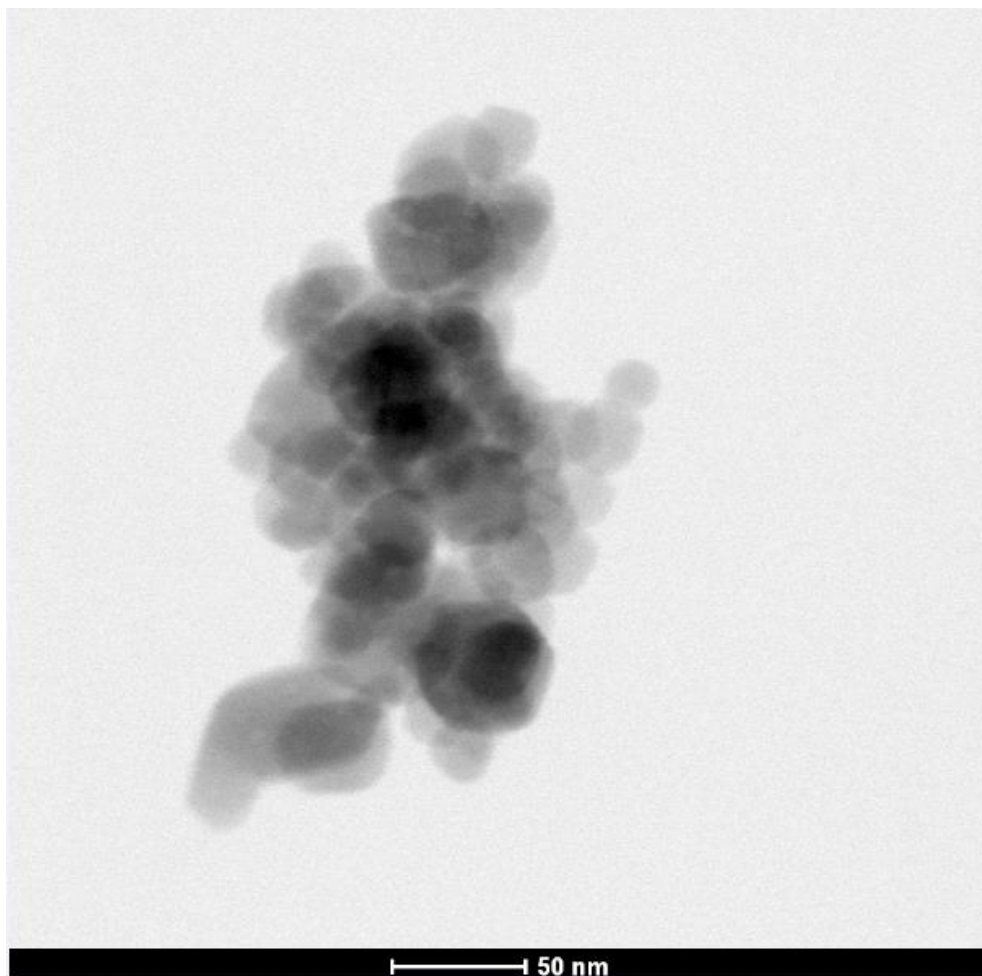
Nas Figuras 5.60 e 5.61, respectivamente, encontram-se as imagens da geração dos óxidos de níquel e de ferro, geradas pelo gerador de leito fluidizado, na qual utiliza a dispersão do material na forma sólida, utilizando a velocidade de corrente em 50%.

**Figura 5.60:** Imagem da partícula de óxido de níquel gerada pelo gerador de leito fluidizado, realizada no MET.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.61:** Imagem da partícula de óxido de ferro gerada pelo gerador de leito fluidizado, realizada no MET.



Fonte: Acervo pessoal.

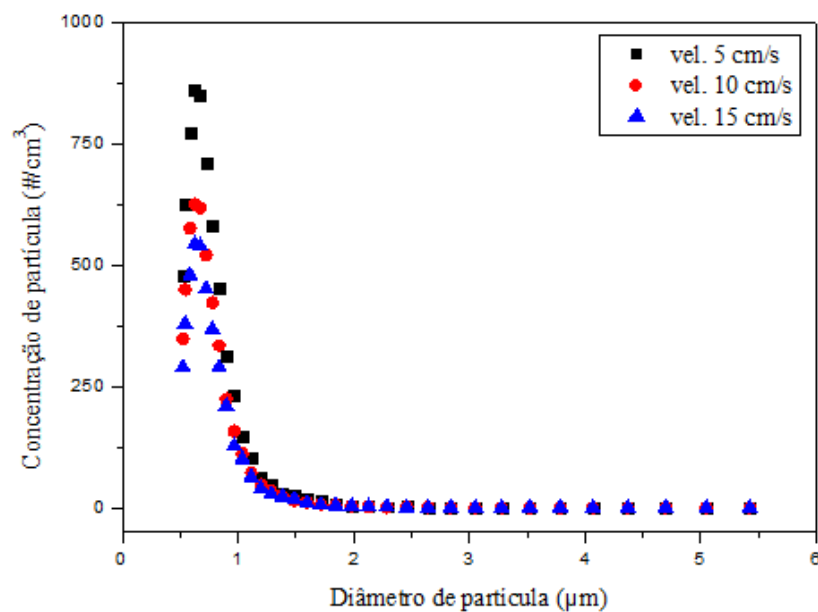
Pela análise das Figuras 5.60 e 5.61, também se teve a formação de aglomerados constituídos por partículas nanométricas, fato que demonstra que a geração dos aglomerados está ocorrendo desde a atomização das partículas, ou seja, as partículas já estão sendo formadas aglomeradamente.

## 5.7 Geração de micropartículas

Como visualizado nas Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente, para a geração de nanopartículas de óxido de níquel e de ferro a partir de uma concentração de 5 g/L, teve-se uma diminuição do número de partículas geradas, ou seja, ocorreu a sedimentação do material ao longo do tempo de análise, uma vez que o material tendeu a se aglomerar devido a alta concentração de partículas em suspensão. Além disto, nas Figuras 5.52 e 5.53, respectivamente, pode-se observar a deposição de partículas no filtro HEPA para as partículas de óxido de níquel e de óxido de ferro, na qual se observou a deposição de partículas aglomeradas.

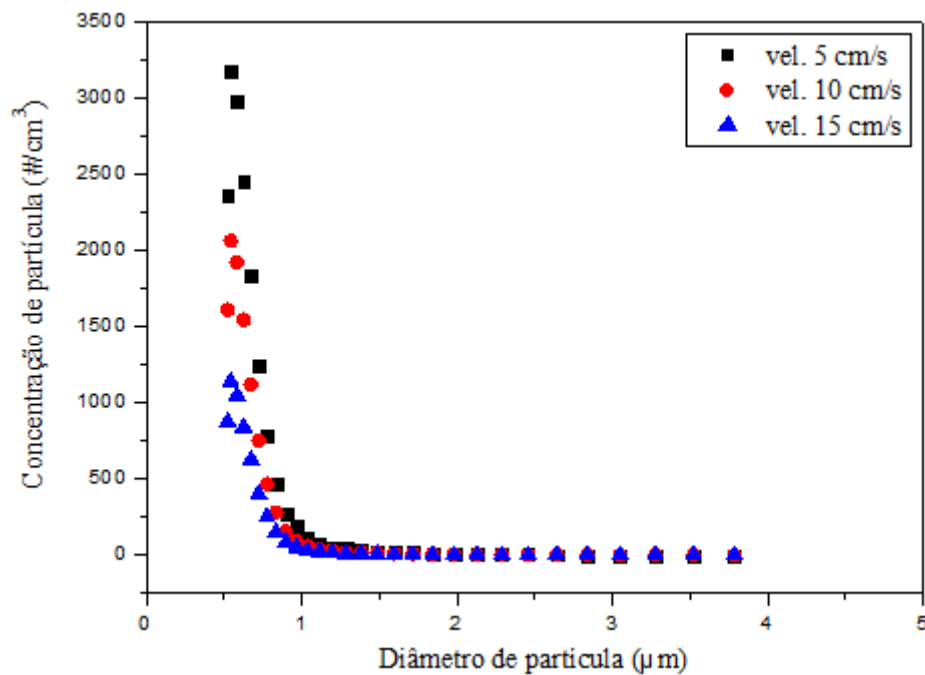
Diante do apresentado, realizaram-se análises utilizando o equipamento APS, na qual coleta partículas na faixa micrométrica, variando de 0,5 e 20  $\mu\text{m}$ . Nas Figuras 5.62 e 5.63, observa-se a distribuição das partículas de óxido de níquel e de óxido de ferro, respectivamente, geradas a partir de uma concentração de 0,5 g/L, uma vez que o equipamento é sensível a concentrações superiores e coletadas pelo APS.

**Figura 5.62:** Distribuição da concentração versus o diâmetro de partícula de óxido de níquel coletada pelo APS.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.63:** Distribuição da concentração versus o diâmetro de partícula de óxido de ferro coletada pelo APS.



Fonte: Acervo pessoal.

Avaliando as Figuras 5.62 e 5.63, pode-se observar que se teve a geração de partículas na faixa micrométrica, respectivamente, variando entre 0,5 e 5,5  $\mu\text{m}$  para partículas de óxido de níquel e de 0,5 e 4  $\mu\text{m}$  para partículas de óxido de ferro. As partículas geradas na faixa micrométrica podem ser provenientes de partículas nanométricas em suspensão que já estão sendo geradas aglomeradas, uma vez que, de acordo com as Figuras 5.54 e 5.56, referentes, respectivamente, as imagens das partículas de óxido de níquel e de ferro geradas pelo inalador comercial na concentração de 0,5 g/L pelo MET, como também pelas Figuras 5.58 e 5.59, referentes, respectivamente, as imagens das partículas de óxido de níquel e de ferro geradas pelo gerador da TSI na concentração de 0,5 g/L pelo MET, as partículas geradas dos óxidos apresentam-se aglomeradas.

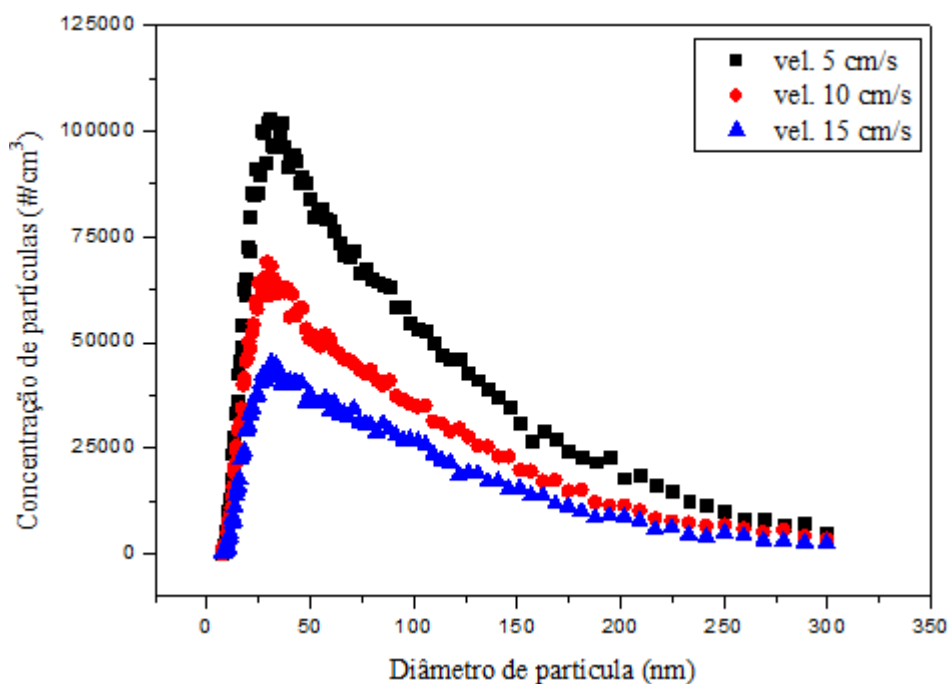
Comparando-se as Figuras 5.62 e 5.63, pode-se observar que a concentração de partículas de óxido de ferro foi superior à concentração de partículas de óxido de níquel,

ambas coletadas pelo APS. Diante disto, a variação de diâmetro micrométrico é superior para as partículas de óxido de ferro.

Além disto, em ambas as Figuras observa-se que à medida que se aumenta a velocidade do fluxo de escoamento tem-se a diminuição da concentração de partículas coletadas pelo APS. Tal fato pode ser explicado uma vez que à medida que se aumenta a velocidade, o tempo de permanência da partícula no escoamento é menor, podendo a mesma ser perdida no processo, não sendo coletada pelo equipamento.

A Figura 5.64 refere-se à geração de partículas de óxido de níquel na concentração de 0,5g/L, coletadas pelo SMPS em três velocidades de escoamento, a fim de se comparar com a Figura 6.62, referentes à geração de partículas também de óxido de níquel na concentração de 0,5 g/L, no entanto, coletadas pelo APS.

**Figura 5.64:** Distribuição da concentração versus o diâmetro de partícula de óxido de níquel coletada pelo SMPS.



Fonte: Acervo pessoal.

Comparando-se a Figura 5.64, referente às partículas de níquel coletadas pelo SMPS, com a Figura 5.62, referente às partículas de níquel coletadas pelo APS, observa-se que as partículas de óxido de níquel coletadas pelo SMPS apresentaram o mesmo comportamento que as partículas de níquel coletadas pelo APS quando se variou a velocidade de escoamento. Ou seja, à medida que se aumentou a velocidade do fluxo de escoamento ocorreu a diminuição da concentração de partículas coletadas pelo SMPS, uma vez que, como já explicado, à medida que se aumenta a velocidade diminui-se o tempo de permanência do material dentro do escoamento, podendo o equipamento não coletar a partícula.



## 6. CONCLUSÕES

De acordo com o apresentado e discutido nos resultados, foi possível concluir que:

- Independente do gerador utilizado, o gerador da TSI, o inalador comercial e o gerador de leite fluidizado, teve-se a geração de nanopartículas tanto para o óxido de níquel como para o óxido de ferro;
- Nos testes preliminares, para a concentração dos óxidos de 5,0 g/L em suspensão, no inalador comercial, observou-se o decaimento na concentração de partículas geradas ao longo do tempo de 10 horas, isso devido, à alta concentração utilizada dos óxidos, na qual as partículas em suspensão ao longo do tempo se aglomeraram e sedimentaram;
- Ainda nos testes preliminares, a utilização de injeção de ar e de agitação magnética na geração de partículas de níquel não foi eficiente, uma vez que interferiram na distribuição das partículas geradas. Além disso, o uso de dispersante também não foi eficiente, pois interferiu na concentração final de partículas geradas;
- Dentre os equipamentos avaliados para a geração de partículas de óxido de níquel e de ferro, o inalador comercial foi o que gerou um maior número de partículas por  $\text{cm}^3$ . No entanto, o gerador atomizador da TSI gerou partículas com distribuições mais uniformes;
- Para ambos os óxidos, o aumento da concentração do material na suspensão não ocasionou o aumento do diâmetro médio das partículas, mas teve-se o aumento no número de partículas geradas, tanto para o gerador da TSI como quanto para o inalador comercial;
- Para todos os geradores ocorreu uma distribuição de tamanho de partículas semelhantes ao longo do tempo de 10 horas, ou seja, para cada gerador e em cada concentração utilizada, não houve uma tendência de variação na distribuição no decorrer do tempo;

- Na comparação dos óxidos para uma mesma concentração e para um mesmo gerador, teve-se uma distribuição de partículas semelhantes, no entanto, para o óxido de níquel gerou-se um número de partículas superior ao óxido de ferro;
- Na comparação entre o gerador da TSI e do inalador comercial para um mesmo óxido e na mesma concentração, pode-se observar que ocorreu um aumento da concentração de partículas geradas no decorrer do tempo de 2 horas com o tempo de 10 horas de análise para ambos os óxidos;
- Na análise de microscopia eletrônica de varredura pode-se observar a deposição de partículas aglomeradas de ambos os óxidos no filtro HEPA, no entanto, para o óxido de níquel teve-se uma maior deposição de partículas uma vez que se teve uma maior geração de partículas para este material;
- Na análise de microscopia eletrônica de transmissão pode-se observar que as partículas estão sendo geradas e depositadas aglomeradamente, sendo os aglomerados constituídos por nanopartículas. Diante disto, pode-se sugerir que as partículas quando atomizadas pelos geradores estão sendo geradas já aglomeradas. Além disto, observou-se que o inalador comercial gerou aglomerados de tamanho de partículas maiores que o aglomerado obtido no gerador da TSI, isso pode ser explicado pelo fato do inalador comercial gerar um maior número de partículas por  $\text{cm}^3$  quando comparado com o gerador da TSI;
- Na análise da coleta de partículas pelo APS, pode-se observar que se teve a geração de partículas na faixa micrométrica para ambos os óxidos, na qual as mesmas podem ser provenientes de partículas nanométricas em suspensão que já estão sendo geradas aglomeradamente, como observado pelas imagens no MET.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Análise de imagens das partículas de óxido de níquel e ferro pela variação do tempo de deposição;
  
- Análise de materiais na faixa nanométrica com dispersão monodispersa;
  
- Análise da variação do tempo de geração de nanopartículas pelos métodos utilizados;
  
- Análise da geração de nanopartículas de óxido de níquel e ferro por outros métodos;
  
- Análise da forma de deposição das partículas de óxido de níquel e ferro em filtros fibrosos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, Y. C.; PARK, S. K.; KIM, G. T.; HWANG, Y. J.; LEE, C. G.; SHIN, H. S.; LEE, J. K. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. **Current Applied Physics**, v. 6, p. 1030-1035, 2006.

AITKEN, R. J.; CREELY, K. S.; TRAN, C. L. Nanoparticles: an occupational hygiene review. **Research Report 274**. Institute of Occupational Medicine, 2004.

ALBARICI, V. C.; **Síntese e caracterização de pós de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$** . Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004.

ALONSO, M.; KOUSAKA, Y.; HASHIMOTO, N. Penetration of Nanometer-Sized Aerosol Particles Through Wire Screen and Laminar Flow Tube. **Aerosol Sci. Technol.** v. 27, p. 471-480, 1997.

ALTMAN, I. S.; AGRANOVSKI, I. D.; CHOI, M. Mechanism of nanoparticle agglomeration during the combustion synthesis. **Applied Physics Letters**, v. 87, 2005.

AMARAL, C.D. **Estudo da geração de nanopartículas a partir da atomização de soluções de cloreto de sódio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2010.

ASSUNÇÃO, J. V. Poluição Atmosférica. In: CASTELLANO, E. G., ed. Desenvolvimento Sustentado: problemas e estratégias. São Paulo, **Academia de Ciências do Estado de São Paulo**, p. 271-308, 1998.

BALAZY, A.; TOIVOLA, M.; REPONEN, T.; PODGORSKI, A.; ZIMMER, A.; GRINSHPUN, S.A. Manikin-based performance evaluation of N95 filtering-facepiece respirators challenged with nanoparticles. **Ann Occup Hyg**, v. 50, p. 259-269, 2006.

BORM, P. J. A.; KREYLING, W. Toxicological hazards of inhaled nanoparticles – Potential implications for drug delivery. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 5, p. 521-531, 2004.

BOSKOVIC, L.; ALTMAN, I. S.; AGRANOVSKI, I. E.; BRADDOCK, R. D.; MYOJO, T.; CHOI, M. Influence of Particle Shape on Filtration Processes. **Aerosol Sci. Technol.** v. 39, p. 1184-1190, 2005.

BOSKOVIC, L.; AGRANOVSKI, I. E.; BRADDOCK, R. D. Filtration of nanosized particles with different shape on oil coated fibres. **Journal Aerosol Science.** v. 38, p. 1220-1229, 2007.

BOSKOVIC, L.; AGRANOVSKI, I. E.; ALTMAN, I. S.; BRADDOCK, R. D. Filter Efficiency as a Function of Nanoparticle Velocity and Shape. **Journal Aerosol Science.** v. 39, p. 635-644, 2008.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S.; Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável. São Paulo: **Pearson Prentice Hall**, 2005.

BUHA, J.; FISSAN, H; WANG, J. Filtration Behavior of Silver Nanoparticle Agglomerates and Effects of the Agglomerate Model in Data Analysis. **Journal of Nanoparticle Research.** v. 15, p. 1709, 2013.

CARSON, R. Primavera Silenciosa, 2ª ed., **Edições Melhoramentos**, São Paulo, 305 p., 1962.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 935-942, 2002.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo Aerosol Source Apportionment Study. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

CHEN, D. R.; FORD, E. A.; DEPAOLI, D. W.; KENIK, E. A.; ANGELINI, P. Validation of TiO<sub>2</sub> particle size distribution measured by scanning mobility particle sizer. **Industrial Engineering Chemistry Research**. v. 46, p. 6269-6272, 1998.

CHEN, D.-H.; HSIEH, C.-H. Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions, **Journal of Materials Chemistry**. v. 12, p. 2412-2415, 2002.

CHEN, S.C.; WANG, J.; FISSAN, F.; PUI, D.Y.H. Use of Nuclepore Filters for Ambient and Workplace Exposure Assessment-Spherical Particles. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 385 -393, 2013.

CHINNASAMY, C. N.; JEYADEVAN, B.; SHINODA, K.; TOHJI, K.; NARAYANASAMY, A.; SATO, K.; HISANO, S. Synthesis and magnetic properties of face-centered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 10J309, 2005.

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. T.; BARROS, B. B.; GAMA, L.; SANTOS, P. T. A.; JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C. Catalisadores ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por reação de combustão para reação de deslocamento do gás de vapor d'água (WGS). **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 1, n. 2, p. 01-08, 2006.

COSTA, A. C. F. M.; SARUBO-JUNIOR, P.; VIEIRA, D. A.; SILVA, V. J.; BARROS, T. S.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese, por meio de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 78-83, 2009.

DAVIES, R.; Particle science and technology – a view at the millennium. **Powder Technology**. v.119, p.45-57, 2001.

DONALDSON, K.; LI, X. Y.; MACNEE, W. Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury. **Journal of Aerosol Science**, v. 29, n. 5, p. 553-560, 1998.

EMERICH, D. F.; THANOS, C. G. Nanomedicine. **Current Nanoscience**, v. 1, n. 3, p. 177-188, 2005.

FALAGUASTA, M. C. R.; **Estudo do desempenho de um precipitador eletrostático operando na captura de partículas submicrométricas e nanométricas**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.

FEITOSA, N. R. **Desempenho de meios filtrantes na remoção de partículas nanométricas de aerossóis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), 2009.

FERIN, J.; OBERDORSTER, G.; PENNEY, D. P.; SODERHOLM, S. C., GELEIN, R.; PIPIER, H. C. Increased Pulmonary Toxicity of Ultrafine Particles? I. Particle Clearance Translocation, Morphology. **Journal of Aerosol Science**, v. 21, n. 3, p. 381-384, 1990.

FRANGER, S.; BERTHET, P.; BERTHON, J. Electrochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 8, p. 218-223, 2004.

FRIEDLANDER, S. K. Smoke, Dust and Haze Fundamentals of Aerosol Dynamics, 2<sup>a</sup> ed., **Oxford University Press**, 407 p., 2000.

GODOI, R. H. M.; JAFELICCI JR., M.; MARQUES, R. F. C.; VARANDA, L. C. Partículas nanométricas de ferritas de ítrio. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 783-786, 1999.

GOLANSKI, L.; GUIOT, A.; ROUILLON, F.; POCACHARD, J.; TARDIF, F. Experimental evaluation of personal protection devices against graphite nanoaerosols:

fibrous filter media, masks, protective clothing and gloves. **Human & Experimental Toxicology**, v. 28, p. 353-359, 2009.

GOUVEIA, P. S.; ESCOTE, M. T.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; CARREÑO, N. L. V.; FONSECA, F. C.; JARDIM, R. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos Ni:SiO<sub>2</sub> processados na forma de filmes finos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 842-846, 2005.

GUN'KO, Y.K.; PILLAI, S. C.; MCINERNEY, D. Magnetic nanoparticles and nanoparticle assemblies form metallorganic precursors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 12, p. 299-302, 2001.

GUZMAN, K. A. D.; TAYLOR, M. R.; BANFIELD, J. F. Environmental risks of nanotechnology: National nanotechnology initiative funding. **Aerosol Science and Technology**, v. 40, n. 5, p. 1401-1407, 2006.

HARRISON, R. M.; YIN, J. Particulate Matter in the Atmosphere: Which Particle Properties are Important for its Effects on Health? **The Science of the Total Environment**, v. 249, p. 85-101, 2000.

HEGDE, M. S.; LARCHER, D.; DUPONT, L.; BEAUDOIN, B.; TEKAIA-ELHISISSEN, K.; TARASCON, J. M., Synthesis and chemical reactivity of polyol prepared monodisperse nickel powders. **Solid State Ionics**, v. 93, p. 33-50, 1997.

HINDS, W. C. Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles. 2<sup>a</sup> ed., **New York: John Willey & Sons**, 1999.

HOU, Y.; KONDOH, H.; OHTA, T.; GAO, S. Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 241, p. 218-222, 2005.

HUBBARD, J. A.; BROCKMANN, J. E.; DELLINGER, J.; LUCERO, D. A.; SANCHEZ, A. L.; SERVANTES, B. L. Fibrous Filter Efficiency and Pressure Drop in the Viscous-Inertial Transition Flow Regime. **Aerosol Science and Technology**, v. 46, p. 138-147, 2012.



JOHN, A.C.; KUHLBUSCH, T. A. J.; FISSAN, H.; SCHMIDT, K. G. Size-fractional sampling and chemical analysis by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry of PM<sub>x</sub> in ambient air and emissions. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 56, p. 2137-2146, 2001.

KIM, S.; YOO, B. K.; CHUN, K.; KANG, W.; CHOO, J.; GONG, M.-S.; JOO, S.-W. Catalytic effect of laser ablated Ni nanoparticles in the oxidative addition reaction for a coupling reagent of benzylchloride and bromoacetonitrile. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 226, p. 231-234, 2005.

KIM, C. S.; BAO, L.; OKUYAMA, K.; SHIMADA, M.; NIINUMA, H. Filtration efficiency of a fibrous filter for nanoparticles, **Journal Nanoparticle Research**, v. 8, p. 215-221, 2006.

KIM, S.C.; WANG, J.; EMERY, M. S.; SHIN, W.G.; MULHOLLAND, G. W.; PUI, D. Y. H. Structural Property Effect of Nanoparticle Agglomerates on Particle Penetration through Fibrous Filter. **Aerosol Science and Technology**, v. 43, p. 344-355, 2009a.

KIM, S. C.; WANG, J.; SHIN, W.G.; SCHECKMAN, J. H.; PUI, D. Y. H. Structural Properties and Filter Loading Characteristics of Soot Agglomerates, **Aerosol Science and Technology**, v. 43, p. 1033-1041, 2009b.

KONISHI, Y.; NOMURA, T.; MIZOE, K. A new synthesis route from spent sulfuric acid pickling solution to ferrite nanoparticles. **Hydrometallurgy**, v. 74, p. 57-65, 2004.

KRUIS, F. E.; FISSAN, H.; PELED, A.; Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications – a review. **Journal of Aerosol Science**. v.29, n.5-6, p.511-535, 1998.

KUEMPEL, E. D.; TRAN, C. L.; CASTRANOVA, V.; BAILER, A. J. Lung dosimetry and risk assessment of nanoparticles: Evaluating and extending current models in rats and humans. **Inhalation Toxicology**, v. 18, n. 10, p. 717-724, 2006.

LEUNG, W. W.; HUNG, C. Investigation on pressure drop evolution of fibrous filter operating in aerodynamic slip regime under continuous loading of sub-micron aerosols. **Separation and Purification Technology**, v. 63, p. 691-700, 2008.

LIMA, M. I. Nanotecnologias. **CNI, SENAI**: Brasilia, 2004.

LIMA, R. C. de; **Pigmentos nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2006.

LIU, B. Y. H.; LEE, K. W. Na aerosol generator of high stability. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 36, p. 861-865, 1975.

LIU, Z. L.; WANG, X. Synthesis of magnetite nanoparticles in W/O microemulsion. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 2633-2636, 2004.

LIU, J.; PUI, D.Y.H.; WANG, J. Removal of airborne nanoparticles by membrane coated filters. **Science Total Environmental**. v. 409, p. 4868-4874, 2011.

LORA, E. E. S.; Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2002.

LORA, M.B.; SAMBOL, A.R.; JAPUNTICH, D.A.; FRANKLIN, L.M.; HINRICH, S.H. Inter-laboratory performance between two nanoparticle air filtration systems using scanning mobility particle analyzers. **J. Nanopart. Res.** v. 13, p. 1581-1591, 2011.

MAYNARD, A. D.; KUEMPEL, E. D. Airborne nanostructured particles and occupational health. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 7, n. 6, p. 587-614, 2005.

MEIRA, C. R.; **Desempenho de um precipitador eletrostático operando na remoção de nanopartículas de aerossóis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2009.

MOURET, G.; CHAZELET, S.; THOMAS, D.; BEMER, D.; Discussion About the Thermal Rebound of Nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 78, p. 78, 2011.

MULLINS, B. J.; AGRANOVSKI, I. E.; BRADDOCK, R. D. Particle Bounce During Filtration of Particles on Wet and Dry Filters. **Aerosol Science and technology**, v. 37, p. 587-600, 2003.

NAGAVENI, K. Pd-coated Ni nanoparticles by the polyol method: an eficiente hydrogenation catalyst. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3147, 2002.

OTUBO, L.; **Técnicas de caracterização de nanopartículas metálicas funcionalizadas**. Dissertação de Monografia correspondente ao Exame Geral de Qualificação de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

PAYET, S.; BOULAUD, D.; MADELAINE, G.; RENOUX, A. Penetration and Pressure Drop of a Hepa Filter During Loading with Submicron Liquid Particles. **J. Aerosol Sci.** v. 23, n. 7, p. 723-735, 1992.

PEREIRA, J. C. **Estudo do comportamento de nanopartículas de dióxido de titânio em diferentes suspensões**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciências dos Materiais. Universidade Nova de Lisboa, Campolide-Lisboa, 2010.

PRENNI, A. J.; SIEFERT, R.L.; ONASCH, T. B.; TOLBERT, M. A.; DEMOTT, P. J. Design and Characterization of a Fluidized Bed Aerosol Generator: a Source for Dry, Submicrometer Aerosol. **Aerosol Science and Technology**, v. 32, p. 465-481, 2000.

RAVEN, P. H.; BERG, L. R.; JOHNSON, G. B. **Environment**. Fort Worth, Saunders College Publishing, 1995.

RODRIGUES, M. V.; **Determinação da carga eletrostática em aerossóis e seu efeito na filtração de gases**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de São Carlos, São Carlos – SP, 2005.

SHAN, Z.; YANG, W. S.; ZHANG, X.; HUANG, Q. M.; YE, H. Preparation and characterization of carboxyl-group functionalized superparamagnetic nanoparticles and the potential for bio-applications. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 18, n. 7, p. 1329-1335, 2007.

STEFFENS, J.; COURY, J. R. Collection Efficiency of Fiber Filters Operating on the Removal of Nanosized Aerosol Particles: I- Homogeneous Fibers. **Separation and Purification Technology**. v. 58, n. 1, p. 99-105, 2007-a

STEFFENS, J.; COURY, J. R. Collection Efficiency of Fiber Filters Operating on the Removal of Nanosized Aerosol Particles: II- Heterogeneous Fibers. **Separation and Purification Technology**. v. 58, n. 1, p. 106-112, 2007-b.

STEFFENS, J.; **Desempenho de filtros fibrosos operando na remoção de partículas nanométricas de aerossóis**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de São Carlos, São Carlos - SP, 2007.

SLOSS, L. L.; SMITH, I. M. PM<sub>10</sub> and PM<sub>2,5</sub>: an International Perspective. **Fuel Processing Technology**, v. 65, p. 127-141, 2000.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; VERDAGUER, S. V.; CARREÑO, T. G.; SERNA, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. 182-197, 2003.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; GONZÁLEZ-CARRÑO, T.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; SERNA, C. J. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, p. 28-34, 2005.

THOMAS, D.; MOURET, G.; CADAVID-RODRIGUEZ, M.C.; CHAZELET, S.; BEMER, D. An improved model for the penetration of charged and neutral aerosol in the 4 to 80 nm range through stainless steel and dielectric meshes. **Journal of Aerosol Science**. v. 57, p. 32-44, 2013.

TOMA, H. E. O mundo nanométrico: a dimensão do novo século. São Paulo: **Oficina de textos**. 102p. 2004.

TSI. Electro spray Aerosol Generator Model 3480. [S.1.]: **TSI Incorporate**, 2008.

TSUJI, J. S.; MAYNARD, A. D.; HOWARD, P. C.; JAMES, J. T.; LAM, C. W.; WARHEIT, D. B.; SANTAMARIA, A. B. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part IV: Risk assessment of nanoparticles. **Toxicological Sciences**, v. 89, n.1, p. 42-50, 2006.

WALKER, S. Beating the dust devils. **Mining Environmental Management**, p. 23-26, 1997.

WANG, J.; KIM, S. C.; PUI, D.Y.H. Figure of merit of composite filters with micrometer and nanometer fibers. **Aerosol Sci. Tech.** v. 42, p. 722-728, 2008a.

WANG, J.; KIM, S. C.; PUI, D.Y.H. Investigation of the Figure of Merit for Filters with a Single Nanofiber Layer on a Substrate. **J. Aerosol Sci.** v. 39, p. 323-334, 2008b.

WATANABE, T.; TOCHIKUBO, F., KOIZUMI, Y.; TSUCHIDA, T.; HAUTATEN, J.; KAUPPINEN, E. I. Submicron Particle Agglomeration by an Electrostatic Agglomerator. **Journal of Electrostatics**, v. 34, p. 367-383, 1995.

WILSON, M. R.; LIGHTBODY, J. H.; DONALDSON, K.; SALES, J.; STONE, V. Interactions between ultrafine particles and transition metal in vivo and in vitro. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 184, p. 172-179, 2002.

WILLEKE, K.; BARON, P. A. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*. **Van Nostrand Reinhold**, 1944.

WU, S. -H.; CHEN, D. -H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, p. 282-286, 2003.

WU, M.; XIONG, Y.; JIA, Y.; NIU, H.; QI, H.; YE, J.; CHEN, Q. Magnetic field-assisted hydrothermal growth of chain-like nanostructure of magnetite. **Chemical Physics Letters**, v. 401, p. 374-379, 2005.

YANG, S.; LEE, G. W. M. Filtration characteristics of a fibrous filter pretreated with anionic surfactants for monodisperse solid aerosols. **J. Aerosol Sci.** v. 36, p. 419-437, 2005.

YIN, Y.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. **Nature**, v. 437, n. 7059, p. 664-670, 2005.

YING, Z.; SHENGMING, J.; GUANZHOU, Q.; MIN, Y. Preparation of ultrafine nickel powder by polyol method and its oxidation product. **Materials Science and Engineering B**, v. 122, p. 222–225, 2005.

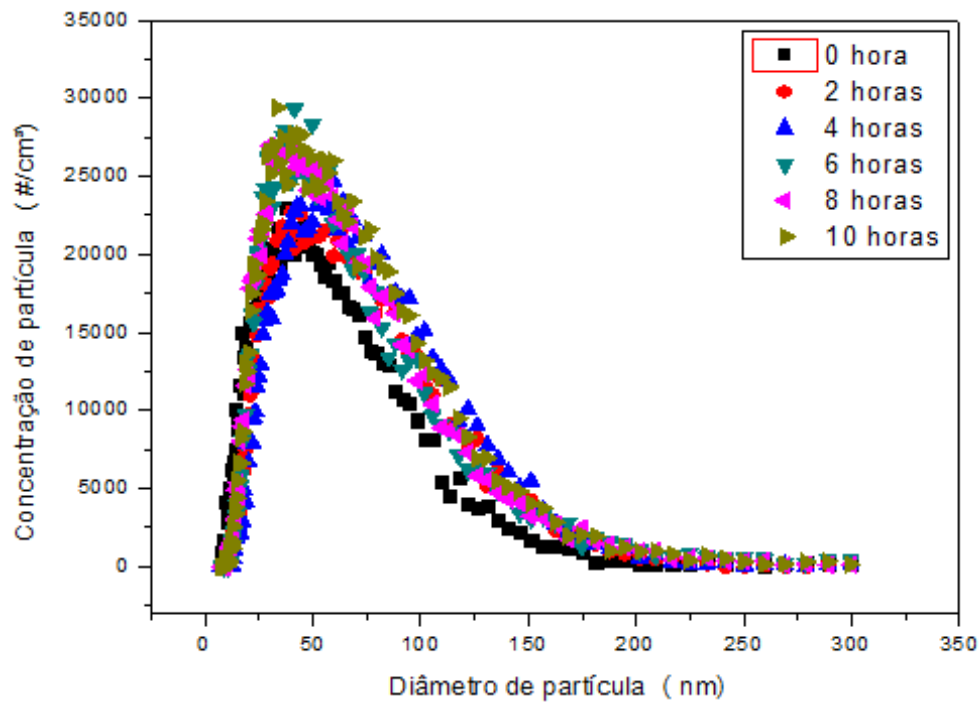
YOON, M.; KIM, Y.; KIM, Y. M.; VOLKOV, V.; SONG, H. J.; PARK, Y. J.; PARK, I.-W. Superparamagnetic properties of nickel nanoparticles in an ion-exchange polymer film. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 104-107, 2005.

ZANCHET, D.; TOLENTINO, H.; ALVES, M. C. M.; ALVES, O. L.; UGARTE, D. Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 323, n. 1-2, p. 167-172, 2000.

## APÊNDICE A

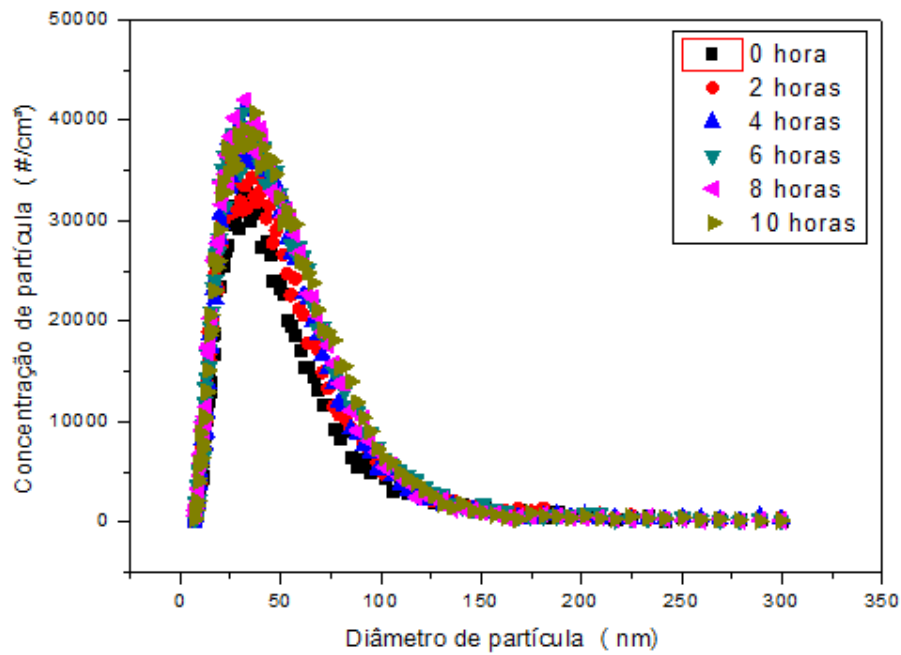
Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração para as concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 g/L utilizando o inalador comercial.

**Figura A.1:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,05 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.



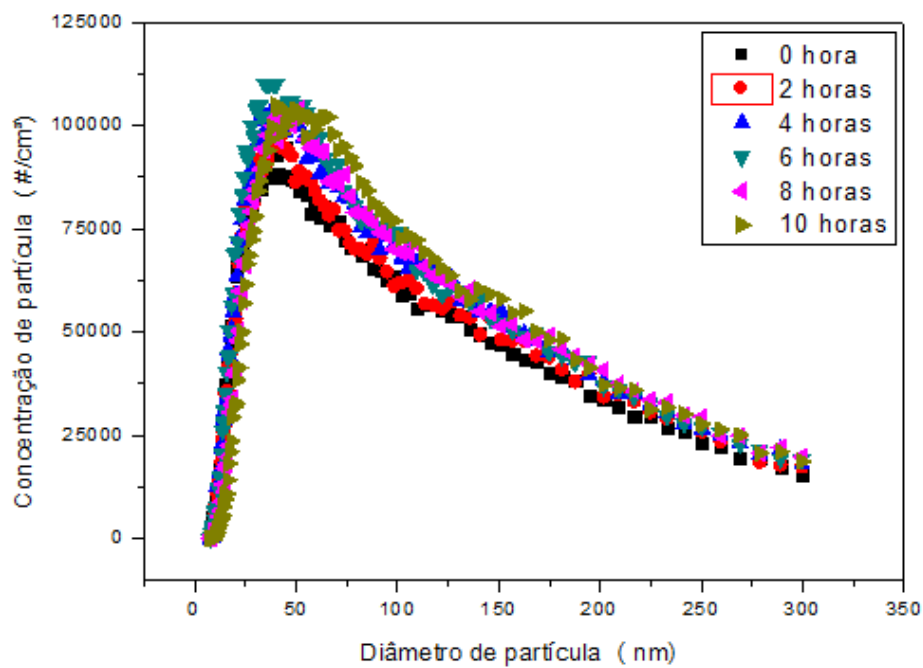
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura A.2:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,1 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.



Fonte: Acervo pessoal.

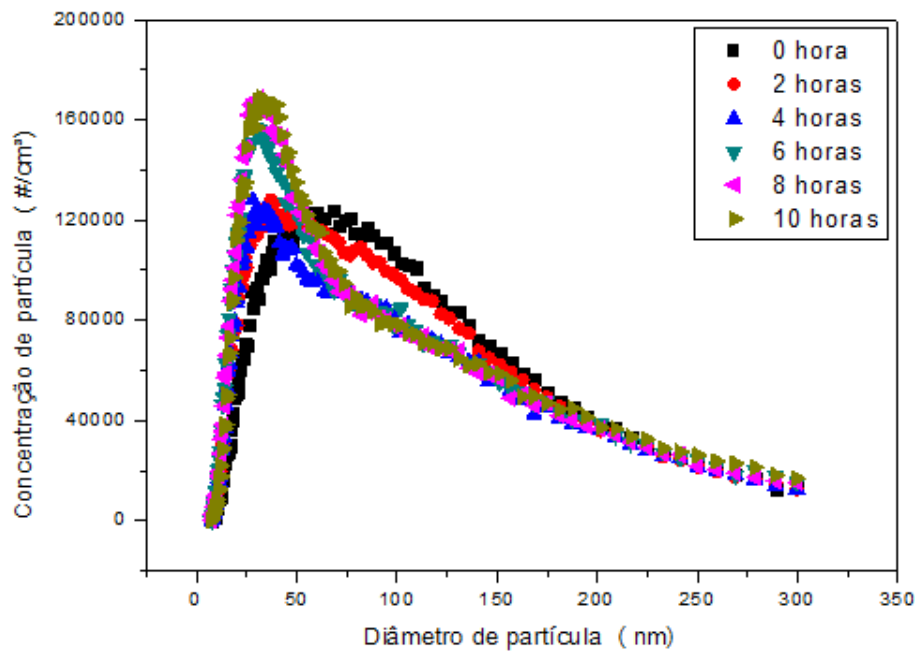
**Figura A.3:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,5 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.



Fonte: Acervo pessoal.

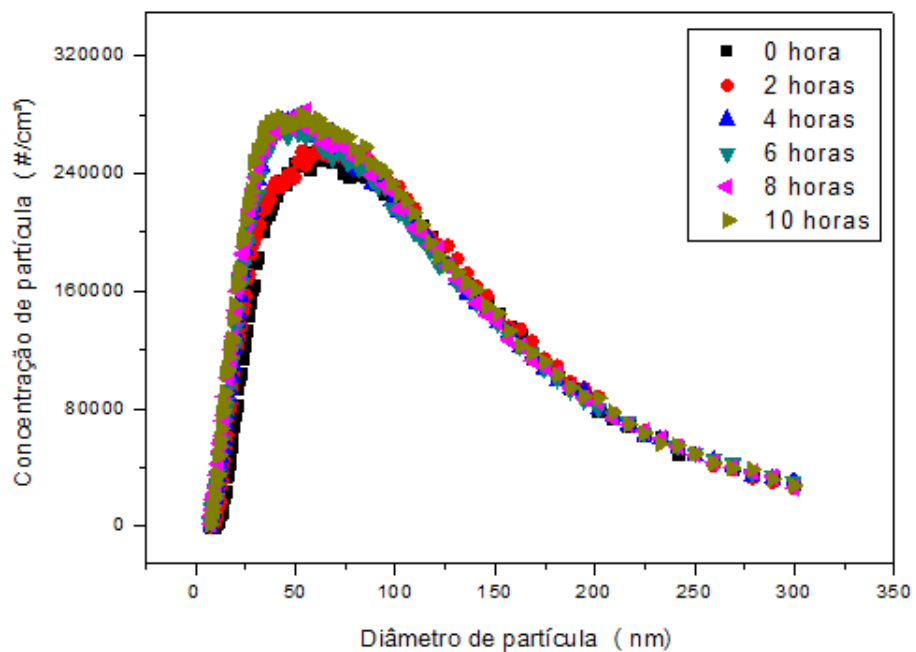


**Figura A.4:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 1,0 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.



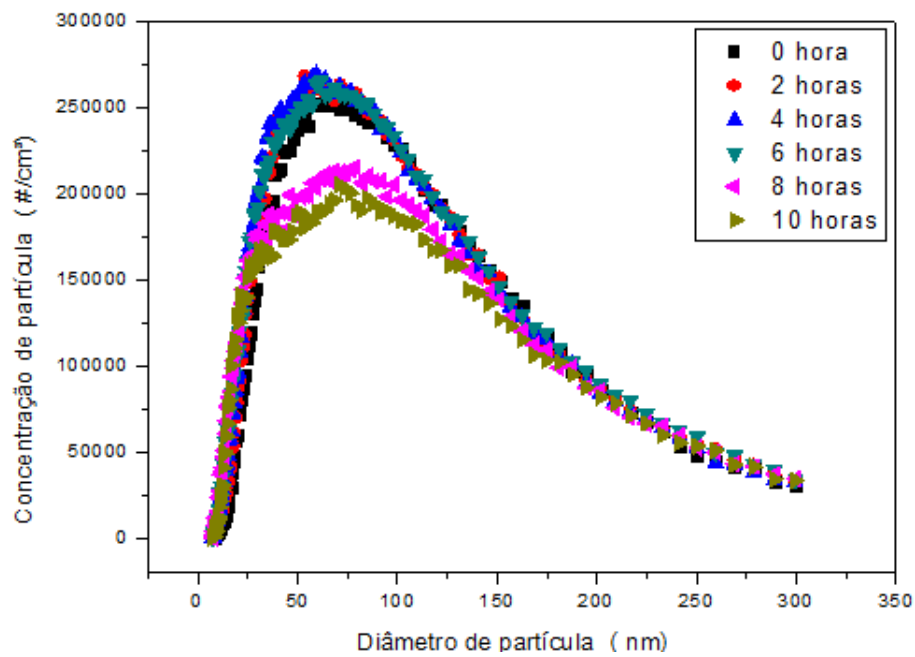
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura A.5:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 2,0 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.



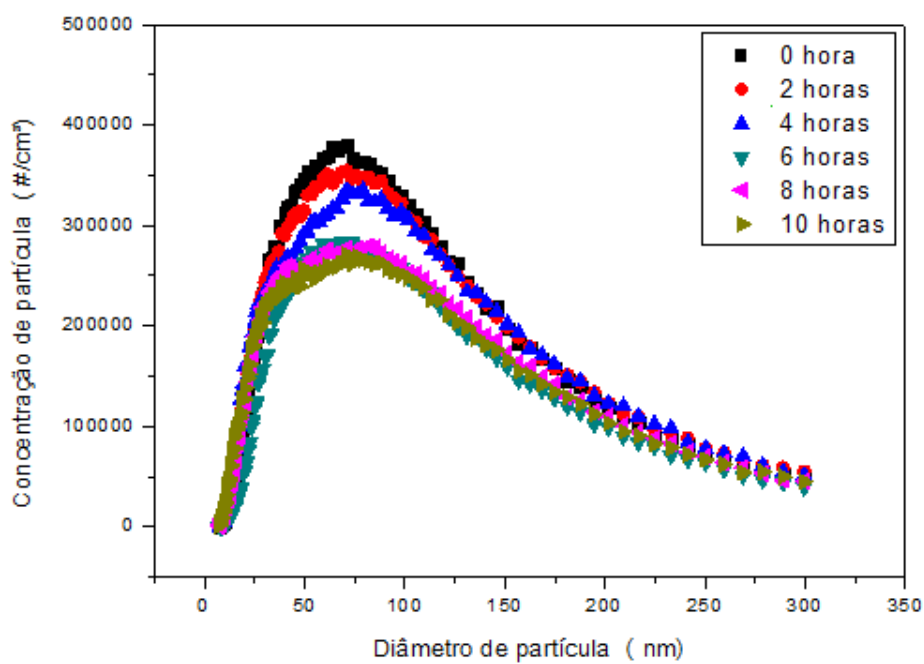
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura A.6:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 3,0 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura A.7:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 4,0 g/L de óxido de níquel utilizando o inalador comercial.

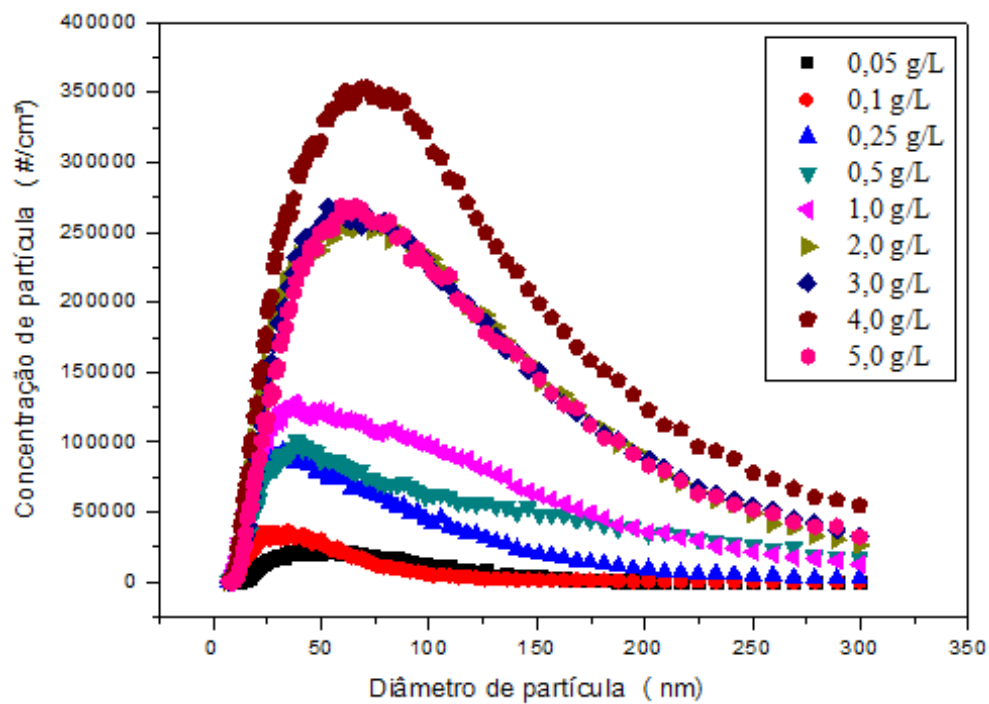


Fonte: Acervo pessoal.

## APÊNDICE B

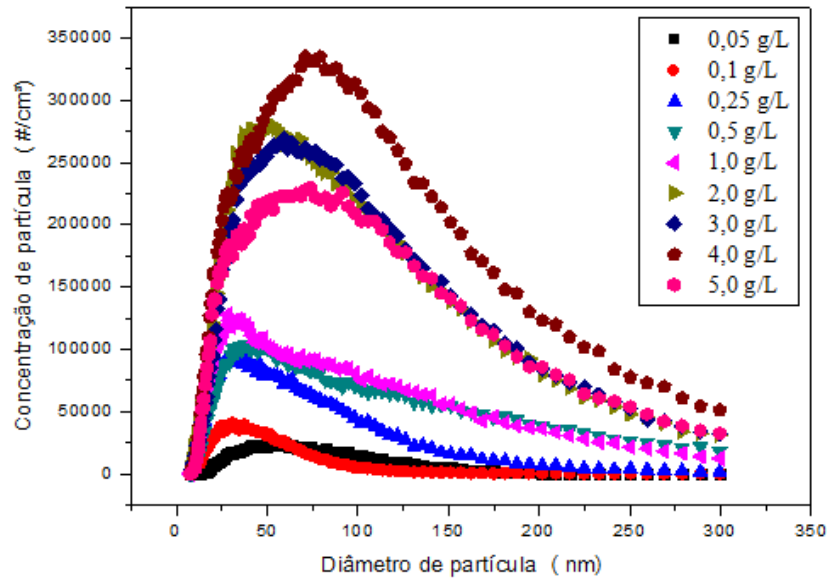
Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para o óxido de níquel com todas as concentrações para os tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, utilizando o inalador comercial.

**Figura B.1:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 2 horas.



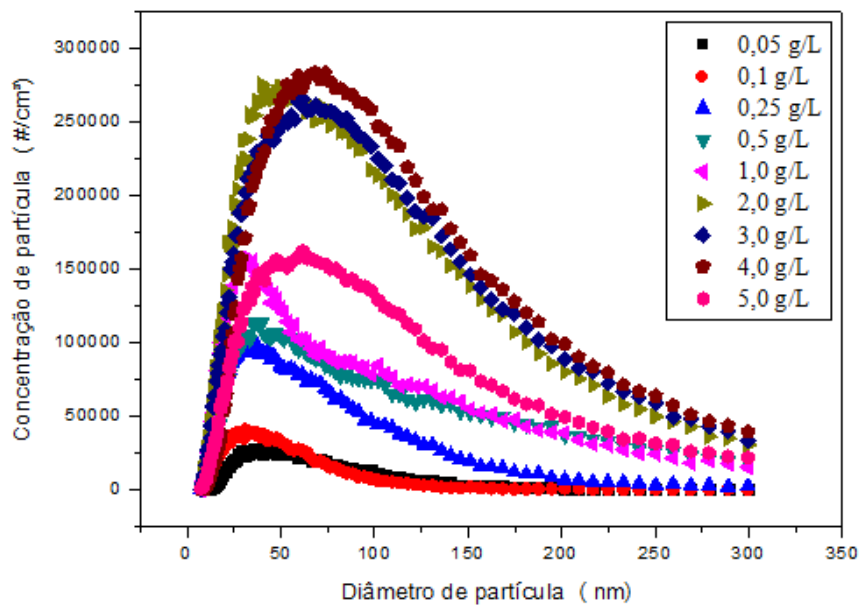
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.2:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 4 horas.



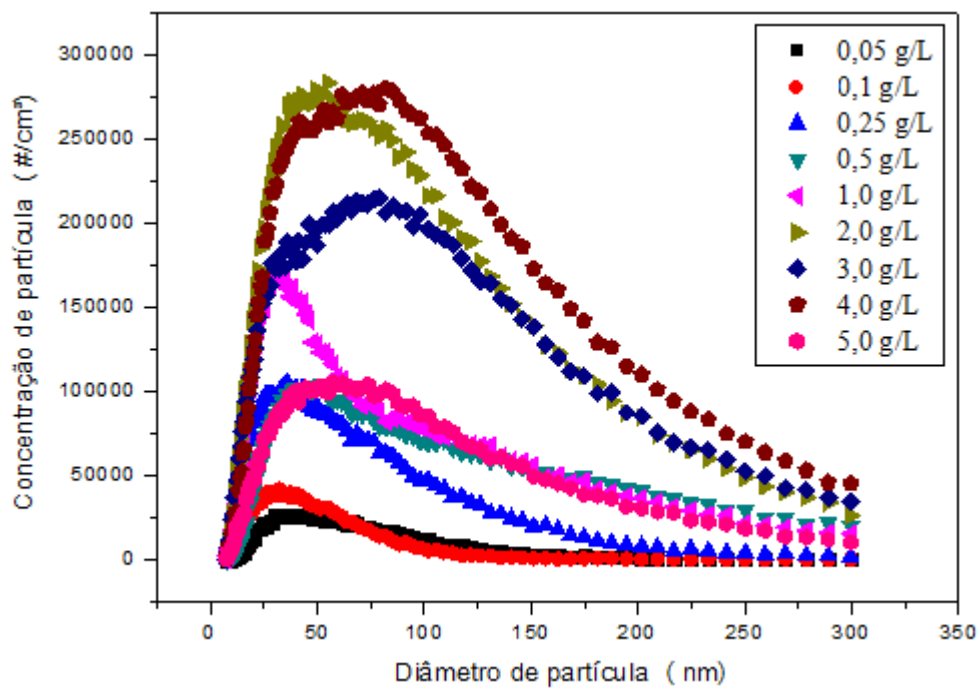
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.3:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.4:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo inalador comercial após o tempo de 8 horas.

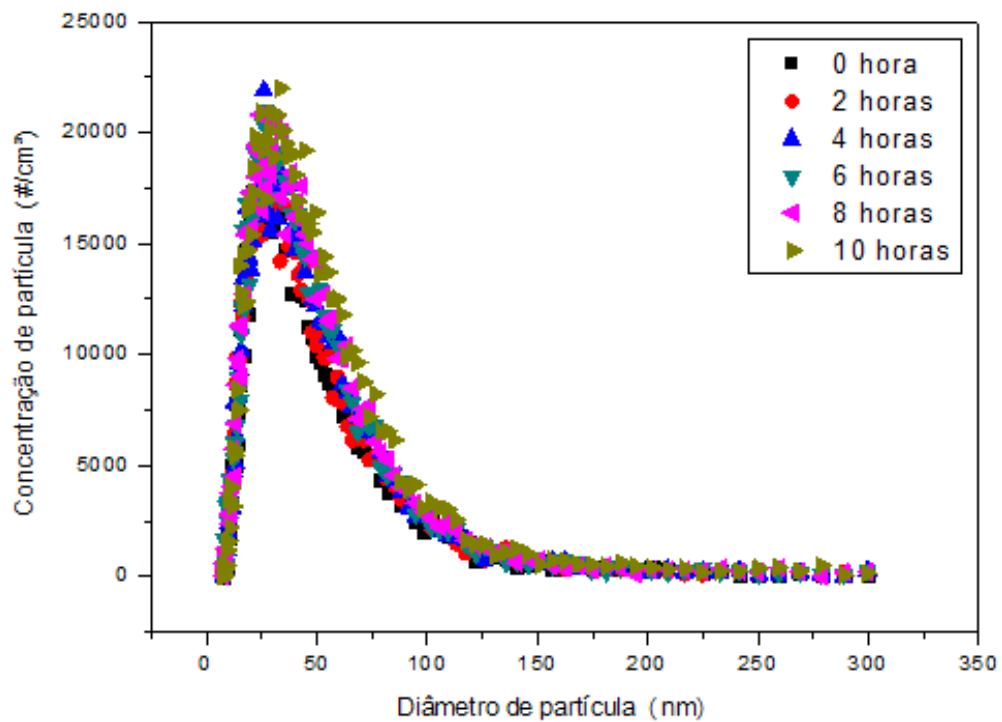


Fonte: Acervo pessoal.

## APÊNDICE C

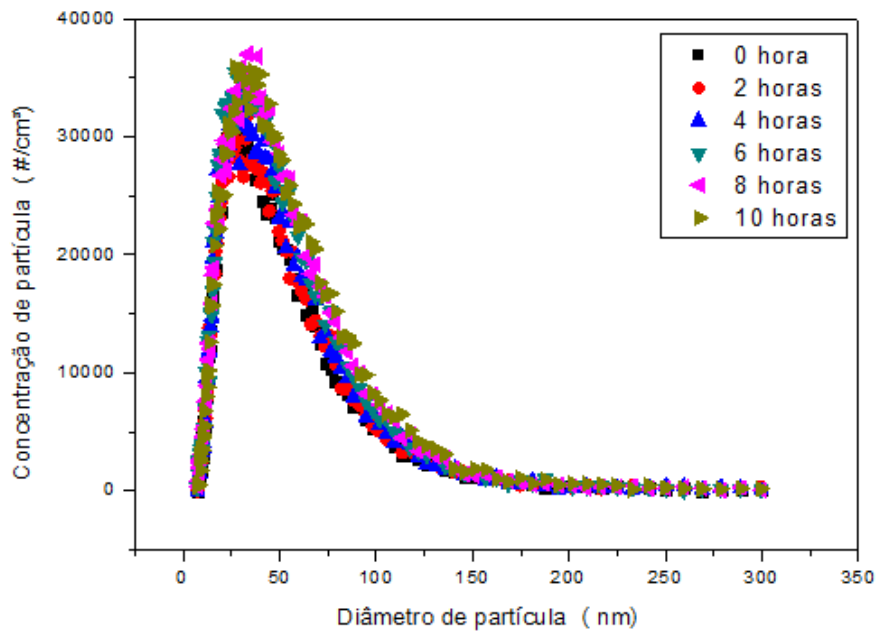
Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de níquel versus a concentração para as concentrações de 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 e 2,0 g/L utilizando o gerador da TSI.

**Figura C.1:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,05 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.



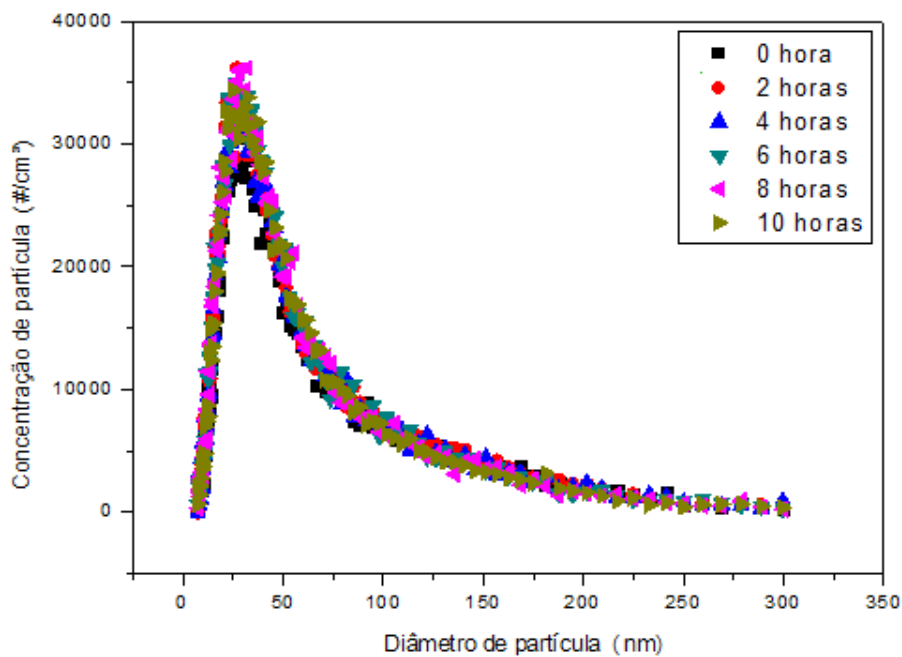
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura C.2:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,1 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.



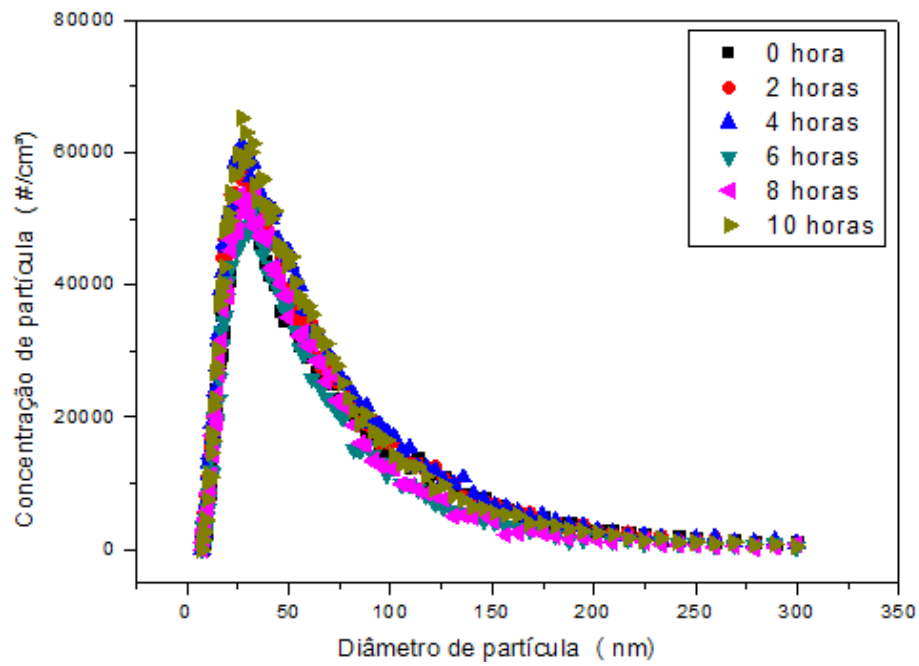
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura C.3:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,25 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.



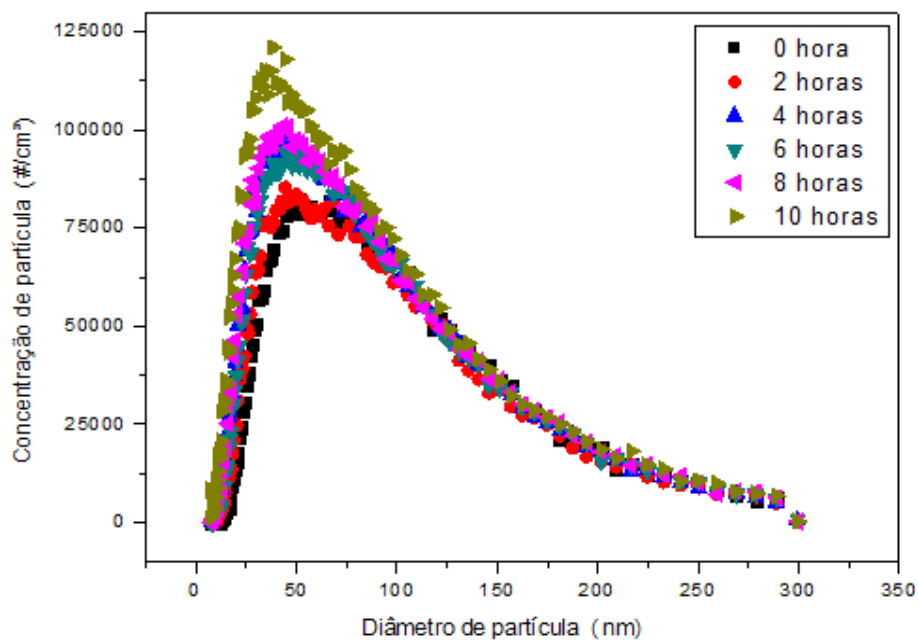
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura C.4:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,5 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura C.5:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 2,0 g/L de óxido de níquel utilizando o gerador da TSI.



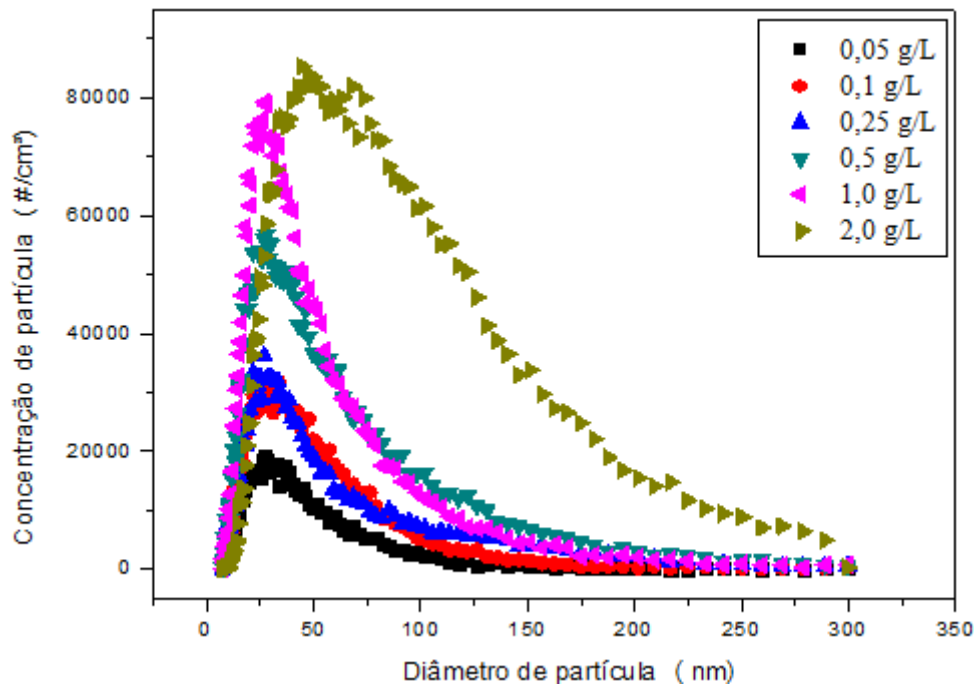
Fonte: Acervo pessoal.



## APÊNDICE D

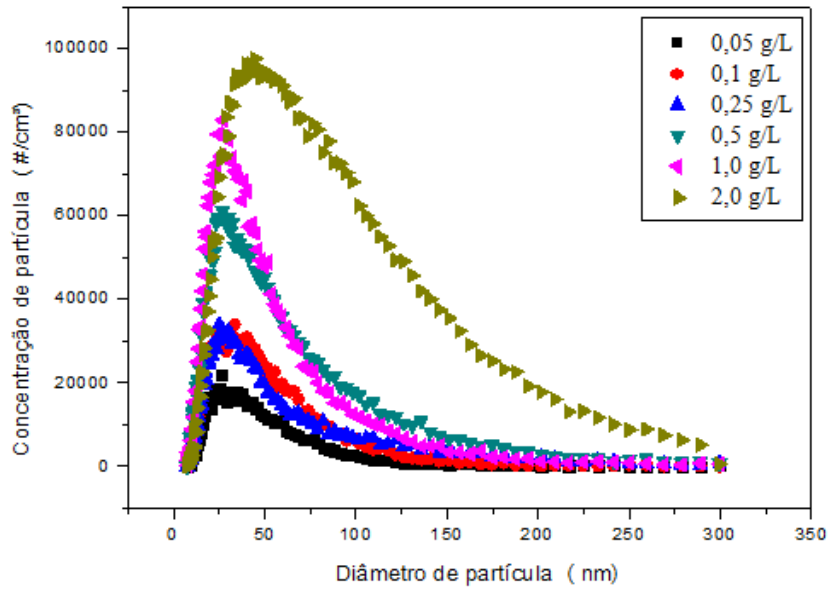
Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para o óxido de níquel com todas as concentrações para os tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, utilizando o gerador da TSI.

**Figura D.1:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 2 horas.



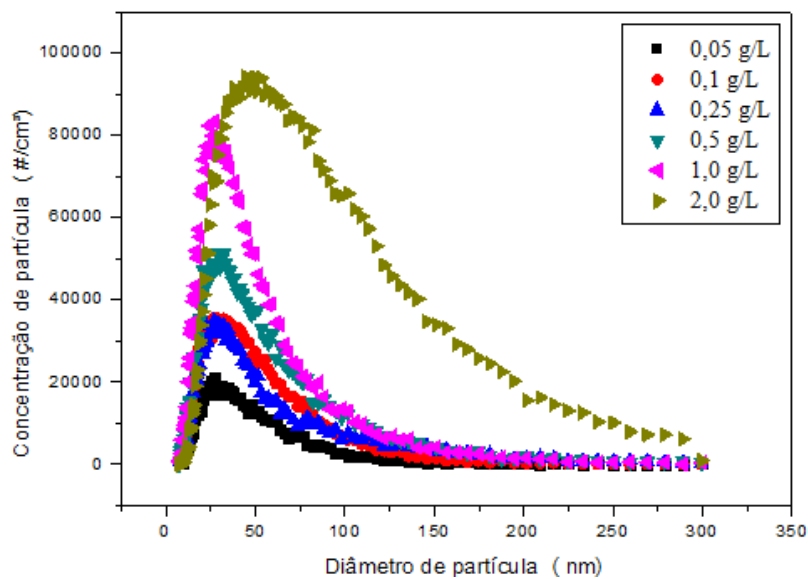
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura D.2:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 4 horas.



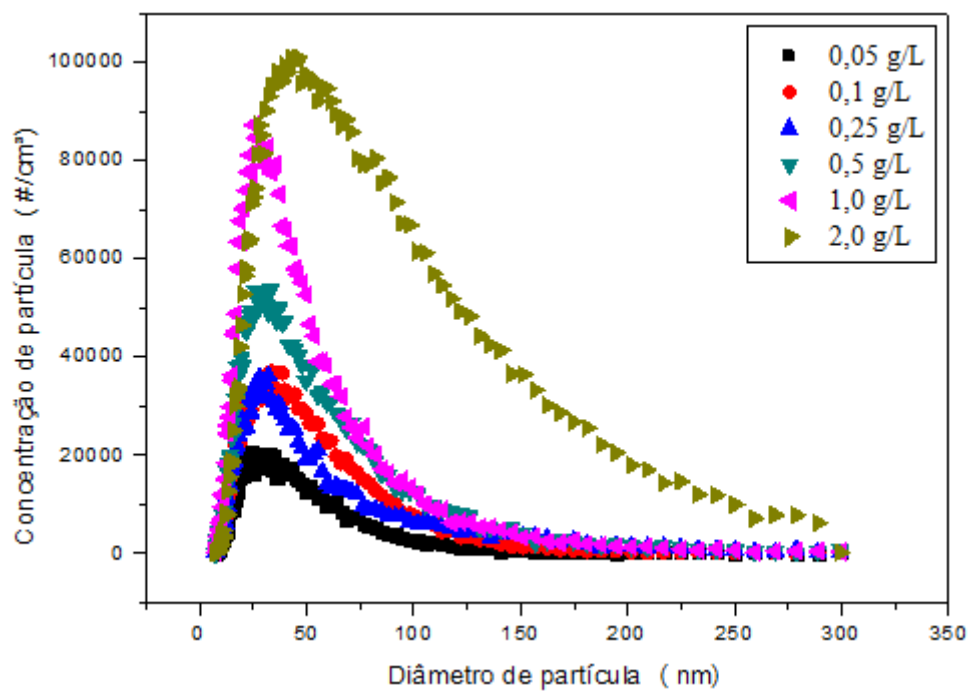
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura D.3:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura D.4:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de níquel geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 8 horas.

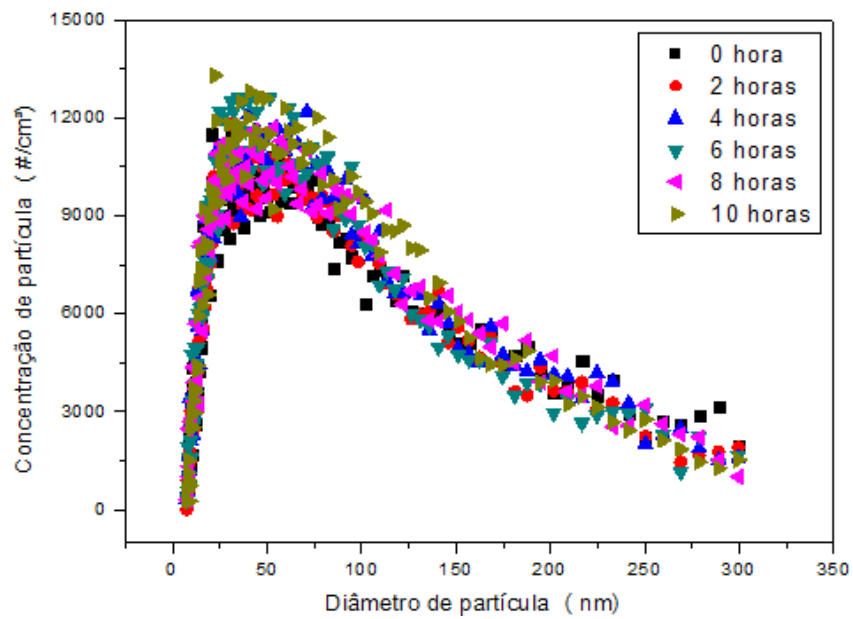


Fonte: Acervo pessoal.

## APÊNDICE E

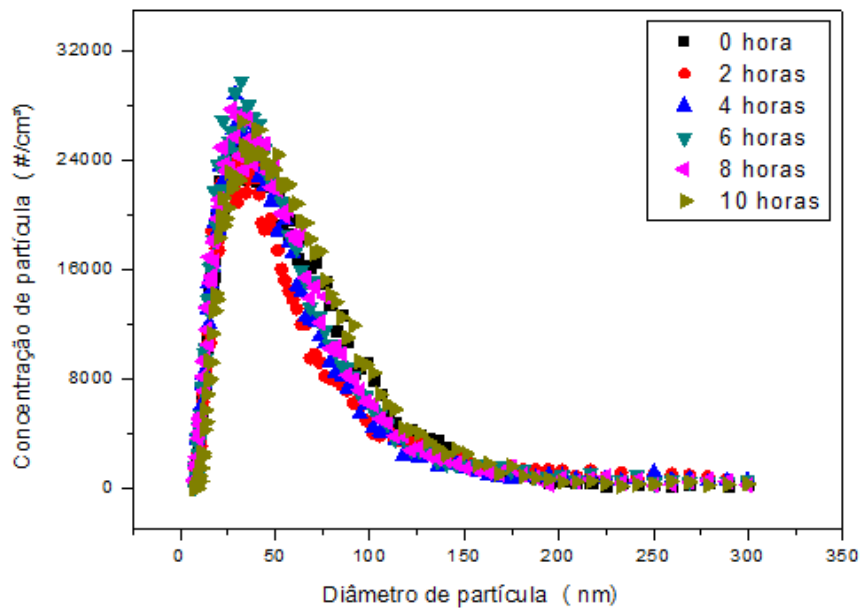
Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de ferro versus a concentração para as concentrações de 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0 g/L utilizando o inalador comercial.

**Figura E.1:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,05 g/L de óxido de ferro utilizando o inalador comercial.



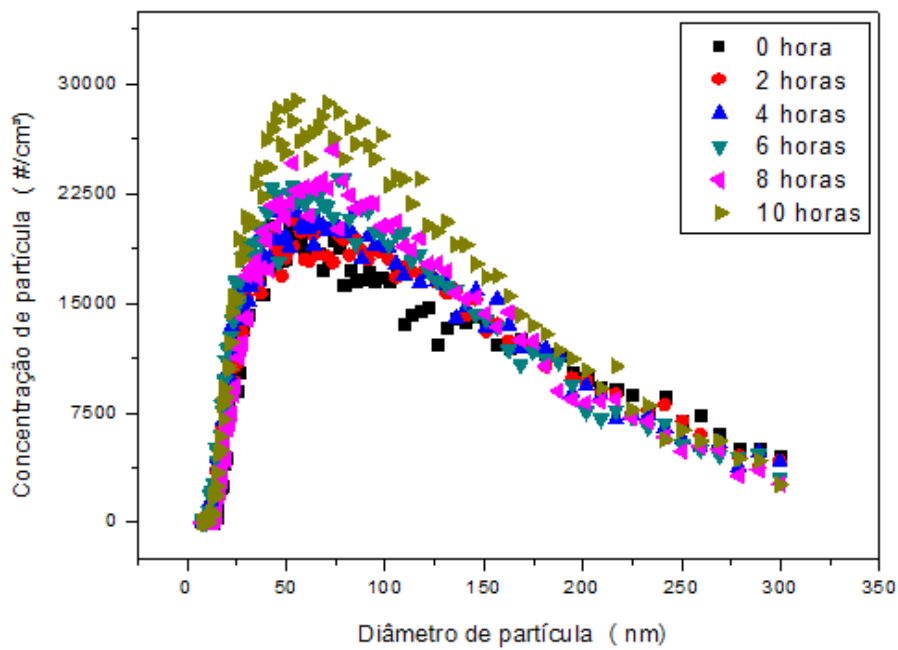
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura E.2:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,1 g/L de óxido de ferro utilizando o inalador comercial.



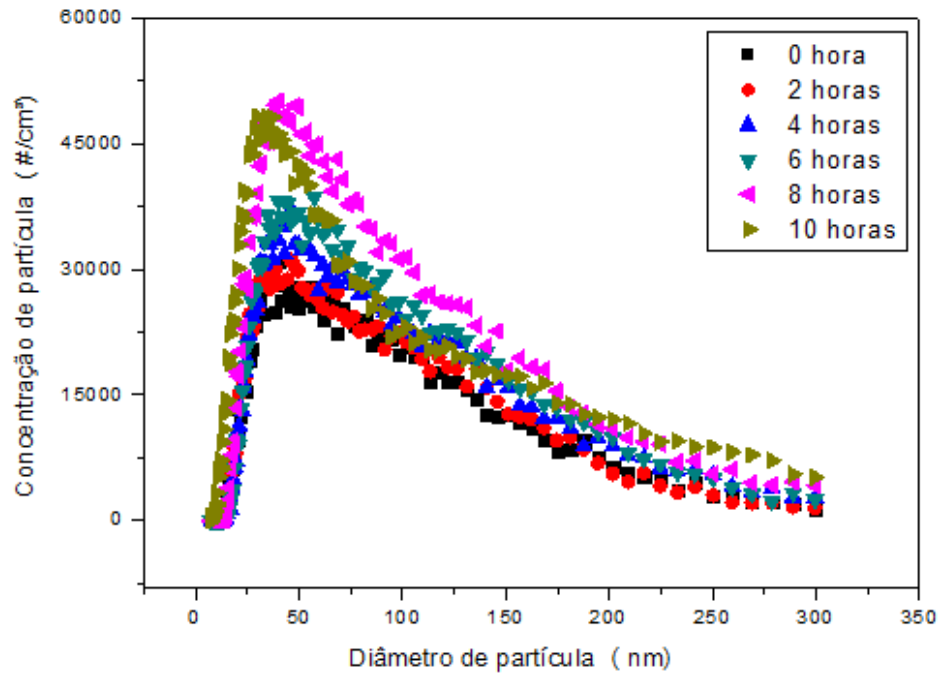
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura E.3:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,5 g/L de óxido de ferro utilizando o inalador comercial.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura E.4:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 1,0 g/L de óxido de ferro utilizando o inalador comercial.

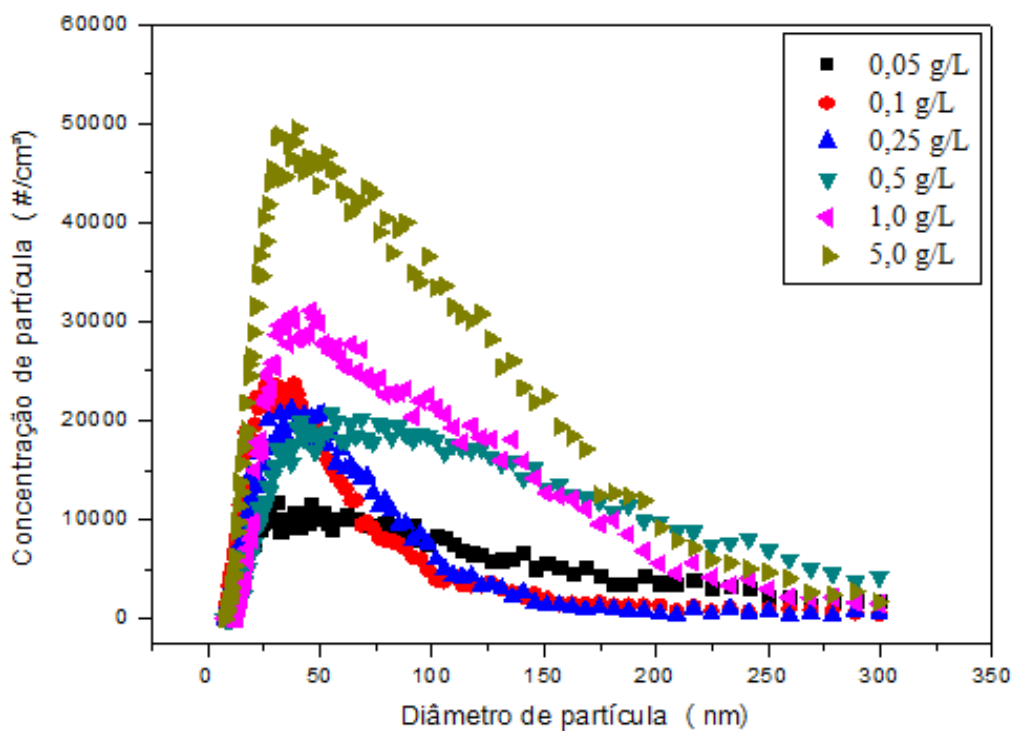


Fonte: Acervo pessoal.

## APÊNDICE F

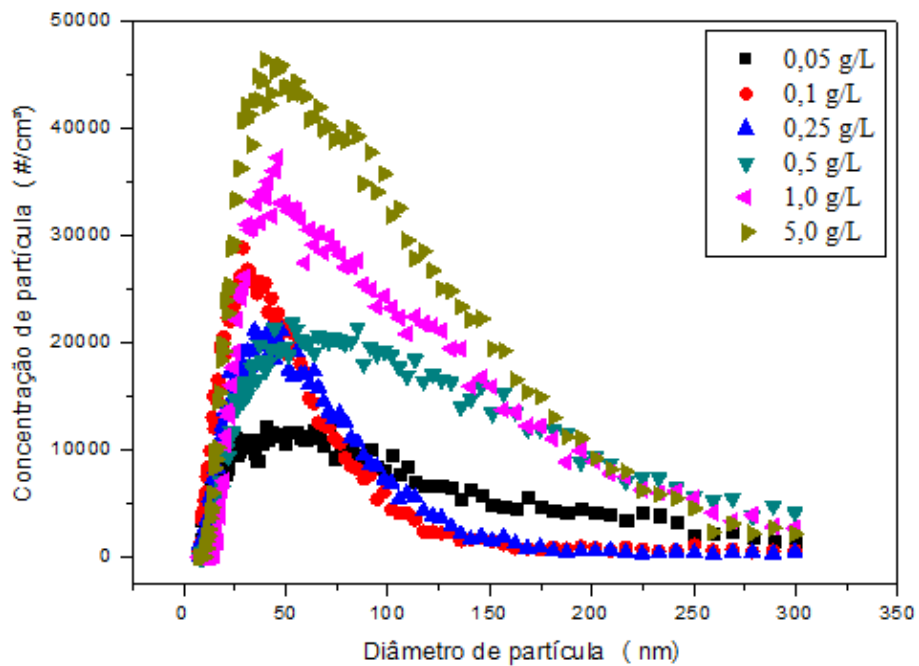
Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para o óxido de ferro com todas as concentrações para os tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, utilizando o inalador comercial.

**Figura F.1:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 2 horas.



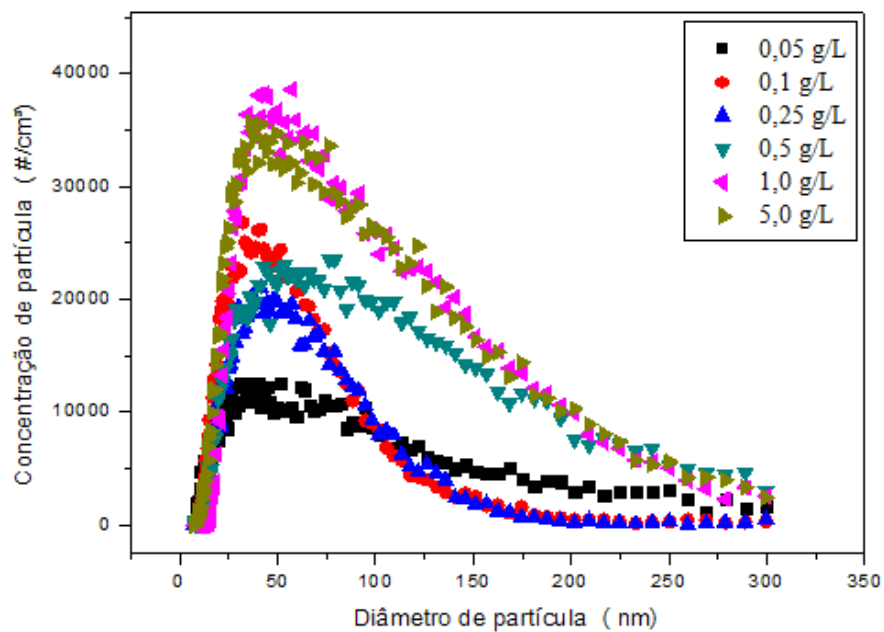
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura F.2:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 4 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

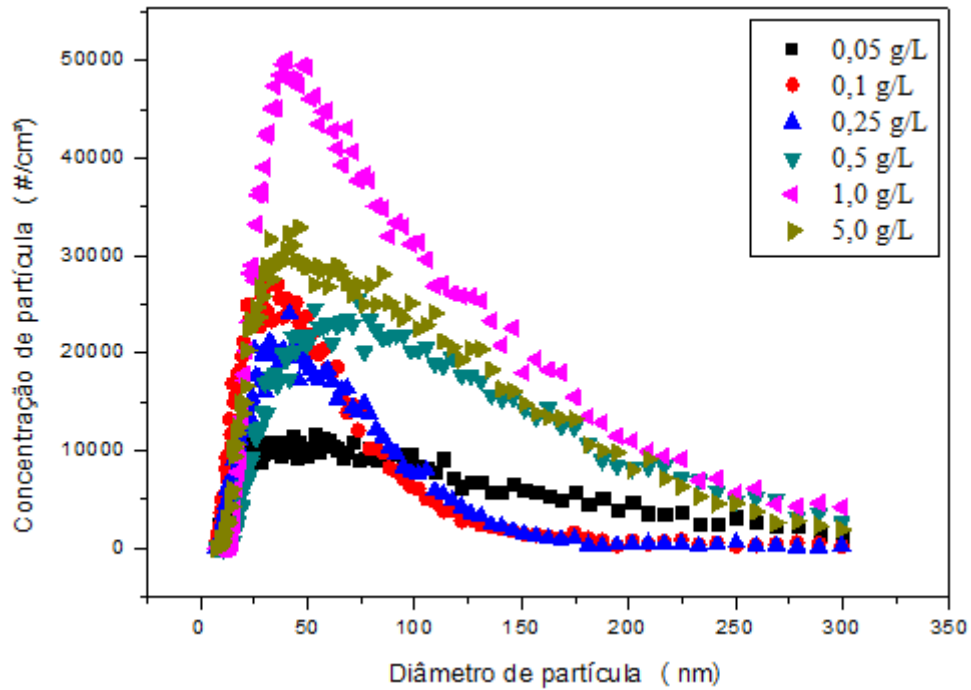
**Figura F.3:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.



**Figura F.4:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo inalador comercial após o tempo de 8 horas.

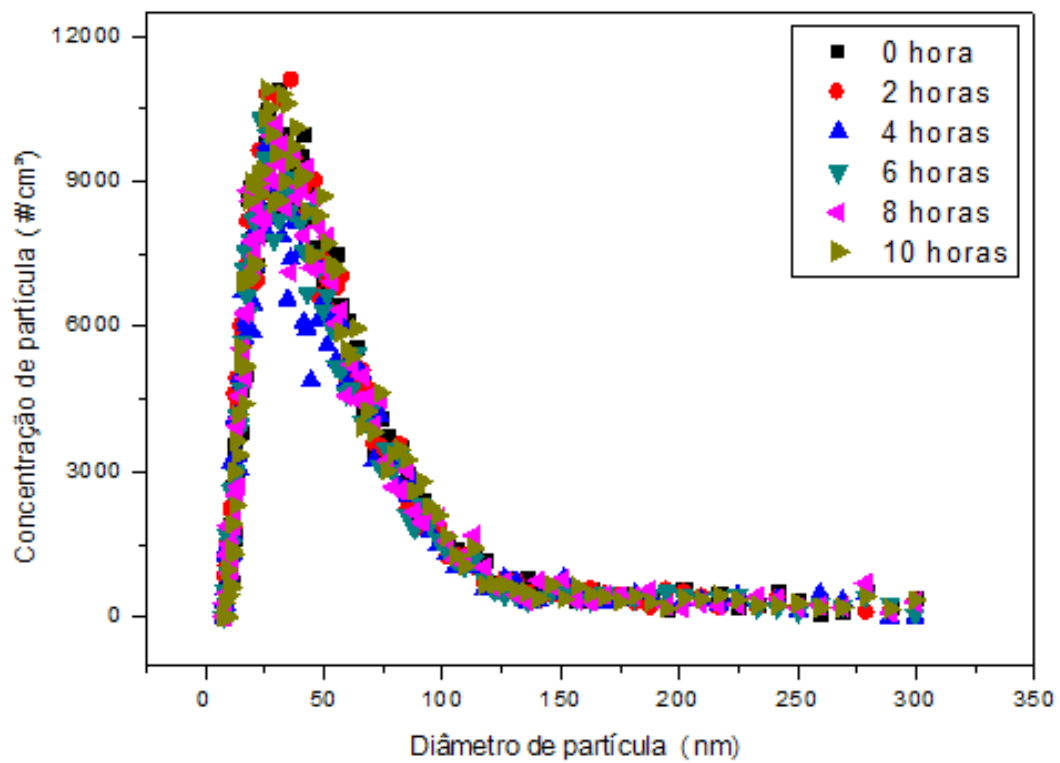


Fonte: Acervo pessoal.

## APÊNDICE G

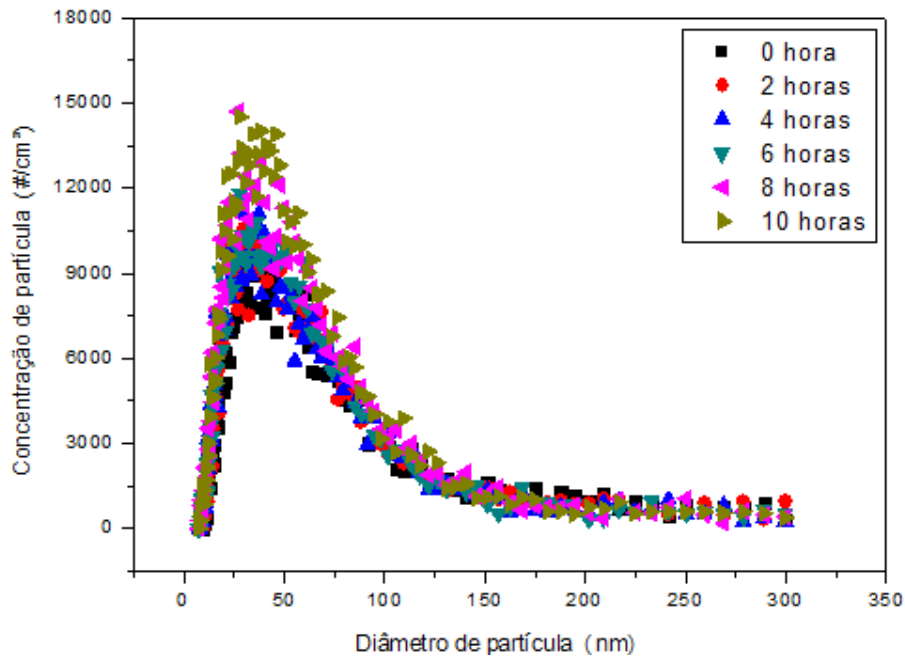
Distribuição do diâmetro de partícula de óxido de ferro versus a concentração para as concentrações de 0,05; 0,1; 0,25 e 1,0 g/L utilizando o gerador da TSI.

**Figura G.1:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,05 g/L de óxido de ferro utilizando o gerador da TSI.



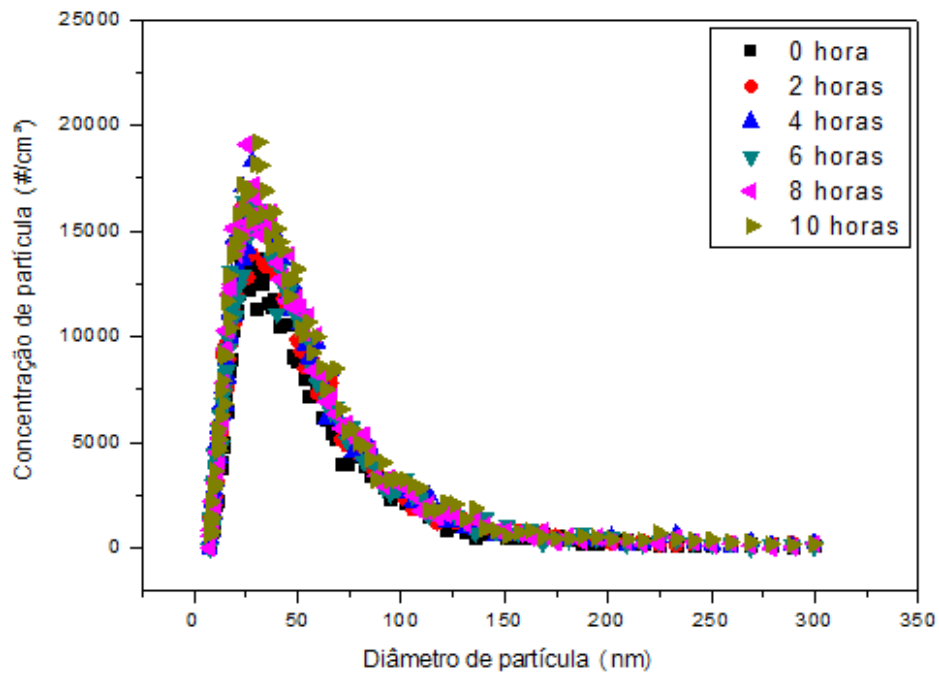
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura G.2:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,1 g/L de óxido de ferro utilizando o gerador da TSI.



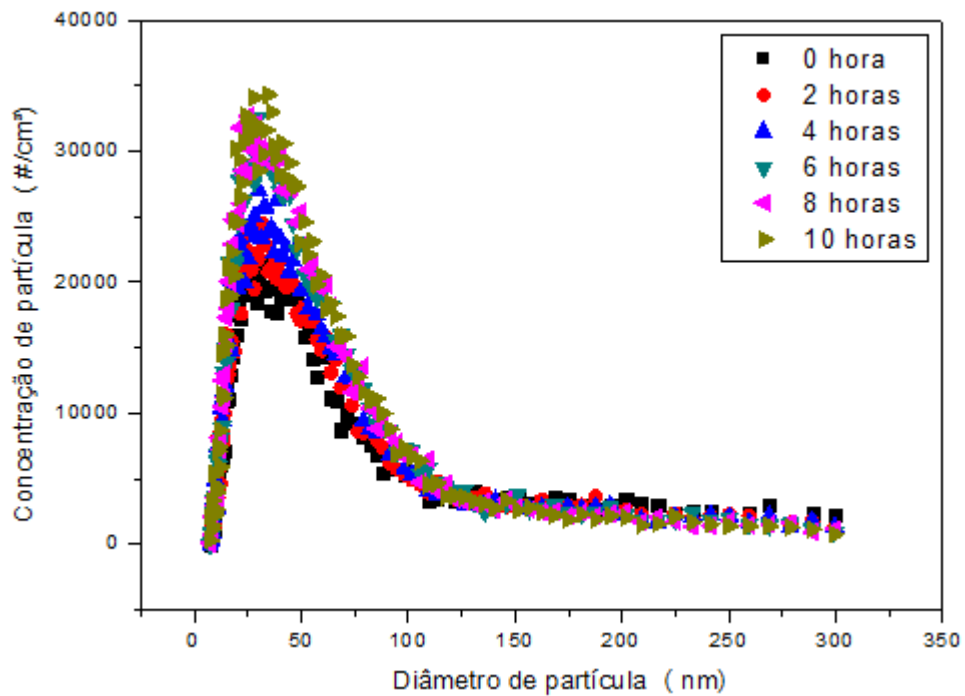
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura G.3:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 0,25 g/L de óxido de ferro utilizando o gerador da TSI.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura G.4:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas por  $\text{cm}^3$  para a concentração de 1,0 g/L de óxido de ferro utilizando o gerador da TSI.

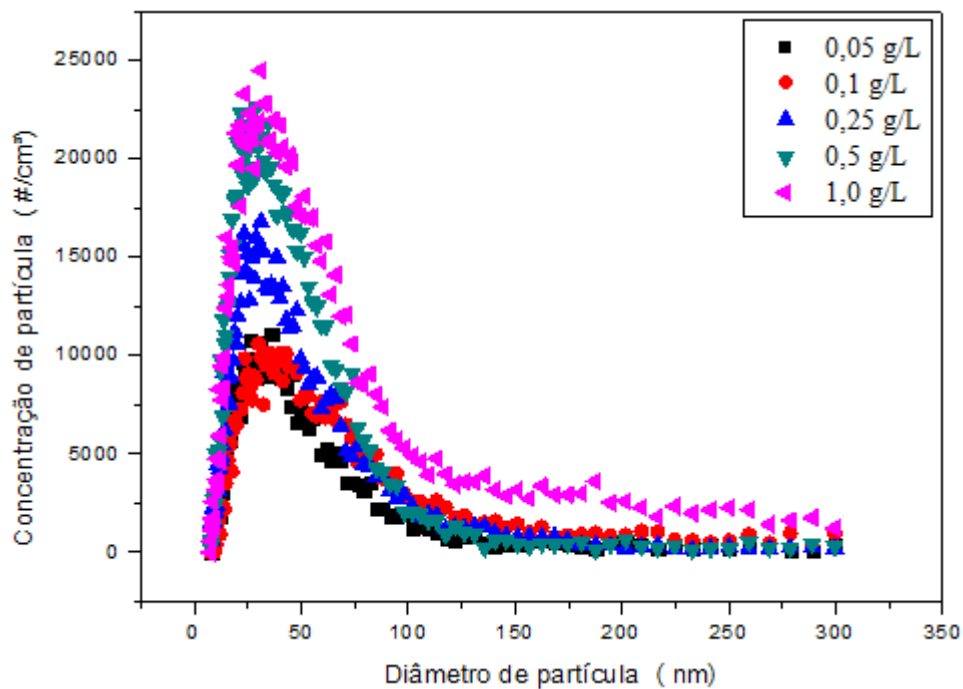


Fonte: Acervo pessoal.

## APÊNDICE H

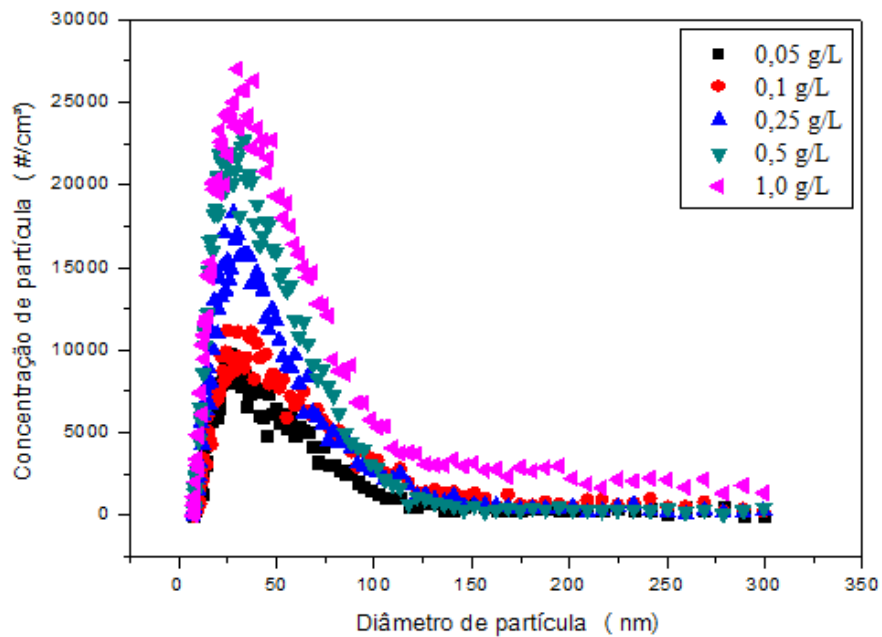
Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para o óxido de ferro com todas as concentrações para os tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, utilizando o gerador da TSI.

**Figura H.1:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 2 horas.



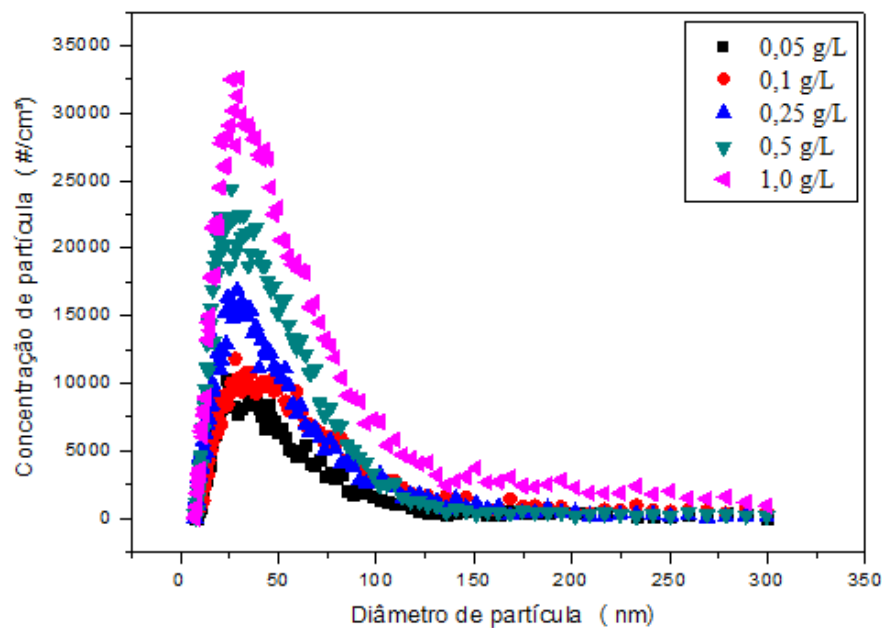
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura H.12:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 4 horas.



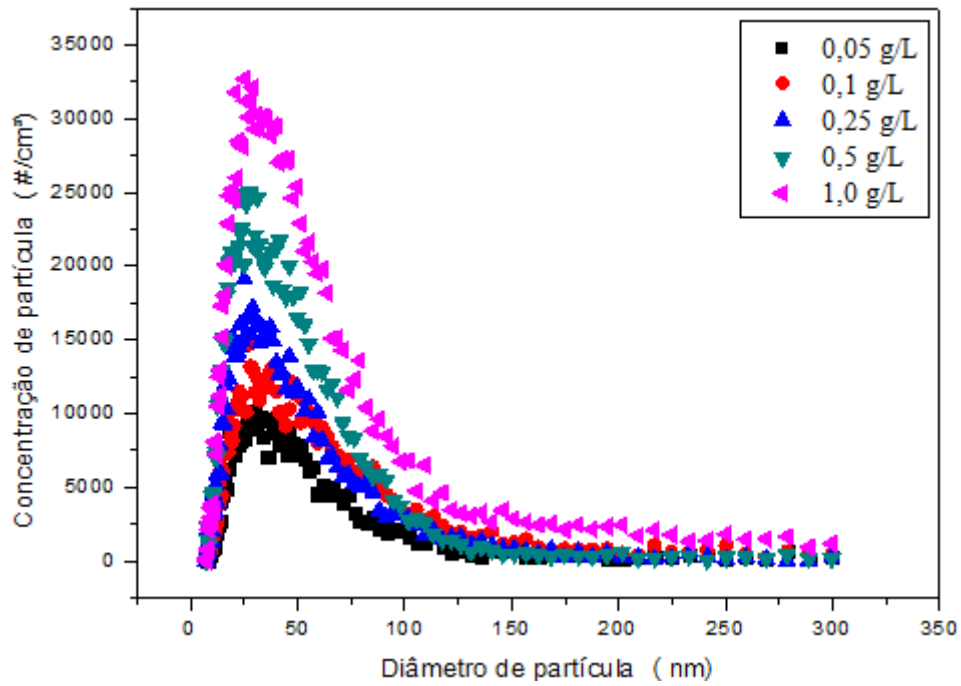
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura H.3:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura H.4:** Distribuição do diâmetro versus o número de partículas geradas por  $\text{cm}^3$  para todas as concentrações de óxido de ferro geradas pelo gerador da TSI após o tempo de 8 horas.



Fonte: Acervo pessoal.