



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102013024589-5 A2



(22) Data do Depósito: 25/09/2013

(43) Data da Publicação: 17/11/2015

(RPI 2341)

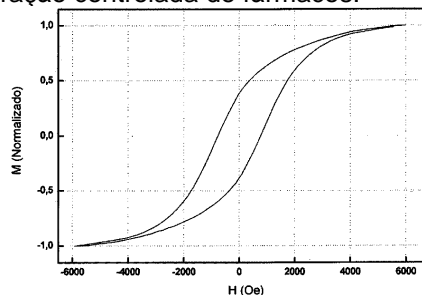
(54) Título: SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO  
NANOTUBOS DE CARBONO-FERRO

(51) Int. Cl.: C01B 31/02; B82B 3/00

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

(72) Inventor(es): ALICE GONÇALVES  
OSORIO, CARLOS PEREZ BERGMANN,  
ARIANNE OLIVEIRA DE ARAÚJO

(57) Resumo: SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO  
NANOTUBOS DE CARBONO-FERRO. A  
presente invenção descreve a produção de  
nanotubos de carbono (NTCs) contendo  
partículas de ferro (nanocompósitos NTCs-ferro)  
que lhes conferem uma resposta magnética não  
convencional. Esta produção baseia-se na  
síntese de NTCs utilizando o ferroceno como  
precursor de carbono e ferro e, ainda, um  
substrato inerte de sílica na forma de pó, para a  
nucleação e crescimento dos NTCs. Algumas  
das possíveis aplicações destes  
nanocompósitos são na análise de trincas em  
componentes metálicos, na indústria  
petroquímica; em dispositivos para gravação de  
informações; e como biomateriais para a  
liberação controlada de fármacos.



## SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO NANOTUBOS DE CARBONO-FERRO

### **Campo da Invenção**

A presente invenção descreve a produção de nanotubos de carbono (NTCs) contendo partículas de ferro (nanocompósitos NTCs-ferro) que lhes conferem uma resposta magnética não convencional. Esta produção baseia-se na síntese de NTCs utilizando o ferroceno como precursor de carbono e ferro e, ainda, um substrato inerte de sílica na forma de pó, para a nucleação e crescimento dos NTCs. Esta síntese tem como características baixas temperaturas de processo (cerca de 750°C), sem a utilização de precursores tóxicos, apresenta alto rendimento e produtos com dimensões nanométricas. Algumas das possíveis aplicações destes nanocompósitos são na análise de trincas em componentes metálicos, na indústria petroquímica; em dispositivos para gravação de informações; e como liberação controlada em biomateriais.

### **Antecedentes da Invenção**

Atualmente, a síntese de nanotubos de carbono (NTCs) utilizada comercialmente é realizada em sua maioria a partir de gases e hidrocarbonetos líquidos relativamente caros e nocivos à saúde; além disso, é necessário um elevado controle dos parâmetros de síntese, bem como uma temperatura bastante elevada (acima de 900°C) para sintetizar nanotubos, a partir desta técnica. Este procedimento dificulta a produção em série do material. O invento aqui apresentado se utiliza de um método bastante seguro e simples, em que a temperatura de trabalho é de 750°C e nenhum gás/líquido insalubre é utilizado.

Em alguns casos, NTCs já são produzidos a partir do ferroceno. Sua produção, no entanto não se utiliza de um substrato de elevada área superficial, o que faz com que os NTCs se depositem pelas paredes do reator, apresentando um menor rendimento e maior temperatura necessária para a síntese dos mesmos. O invento proposto apresenta maior rendimento e menor temperatura de síntese devido a utilização de substrato inerte de elevada área superficial, que garante a nucleação e crescimento preferencialmente nestes substratos. Além disto, este método garante a obtenção de nanocompósitos de

NTCs preenchidos com material à base de ferro, que apresentam aplicações em potencial na indústria de dispositivos magnéticos.

Inúmeras são as aplicações de materiais magnéticos, dentre elas destacam-se suas aplicações na informática, como dispositivo para gravação de informações. Os meios magnéticos mais usados atualmente para gravação são feitos pela deposição de uma emulsão de partículas magnéticas sobre uma superfície (de polietileno, por exemplo, no caso de fitas), ou por filmes finos magnéticos preparados por evaporação a vácuo ou *sputtering*. Em ambos os casos, um pó magnético é utilizado; o composto obtido pela presente invenção pode ser utilizado para tais fins.

Além desta aplicação em potencial na indústria eletrônica, este nanocomposto pode também ser utilizado para o Ensaio de Inspeção por Partículas Magnéticas, ensaio este muito utilizado para inspeção em empresas de petróleo, aeronáutica e na perícia. A vantagem da utilização deste material é que ele pode ser facilmente mantido em dispersão em um líquido viscoso que facilita sua utilização em ambientes de difícil acesso.

Outra possível aplicação para este nanocomposto é, também, em sua utilização na área biomédica, liberação controlada de fármacos. A utilização de materiais magnéticos para liberação controlada de fármacos já é bastante estudada. A utilização destes NTCs-ferro magnéticos é vista com grande potencial devido à capacidade de funcionalizarmos os NTCs, adsorvendo, assim, fármacos às suas paredes.

No estado da técnica foram encontrados alguns documentos que são descritos a seguir:

**Patente WO2012134257** – 04/10/2012, “Carbon nanotube-modified electrode”. Esta invenção apresenta um processo de fabricação de um eletrodo a qual NTCs compõem uma das camadas do mesmo. Estes nanotubos são sintetizados a partir do gás hidrocarboneto acetileno, como fonte de carbono, e amônia. Um catalisador metálico é previamente depositado ao substrato que futuramente será um eletrodo. Esta síntese de NTCs difere da invenção pleiteada neste relatório devido à utilização de hidrocarbonetos (insalubres e de

elevado custo) e catalisador depositado previamente à síntese, que eleva o custo e o tempo do processo.

**Patente GB2485339** – “Carbon materials comprising carbon nanotubes and methods of making carbon nanotubes”. Nesta patente a síntese de NTCs

5 ocorre a partir de uma mistura gasosa de metano (fonte de carbono), ferroceno (fonte de catalisador) e dissulfeto de carbono. Esta mistura é injetada em um reator já aquecido e NTCs são, então, produzidos. Os inventores alegam que, uma vez produzido os nanotubos, estes são densificados através de um agente densificador (acetona), e são retirados do reator na forma de fibras de NTCs.

10 Na invenção pleiteada neste relatório somente o ferroceno é utilizado como matéria-prima para a síntese de NTCs, que se apresentam, como produto final, na forma de pó de nanotubos, ao invés de fibras. Esta técnica garante um processo mais rápido, seguro e de menor custo. Além disto, na invenção pleiteada sílica em pó de elevada área superficial é utilizada como substrato, o

15 que garante maior eficiência na produção de NTCs.

**Patente US2012107221** – “Method for the synthesis of carbon nanotubes on long particulate micrometric materials”. Esta patente descreve um método para a síntese contínua de NTCs. Este método se utiliza de gás acetileno e xileno

20 como fonte de carbono e o ferroceno é utilizado apenas como catalisador. Esta invenção difere da invenção pleiteada neste relatório de invenção pelo fato de, no caso desta patente, gases insalubres e perigosos são utilizados, além de ser necessário uma fonte de carbono diferente da fonte de catalisador, enquanto que na invenção pleiteada a fonte de carbono e de catalisador são a mesma, o ferroceno. Além disto, na invenção pleiteada sílica em pó de elevada

25 área superficial é utilizada como substrato, o que garante maior eficiência na produção de NTCs.

**Patente CN101607704** – 14/07/2009, “Carbon nanotube cotton and preparation method thereof”. Este invento utiliza diclorobenzeno como fonte de carbono e o ferroceno como catalisador para a síntese de NTCs, enquanto que a invenção

30 pleiteada utiliza o ferroceno como fonte de carbono e catalisador, o que torna o processo mais simples e de menor custo. Além disto, o invento descrito nesta

patente utiliza um substrato de quartzo para a nucleação e crescimento dos nanotubos, bem como a inserção de hidrogênio previamente à síntese com a intenção provável de reduzir algum material que se encontra sobre o substrato (não é mencionado na patente). Este invento utiliza, ainda, temperatura de síntese entre 820 e 940 °C. A invenção pleiteada utiliza um substrato na forma de pó de elevada área superficial (o que torna a temperatura de síntese mais baixa – em torno de 750°C) e não é necessária a utilização de hidrogênio.

**Patente KR20080006813** – 17/01/2008, “Method for synthesizing carbon nanotubes continuously”. Esta patente utiliza ferroceno ou tiofeno como fonte de carbono para a síntese de NTCs, estes são dissolvidos em um solvente orgânico, como o hexano ou acetona, que são utilizados também como fonte de carbono. Esta solução é injetada diretamente no reator a uma temperatura de 1200°C. A diferença desta patente para a invenção pleiteada está principalmente na temperatura e matérias-primas utilizadas; na invenção proposta a temperatura de síntese é de 750°C e somente o ferroceno é necessário para a síntese de nanotubos NTCs. Sendo assim, o processo pleiteado é mais rápido e de menor custo não só pela temperatura de trabalho como também pelo aparato necessário para a síntese.

**Patente CN1834007** – “Amorphous carbon nanotube using dicyclopentadienyl iron and ammonia chloride as the raw material and prepn. Process”. Esta invenção se utiliza de ferroceno e cloreto de amônia para produzir NTCs amorfos. A principal diferença desta para a invenção pleiteada é o fato de este método produzir nanotubos amorfos, enquanto que a invenção pleiteada produz nanotubos com cristalinidade. Além disto, o método de síntese, apesar de partirem do mesmo princípio, diferem nas matérias-primas, temperatura e atmosfera utilizadas.

**Patente WO2008140649** - 20/11/2008, “Boron-doped single-walled nanotubes (SWCNT)”. Este invento utiliza a técnica de síntese de NTCs por arco elétrico, em que uma fonte de carbono é conectada ao terminal negativo (cátodo) e outra fonte de carbono é conectada ao terminal positivo (ânodo). Pelo menos uma destas fontes de carbono deve apresentar, também, o boro. Para a

nucleação e crescimento de nanotubos, uma descarga elétrica deve ser aplicada entre os dois eletrodos. Este processo é completamente diferente do processo de síntese utilizado na invenção pleiteada, na qual o método de deposição química de vapor catalisada (CCVD) é utilizado.

- 5 **Patente FR2909369** - 06/06/2008, "Synthesis of nanotube, especially carbon nanotube, e.g. used as agent for improving mechanical property in resin composition, by using multivalent transition metal supported on support having specific Brunauer Emmett Teller surface area". Esta patente utiliza a técnica de CCVD para a síntese de nanotubos. Um substrato contendo um catalisador
- 10 previamente depositado (metais de transição) é alocado dentro do reator, e a fonte de carbono (ou o elemento de intenção – B, N) é introduzida no reator através de um gás. Levando em consideração somente a síntese de NTCs, que é a invenção pleiteada, a técnica de síntese utilizada nesta patente e a invenção pleiteada diferem principalmente no fato de, na invenção pleiteada, o
- 15 ferroceno na forma de pó é a fonte de carbono e catalisador, simplificando o processo, além de torná-lo mais rápido e seguro.

- Patente KR100801470** - 12/02/2008, "Carbon nanotube electrode formed by directly growing carbon nanotube on surface of carbon paper and supporting platinum-based nano catalyst on carbon nanotube using CVD method and
- 20 manufacturing method thereof". A síntese de NTCs proposta por este invento consiste basicamente na síntese por CCVD, na qual um substrato de carbono sofre um pré tratamento para a adsorção de um catalisador neste substrato (Fe, Ni ou Co). Após o pré-tratamento, hidrogênio é utilizado para reduzir o metal catalisador e, posteriormente, um gás hidrocarboneto é utilizado como
- 25 fonte de carbono para nuclear e crescer os nanotubos sobre o metal catalisador. Este processo de síntese difere da invenção pleiteada pelo fato de a fonte de carbono e substratos não serem os mesmos, sendo que o processo sugerido na invenção em questão é um processo bem mais rápido, simples, com utilização de menor energia (menor temperatura) e mais seguro (sem
- 30 utilização de gases hidrocarbonetos e hidrogênio).

**Patente KR20080006815** – 17/01/2008, “Method for preparing a triode type carbon nanotube for field emission device, to grow selectively a carbon nanotube in a non-shadow space by shadowing selectively an AAO”. Esta patente descreve um método para a fabricação de um dispositivo de emissão  
5 de campo, na qual NTCs compõem este dispositivo. Segundo esta invenção, os nanotubos são nucleados e crescidos via processos termoquímicos ou por plasma, no entanto não são descritos detalhes dos processos utilizados para a síntese destes NTCs. Sendo assim, não é possível compará-lo com a invenção desenvolvida e pleiteada neste relatório de invenção.

10 **Patente KR20080000033** – 02/01/2008, “Preparation method of a catalyst for synthesis of carbon nanotubes, capable of preparing a finer metallic catalyst and improving process efficiency by sufficiently mixing a catalytic precursor with a supported precursor in the early stage, thereby preparing a solution, and preparation apparatus thereof”. Esta patente apresenta uma técnica para a  
15 obtenção de catalisadores a base de metal de transição, que serão utilizados para a síntese de NTCs, diferente da invenção pleiteada que apresenta uma rota para a síntese dos NTCs, e não dos catalisadores.

**Patente GB200618033** - 25/10/2006, “Polymer - carbon nanotube composites”. Esta patente não menciona a forma de síntese dos NTCs, estes são adquiridos  
20 já sintetizados e adicionados a uma emulsão com um monômero que é polimerizado. A invenção pleiteada propõe uma nova rota de síntese de NTCs preenchidos por material a base de ferro.

### Sumário da Invenção

Em um aspecto, a presente invenção descreve um processo para  
25 obtenção de nanocompósitos produzidos a partir de nanotubos de carbono preenchidos por material a base de ferro. Neste processo, ferroceno e a sílica na forma de pó são as únicas matérias-primas necessárias para a produção deste material. O maior diferencial desta síntese está na utilização de pó de sílica de elevada área superficial como substrato da reação, que garante uma  
30 síntese muito rápida, a baixa temperatura e de elevada eficiência, se comparado aos métodos de sínteses utilizados comercialmente.

É um objeto da presente invenção a utilização de ferroceno como precursor de carbono e ferro, combinado com um substrato de elevada área superficial. Esta combinação propicia uma síntese simples, viável, segura e muito rápida, além de diminuir a temperatura e o tempo de síntese, quando comparado aos métodos até então propostos.

Destacamos como principais vantagens deste invento:

- a) ausência de gases/líquidos hidrocarbonetos, como precursores de carbono. Torna o processo mais seguro;
- b) não existe a necessidade de se obter um filme/pó catalisador prévio à síntese. Elimina um passo da síntese, tornando o processo mais viável economicamente;
- c) temperatura de síntese é mais baixa, devido à utilização de um substrato de elevada área superficial;
- d) a síntese destes nanocompósitos acontece em questão de segundos.
- e) não é necessário um controle muito preciso das variáveis.

Esses e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição abaixo.

#### **Breve Descrição das Figuras**

**Figura 1** - Ilustração do reator desenvolvido para a síntese de NTCs-ferro

**Figura 2** - Espectro Raman obtido para o produto da síntese em sílica Aerosil 200 a 750°C

**Figura 3** - Imagens obtidas de NTCs sintetizados a 750°C em MEV (a) e em MET (b).

**Figura 4** - Curva de magnetização do nanocompósito NTCs-ferro sintetizados sobre sílica Aerosil 200, a 750°C

**Figura 5** - Difrátograma obtido para uma amostra do produto final obtido

**Figura 6** - Nanocompósito produzido sendo atraído por um ímã, em um meio líquido

#### **Descrição Detalhada da Invenção**



Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

O invento aqui apresentado se utiliza de um método bastante seguro e simples, em que a temperatura de trabalho é de 750°C e nenhum gás/líquido insalubre é utilizado. Além disto, este método garante a obtenção de nanocompósitos de NTCs preenchidos com material à base de ferro, que apresentam aplicações em potencial na indústria de dispositivos magnéticos.

### **Materiais e Métodos**

10 Ferroceno na forma de pó foi adquirido da empresa Sigma Aldrich e desta forma, utilizado. Um substrato de pó de sílica com elevada área superficial foi fornecido pela empresa Evonik, suas especificações podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1. Especificações do pó de sílica

	<b>Sílica Aerosil 200</b>
<b>Área superficial específica – BET</b>	200 ±25 m <sup>2</sup> /g
<b>Tamanho médio de partícula</b>	12 nm
<b>SiO<sub>2</sub></b>	≥ 99.8 wt%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	≤ 0.05 wt%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	≤ 0.003 wt%
<b>TiO<sub>2</sub></b>	≤ 0.03 wt%
<b>HCl</b>	≤ 0.025 wt%

15 Um aparato de Deposição Química de Vapor Catalisada (do inglês, *Chemical Vapor Deposition – CVD*) foi construído para esta síntese. Este equipamento consiste basicamente em um tubo de quartzo de 30mm de diâmetro interno, posicionado dentro de um forno cilíndrico que pode ser deslizado sobre este tubo (Figura 1). Gás inerte é utilizado como gás de arraste. O gás de arraste utilizado foi hélio de elevada pureza, a uma vazão de  
 20 300sccm ( $5 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s). Um termopar foi posicionado dentro do tubo de quartzo, onde a reação de síntese ocorre, e controladores de temperatura foram anexados ao reator.

25 Para a síntese do nanocompósito NTCs-ferro, 0,1 g de ferroceno é colocada em uma extremidade de um pequeno tubo de quartzo, que é utilizado como cadinho (vide Figura 1). Na outra extremidade, 0,0025 g de sílica em pó é

alocada. Parte deste cadinho é, então, posicionado dentro do forno e a outra metade que contém o ferroceno, fica para fora do forno. Posteriormente, hélio é purgado dentro do tubo de quartzo para eliminar o ar ali presente, e o forno é aquecido até uma temperatura de 750°C, a uma taxa de 30°C/min. Uma vez  
5 que a temperatura é alcançada e estabilizada, o forno é deslizado até ficar totalmente sobre o ferroceno que, em questão de segundos, sofre pirólise e é carregado pelo gás de arraste até encontrar as partículas de sílica. Uma vez em contato com as partículas de sílica, os átomos de ferro provenientes da pirólise do ferroceno tendem a depositar sobre esta sílica e, posteriormente,  
10 agem como catalisadores para a nucleação e crescimento dos NTCs. Após esta reação, o material é resfriado até a temperatura ambiente, mantendo um fluxo de gás inerte.

O produto final é um pó preto sobre a sílica, que é facilmente removido do reator.

### 15 Concretização da Tecnologia

Análises realizadas em um Espectrômetro Raman e um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET), apresentados abaixo, evidenciam que o produto final desta síntese consiste em NTCs. A curva de magnetização do produto final, bem como análises realizadas em um  
20 Difratorômetro de Raios-X (DRX), também apresentadas abaixo, mostram a resposta magnética do material produzido, e evidenciam a presença de material a base de ferro no interior dos nanotubos.

A presença de NTCs é evidenciada no espectro apresentado na Figura 2. Na região do espectro de alta frequência, três bandas são observadas, estas  
25 bandas são características de NTCs, pois apontam a banda do grafite (banda G – aproximadamente 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) e a banda de desordem e defeitos da estrutura (banda D – aproximadamente 1380  $\text{cm}^{-1}$ ). O pico relacionado à estrutura do grafite, em aproximadamente 2700  $\text{cm}^{-1}$ , também é evidenciado.

Na parte do espectro de baixa frequência, existe uma segunda região  
30 característica dos NTCs, a chamada de Modo de Respiração Radial (*Radial Breathing Mode* – RBM). Sabe-se que esta região é muito visível em NTCs que

apresentam diâmetros menores que 2 nm. Com base nestes resultados e relacionando-os com a literatura, é possível concluir que os NTCs obtidos por esta técnica são de parede múltipla.

5 As imagens de MEV e MET evidenciam, mais uma vez, a produção de NTCs. Observa-se ainda que, a partir desta técnica, os NTCs são obtidos em flocos emaranhados conforme demonstrado na Figura 3a. Na Figura 3b, observa-se também, a presença de nanopartículas no interior dos nanotubos; estas nanopartículas evidenciam a presença do material a base de ferro, formando o nanocompósito magnético.

10 As propriedades magnéticas do produto produzido foram avaliadas por um magnetômetro de gradiente de campo alternado (do inglês, AGFM - *alternating gradient-field magnetometer*). A Figura 4 apresenta a curva de magnetização do nanocompósito NTCs-ferro sintetizados a uma temperatura de 750°C. Observa-se, então, que este material apresenta uma resposta magnética.  
15 Elevado valor de coercividade, aproximadamente 660 Oe, foi obtido dos materiais sintetizados, um aumento considerável se comparado com o valor da coercividade de materiais sólidos de ferro (0.9 Oe) (Geng, F; Cong, H (2006) *apud* Bozorth RM. **Ferromagnetism**, D. Van Nostrand Company, Inc, Toronto, New York, London, 1951).

20 As fases presentes no material, avaliadas através do DRX, indicaram a presença de grafite (devido à presença de NTCs), cementita e ferro metálico (Figura 5). Estes dados evidenciam que os NTCs estão preenchidos com cementita e ferro metálico, ambos os materiais são ferromagnéticos. A partir destas evidências, conclui-se que o material produzido se trata de um  
25 nanocompósito NTCs-ferro.

Ensaio práticos utilizando um ímã e o nanocompósito obtido, em uma solução aquosa, demonstram visivelmente sua resposta magnética. A Figura 6 evidencia este ensaio, em que o compósito produzido, quando submetidos a um campo magnético, é atraído por este campo. Para tanto, o nanocompósito é  
30 dispersado em um meio aquoso em um recipiente de vidro, conforme sugere a

Figura 6a. Quando um ímã é posicionado ao lado deste recipiente, os NTCs são atraídos por este ímã e vão, então, se movimentando na direção do ímã conforme mostram as Figuras 6b e 6c. Na Figura 6d observa-se que todo o material foi atraído pelo ímã.

- 5 Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

**Reivindicações**

- 1) SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO NANOTUBOS DE CARBONO-FERRO  
OBTIDOS VIA PROCESSO DE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION,  
caracterizado por utilizar ferroceno como fonte de carbono e metal para  
a obtenção do nanocompósito.  
5
- 2) SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO NANOTUBOS DE CARBONO-FERRO de  
acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar sílica porosa em  
pó de elevada área superficial como substrato.
- 3) SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO NANOTUBOS DE CARBONO-FERRO de  
10 acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo processo de nucleação  
e crescimento dos nanotubos ocorrer a 750°C e em segundos.

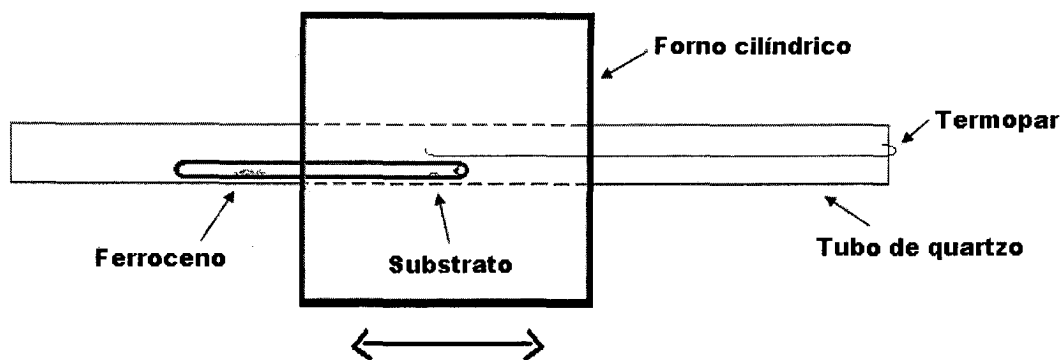
**Figuras**

Figura 1

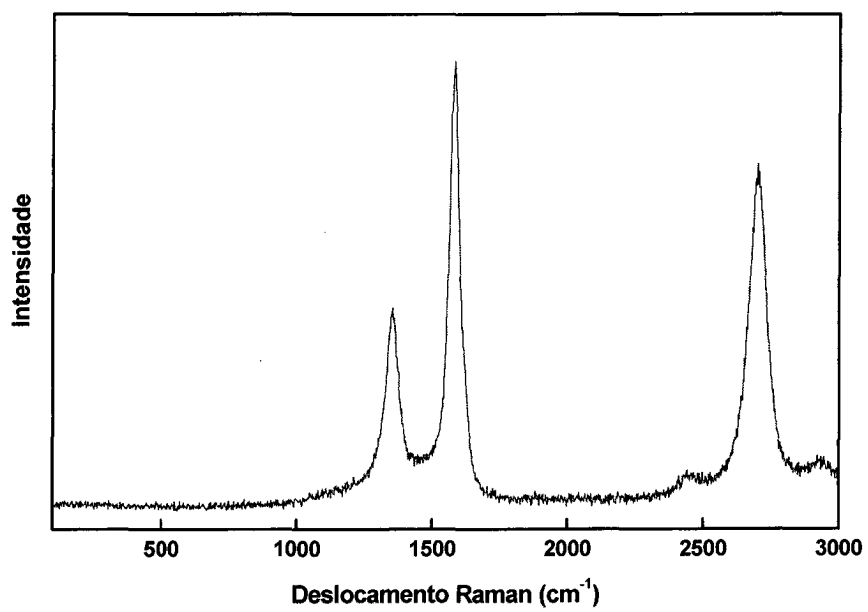


Figura 2

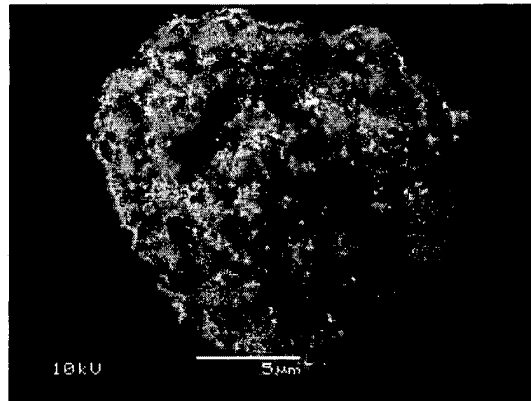


Figura 3a

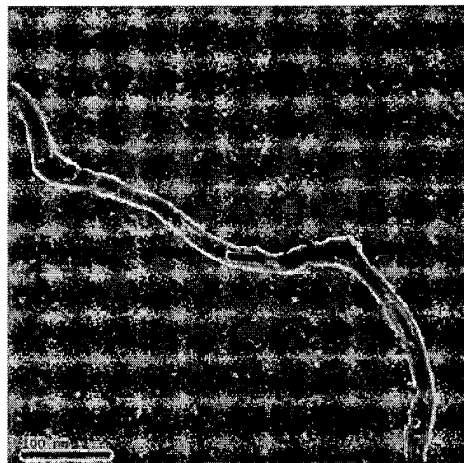


Figura 3b

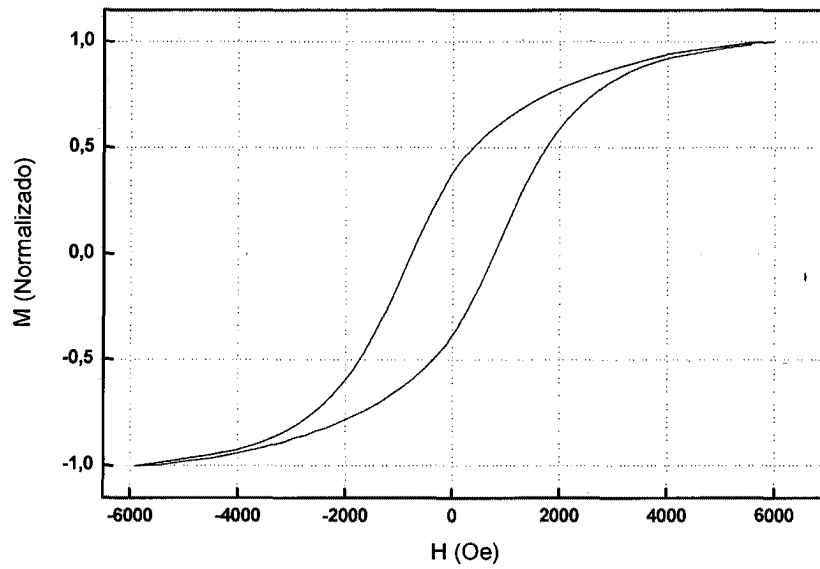


Figura 4

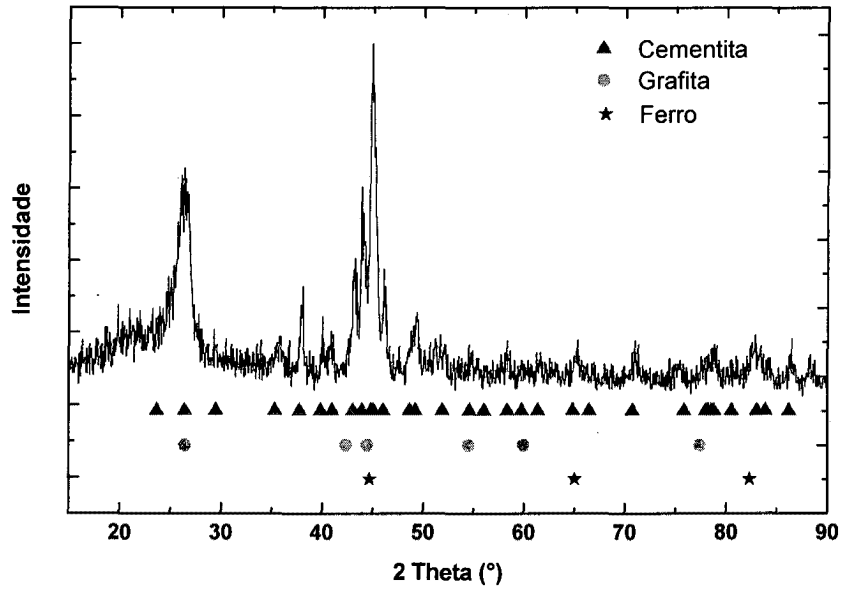


Figura 5



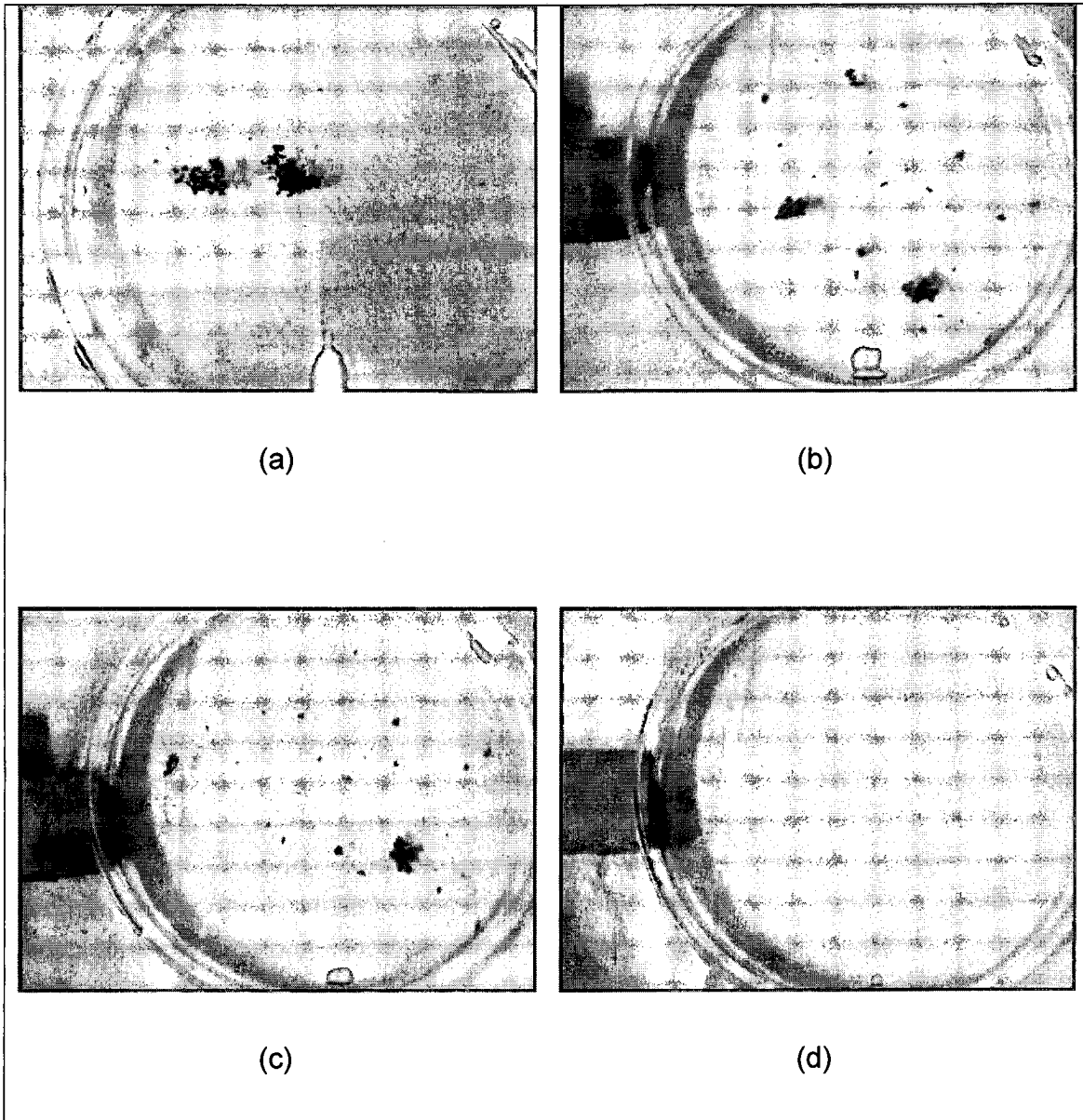


Figura 6

### Resumo

#### SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO NANOTUBOS DE CARBONO-FERRO

A presente invenção descreve a produção de nanotubos de carbono (NTCs) contendo partículas de ferro (nanocompósitos NTCs-ferro) que lhes conferem uma resposta magnética não convencional. Esta produção baseia-se na síntese de NTCs utilizando o ferroceno como precursor de carbono e ferro e, ainda, um substrato inerte de sílica na forma de pó, para a nucleação e crescimento dos NTCs. Algumas das possíveis aplicações destes nanocompósitos são na análise de trincas em componentes metálicos, na indústria petroquímica; em dispositivos para gravação de informações; e como biomateriais para a liberação controlada de fármacos.