

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Síntese, Caracterização e estudo da estabilidade de ferrofluidos preparados a partir de nanopartículas de ferrita de cobalto

MAYKON ALVES LEMES

ORIENTADOR: PROF. DR. ANSELMO ELCANA DE OLIVEIRA

CO-ORIENTADOR: PROF.DR.DENILSON RABELO

GOIÂNIA
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Síntese, caracterização e estudo da
estabilidade de ferrofluidos preparados a
partir de nanopartículas de ferrita de
cobalto**

Maykon Alves Lemes

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade Federal de Goiás
como exigência parcial, para
obtenção do título de mestre em
Química.

ORIENTADOR: PROF. DR. ANSELMO ELCANA DE OLIVEIRA

CO-ORIENTADOR: PROF.DR.DENILSON RABELO

Goiânia

2012

Aos meus pais, Edson
e Divina por todo apoio,
dedicação e paciência. Á minha irmã Lyvia.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira pela orientação e oportunidade de desenvolver esse trabalho, pelo conhecimento transmitido, competência e profissionalismo.
- Ao Prof. Dr. Denilson Rabelo pela orientação da parte de materiais e ensinamentos.
- Ao Prof. Dr. Marcelo Martins Sena pelos conhecimentos transmitidos.
- A Msc. Mariana Godinho pela amizade, parceria nos congressos, nos trabalhos, pelas discussões políticas no laboratório e pelo óleo de transformador, que me levou para SBQ de Fortaleza.
- Ao Msc. Deangelis Damasceno pela amizade e as discussões descontraídas no laboratório.
- Ao Msc. Fábio Cruz por compartilhar seus conhecimentos em ferrita de cobalto, pela descontração e amizade.
- Ao meu amigo Chicão (Francisco Nunes) pelo companheirismo nos congressos, pela diversão, amizade e parceria.
- Aos meus amigos Alrimar Sifuentes, Laís Moreira e Danilo Cavallhedo, pela compreensão e amizade.
- À todos os professores que de forma direta ou indireta colaboraram para que eu chegasse até essa etapa.
- À minha família (primos e tios) pela compreensão por algumas vezes não participar das confraternizações e pelo apoio.
- Ao Instituto de Química UFG pelo suporte e à Capes pela bolsa.
- Ao pessoal do laboratório LQTC/LTCC: Maxwell, Ivanildo, Vinicius, Rafael, Fabrício, Jorgiano e o Prof. Dr. Freddy Guimarães.
- Ao pessoal do laboratório de materiais: Fábio, Danni Pereira, Carol Freire, Monise Coltro, Mayanderson e o Prof. Dr. Edésio Alcântara.
- Ao Prof. Dr. Wendell Coltro pelos conselhos e amizade.
- Aos técnicos do Laboratório de Mössbauer do Instituto de Física da UnB.
- Ao Rangel e Gustavo pelas instruções nas técnicas de análises instrumentais na central analítica.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	I
AGRADECIMENTOS.....	II
SUMÁRIO.....	III
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVEATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. JUSTIFICATIVA	1
1.2. OBJETIVOS.....	4
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 ANÁLISE DE IMAGENS.....	4
2.1.1. Sistema RGB para representação de cores em imagens	6
2.2. MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS	9
2.2.1. Regressão linear múltipla (MLR)	11
2.2.2. Análise de Componentes Principais	12
2.2.3. Regressão por Componentes Principais	14
2.2.4. Regressão por Mínimos Quadrados	16
2.2.5. Validação cruzada	19
2.2.6. Parâmetros estatísticos para avaliação dos modelos de calibração multivariada	20
2.3. SELEÇÃO DAS VARIÁVEIS	22
2.3.1. Algoritmo Genético.....	24
2.3.2. Algoritmo das Projeções Sucessivas	26
2.3.3. Seleção de variáveis por intervalos iPLS e biPLS	27
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1. REAGENTES	29
3.2. SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO....	29

3.3. CARACTERIZAÇÕES DO PRODUTO DA SÍNTESE.....	30
3.3.1. Difração de raios – X.....	30
3.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	31
3.3.3. Análise termogravimétrica.....	31
3.3.4. Espectroscopia Mössbauer.....	31
3.3.5. Magnetometria de amostra vibrante	32
3.3.6. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	32
3.4. PREPARAÇÃO DOS FERROFLUIDOS	32
3.5. AQUISIÇÃO DAS IMAGENS.....	33
3.6. MANIPULAÇÃO E TRATAMENTO DAS IMAGENS	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1. SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DA FERRITA DE COBALTO.....	37
4.2. PLANEJAMENTO FATORIAL APLICADO NA PREPARAÇÃO DOS NANOFLUIDOS	37
4.3. RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO.....	40
4.3.1. Difração de raios – x	40
4.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	42
4.3.3. Análise termogravimétrica.....	44
4.3.4. Espectroscopia Mössbauer.....	46
4.3.5. Curva de magnetização.....	49
4.4. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE FERROFLUIDOS.....	51
4.4.1. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	51
4.5. ANÁLISE MULTIVARIADA DE IMAGENS PARA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE.....	53
4.6. TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS ESTIMADOS POR CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA	59
4.6.1. Determinação do tempo de sedimentação das nanopartículas de ferrita de cobalto	59
4.6.2. Determinação da concentração de ferrita de cobalto em óleo mineral	76
5. CONCLUSÕES.....	88
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
7. APÊNDICES	101

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1. Diagrama simplificado da formação de uma imagem digital a partir de uma representação real.....	5
Fig. 2.2. Representação do sistema de cor RGB através do cubo de cores. Os valores nas extremidades do cubo indicam as coordenadas especiais das cores primárias	6
Fig.2.3. Representação da sobreposição das componentes monocromáticas de imagem que formam a estrutura de imagens coloridas pelo sistema RGB. Os quadrados pequenos no interior das componentes são representações dos tons de cinza.....	7
Fig.2.4. Gráfico do histograma de imagem para frequência de índices no canal R. a) histograma obtido de acordo com Eq.1, não normalizada e b) obtido de acordo com Eq.2, normalizada. A barra apresentada horizontalmente na parte inferior do gráfico indica a variação de tons no canal.....	8
Fig.2.5. Gráfico do histograma de imagem para frequência de tons de cinza no canal R. (a) imagem predominantemente de tons escuros e (b) imagem com tons mais claros. A barra apresentada na abcissa indica os tons de cinza no canal.	9
Fig. 2.6. Representação da organização dos dados de imagem para a aplicação dos métodos quimiométricos.	10
Fig.2.7. Representação geométrica da projeção das amostras a_1 , a_2 e a_3 , e das variáveis x_1 , x_2 e x_3 nos respectivos espaços s^i e s^j	13
Fig. 2.8. Representação da etapa de codificação e tradução para a formação do indivíduo ou subconjunto de variáveis em GA.	25
Fig. 2.9. Fluxograma resumido das etapas do ciclo do algoritmo genético.....	26
Fig. 2.10. Resultado da aplicação do iPLS. A linha tracejada é referente ao RMSECV utilizando todas as variáveis do histograma, os retângulos indicam os intervalos usados para a construção de cada modelo e os números nos intervalos a quantidade de VL usado.	27
Fig. 3.1. Esquema da síntese por coprecipitação e a funcionalização da ferrita de cobalto com ácido oleico e ácido esteárico.	30
Fig. 3.2. Esquema montado para a obtenção das amostras de imagens.	33
Fig. 3.3. Representação do procedimento para o redimensionamento da imagem. No detalhe (canto superior direito), o segmento da imagem usada para análise.	34
Fig. 4.1. Representação da estrutura cristalina da ferrita de cobalto. Em azul estão representados os sítios tetraédricos e em cinza os octaédricos (SHARIFI <i>et al.</i> , 2012).....	40
Fig. 4.2. Difratoograma das nanopartículas de ferrita de cobalto. Em destaque estão os planos de reflexão (h k l).	41
Fig. 4.3. Difratoograma das nanopartículas de ferrita de cobalto recobertas com ácido esteárico. Em destaque estão os planos de reflexão (h k l) característicos da CoFe_2O_4 e o pico de maior intensidade relativo ao AE.	42

Fig. 4.4. Espectros de FTIR da ferrita de cobalto (a) pura e (b) funcionalizada com ácido oleico e (c) ácido esteárico..	43
Fig. 4.5. Estrutura molecular do surfactante orgânico (a) ácido oleico e (b) esteárico utilizado para o recobrimento das partículas.....	44
Fig. 4.6. Termograma da ferrita de cobalto (a) pura, recoberta com (b) ácido oleico e com (c) ácido esteárico. Também constam os dados da quantidade de massa perdida.....	45
Fig. 4.7. Espectro mössbauer obtido a temperatura ambiente (27 °C) para ferrita de cobalto..	47
Fig. 4.8. Espectro mössbauer obtido a temperatura de nitrogênio líquido (-193 °C) para ferrita de cobalto. .	48
Fig. 4.9. Curva de magnetização da amostra de gel de ferrita de cobalto à temperatura ambiente..	51
Fig. 4.10. Gráficos das distribuições dos tamanhos do raio hidrodinâmico da suspensão preparada com ferrita de cobalto funcionalizada. (a) D_h inicial de 21,34 nm e (b) após 30 dias, D_h de 26,50 nm para o FFAO; (c) Aglomerados em FFAE com D_h de 61,03 nm.....	52
Fig. 4.11. Imagens dos ferrofluidos registradas no dia do preparo, à esquerda, e após a sedimentação, à direita. As amostras de imagens (a) e (b) referem-se ao FFAO, (c) e (d) ao FFAE, (e) e (f) ao fluido FFNP. As amostras (b), (d) e (f) foram registradas respectivamente após 67 dias, 20 dias e 84min..	53
Fig. 4.12. Histogramas de cor que representam as frequências dos índices de cor para os canais RGB das imagens dos ferrofluidos (a) FFAO, (b) FFAE e (c) FFNP. Cada amostra de imagem é representada por uma cor diferente de histograma. As setas indicam a direção de deslocamento para cada histograma de amostra de imagem nos canais R, G e B.....	55
Fig. 4.13. Gráfico de escores de PC1 para as imagens do (a) FFAO, (b) FFAE e (c) FFNP. Os números sobre os pontos indicam o tempo de sedimentação em dias para FFAO e FFAE, e em minutos para FFNP. As linhas em vermelho em (a) representam o intervalo com 99,9% de confiança para a média dos escores, representada pela linha em azul, das 9 primeiras amostras de imagens..	57
Fig. 4.14. Imagens do processo de decantação do FFNP das três primeiras amostras registradas em intervalos de 1 min.....	58
Fig. 4.15. Gráfico dos valores de RMSECV e RMSEC em função do número de componentes principais. O Círculo em preto indica o número de componentes principais para o melhor modelo...	60
Fig. 4.16. Gráfico da relação entre os valores medidos e o previsto para o tempo (min) de sedimentação do FFNP obtida para o modelo PCR: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo PCR...	61
Fig. 4.17. Distribuição dos erros relativos em relação ao tempo (min) medido do FFNP obtidos com o modelo PCR para o conjunto de validação. As linhas contínuas nas partes superior e inferior indicam o intervalo $\pm 10\%$ no erro relativo.....	62

Fig. 4.18. Gráfico dos valores dos erros da validação cruzada e da calibração em função do número de variáveis latentes para o PLS. O círculo indica o número de LV usadas no PLS...	62
Fig. 4.19. Gráfico da correlação do tempo medido pelo tempo (min) estimado: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo PLS	64
Fig. 4.20. Gráfico da distribuição dos erros relativos para o conjunto de validação do modelo PLS. As linhas contínuas nas partes superior e inferior indicam o intervalo $\pm 10\%$ no erro relativo.	64
Fig. 4.21. Relatório do procedimento do GA para a seleção de variáveis: (a) RMSECV para cada conjunto de variáveis; (b) média de variáveis usadas a cada geração; (c) gráfico da evolução do erro e a média por geração: a linha em azul e verde indicam a média e o melhor erro encontrado respectivamente. A linha tracejada em vermelho é o RMSECV obtido usando todas as variáveis; (d) frequência das variáveis usadas a cada modelo.	66
Fig. 4.22. Gráfico da correlação entre o tempo (min) medido e o previsto: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo GA-MLR.	68
Fig. 4.23. Gráfico dos erros relativos em relação ao tempo medido do modelo GA-MLR para o conjunto de validação. As linhas contínuas nas partes superior e inferior indicam o intervalo $\pm 10\%$ no erro relativo.	68
Fig. 4.24. Relatório do procedimento do GA para a seleção de variáveis: (a) RMSECV para cada conjunto de variáveis; (b) média de variáveis usadas a cada geração; (c) gráfico da evolução do erro e a média por geração: a linha em azul e verde indicam a média e o melhor erro encontrado respectivamente. A linha tracejada em vermelho é o RMSECV obtido usando todas as variáveis; (d) frequência das variáveis usadas a cada modelo.	70
Fig. 4.25. Gráfico das variáveis de cor selecionadas pelo GA que foram usadas para na construção do GA-PLS e GA-PCR para determinação do tempo de sedimentação	70
Fig. 4.26. Gráfico do erro da validação cruzada e da calibração pelo número de LV. A elipse destaca o número de variáveis latentes utilizadas no modelo.	71
Fig. 4.27. Relação entre o Tempo (min) medido e previsto pelo modelo GA-PLS: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo GA-PLS.	72
Fig. 4.28. Gráfico de distribuição dos erros relativos do modelo GA-PLS para o conjunto de validação.	73
Fig. 4.29. Gráfico de comparação do desempenho dos modelos em relação ao RMSEP.	74
Fig. 4.30. Resultado do teste F aplicado para verificar a significância dos modelos através do RMSEP. A linha contínua indica o limite para $F_{\text{crítico}} = 1,98$.	75

Fig. 4.31. Resultado do método de validação cruzada para a escolha do número de PC. O círculo em destaque indica a quantidade de componentes utilizadas.....	77
Fig. 4.32. Relação entre a concentração experimental e prevista para o modelo PCR: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo PCR.....	78
Fig. 4.33. Gráfico de dispersão dos erros percentuais das concentrações estimadas pelo modelo PCR. As linhas contínuas nas partes superior e inferior indicam o intervalo $\pm 10\%$ no erro relativo.	78
Fig. 4.34. Resultado do método de validação cruzada para a escolha do número de LV. O círculo em destaque indica a quantidade de variáveis utilizada.....	79
Fig. 4.35. Relação entre a concentração estimada e prevista para o PLS: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo PLS	80
Fig. 4.36. Gráfico de distribuição dos erros percentuais das concentrações do conjunto de validação estimadas pelo modelo PLS	81
Fig. 4.37. Gráfico da média das variáveis de cor selecionadas pelo GA.....	82
Fig. 4.38. Relação entre a concentração experimental e prevista para o GA-MLR: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo GA-MLR.....	83
Fig. 4.39. Gráfico de distribuição dos erros percentuais das concentrações do conjunto de validação estimadas pelo modelo GA-MLR.	84
Fig. 4.40. Gráfico dos valores de RMSEP dos modelos construídos para estimar a concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto.....	85
Fig. 4.41. Gráfico com os valores de teste F, utilizados para verificar a significância estatística dos modelos. A linha contínua indica o limite para $F_{\text{crítico}} = 3,44$	85

LISTA DE TABELAS

Tab. 1. Reagentes utilizados na etapa experimental.....	29
Tab. 2. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial fracionário 2^{3-1}	32
Tab. 3. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial fracionário.	33
Tab. 4. Métodos quimiométricos aplicados para o estudo dos ferrofluidos.	35
Tab. 5. Planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} . Respostas do tempo de estabilidade para cada experimento realizado.....	38
Tab. 6. Efeitos principais, em dias, calculados para o planejamento fatorial fracionário 2^{3-1}	39
Tab. 7. Condições de preparo dos nanofluidos para o estudo da estabilidade por análise de imagens.....	39
Tab. 8. Deslocamento isométrico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa de absorção para os espectro mösbauer da ferrita de cobalto a 27 °C.....	47
Tab. 9. Deslocamento isométrico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa de absorção para os espectro mösbauer da ferrita de cobalto a -193 °C	49
Tab. 10. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos com o modelo PCR para determinação do tempo de sedimentação das nanopartículas.....	61
Tab. 11. Resultados para os parâmetros estatísticos obtido com o modelo PLS na determinação do tempo de sedimentação das nanopartículas de ferrita de cobalto....	63
Tab. 12. Configuração utilizada no GA na a seleção das variáveis usadas no GA-MLR para determinação do tempo de sedimentação.....	65
Tab. 13. Resultados obtidos para os parâmetros estatísticos do modelo GA-MLR para determinação do tempo de sedimentação das nanopartículas	67
Tab. 14. Parâmetros utilizados na aplicação do GA para seleção de variáveis e construção do modelo GA-PLS, em dados de imagens para verificar o tempo de sedimentação	69
Tab. 15. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos do GA-PLS para estimar o tempo de sedimentação das nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral.....	72

Tab. 16. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos do PCR para determinação de nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral...	77
Tab. 17. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos do PLS para a estimativa da concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto.	79
Tab. 18. Parâmetros utilizados em GA para a seleção de variáveis e a obtenção do modelo GA-MLR para determinação das nanopartículas.....	82
Tab. 19. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos do GA-MLR para a estimativa da concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral.	83

LISTA DE SIGLAS, ABREVEATURAS E SÍMBOLOS

AE	Ácido esteárico
APS	Algoritmo das projeções sucessivas
AO	Ácido oleico
B	Largura do pico a meia altura
B_{hf}	Campo magnético hiperfino
b	Largura a meia altura do pico de referência
biPLS	<i>backward interval Partial Least Square</i>
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CV	<i>Cross validation</i>
$\text{Cos}\theta_b$	Ângulo de Bragg
D	Diâmetro do cristalito
DI	Deslocamento isométrico
DQ	Deslocamento quadrupolar
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
DRX	Difratometria de raios – X
emu/g	Unidades eletromagnéticas por grama
FFAE	Ferrofluido com nanopartículas recobertas com ácido esteárico
FFAO	Ferrofluido com nanopartículas recobertas com ácido oleico
FFNP	Ferrofluido com nanopartículas não recoberta
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
GA	<i>Genetic Algorithm</i>
λ	Comprimento de onda ¹
H_c	Campo coercivo

HCA	<i>Hierarchical Cluster Analysis</i>
i	Linhas na matriz de dados
iPLS	<i>interval Partial Least Square</i>
$\mathbf{j}$	Vetor
j	Colunas na matriz de dados
JCPDS-PDF	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File</i>
JPEG	<i>Joint Photographic Experts Groups</i>
K	Fator de correção usado na equação de Scherrer
k	Número de fatores ou componentes principais
Oe	Oersted
LS	<i>Least Square</i>
LV	<i>Latent Variable</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MLR	<i>Multiple Linear Regression</i>
MSC	<i>Multiplicative Scatter Correction</i>
NF	Nanofluidos
NIPLS	<i>Nonlinear Interactive Partial Least Square</i>
nm	Nanômetros
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
PC	<i>Principal Component</i>
PCR	<i>Principal Component Regression</i>
PLSR	<i>Partial Least Square Regression</i>

RGB	<i>Red, Green, Blue</i>
RMSEC	<i>Root Mean Square of Calibration</i>
RMSECV	<i>Root Mean Square of Cross Validation</i>
RMSEP	<i>Root Mean Square of Prediction</i>
SDV	<i>Standard Deviation of Validation</i>
SNV	<i>Standard Normal Variate</i>
SPA	<i>Successive Projections Algorithm</i>
SIMPLS	<i>Straightforward Implementation of a Statistically Inspired Modification of the PLS</i>
SPXY	<i>Sample set Partitioning based on joint x-y distances</i>
SVD	<i>Singular Value Decomposition</i>
TIFF	<i>Tagged Image File Format</i>
UV-Visível	<i>Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível</i>
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>
W	<i>Watts</i>
Λ^2	<i>Matriz diagonal de autovalores</i>

Resumo

Nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizados pelo método de coprecipitação a partir dos cloretos de cobalto (II) e ferro (III) em uma solução alcalina sob agitação de 20.000 rpm e aquecimento a 70 °C. Essas nanopartículas foram surfactadas com ácido oleico e ácido esteárico, formando géis magnéticos usados na dispersão em óleo mineral. As nanopartículas de ferrita de cobalto foram caracterizadas por DRX, FTIR, TG, mössbauer e curvas de magnetização. Já as dispersões coloidais foram caracterizadas por espalhamento dinâmico de luz e imagens digitais. Um planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} foi realizado a fim de verificar a melhor rota para dispersar as nanopartículas. Imagens digitais obtidas através de uma câmera digital CCD foram utilizadas para estudar a estabilidade dos nanofluidos. O tempo de sedimentação desses nanofluidos foi avaliado usando análise multivariada de imagens em conjunto com PCA, através dos gráficos de escores com variância total acima de 80%. PLS, PCR e MLR, combinados com os algoritmos genético e das projeções sucessivas, foram empregados para avaliar o tempo de sedimentação e a concentração de nanopartículas nos nanofluidos. Os métodos quimiométricos aplicados aos dados de imagens digitais demonstraram que há grande correlação ($r^2 > 0,93$) entre os dados de imagem e as propriedades tempo de sedimentação e concentração de nanopartículas. Para a determinação do tempo de sedimentação das nanopartículas de ferrita de cobalto o modelo GA-PLS apresentou melhores resultados, com RMSEP de 0,77 min e r^2 de 0,9997. Já para a determinação da concentração das nanopartículas PCR obteve melhor desempenho, com RMSEP de 0,029% e correlação de 0,9991.

Abstract

Cobalt ferrite nanoparticles were synthesized in the present work by the coprecipitation method from copper (II) and iron (III) chlorides in an alkaline solution under stirring at a speed of 20,000 rpm and heating at 70 °C. Oleic and stearic acids were used as surfactants, and the resulting magnetic gels were then dispersed in mineral oil. XRD, FTIR, TGA, Mössbauer spectroscopy, and VSM were used for characterizing the cobalt ferrite nanoparticles, and DLS and digital images for the resulting colloidal dispersion. The nanoparticle dispersion was also investigated by a 2^{3-1} fractional factorial design. Digital images acquired by a CCD camera in RGB format were used to estimate the stability of the nanofluids. Multivariate image analysis in conjunction with PCA was employed to evaluate sedimentation times of the synthesized nanofluids. PLS, PCR, and MLR combined with genetic and successive projection algorithms were also used to estimate both the sedimentation time and the concentration of the nanoparticles in the mineral-oil based nanofluids. The square of the product-moment correlation coefficient through the digital image data for the multivariate calibration methods were higher than 0.93. The best prediction performance for estimating the sedimentation time of the nanoparticles was achieved by GA-PLS (RMSEP = 0.77 min and $r^2 = 0.9997$). On the other hand, PCR presented the best results for estimating the concentration of the nanoparticles in the nanofluids (RMSEP = 0.029% min and $r^2 = 0.9991$).

INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1. Justificativa

O estudo e o desenvolvimento de materiais magnéticos em escala nanométrica vêm se destacando pelo aumento e aplicação em diversas áreas como a farmacêutica, na produção de nanopartículas carregadoras de fármacos, a industrial, onde se utiliza esses materiais para refrigeração de máquinas térmicas (Li *et al.*, 2009), a do meio ambiente, onde nanopartículas surfactadas são utilizadas para retirada de óleo em ambientes aquáticos (CAMILO, 2006), a médica, para o tratamento de câncer (HO *et al.*, 2011), etc. Esse crescimento se deve à ampla aplicabilidade que esses materiais oferecem (JUN *et al.*, 2008).

Na área tecnológica, a aplicação de nanopartículas em sistemas muito pequenos é favorecida, uma vez que esses nanomateriais possuem dimensão menor que 100 nm. Isso permite a redução de equipamentos, diminuição de custos e redução na geração de resíduos. Além disso, características únicas como o superparamagnetismo e a capacidade de permanecer em suspensão em sistemas coloidais, quando funcionalizadas, contribuem para uso em diferentes setores (FALQUI *et al.* 2010).

As propriedades físicas de nanomateriais metálicos podem ser controladas no processo de síntese, e são importantes principalmente na preparação de suspensão coloidal, também chamado de nanofluido, ou ferrofluido, preparada a partir da dispersão de nanopartículas magnéticas sólidas em uma fase líquida contínua (fluido base) (JAGMINAS *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2003).

Esse tipo de dispersão tem sido estudado principalmente a fim de melhorar a condutividade térmica de fluidos convencionais para o arrefecimento de sistemas térmicos, já que água, óleo e etileno glicol não são bons trocadores de calor por apresentarem baixa condutividade térmica, ou baixo ponto de ebulição (WANG & MUJUMDAR, 2007). Por esse motivo os nanofluidos apresentam um potencial significativo para aplicação nesses sistemas.

Características como boa estabilidade térmica e bom condutor de calor justificam a utilização desse tipo de material, cuja melhora no

transporte de energia térmica em um fluido pode ter uma eficiência expressiva de 160%, como foi publicado por Choi *et al.* (2001) que utilizaram nanotubos de carbono dispersos em óleo. Contudo, ainda existe a necessidade de serem desenvolvidas metodologias para a obtenção de nanofluidos com alta eficiência (estável e baixo custo) na troca de calor para o arrefecimento de sistemas térmicos (DAS *et al.*, 2008; KOSTIC, 2006).

Atualmente, a maior dificuldade encontrada por pesquisadores na área de materiais e coloides é desenvolver um método de dispersão que resulte em um fluido estável e que as partículas se distribuam de maneira homogênea na solução, já que essas quando em suspensão tendem a se aglomerar devido às interações eletrostáticas, o que leva à sedimentação, diminuindo a capacidade de troca de calor do ferrofluido (Xuan *et al.*, 2003). Além disso, é necessário desenvolver uma metodologia padrão para avaliar a estabilidade desses fluidos, pois na literatura diferentes sistemas apresentados (dispersão metal/fluido) que avaliam a estabilidade utilizando métodos pouco generalizáveis. Isso, de certa forma, impossibilita uma comparação do desempenho entre os diferentes nanofluidos, visto que um método empregado para avaliar a estabilidade de um determinado fluido não necessariamente explica a estabilidade de outro.

No processo de dispersão de nanopartículas em fluidos de base, um dos maiores problemas relatados na literatura é a sedimentação desses coloides uma vez que as partículas, quando em suspensão, tendem a decantar. Segundo Li e colaboradores (2009), é necessário a realização de mais pesquisas sobre nanofluidos para determinar métodos de dispersão que garantam uma boa estabilidade. Além disso, existe a necessidade de se apresentar uma metodologia instrumental de referência para a avaliação da estabilidade de ferrofluidos, visto que as análises instrumentais são limitadas a determinadas condições (itens 1 a 5, a seguir).

As técnicas de avaliação do processo de sedimentação em nanofluidos propostas na literatura (GHADIMI *et al.*, 2011) são citadas nos itens abaixo. Juntamente, são apresentados os fatores que limitam a aplicação de cada metodologia.

- 1) Espectroscopia UV-Visível: técnica que consiste em uma calibração onde são usados espectros nas regiões do UV e do Visível de diferentes concentrações de nanofluidos. A estabilidade é estimada de acordo com as variações do espectro na curva de calibração. Essa técnica é limitada para concentrações altas e soluções opacas (GHADIMI *et al.*, 2011).
- 2) Foto Sedimentação (Sediment Photograph Capturing): essa técnica consiste na avaliação visual de imagens registradas após a preparação do fluido e depois de um período de tempo. Porém, para esse tipo de análise, a visão humana não é eficiente, pois é incapaz de verificar diferenças de padrões em pequenas variações de luz, cor, brilho e intensidade (MARQUES FILHO & VIEIRA NETO, 1999; RUSS, 2010).
- 3) Observação Visual: a análise é feita pelo aspecto visual. Essa técnica, assim como citado no item anterior, é limitada pela ineficiência da visão humana em definir algumas variáveis de cor, brilho, etc. Esse tipo de análise está sujeita aos erros sistemáticos devido às diferentes interpretações que podem ser feitas a partir da observação visual de uma imagem (WEI *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2011).
- 4) Potencial zeta e Espalhamento de Luz (DLS): é uma análise de estabilidade através das repulsões eletrostáticas entre as partículas no sistema. Essa técnica pode ser trabalhosa para o acompanhamento de fluidos que requerem uma avaliação em pequenos intervalos de tempo, além de ser uma análise específica para diferentes tipos de suspensão. Por exemplo, em uma dispersão ferrita/óleo é necessário uma cubeta apropriada para solventes orgânicos (HWANG *et al.*, 2007).
- 5) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET): a avaliação da estabilidade por MEV e MET consiste na análise de imagens micrográficas a partir da verificação dos aglomerados de nanopartículas. É uma análise de custo alto, que demanda tempo e requer preparo da amostra (GHADIMI *et al.*, 2011).

1.2. Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é determinar uma metodologia de avaliação da estabilidade de nanofluidos, preparados a partir da dispersão de nanopartículas de gel de ferrita de cobalto em óleo isolante, aplicando análise multivariada de imagens.

São objetivos específicos:

- Síntese por coprecipitação da ferrita de cobalto seguida do recobrimento das nanopartículas com ácido oleico e ácido esteárico para a obtenção do gel hidrofóbico.
- Caracterização da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) por difratometria de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, magnetometria de amostra vibrante e espectroscopia mössbauer.
- Caracterização dos ferrofluidos por DLS e análise de imagens.
- Desenvolvimento de uma metodologia rápida e simples para a preparação de fluidos estáveis.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Análise de imagens

A procura por técnicas analíticas instrumentais que garantam rápida aquisição de dados, baixo custo, menor manipulação em amostras e que forneçam respostas similares, ou melhores, às técnicas tradicionais motivam pesquisadores a buscarem novas metodologias que preencham esses quesitos. Nesse contexto, a análise multivariada de imagens (MIA, *Multivariate Image Analysis*) vem se destacando por ser uma técnica simples que pode ser empregada para análise instantânea e monitoramento (*on-line*) e não requer preparo de amostra (PRATS-MONTALBÁN *et al.*, 2011; GODINHO *et al.*, 2010).

Na literatura existem inúmeros trabalhos em diferentes áreas que utilizam MIA no reconhecimento de padrões (BUSTAMANETE *et al.*, 2007; LAU *et al.*, 2008), no controle de qualidade (GODINHO *et al.*, 2008; BERTHIAUX *et al.*, 2006; PERREIRA & BUENO, 2007; VIDAL *et al.*, 2011),

em determinações de pH e do tamanho de partícula (GAIÃO *et al.*, 2006; DAHL & ESBENSEN, 2007), monitoramento (FERREIRA & AMARAL, 2005; GOWEN, *et al.*, 2008; FOCA *et al.*, 2011) dentre outras aplicações. Esses exemplos mostram a grande aplicabilidade dessa técnica e, com a melhoria tecnológica dos aparelhos que fazem aquisição das imagens, torna o método promissor.

Nessa técnica a aquisição de imagens para o processamento e análise é feita por um dispositivo com um sensor que capta os diferentes comprimentos de onda refletidos pelo objeto real (Fig. 2.1). Esses comprimentos de ondas são transformados em sinais elétricos contínuos e posteriormente codificados em sistema binário. A combinação desses códigos formam o pixel (em geral 8 bits) que compõe e estruturam as imagens em um formato monocromático (preto e branco) ou colorida (LIED & ESBENSEN, 2001; SCHIMIDT, 1997).

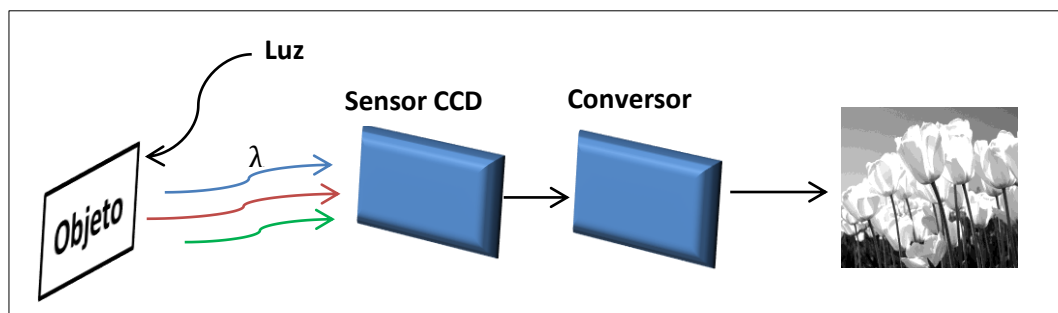


Fig. 2.1. Diagrama simplificado da formação de uma imagem digital a partir de uma representação real.

Esse elemento (pixel) de uma imagem digital é o objeto de interesse em análise de imagens visto que um grupo de pixel pode conter informações importantes de representações reais. Essas representações nem sempre são detectadas pela visão, já que a habilidade humana em reconhecer padrões com pequenas variações de cores, brilho e intensidade é pobre quando comparado à quantidade de informações que uma imagem pode fornecer. Principalmente com relação à cor, uma propriedade fundamental em imagens digitais, capaz de descrever muito bem um objeto real ou cena (MARQUES FILHO & VIEIRA NETO, 1999).

2.1.1. Sistema RGB para representação de cores em imagens

Imagens coloridas são representações numéricas tridimensionais onde x e y são as variáveis que definem o plano 2D (brilho e intensidade) e a cor, z , o domínio 3D. Em se tratando de imagens digitais a maioria dos dispositivos utiliza o sistema RGB (Red, Green, Blue) para transcrever uma imagem em cores. Usualmente esse sistema tridimensional é representado através do cubo de cores RGB, Fig. 2.2, onde os eixos, também chamados de canais, ou componentes de imagem, são compostos pelas cores primárias vermelho, verde e azul em que cada pixel de cor é resultante da combinação dos índices (pontos ao longo das coordenadas R, G e B) dos canais (MACGREGOR & YU, 2003).

Esses índices de cor dispostos ao longo dos eixos, são atribuições numéricas referentes às tonalidades das cores primárias. Os valores neles atribuídos, devem-se ao fato de que cada eixo desse sistema ser representado por 8 bits, ou seja, 1 byte (2^8), o que permite 256 possibilidades de diferentes tonalidades de cor em cada canal. Dessa forma, um pixel de cor pode ser constituído pela combinação de 256 índices, que variam de 0 a 255 em cada eixo, como se observa na Fig. 2.2. A coordenada $(R,G,B) = (0,0,255)$ representa a cor primária azul, $(0,255,0)$ verde e $(255,0,0)$ vermelho (GONZALES *et al.* 1992; SCURI, 2002; ULRICI *et al.*, 2004; LIU & MACGREGOR, 2007).

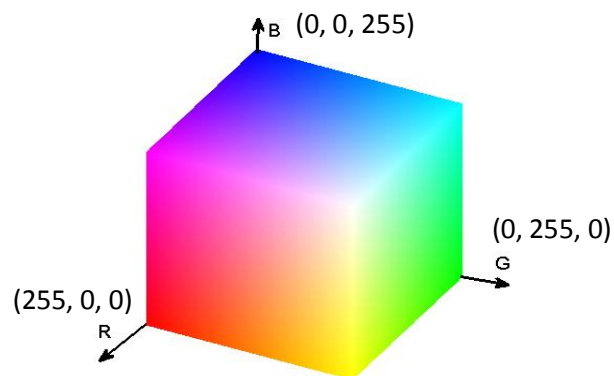


Fig. 2.2. Representação do sistema de cor RGB através do cubo de cores. Os valores nas extremidades do cubo indicam as coordenadas espaciais das cores primárias.

Outra forma de representação da estrutura de imagem colorida no sistema RGB pode ser visualizada através da Fig. 2.3, onde é representada por três componentes de imagens (ou canais), sendo essas monocromáticas, com diferentes distribuições de tons de cinza (preto e branco). Nessa representação a imagem colorida é formada pela sobreposição das três componentes de imagem e a formação dos pixels, para c tons de cinza, é dada pelo vetor $\mathbf{z}_{Pixel}^T = [x_{c,R} \ x_{c,G} \ x_{c,B}]$ que determina o pixel de cor na imagem.

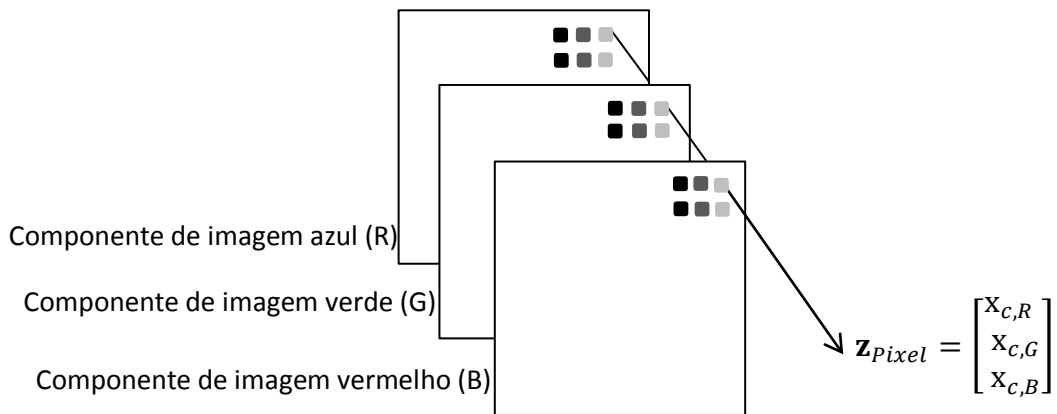


Fig.2.3. Representação da sobreposição das componentes monocromáticas de imagem que formam a estrutura de imagens coloridas pelo sistema RGB. Os quadrados pequenos no interior das componentes são representações dos tons de cinza.

Os c tons de cinza são codificados de forma que, para cada tonalidade de cinza na componente de imagem é atribuído um número (chamado de índice de cor). Essa codificação é feita em ordem numérica crescente para caracterizar o brilho médio (intensidade de claro ou escuro na imagem), isto é, os tons mais escuros são representados por índices menores e os mais claros por índices maiores. Como já foi descrito no § 2º, pag.6, no sistema RGB esses índices de cor variam de 0 a 255 em cada canal.

Para cada componente de imagem (ou canal RGB) apresentada na Fig.2.3 pode-se obter a informação quantitativa da imagem através da ocorrência dos índices de cor para cada canal. Para isso são extraídos os histogramas de frequências (ou histograma de cor) a partir da contagem do

número de índices no canal RGB. Dessa forma o histograma é obtido a partir da Eq. 1.

$$hist_{(r_c)} = m_c \quad (1)$$

onde $hist$ é o histograma obtido para r , que pode ser o canal R,G ou B para $c = (0, 1, 2, \dots, 255)$ e m_c é a quantidade de pixels na imagem que contém o índice c referente ao canal r . Em alguns casos é necessário utilizar histogramas normalizados, para isso basta dividir m_c pela quantidade total m de pixels presente na imagem digital, isso é feito através da Eq. 2 em termos de distribuição de probabilidade.

$$\varphi_{(r_c)} = \frac{m_c}{m} \quad (2)$$

em que a probabilidade da ocorrência do índice de cor r_c é estimada por $\varphi_{(r_c)}$. O resultado da Eq. 1 e Eq. 2 aplicada a uma imagem digital é basicamente o gráfico da Fig. 2.4a e Fig. 2.4b. Como pode-se observar na Fig.3.4 a tonalidade cinza no canal R da imagem diminui (fica mais clara) a medida que os índices de cor se afastam da origem (GONZALEZ *et al.*, 2009) .

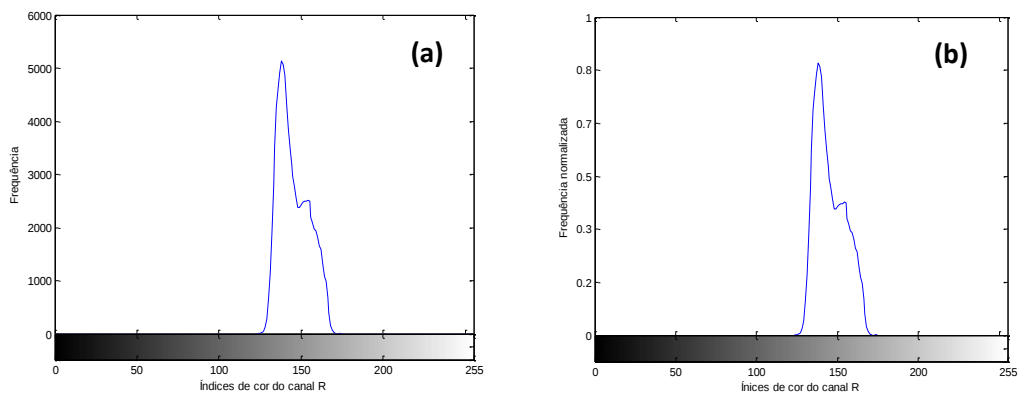


Fig.2.4. Gráfico do histograma de imagem para frequência de índices no canal R. (a) histograma obtido de acordo com Eq.1, não normalizada e (b) obtido de acordo com Eq.2, normalizada. A barra apresentada horizontalmente na parte inferior do gráfico indica a variação de tons no canal.

A Fig.2.5 apresenta gráficos com histogramas do canal R obtido a partir de duas imagens digitais. Observando a figura percebe-se que se trata de duas imagens distintas, visto que a distribuição dos índices de cor nas imagens é

diferente. Enquanto a Fig.2.5a tem maior frequência de índices no intervalo de 4 a 45, o que caracteriza a predominância da cor escura (tons escuros) na imagem, a Fig. 2.5b possui distribuição de índices no intervalo de 75 a 170, o que dessa forma indica se tratar de uma imagem com distribuição de tons mais claros.

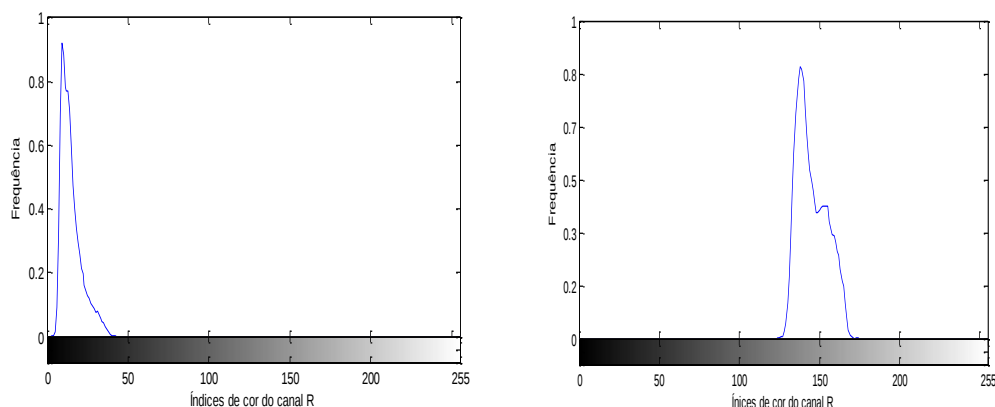


Fig.2.5. Gráfico do histograma de imagem para frequência de tons de cinza no canal R. (a) imagem predominantemente de tons escuros e (b) imagem com tons mais claros. A barra apresentada na abcissa indica os de tons de cinza no canal.

A distribuição dos índices de cor em imagens coloridas, através do sistema RGB, pode ser estruturada em uma matriz cujas colunas são as variáveis de cor (índices) e as linhas os histogramas de frequência para cada imagem. Desse modo, a utilização de métodos multivariados de primeira ordem, isto é, métodos que se aplicam a dados organizados na forma de uma matriz de ordem dois, pode ser feita por essa representação matricial de dados de imagens digitalizadas.

2.2. Métodos quimiométricos

Com o avanço da instrumentação analítica houve, também, um aumento na quantidade de informações extraídas e, proporcionalmente, na dificuldade em interpretar essas informações. Diante disso, a quimiometria surgiu como uma ferramenta que emprega métodos estatísticos e matemáticos no tratamento de dados para a obtenção de informações relevantes (HOPKE, 2003).

Nesse contexto, a quimiometria vem sendo usada no planejamento e na otimização de experimentos, para proporcionar menor custo e tempo de análise em laboratório e, ao mesmo tempo, para obter melhores respostas

experimentais (BARROS NETO *et al.*, 1995). O reconhecimento de padrões, outra área da quimiometria, utiliza algoritmos matemáticos que agrupam amostras por similaridade, ou redimensionam um conjunto de dados facilitando a análise exploratória e a classificação. Os métodos mais utilizados são análise de componentes principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) (CORREIA & FERREIRA, 2007; TREDoux *et al.*, 2008).

Outra técnica é a calibração multivariada, que consiste na previsão de propriedades físicas, ou químicas, relacionadas aos dados multivariados, obtidos a partir de técnicas analíticas instrumentais (ARAÚJO *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 1999). Essa metodologia é, normalmente, dividida em duas partes: 1) a calibração, que é a construção do modelo, e 2) a validação e previsão, que é a etapa de teste do modelo e da sua capacidade preditiva. Os métodos de calibração mais usados são regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), regressão por componentes principais (PCR) e regressão linear múltipla (MLR).

Antes da escolha do método de calibração a ser aplicado, os dados precisam, primeiramente, ser organizados em forma de matriz, Fig. 2.6. Na matriz de dados, X , cada amostra (histograma de cor da imagem) é representada por uma linha e cada variável (índice de cor) por uma coluna.

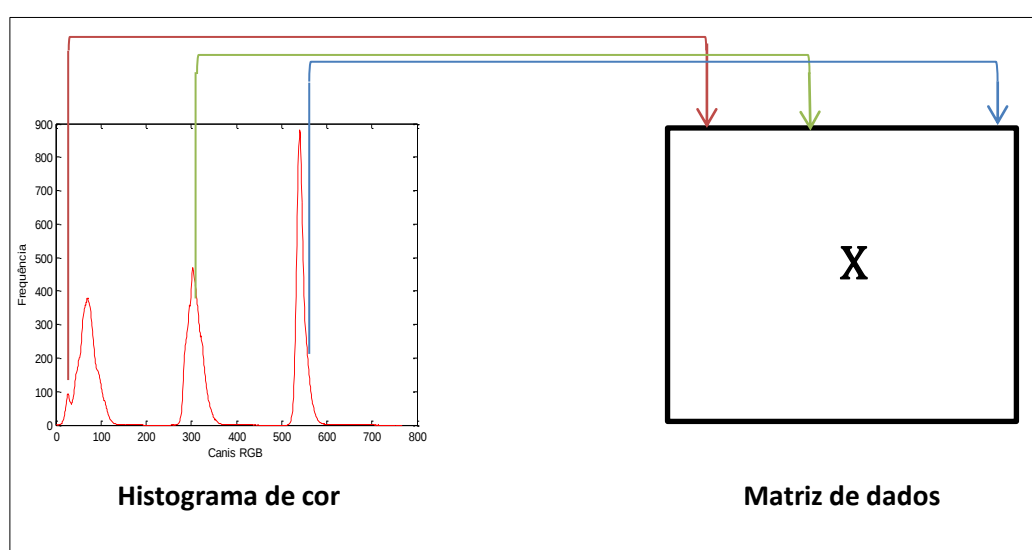


Fig. 2.6. Representação da organização dos dados de imagem para a aplicação dos métodos quimiométricos.

2.2.1. Regressão linear múltipla (MLR)

A MLR é um método de calibração multivariada que relaciona diretamente a matriz de dados, $\mathbf{X}$, que possui $\mathbf{x}_n$ variáveis, com a matriz de respostas, $\mathbf{y}$, dada pela Eq. 3:

$$\mathbf{y} = b_1\mathbf{x}_1 + b_2\mathbf{x}_2 + \dots + b_n\mathbf{x}_n \quad (3)$$

Onde os escalares b são os coeficientes de regressão do vetor $\hat{\mathbf{b}}$. Os estimadores b para novas amostras cujo conjunto de dados instrumentais é $\mathbf{X}_{val}$ podem ser determinados a partir da Eq. 4, usando o método dos mínimos quadrados (LS).

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{y} \quad (4)$$

em que $\hat{\mathbf{b}}$ é a matriz coluna que contém os estimadores b . Dessa forma a equação para estimar as novas amostras pode ser descrita substituindo a Eq. 4 na Eq. 5, onde se obtêm os valores estimados $\hat{\mathbf{y}}$, Eq. 6, para o conjunto que possui as novas amostras $\mathbf{X}_{val}$ (MARTENS & NAES, 1989):

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}_{val} \mathbf{b} \quad (5)$$

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}_{val}(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{y} \quad (6)$$

A equação apresentada para o modelo é simples. Contudo, existem dois fatores que devem ser observados quando se aplica MLR a um conjunto de dados: 1) ruído, uma vez que todos os dados da matriz $\mathbf{X}$ são utilizados no método, as informações indesejadas também são modeladas; 2) colinearidade e a quantidade de amostras e variáveis. Como se percebe através da Eq.4, a resolução pelo método dos mínimos quadrados depende da matriz inversa do produto $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$, e para isso é necessário que as linhas e colunas de $\mathbf{X}$ sejam linearmente independentes. Em outras palavras, é preciso satisfazer a condição $r(i) = r(j) = r(\mathbf{X}) \leq \min(i, j)$, onde o rank, ou posto, r da matriz de dados $\mathbf{X}$ indica a quantidade de vetores não correlacionados (MUTIHAC, 2008; MARTENS & NAES, 1989; VANDEGINSTE *et al.*, 1998).

2.2.2. Análise de componentes principais

Grandes conjuntos de dados gerados pela instrumentação, como por exemplo dados espectroscópicos e cromatográficos, além de conterem informações desnecessárias dificultam a interpretação dos resultados analíticos (HUBERT *et al.*, 2002). Nesse sentido, PCA é um algoritmo matemático que através da combinação linear das variáveis originais da matriz de dados instrumentais determina novos eixos, ou vetores ortogonais chamados de componentes principais, na direção da máxima variância dos dados, permitindo a obtenção de gráficos que descrevem o comportamento de amostras e variáveis utilizando um número menor de eixos (ADAMS, 2004).

As componentes principais (PC) podem ser obtidas através da decomposição por valores singulares (SVD) da matriz de dados originais. Esse teorema matemático é aplicado na matriz variância–covariância definida por $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$, formada a partir dos dados instrumentais $\mathbf{X}$. A SVD de $\mathbf{X}$ resulta na Eq. 7.

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^T \quad (7)$$

onde $\mathbf{U}$ e $\mathbf{V}^T$ são as matrizes dos vetores ortonormais linha e dos vetores ortonormais coluna, respectivamente, e $\mathbf{\Lambda}$ é uma matriz diagonal de valores singulares cujos elementos fora da diagonal principal são nulos. A condição de ortonormalidade de $\mathbf{U}$ e $\mathbf{V}$ é definida pela Eq. 8:

$$\mathbf{U}^T\mathbf{U} = \mathbf{V}^T\mathbf{V} = \mathbf{I} \quad (8)$$

em que $\mathbf{I}$ é a matriz identidade. As colunas de $\mathbf{U}$ e $\mathbf{V}$ são normalizadas a unidade e o somatório do produto cruzado dessas matrizes é zero, por esse motivo, $\mathbf{U}$ e $\mathbf{V}$ são chamadas de ortonormais. Uma vez que essas matrizes são ortonormais, a multiplicação de $\mathbf{U}$, ou $\mathbf{V}$, pela própria transposta resulta na identidade, $\mathbf{I}$.

Na interpretação geométrica das matrizes ortonormais obtidas por SVD, Fig. 2.7, as colunas de $\mathbf{U}$ definem os novos vetores no espaço s^i dos objetos ou amostras (linhas). Esses vetores são ortonormais e compõem um

sistema ortogonal de bases no espaço s^i . Da mesma forma, as colunas de $\mathbf{V}$ determinam a disposição ortogonal dos vetores, porém no espaço s^j das variáveis (colunas). Em comum, cada elemento das colunas nas matrizes descreve a coordenada, isto é, a direção espacial dos vetores.

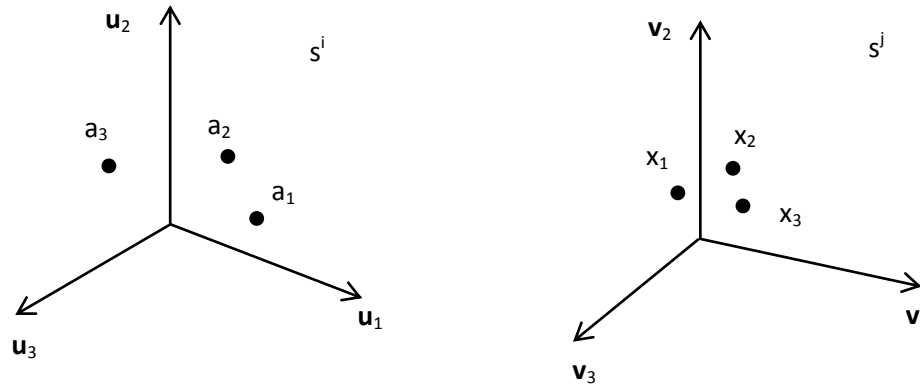


Fig.2.7. Representação geométrica da projeção das amostras a_1 , a_2 e a_3 , e das variáveis x_1 , x_2 e x_3 nos respectivos espaços s^i e s^j .

Em termos de decomposição por autovalores, as matrizes ortonormais obtidas por SVD são os autovetores calculados para $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ e $\mathbf{X}\mathbf{X}^T$, e Λ^2 os autovalores. Nesse contexto, a partir das matrizes obtidas por SDV pode-se determinar os escores $\mathbf{T}$ e os pesos $\mathbf{P}$, Eq.9 e Eq.10, que possuem os novos eixos (VANDEGINSTE *et al.*, 1998) :

$$\mathbf{T} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda} \quad (9)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{V} \quad (10)$$

As matrizes de escores $\mathbf{T}$ e os pesos $\mathbf{P}$ contêm as componentes principais $\mathbf{t}$ e $\mathbf{p}$ respectivamente, que são os vetores formados pelas colunas nas matrizes. Essas PCs são ortogonais entre si e estão dispostas em ordem decrescente de variância, ou seja, a primeira componente $\mathbf{t}_1$ e $\mathbf{p}_1$ acumula uma maior quantidade de informação em relação à $\mathbf{t}_2$ e $\mathbf{p}_2$ e assim sucessivamente. Nesse contexto, a matriz de dados $\mathbf{X}$ pode ser descrita através da Eq. 11, em termos da soma dos produtos de k quantidades de componentes principais, dos escores e dos pesos, resultantes da decomposição matricial:

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1^T + \mathbf{t}_2 \mathbf{p}_2^T + \dots + \mathbf{t}_k \mathbf{p}_k^T \quad (11)$$

A variância acumulada dos dados para cada componente principal $\mathbf{t}_k$ e $\mathbf{p}_k$ da Eq.11 pode ser calculada através da Eq. 12 (BRERETON, 2006):

$$\text{PC}_t \% = 100 \frac{\sum_{i=1}^I t_i^2}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J t_{ij}^2} \quad \text{ou} \quad \text{PC}_p \% = 100 \frac{\sum_{i=1}^I p_i^2}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J p_{ij}^2} \quad (12)$$

O percentual da variância acumulada em cada PC é um parâmetro essencial para a escolha da quantidade de eixos que define a dimensão do novo sistema. Em geral, para uma matriz de dados instrumentais $\mathbf{X}$ são determinadas $k \leq j < i$ componentes principais para descrever de maneira eficiente a variância do conjunto de dados, isto é, de modo que não há perda significativa de informação. Outra forma de se escolher a quantidade ideal de PC é através da validação cruzada, bastante usada para determinar a dimensão dos modelos de calibração PCR e PLS. Esse método será apresentado na seção 2.2.5.

2.2.3. Regressão por componentes principais

A PCR é um método utilizado em calibração multivariada cujo objetivo principal é converter os escores de PC, remanescentes da decomposição da matriz de dados instrumentais, em valores da propriedade físico-química de interesse (concentração, tamanho de partícula, pH etc.). Para isso, é feita uma regressão linear entre as $\mathbf{X}$ e $\mathbf{y}$ (respostas), onde se obtém o coeficiente de regressão $\mathbf{b}_{PCR}$ (VOGT & TACKE, 2001). Dessa maneira, as amostras do conjunto de validação, ou teste, que compõem o conjunto de dados instrumentais da matriz $\mathbf{X}_{val}$ são estimadas através da Eq. 13 (BRERETON, 2006):

$$\hat{\mathbf{y}}_{val} = \mathbf{X}_{val} \mathbf{b}_{PCR} \quad (13)$$

A equação apresentada para o modelo PCR, Eq. 13, pode ser obtida a partir da determinação dos escores $\mathbf{T}$ pela decomposição de $\mathbf{X}_{cal}$ por PCA, onde $\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{\Lambda} \mathbf{V}^T$, como foi descrito na seção 2.2.2, em que $\mathbf{T} = \mathbf{U} \mathbf{\Lambda}$. Dessa forma, o modelo pode ser construído relacionando os escores com o vetor $\mathbf{y}$

que contém os valores conhecidos, de acordo com a Eq. 14 (BRERETON, 2000).

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}\mathbf{b} \quad (14)$$

Onde $\mathbf{b}$ é obtido resolvendo LS, de forma que a solução seja $\mathbf{b} = (\mathbf{T}^T\mathbf{T})^{-1}\mathbf{T}^T\mathbf{y}$. Para a estimativa direta de amostras desconhecidas, o coeficiente do modelo pode ser obtido pela Eq. (15) (VANDEGINSTE *et al.*, 1998):

$$\mathbf{b}_{PCR} = \mathbf{P}(\mathbf{T}^T\mathbf{T})^{-1}\mathbf{T}^T\mathbf{y} \quad (15)$$

A técnica de PCR como apresentada, é vantajosa em relação à MLR, pois não há limitação matemática quando se tem um conjunto de dados altamente correlacionados, ou quando o número de objetos (amostras) é menor do que a quantidade de variáveis (j) (MILLER & MILLER, 2010). Devido à compreensão dos dados por PCA, não é necessário calcular o inverso do produto $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$.

Outro ponto importante sobre PCR é que um pequeno conjunto de variáveis escolhidas acumula a maior parte da informação, permitindo a regressão com uma quantidade $k < j$, ao contrário da MLR, onde todas as variáveis precisam ser conhecidas (BRERETON, 2000). Além disso, a ortogonalidade das PCs é outra vantagem, pois a não correlação entre as componentes faz com que o efeito de cada PC seja estimado de maneira independente. As PCs que apresentam pouca variância são negligenciadas, pois se supõe que contêm resíduos e podem comprometer a relação com $\mathbf{y}$. Isso garante que o modelo de regressão seja estável, ou seja, robusto, e não sofre alterações significativas na *performance* do modelo quando esse é perturbado.

Em contrapartida, quando as primeiras PCs que acumulam a maior parte da informação dos dados não são eficientes para determinar a relação com $\mathbf{y}$, a presença de componentes com pouca variância pode ser requerida, pois existe uma grande possibilidade de que a informação existente nessa PC contribua significativamente para aumentar a correlação com $\mathbf{y}$. Porém, isso deve ser feito somente se a adição resultar em um melhor ajuste, uma vez que a quantidade excessiva de PCs pode

comprometer o desempenho do modelo, como a presença de superajuste, onde são modeladas informações irrelevantes (ruídos) para o modelo. Além disso, caso $k = j$ o modelo de regressão se torna equivalente ao MLR, ou seja, os estimadores de $\mathbf{b}$ são iguais ($\mathbf{b}_{PCR} = \mathbf{b}_{MLR}$). Entretanto, para dados instrumentais reais a presença de colinearidade é eminente, e isso contribui de modo que a quantidade ótima de PCs seja $k < j$ (VANDEGINSTE *et al.*, 1998; MARTENS & NAES, 1989).

2.2.4. Regressão por mínimos quadrados parciais

PLS é um método de regressão que determina estimadores confiáveis de $\hat{y} = f(\mathbf{X})$ através de cálculos matemáticos buscando aumentar a relação entre os dois blocos de variáveis ($\mathbf{X}$ e $\mathbf{y}$), usando uma quantidade mínima de fatores. Esse modelo tem se tornado dominante em calibração multivariada devido à qualidade dos modelos produzidos e da fácil implementação em linguagem computacional (MARTENS & NAES, 1989; LAVINE & WORKMAN, 2010).

A regressão multivariada nesse método é feita a partir dos vetores de escores, similar ao PCR. Porém, a diferença é que no PLS a decomposição ocorre na matriz de dados instrumentais $\mathbf{X}$ e no vetor resposta $\mathbf{y}$ (propriedade físico-química), onde as informações dos dois conjuntos de dados são usadas na regressão de maneira conjunta (simultânea), com a finalidade de buscar um melhor ajuste da variância de $\mathbf{X}$ em relação à $\mathbf{y}$. Para isso, os vetores (escores) resultantes da PCA aplicada para os dois blocos são relacionados entre si através da rotação dos vetores das variáveis independentes de forma que se tenha a maior correlação entre eles. Devido a essa operação no PLS, as PCs são denominadas de variáveis latentes (LV) (GELADI & KOWALSKI, 1986; SENA *et al.*, 2007; SHARAF *et al.*, 1986).

Normalmente em quimiometria, PLS é apresentado através da relação de $\mathbf{T}$ e $\mathbf{U}$ das equações Eq.16 e Eq.17 para determinar os coeficientes do método. Entretanto, essa definição não explicita a interação dos blocos de variáveis $\mathbf{X}$ e $\mathbf{y}$.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad (16)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{U}\mathbf{q}^T + \mathbf{f} \quad (17)$$

Diante disso, o algoritmo PLS não ortogonalizado para o vetor $\mathbf{y}$ desenvolvido por Harald Martens (MARTENS & NAES, 1989) pode ser usado para exemplificar detalhadamente o processo matemático iterativo desse método de calibração.

Nesse algoritmo os escores de PCA são modificados a partir de uma leve rotação dos eixos das PCs, para isso é necessário um novo conjunto de pesos, que no PLS é representado por $\mathbf{W}$. Além do mais, as LV ou fatores, são estimados uma de cada vez. Os escores $\mathbf{T}$ não são ortogonais fazendo com que o produto $\mathbf{T}^T\mathbf{T}$ não resulte em uma matriz diagonal e, diante disso, a relação entre $\mathbf{T}$ e $\mathbf{y}$ não pode ser executada independentemente para cada fator. Uma regressão por LS, simultaneamente, em todos os vetores de $\mathbf{T}$ faz-se necessária para estimar os pesos $\mathbf{q}$ do vetor $\mathbf{y}$. Pelos motivos apresentados, o algoritmo é denominado de PLS não ortogonalizado para o vetor $\mathbf{y}$.

O algoritmo é descrito, basicamente, em quatro etapas para construção do modelo. Na primeira etapa são estimados os pesos $\mathbf{W}$ que maximizam a covariância entre os blocos, sob a condição de que $\mathbf{W}^T\mathbf{W}$ seja um escalar unitário. Isso é feito relacionando os dados centrados nas médias de $\mathbf{X}$ e $\mathbf{y}$ de acordo com a Eq. 18, cuja solução é a Eq.19.

$$\mathbf{X} = \mathbf{y}\mathbf{W}^T + \mathbf{E} \quad (18)$$

$$\mathbf{W} = c\mathbf{X}^T\mathbf{y} \quad (19)$$

onde $\mathbf{W}$ são os pesos estimados de $\mathbf{X}$, usando LS, e $\mathbf{E}$ os resíduos. O coeficiente c é o fator de autoescalamamento que garante a normalização da matriz $\mathbf{W}$ para comprimento 1. Esse fator é calculado através da Eq.20.

$$c = (\mathbf{y}^T\mathbf{X}\mathbf{X}^T\mathbf{y})^{-0,5} \quad (20)$$

A segunda etapa consiste em determinar a estimativa dos escores $\mathbf{T}$ da matriz de dados $\mathbf{X}$, resolvendo a Eq.21 por LS, cujo resultado é apresentado na Eq.22.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{W}^T + \mathbf{E} \quad (21)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{X}\mathbf{W} \quad (22)$$

Os pesos $\mathbf{q}$ referentes ao vetor $\mathbf{y}$ são determinados na terceira etapa a partir da Eq. 23, cuja solução usando LS é a Eq.24.

$$\mathbf{y} = \mathbf{t}_1\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{t}_k\mathbf{q}_k + \mathbf{f} \quad (23)$$

$$\mathbf{q} = (\mathbf{T}^T\mathbf{T})^{-1}\mathbf{T}\mathbf{y} \quad (24)$$

Como foi citado no § 2º, pág. 17, a obtenção de $\mathbf{q}$ não pode ser feita para cada LV devido à não ortogonalidade dos escores $\mathbf{T}$. Por isso, a regressão é aplicada simultaneamente para todos os vetores dos escores. Assim, o cálculo da Eq. 24 pode ser feito utilizando o método MLR.

A quarta etapa é a determinação dos coeficientes do modelo de calibração que é dado por $\mathbf{b}_{PLS} = \mathbf{W}\mathbf{q}$ e a estimativa de $\mathbf{y}$ calculada através da Eq.25 para o coeficiente linear $\hat{\mathbf{b}}_0 = \bar{\mathbf{y}} - \bar{\mathbf{X}}^T\mathbf{b}_{PLS}$:

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{X}\mathbf{b}_{PLS} \quad (25)$$

A previsão de novas amostras pode ser feita de forma direta utilizando a Eq. 26:

$$\hat{\mathbf{y}}_{val} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{X}_{val} \mathbf{b}_{PLS} \quad (26)$$

As informações/resíduos não modelados para cada variável latente k , são obtidos subtraindo as LV da matriz de dados originais, de forma que a primeira LV gera os resíduos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{F}$:

$$\mathbf{E} = \mathbf{X}_{k-1} - \mathbf{t}_k\mathbf{w}_k^T \quad (27)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{y} - \mathbf{t}_1\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{t}_k\mathbf{q}_k \quad (28)$$

O desenvolvimento do algoritmo apresentado é parecido com NIPALS (*Nonlinear Iterative Partial Least Square*). A diferença, porém, consiste na forma de como são subtraídas as variáveis latentes (GELADI & KOWALSKI, 1986). Outros algoritmos, como o SIMPLS (*Straightforward implementation of a statistically inspired modification of the PLS*), também são usados em programas computacionais para o cálculo do PLS, além de PCA e PCR (JONG, 1992). Em tese, os algoritmos NIPALS e SIMPLS se distinguem pela descrição matemática, pois a diferença dos resultados não é significativa (MARTENS & NAES, 1989; VANDEGINSTE *et al.*, 1998).

As vantagens de se usar o método de calibração PLS em relação aos métodos de calibração multivariada MLR e PCR podem ser enumeradas (BRO, 2003):

- 1) A maximização da variância entre os dados de X e y torna o método PLS mais vantajoso que o PCR, pois leva em consideração as informações das respostas.
- 2) O efeito dos ruídos e a colinearidade, que comprometem a eficiência da MLR, são minimizados através da decomposição vetorial da matriz X .
- 3) O modelo PLS, ao contrário da MLR, pode ser construído na presença de interferentes, desde que esses estejam no conjunto a ser validado.
- 4) Pode-se construir o modelo PLS mesmo que o número de amostras seja menor que o de variáveis, fator limitante para MLR.

2.2.5. Validação cruzada

Na etapa de construção do modelo de calibração a determinação do número de eixos (componentes principais, no caso de PCR ou variáveis latentes para PLS) é uma operação importante para a obtenção de um modelo que consiga estimar os dados com alto nível de precisão. Essa operação é realizada através de uma validação interna que tem por objetivo construir modelos de calibração testando diferentes quantidades de eixos. Essa operação é chamada de validação cruzada (CV, *Cross Validation*), cujo

método *leave-one-out* é mais utilizado nesse processo. Esse método consiste em retirar uma amostra do conjunto de calibração e construir um modelo de regressão com o restante das amostras. Feito isso, utiliza-se esse modelo para prever a amostra deixada de fora da modelagem, e assim o processo é repetido até que todas as amostras sejam testadas. O erro calculado para verificar a exatidão da estimativa das amostras testadas é dado pela raiz quadrada do erro médio quadrático da validação cruzada (RMSECV), Eq. 29. A escolha da quantidade ideal de variáveis (eixos) ocorre a partir da observação do gráfico do número de eixos em função do RMSECV, onde essa quantidade indicada é a que fornece o menor erro, ou o nível, a partir de onde não se observa nenhuma melhora significativa no modelo (BRERETON, 2006).

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (\hat{y}_{cal_i} - y_i)^2}{n}} \quad (29)$$

Na Eq. 29, $\hat{y}_{cal}$ é o conjunto de dados dos parâmetros usados para a construção do modelo, y são os dados experimentais e n é o grau de liberdade (número de amostras da calibração).

2.2.6. Parâmetros estatísticos para avaliação dos modelos de calibração multivariada

O desempenho dos modelos de calibração multivariada pode ser avaliado através da concordância entre os valores calculados e medidos, do ajuste do modelo, da linearidade, da análise do erro sistemático e tendências e do teste F . Esses parâmetros estatísticos estão enumerados a seguir.

- 1) Para verificar a concordância entre os valores medidos e estimados utilizou-se as raízes quadradas dos erros médios de calibração (RMSEC) e de validação (RMSEP), calculados pelas Eq. 30 e 31.

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_{cal_i} - y_i)^2}{n_{cal} - k}} \quad (30)$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_{val_i} - y_i)^2}{n_{val}}} \quad (31)$$

onde $\hat{y}_{val}$ são os valores estimados, ou previstos do conjunto de validação, $\hat{y}_{cal}$ os valores calculados na etapa de calibração, y os valores experimentais, n_{cal} e n_{val} o número de amostras do conjunto de calibração e validação, respectivamente.

No cálculo do RMSEC, para dados não centrados na média, ocorre perda de graus de liberdade a medida que são inseridas componentes principais ou variáveis latentes, por isso, o denominador é $n_{cal} - k$. Caso $n_{cal} \gg k$ essa aproximação pode ser desprezada (BRERETON, 2000).

- 2) O gráfico da correlação entre os valores medidos e estimados e o seu coeficiente de correlação, r^2 , é um parâmetro analisado para verificar o ajuste do modelo.
- 3) A linearidade do modelo pode ser avaliada qualitativamente a partir do gráfico dos erros relativos do conjunto de validação, calculados pela Eq. 32, versus os valores experimentais y .

$$E\% = \left(\frac{y_{val} - y}{y} \right) * 100 \quad (33)$$

- 4) O teste estatístico F é usado para verificar se a diferença entre as variâncias dos modelos é significativa. Para isso, utiliza-se a variância dos erros (MSEP) dos modelos para a resolução da Eq. 34.

$$F_{v1v2} = \frac{MSEP1}{MSEP2} \quad (34)$$

Sendo $v1$ e $v2$ os graus de liberdade e $MSEP_1 > MSEP_2$.

- 5) O teste para verificar a significância de erros sistemáticos e tendências (bias), onde o t_{bias} pode ser calculado através da Eq. 35 (ASTM E1655-05) usando o desvio padrão dos erros da validação (SDV). Esse teste verifica se o t calculado com n (número de

amostras do conjunto de validação) é maior que o t tabelado com 95% de confiança. Se isso acontece, então o erro sistemático é significativo. Caso contrário, o erro associado pode ser ignorado (BRAGA & POPPI, 2004).

$$t_{bias} = \frac{|\bar{e}|\sqrt{n}}{SDV} \quad (35)$$

Na Eq. 35, o erro médio $\bar{e}$ pode ser calculado através do somatório da diferença entre o valor de referência y e o y_{val} , dividido pelo grau de liberdade n . Já o valor do SDV é calculado pela Eq. 36.

$$SDV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(\hat{y}_i - y_{val_i}) - \bar{e}]^2}{n-1}} \quad (36)$$

2.3. Seleção das variáveis

Os métodos de calibração multivariada apresentados até o momento, podem fornecer modelos com alta *performance*. Porém, a capacidade de previsão desses métodos pode ser comprometida, seja devido à quantidade de amostras, à presença de ruídos e informações desnecessárias no conjunto de dados, ou até mesmo ao número de variáveis no modelo de calibração. Esses efeitos podem ser minimizados usando técnicas de seleção das variáveis (BALABIN & SMIRNOV, 2011; BRO & ANDERSEN, 2010).

Mesmo que no modelo de calibração a dimensão dos dados seja reduzida, como nos métodos PCR e PLS, não significa que todas as variáveis estejam correlacionadas com a propriedade de interesse. Por esse motivo, a seleção das variáveis se torna uma ferramenta útil para melhorar o modelo diminuindo os erros de previsão, aumentando a correlação entre a matriz $\mathbf{X}$ e $\mathbf{y}$, facilitando o entendimento do modelo e reduzindo, ou eliminando, variáveis redundantes (BRO & ANDERSEN, 2010). Nesse sentido as vantagens de se utilizar técnicas de seleção de variáveis em

modelos de calibração podem ser destacadas por (GÓMEZ-CARRACEDO, 2007):

- 1) Redução no custo da aquisição dos dados: devido ao número menor de variáveis usadas na classificação, ou determinação, de um parâmetro, um menor tempo é requerido para obtê-las. Isso leva a um menor tempo de análise, contribuindo para alta produtividade em laboratório.
- 2) Aumento da velocidade de cálculo do modelo para classificação e determinação: com o baixo número de variáveis o tempo de processamento dos cálculos é reduzido em situações em que se tem um grande conjunto de dados, ou o algoritmo computacional requer um tempo considerável de máquina como, por exemplo, redes neurais artificiais (ANN).
- 3) Melhora do desempenho do algoritmo quimiométrico: com já mencionado, a quantidade excessiva de informações instrumentais pode comprometer a capacidade preditiva ou de classificação do modelo.
- 4) Melhora na interpretação do modelo de calibração: modelos como menos variáveis podem ser facilmente entendidos, isto é, as informações químicas podem ser extraídas de maneira fácil, o que resulta em uma melhor compreensão do comportamento dos dados e dos parâmetros estatísticos do modelo.

As técnicas de seleção de variáveis atuam construindo modelos a partir de variáveis que possam maximizar a correlação com a propriedade a ser estimada e, assim, o conjunto de variáveis escolhido é aquele que fornece o menor erro de previsão (PIMENTEL *et al.*, 2007). Esse procedimento poderia ser feito a partir de uma combinação de todas as p variáveis possíveis para determinar a melhor variável m que garanta a melhor *performance* do modelo, resultando em $\frac{p!}{(m!(p-m))!}$. Entretanto esse método não é viável, pois é dispendioso e requer um tempo computacional elevado (BROADHURST, 1997). Porém, em calibração multivariada existem métodos de seleção de variáveis como o de regressão por mínimos

quadrados parciais por intervalo (iPLS), o Algoritmo Genético (GA) e o Algoritmo das Projeções Sucessivas (APS) que desempenham esse processo de seleção de forma robusta e com baixo custo computacional.

2.3.1. Algoritmo genético

A seleção de variáveis por GA é baseado no processo evolutivo de Darwin no qual indivíduos com maior aptidão sobressaem sobre os menos aptos. Nesse contexto, o algoritmo genético aplicado à química busca selecionar variáveis do conjunto de dados espectrais que forneçam a melhor resposta (menor erro de previsão). Para isso são criadas populações de indivíduos (cromossomos) aleatórios a partir de uma combinação codificada de variáveis, e em seguida são calculados os modelos para cada cromossomo. Ao fim do processo é verificada a aptidão do indivíduo analisando o seu erro de previsão. Os indivíduos que apresentam menor erro são aproveitados e geram outras populações e os de maior erro são rejeitados (BRO & ANDERSEN, 2010; LEARDI & GONZÁLES, 1998; GAUDIO *et al.*, 2002).

O processo de seleção das variáveis pode ser finalizado caso a resposta seja alcançada, ou repete-se o procedimento até a obtenção da resposta desejada. Durante o processo da construção dos modelos podem ocorrer mutações e cruzamentos entre os indivíduos. As etapas da seleção de variáveis por GA são apresentadas abaixo (COSTA FILHO & POPPI, 1999; LUCASIUS & KATEMAN, 1994).

- 1) Codificação: antes de criar a população de cromossomos, são geradas sequências binárias para a formação de cada cromossomo. Nesse caso, os cromossomos serão subconjuntos de variáveis a serem testadas. A codificação binária é dada de forma que em “1” a variável é selecionada e em “0” é descartada.
- 2) Criação da população: as populações de cromossomos são construídas de forma aleatória com auxílio de um gerador randômico. Após essa formação, ocorre a tradução, Fig. 2.8, onde os códigos são substituídos por variáveis. O resultado é uma sequência aleatória de variáveis selecionadas do conjunto de dados originais, que estão

contidas em subconjuntos (cromossomos) que formam a população inicial. Dessa maneira, para cada subconjunto é aplicado o algoritmo de regressão (PLS ou MLR) para a construção dos modelos.

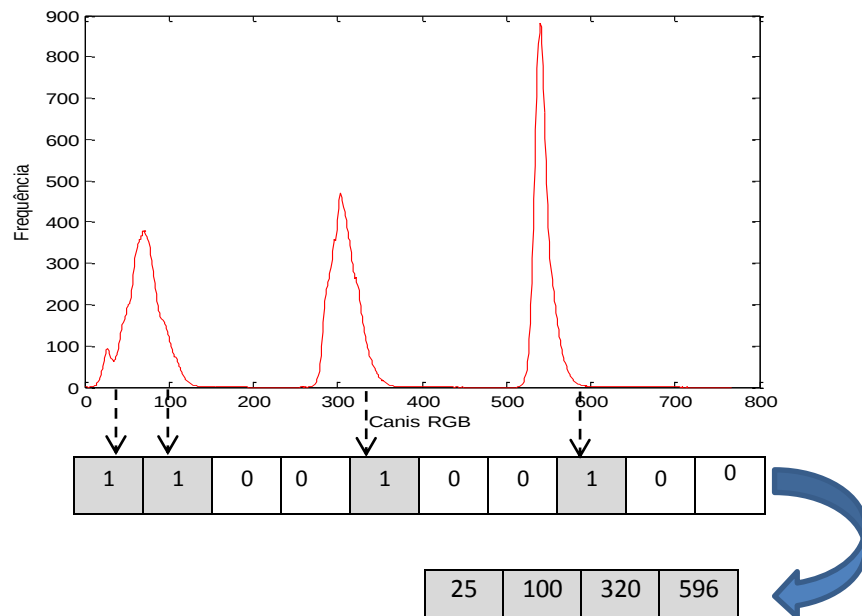


Fig. 2.8. Representação da etapa de codificação e tradução para a formação do indivíduo ou subconjunto de variáveis em GA.

3) **Avaliação das respostas:** a avaliação das respostas é feita em termos do RMSECV dado após a aplicação da regressão nos subconjuntos, o valor determinado pelo erro médio é dado a partir da diferença entre o valor estimado e o valor experimental. A resposta associada a cada indivíduo (cromossomo) indicará se ele será aproveitado ou rejeitado.

4) **Cruzamentos:** durante o processo de seleção pelo GA podem ocorrer cruzamentos (crossover) ou mutações, isso ocorre quando se determina um número grande de gerações e os operadores de crossover e mutação se aplicam em subconjuntos com as melhores repostas. O cruzamento nada mais é que uma troca de material genético entre indivíduos escolhidos sistematicamente a partir da função avaliação (RMSECV), onde os genes dominantes são

trocados, ou seja, as variáveis que fornecem a melhor relação com o parâmetro de interesse são permutadas.

5) Mutações: são alterações feitas nos indivíduos, onde há substituição de um código nos subconjuntos selecionados das etapas anteriores. Caso a modificação resulte em um indivíduo mais apto, essa característica será passada a outras gerações. A Fig. 2.9 apresenta um fluxograma com o resumo das etapas do GA.

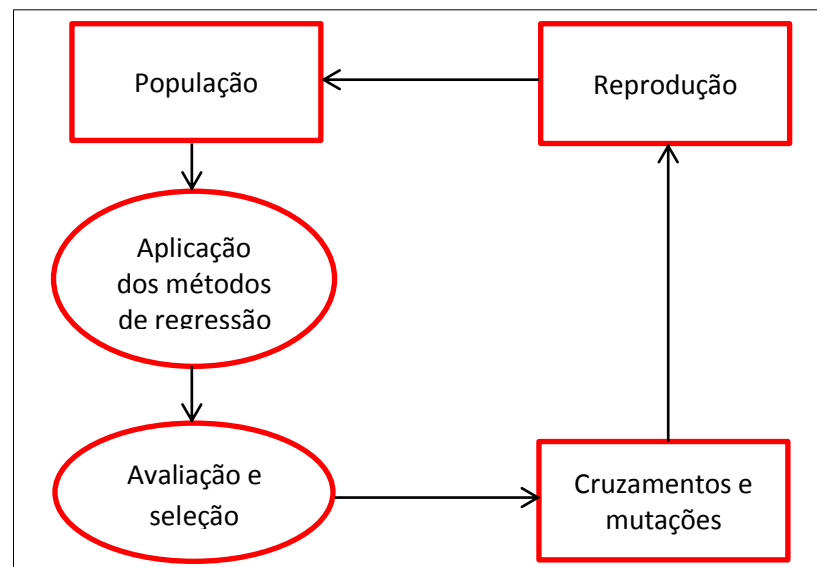


Fig. 2.9. Fluxograma resumido das etapas do ciclo do algoritmo genético.

2.3.2. Algoritmo das projeções sucessivas

Com o objetivo de minimizar os problemas de colinearidade da MLR, o APS tem se mostrado uma boa alternativa para seleção de variáveis na calibração multivariada, visto que matematicamente é um algoritmo simples e que fornece bons modelos usando a MLR (BALABIN & SMIRNOV, 2011; RAIMUNDO *et al.*, 2003). O APS consiste em três fases. Primeiro é realizada uma sequência de projeções a partir de uma variável (vetor) inicial que possui a maior norma. A segunda fase consiste da avaliação das cadeias de vetores selecionados; e a terceira fase é a eliminação das cadeias de variáveis que forneceram menor capacidade preditiva (GALVÃO *et al.*, 2007; DANTAS FILHO *et al.*, 2004).

Basicamente a primeira fase é uma sequência de projeções em um subespaço ortogonal a um vetor inicial j_1 selecionado. Em seguida são feitas

várias projeções dos vetores remanescentes de forma que será selecionado um vetor j_2 que possua a máxima quantidade de informações não contidas em j_1 . Esse novo j_2 é tomado como referência e o processo se repete até que se tenha um máximo de j_n vetores ortogonais. Terminada a primeira fase, os vetores selecionados são relacionados com o vetor y construindo-se um modelo de MLR onde são atribuídos os erros de previsão a cada cadeia selecionada na etapa anterior e, por último, a cadeia de variáveis que apresenta o menor erro da validação cruzada (RMSECV) é escolhido (ARAÚJO *et al.*, 2001).

2.3.3. Seleção de variáveis por intervalos iPLS e biPLS

O método de seleção de variáveis por intervalos consiste na divisão do espectro em uma determinada quantidade de intervalos e na construção de modelos PLS para cada um deles. O resultado é apresentado na forma de um gráfico com os valores do RMSECV e o número de variáveis latentes usadas para cada modelo (Fig. 2.10).

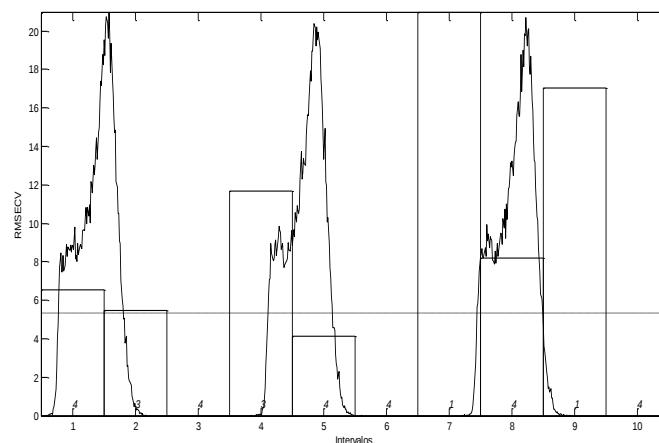


Fig. 2.10. Resultado da aplicação do iPLS. A linha tracejada é referente ao RMSECV utilizando todas as variáveis do histograma, os retângulos indicam os intervalos usados para a construção de cada modelo e os números nos intervalos a quantidade de VL usado.

A seleção de intervalos pode ser feita de modo direto ou reverso (biPLS). No biPLS um intervalo é deixado de fora por vez. Esse procedimento é repetido até que todos os intervalos sejam testados. Desse

modo, o intervalo que apresentar o maior RMSECV em cada modelo é eliminado (LEARDI & NORGAARD, 2004). Nessa técnica, regiões do espectro que não possuem correlação com a propriedade de interesse são suprimidas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Os reagentes apresentados na Tab. 1 foram utilizados para o desenvolvimento da Dissertação, e não foram previamente purificados.

Tab. 1. Reagentes utilizados na etapa experimental.

Reagentes	Fabricante
Cloreto de cobalto II 98%	Aldrich
Cloreto de ferro III 98%	Aldrich
HCl P.A.	VETEC
Hidróxido de sódio P.A.	Dinâmica
Ácido oleico P.A.	Labsynth
Ácido esteárico P.A.	Isofar
Etanol 99,5%	Dinâmica
Acetona P.A.	Synth

3.2. Síntese e funcionalização das nanopartículas de ferrita de cobalto

As nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas pelo método de coprecipitação dissolveu-se 0,04 e 0,08 mol dos cloretos de cobalto (II) e ferro (III) respectivamente, em 200 mL de água destilada e 10 mL de HCl P.A. (WANG *et al*, 2011). A solução de sais de cloretos foi gotejada lentamente em 100 mL de uma solução aquosa de NaOH 3,0 mol L⁻¹ sob agitação mecânica de 20.000 rpm à 70 °C.

Após a precipitação da ferrita, a suspensão foi deixada sob agitação vigorosa por 3 horas até atingir a temperatura de aproximadamente 90 °C. Depois desse período de digestão foram separadas duas alíquotas. Na alíquota I adicionou-se 500 mL de água destilada em ebulição e, em seguida, foram gotejados 10 mL de AO. Essa mistura ficou sob agitação à temperatura de 80 °C por 2 horas.

Ao término desse processo, o precipitado foi lavado em duas etapas, primeiro com 300 mL de água destilada sob agitação por cinco vezes. Na segunda etapa procedeu-se da mesma forma, porém utilizando-se etanol

como solvente. Após a lavagem, o material foi levado para a estufa a 80 °C por 6 horas, para o processo de secagem, e depois transferido para o dessecador onde permaneceu por 12 horas.

Para o recobrimento, das nanopartículas da alíquota II com AE, dissolveu-se 10 g em uma solução 2:1 de acetona e HCl P.A. a 60 °C e, em seguida, essa mistura foi adicionada à suspensão de ferrita de cobalto a 90 °C. Após a precipitação do gel, o material foi lavado com acetona e deixado na estufa a 80 °C por 6 horas para a secagem e em seguida no dessecador por 12 horas. A Fig. 3.1 ilustra o processo de síntese e recobrimento da ferrita de cobalto.

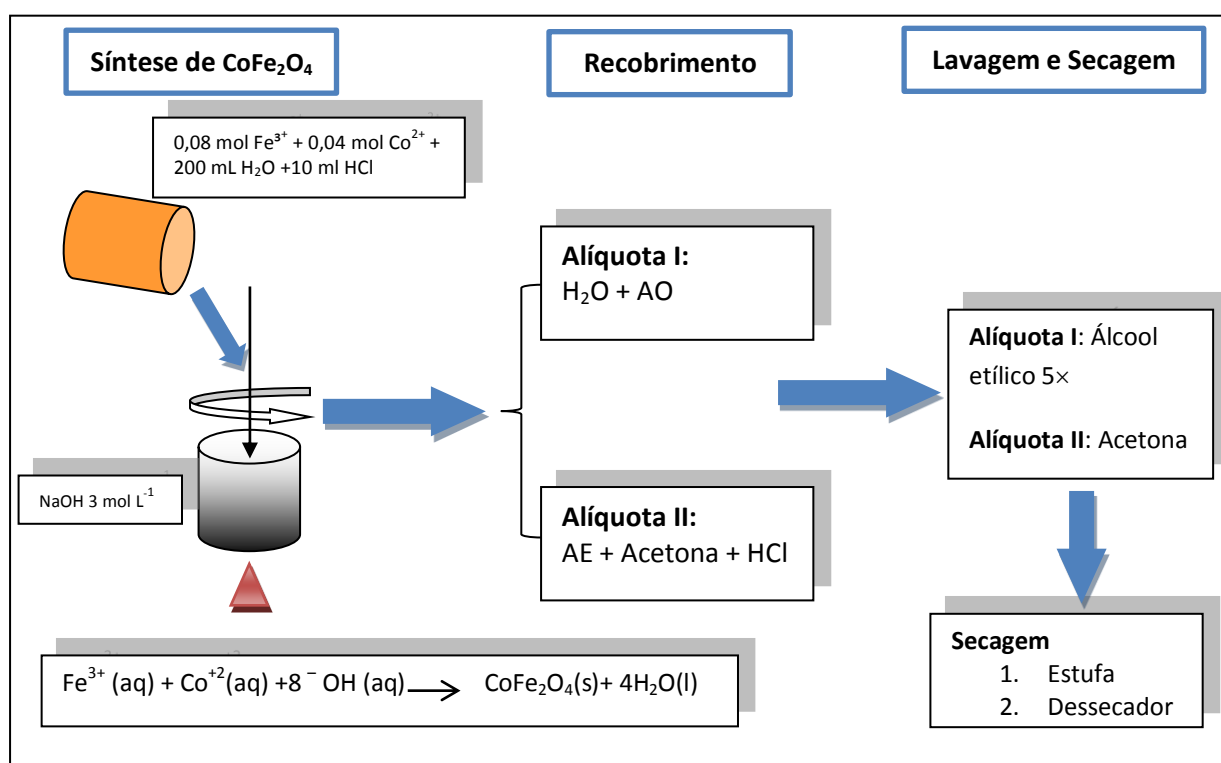


Fig. 3.1. Esquema da síntese por coprecipitação e a funcionalização da ferrita de cobalto com ácido oleico e ácido esteárico.

3.3. Caracterizações do produto da síntese

3.3.1. Difração de raios-X

Os difratogramas obtidos através da caracterização do material por difração de raios-X (DRX) foram obtidos através de um difratômetro

SHIMATZU-6000 com radiação do tipo $\text{CuK}\alpha$, em 40 kV de voltagem e corrente de 30 mA. A varredura 2θ foi feita em uma faixa de 10° a 80° com velocidade de 2° por minuto em fases de $0,02^\circ$. Além da caracterização do material, os dados obtidos também foram utilizados para calcular o tamanho médio do cristalito usando a equação de Debye-Scherrer, Eq. 37, considerando o valor da largura à meia altura do pico de maior intensidade. Para a ferrita de cobalto, esse é o pico com reflexão no plano (311).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \text{ com } \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (37)$$

nessa equação D é o diâmetro do cristalito, K o fator de correção (igual a 0,9), λ o comprimento de onda do $\text{CuK}\alpha$, $\cos\theta$ o ângulo de Bragg, β é o valor corrigido, da largura à meia altura (FWHM) do pico de maior intensidade no difratograma (em radianos). A correção do erro instrumental é feita usando o FWHM da amostra representado na Eq. 37 por B subtraído do valor do FWHM do padrão de silício b .

3.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As amostras de ferrita de cobalto pura e recoberta (gel) foram trituras e dispersas em KBr para serem analisadas por espectroscopia de infravermelho. O aparelho utilizado foi um espectrômetro Bomem Michelson MB 100, Series Hartmann & Braunn, onde os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras.

3.3.3. Análise termogravimétrica

A análise por decomposição térmica (TG) foi realizada em um equipamento SHIMADZU modelo DTG-60H. O gel de ferrita foi aquecido em um cadinho de alumina, em atmosfera de nitrogênio, com velocidade de fluxo de 50 mL min^{-1} , com rampa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ no intervalo de 25°C a 800°C . A massa inicial pesada foi de 30 mg.

3.3.4. Espectroscopia Mössbauer

A análise instrumental feita por Mössbauer foi realizada em um transdutor WEISS com aceleração constante em duas temperaturas:

ambiente (27 °C) e nitrogênio líquido (-193 °C). A fonte de radiação usada foi ^{57}Co em uma matriz de Ródio, calibrado com uma folha fina de Fe. O ajuste dos espectros foi feito usando o programa Mosswin.

3.3.5. Magnetometria de amostra vibrante

As curvas magnéticas foram obtidas a partir da análise instrumental de medidas magnéticas pelo método de magnetometria de amostra vibrante (VSM) feitas em um equipamento ADE magnetics modelo EV-9 com campo magnético de 20 KOe. A análise foi realizada na temperatura ambiente (25 °C).

3.3.6. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Para a determinação do raio hidrodinâmico dos fluidos magnéticos foi realizada a análise por DLS feito em um equipamento Malvern Instruments modelo Zetasizer nano-ZS ZEN3600.

3.4. Preparação dos ferrofluidos

No processo de preparação dos ferrofluidos, uma primeira etapa de testes foi realizada para verificar qual a melhor e mais simples via para dispersar os óxidos magnéticos. Nessa etapa as condições de dispersão aplicadas foram as mesmas para os ferrofluidos com nanopartículas de ferrita de cobalto recobertas com ácido esteárico (FFAE) e com ácido oleico (FFAO). Dessa forma foi realizado um planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} para otimizar a dispersão das nanopartículas surfactadas. Os fatores estudados nessa dispersão foram: concentração, tipo de agitação e tempo de agitação, em dois níveis, Tab. 2.

Tab. 2. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} .

Fatores	Nível Mínimo (-)	Nível Máximo (+)
Concentração (v/v)	0,02%	0,06%
Tipo de agitação	Ultrassom	Turrax
Tempo de agitação	10 min	30 min

No processo de preparação dos experimentos uma suspensão concentrada foi preparada para cada material, adicionando 1 g dos óxidos magnéticos em 100 mL de óleo mineral e, em seguida, essa suspensão foi homogeneizada em ultrassom por 10 min. Os fluidos foram preparados seguindo as condições do planejamento da Tab. 3.

Tab. 3. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial fracionário.

Experimento	Concentração (v/v)	Tipo de agitação	Tempo de agitação
1	0,02% (-)	Ultrassom (-)	30 min (+)
2	0,06% (+)	Ultrassom (-)	10 min (-)
3	0,02% (-)	Turrax (+)	10 min (-)
4	0,06% (+)	Turrax (+)	30 min (+)

3.5. Aquisição das imagens

As imagens foram obtidas utilizando uma câmera CCD Canon 3.2 megapixel com função de alta definição de imagem no formato TIFF (Tagged Image File Format) e JPEG (Joint Photographic Experts Groups). No processo de registro das imagens foi montado um aparato, Fig. 3.2, com duas lâmpadas fluorescentes de 100 W em um local com fundo branco.

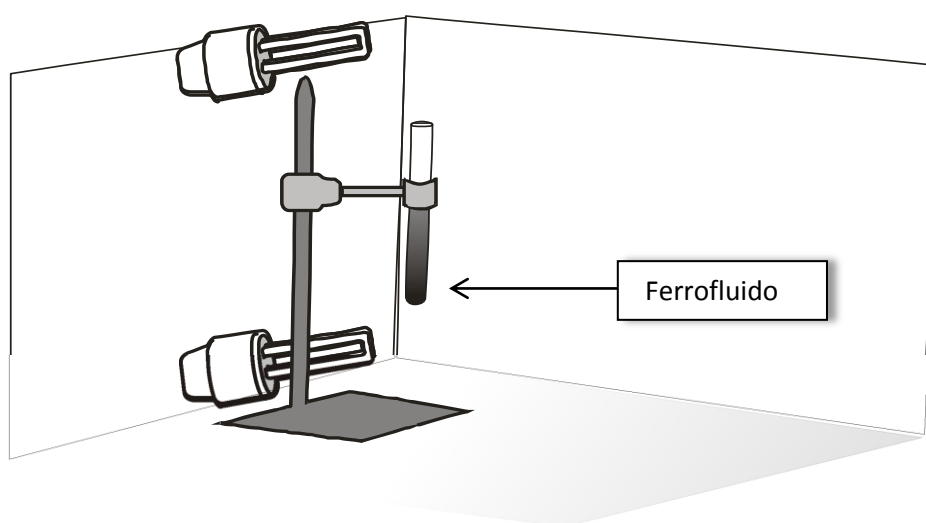


Fig. 3.2. Esquema montado para a obtenção das amostras de imagens.

3.6. Manipulação e tratamento das imagens

Cada imagem de 2048x1536 pixels no formato TIFF, ou JPEG, foi registrada em triplicata. Os softwares MATLAB® R2011b (7.13.0.564) e Image Processing Toolbox 8.0 foram usados para armazenar, a partir da imagem original, uma nova imagem *truecolor* como um arranjo tridimensional de 249x68x3. Ou seja, para cada canal de cor R, G e B obteve-se uma matriz de dimensão 249x68. Essa nova imagem consiste da parte da imagem original que contém apenas o tubo de ensaio com o ferrofluido, conforme a Fig. 3.3. Em seguida, histogramas de frequências para cada um dos canais de cores foram obtidos. Como cada canal de cor tem 256 índices de cor (0 a 255), um novo vetor de dimensão 768x1 resultou, para cada nova imagem, da justaposição dos três vetores R, G e B. A matriz de dados foi construída, assim, a partir dos histogramas médios para cada imagem (linhas) e os 768 índices de cor (colunas).

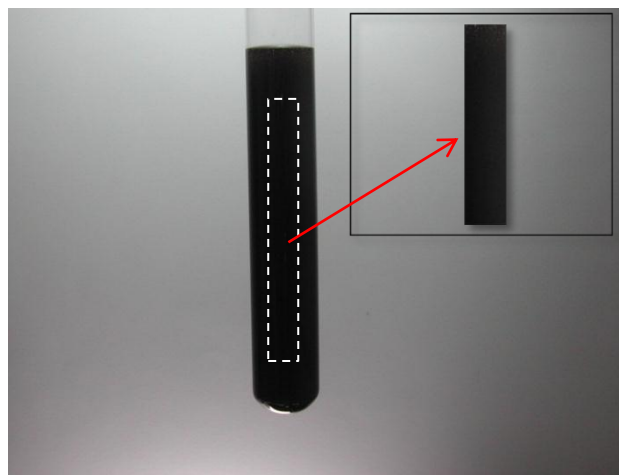


Fig. 3.3. Representação do procedimento para o redimensionamento da imagem. No detalhe (canto superior direito), o segmento da imagem usada para análise.

Para aplicação da PCA, os dados de imagens obtidos para o FFAO foram pré-processados aplicando alisamento Savitzky Golay com janela de 15 pontos e o filtro SNV. Para o FFAE os dados foram normalizados por MSC, centrados na média e aplicado alisamento Savitzky Golay com janela de 15 pontos. Nos dados de imagem do FFNP foi feito um alisamento Savitzky Golay com janela de 15 pontos e depois normalizados por MSC.

Como se observa na Tab. 4, foram também usados métodos de calibração multivariada nos dados de imagens do FFNP, para a determinação do tempo de sedimentação e em dados de imagens do FFAO para a estimativa da concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral.

Tab. 4. Métodos quimiométricos aplicados para o estudo dos ferrofluidos.

Fluidos magnéticos	Avaliação da estabilidade	Previsão do tempo de sedimentação	Previsão da concentração de partículas
FFAO	PCA	—	PCR, PLS, MLR, APS e GA.
FFAE	PCA	—	—
FFNP*	PCA	PCR, PLS, MLR, iPLS, biPLS, APS e GA.	—

* Ferrofluido com nanopartículas não recoberta.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS DE DISCUSSÕES

4.1. Síntese e funcionalização da ferrita de cobalto

O material sintetizado foi obtido por meio da coprecipitação dos cloretos de cobalto (II) e ferro (III) em meio básico. Esse processo ocorreu com o gotejamento lento dos cloretos em uma solução concentrada de hidróxido de sódio, sob forte agitação e baixa temperatura de reação – nessas condições, espera-se a formação de um produto com alto grau de pureza (LEITE *et al.*, 2012), com partículas de tamanhos pequenos, além da baixa formação de aglomerados magnéticos (CAMILO, 2006). Após a precipitação, o material foi separado em dois grupos: 1) nanopartículas surfactadas com AO e 2) nanopartículas surfactadas com AE. A surfactação das nanopartículas de ferrita de cobalto teve como principal objetivo aumentar a interação por forças de Van Der Waals e por efeito estérico das cadeias carbônicas quando dispersadas em óleo mineral. Sob essas condições a dispersão e a permanência das nanopartículas em suspensão é favorecida (YAMINI & REZAEI, 2010).

O procedimento de lavagem durante a etapa experimental é fundamental para garantir a pureza do material obtido, uma vez que a presença de compostos secundários como cloreto de sódio e reagentes remanescentes da síntese pode contaminar o produto final. Por isso utilizou-se água destilada para o arraste de cloretos, e os solventes etanol e acetona foram utilizados para a remoção do excesso de surfactantes orgânicos nas nanopartículas recobertas com AO e AE, respectivamente.

4.2. Planejamento Fatorial aplicado na preparação dos nanofluidos

Um planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} foi utilizado para otimizar a dispersão das nanopartículas magnéticas. Esse planejamento visou um menor número possível de etapas empregadas na preparação dos ferrofluidos. Os fatores utilizados na aplicação do planejamento foram escolhidos de acordo com sua importância para a obtenção de fluidos estáveis, conforme estudos já realizados sobre a estabilidade dos nanofluidos (WANG & MUJUMDAR, 2007; GHADIMI *et al.*, 2011). Dessa

forma escolheram-se os fatores concentração, que é apresentado na literatura (Li *et al.*, 2009), como um parâmetro com alta relevância para a obtenção de fluidos estáveis; o tipo de agitação, que proporciona a distribuição das nanopartículas no fluido de base além de auxiliar na quebra de aglomerados; e o tempo de agitação, que pode contribuir para a homogeneidade da suspensão e a redução de aglomerados.

A resposta avaliada para o planejamento fatorial aplicado foi o tempo, em dias, em que a suspensão permaneceu estável. Inicialmente, esse parâmetro foi avaliado a partir da presença dos sedimentos na parte inferior do tubo de ensaio – a homogeneidade da suspensão não foi avaliada. Na Tab. 5 são apresentados os tempos de estabilidade para os quatro experimentos realizados.

Tab. 5. Planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} . Respostas do tempo de estabilidade para cada experimento realizado.

Experimento	Concentração (%v/v)	Tipo de agitação	Duração		
			da agitação (min)	Estabilidade (dias) FFAE	FFAO
1	0,02 (–)	Ultrassom (–)	30 (+)	7	6
2	0,06 (+)	Ultrassom (–)	10 (–)	4	4
3	0,02 (–)	Turrax (+)	10 (–)	7	5
4	0,06 (+)	Turrax (+)	30 (+)	3	4

Os experimentos realizados para FFAE e FFAO mostraram que, dentre os fatores avaliados, a diluição foi o mais importante para a determinação da estabilidade desses fluidos. O efeito calculado para esse parâmetro (-3,5 dias) foi, em módulo, o maior em relação aos outros dois fatores, Tab. 6. Ou seja, a estabilidade da suspensão é maior para menores concentrações, e o tipo de agitação, bem como o tempo desse procedimento, têm menor influência para a obtenção de fluidos mais estáveis. Com base nesses resultados, o procedimento experimental da

metodologia de dispersão das nanopartículas magnéticas procedeu-se com 10 minutos de dispersão no Turrax e concentração abaixo de 0,02%.

Tab. 6. Efeitos principais, em dias, calculados para o planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} .

Fatores	FFAE	FFAO
Concentração	-3,50	-1,50
Tipo de agitação	-0,50	-0,50
Tempo de agitação	-0,50	0,50

O estudo da estabilidade dos nanofluidos com o método de análise de imagens foi conduzido com a preparação de três ferrofluidos em diferentes diluições, para verificar se a diferença na concentração de ferrita e a turbidez da solução seriam fatores limitantes. Duas soluções de FFAE e FFAO nas composições de 0,01% e 0,0001% v/v foram preparadas a partir da diluição em óleo mineral de uma solução concentrada de FFAE e FFAO a 1%. Outra solução 1% m/v com nanopartículas de ferrita de cobalto não recobertas (FFNP), também foi preparada. Cada um dos fluidos foi homogeneizado utilizando um aparelho Turrax modelo IKA-Basic por 10 min a 20.000 rpm em um béquer e, em seguida, transferido para um tubo de ensaio. A Tab. 7 apresenta as condições de preparo desses nanofluidos.

Tab. 7. Condições de preparo dos nanofluidos para o estudo da estabilidade por análise de imagens.

Fluido magnético	Concentração (v/v)	Surfactante	Dispensor
FFAO	0,0001%	AO	Turrax
FFAE	0,01%	AE	Turrax
FFNP	-	-	Turrax

4.3. Resultados da Caracterização

4.3.1. Difração de raios-X

A estrutura da ferrita de cobalto é definida como espinélio de face centrada cúbica com célula unitária constituída de oito fórmulas unitárias, onde metade dos íons trivalentes Fe^{3+} ocupam sítios tetraédricos e a outra metade juntamente com os íons bivalentes Co^{2+} ocupam sítios octaédricos no retículo, Fig. 4.1 (MOHAMED *et al.*, 2010). Nesse contexto, utilizou-se a técnica de DRX para determinar a característica estrutural do material sintetizado a partir das fases difratadas do retículo cristalino. Os difratogramas obtidos a partir da análise por DRX no material apresentam 8 picos mais intensos que foram usados para a identificação da estrutura, comparando-se os ângulos desses picos com os da carta padrão de ferrita de cobalto JCPDS-PDF número 22-1086. Os valores dos ângulos 2θ : $18,34^\circ$; $30,18^\circ$; $35,54^\circ$; $43,22^\circ$; $53,72^\circ$; $57,16^\circ$; $62,70^\circ$ e $74,46^\circ$ correspondem aos ângulos característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada da ferrita de cobalto nos planos de reflexão (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533), respectivamente.

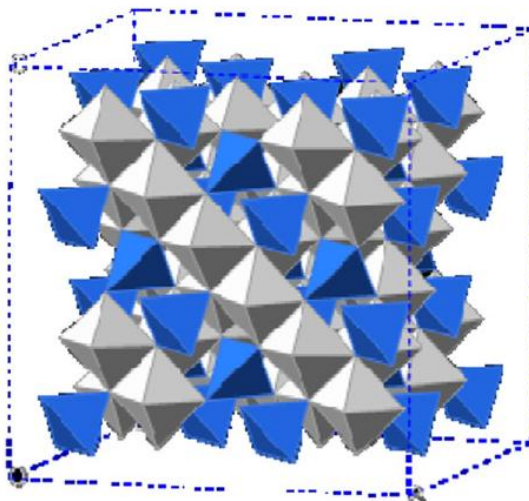


Fig. 4.1. Representação da estrutura cristalina da ferrita de cobalto. Em azul estão representados os sítios tetraédricos e em cinza os octaédricos (SHARIFI *et al.*, 2012).

Na Fig. 4.2 são observados os picos com os respectivos planos de reflexão. Os picos estreitos apresentados na figura evidenciam a cristalinidade do material (CULLITY, 1956).

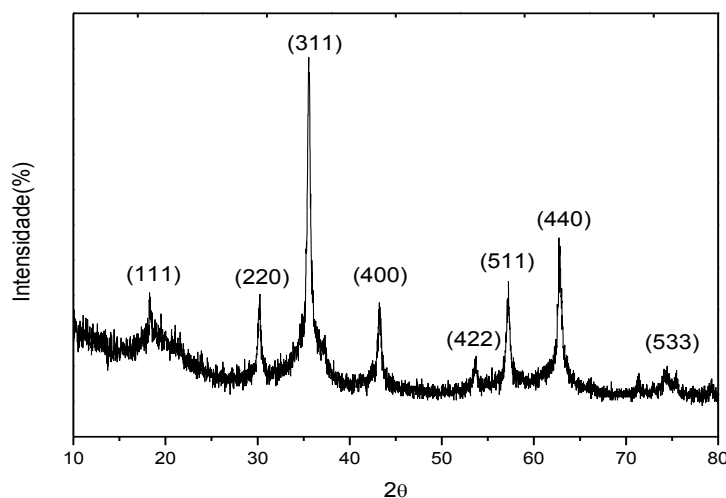


Fig. 4.2. Difratograma das nanopartículas de ferrita de cobalto. Em destaque estão os planos de reflexão (h k l).

O ângulo 2θ de maior intensidade, $35,54^\circ$, e a FWHM no plano (311), cujo valor encontrado foi $0,4143^\circ$, foram utilizados para calcular o tamanho do cristalito através da equação de Debye-Scherrer, Eq. , pág.31. O valor encontrado foi de 21,17 nm, coerente para tamanhos de nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas por coprecipitação, cuja distribuição dos cátions no sítio do cristal determina o grau de cristalinidade da partícula. Nesse caso, o valor encontrado para o tamanho de partícula pode ser atribuído a um leve aumento da concentração de Fe^{3+} entre os sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina (SHARIFI *et al.*, 2012).

Na Fig. 4.3 é apresentado o difratograma da ferrita de cobalto recoberta com ácido esteárico. Além dos picos característicos de ferrita de cobalto (JCPDS-PDF 22-1086), o pico em $23,71^\circ$ é atribuído ao ácido esteárico (WANG *et al.*, 2012). Duas fases são observadas em $32,26^\circ$ e $46,25^\circ$ correspondente ao NaCl (JCPDS-PDF 5-628). A presença desse sal pode ser justificada pelo uso de cloretos e de solução concentrada de hidróxido de sódio na precipitação da ferrita de cobalto.

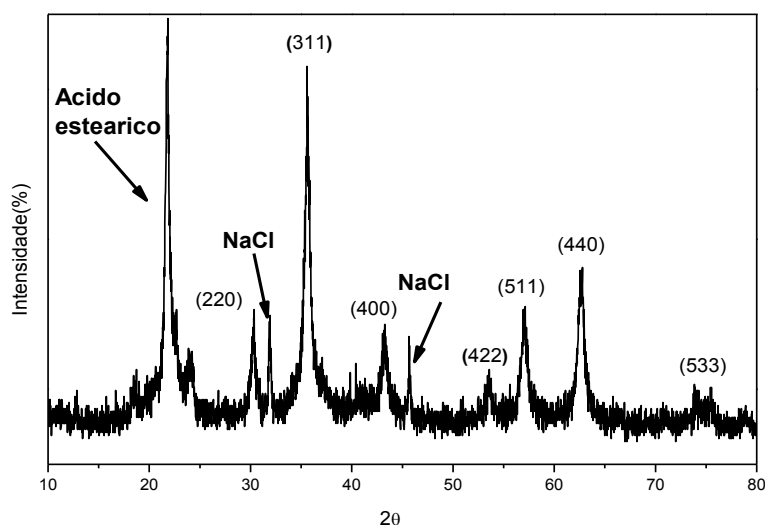


Fig. 4.3. Difratoograma das nanopartículas de ferrita de cobalto recobertas com ácido esteárico. Em destaque estão os planos de reflexão (h k l) característicos da ferrita e o pico de maior intensidade relativo ao AE.

4.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Para verificar a funcionalização da ferrita de cobalto com os surfactantes orgânicos AO e AE, três espectros de infravermelho foram obtidos: um para as nanopartículas puras e os outros dois após o processo de recobrimento.

Na Fig. 4.4a observa-se em 3352 cm^{-1} uma banda larga atribuída à água presente na amostra, resultante da combinação dos estiramentos simétricos e assimétricos ($\nu(\text{OH})$). Essa mesma banda característica, com intensidade máxima em 3464 cm^{-1} também é apresentada na Fig. 4.4b, assim como no espectro da Fig. 4.4c, região de 3427 cm^{-1} . A ferrita de cobalto é caracterizada pelas bandas em torno de 420 cm^{-1} , que indicam a presença das formas Co_2O_3 , CoOOH e CoO (QIN *et al.*, 2010; TIROSH *et al.*, 2006). A banda na região de 590 cm^{-1} , vibração devido à deformação angular $\delta(\text{Fe-O})$. A banda de absorção em 1630 cm^{-1} , Fig. 4.3a, é devida à deformação angular $\delta(\text{HOH})$ das moléculas de água adsorvidas na superfície do metal (KAMBALE *et al.*, 2011; YAMAURA *et al.*, 2004; CAMILO, 2006).

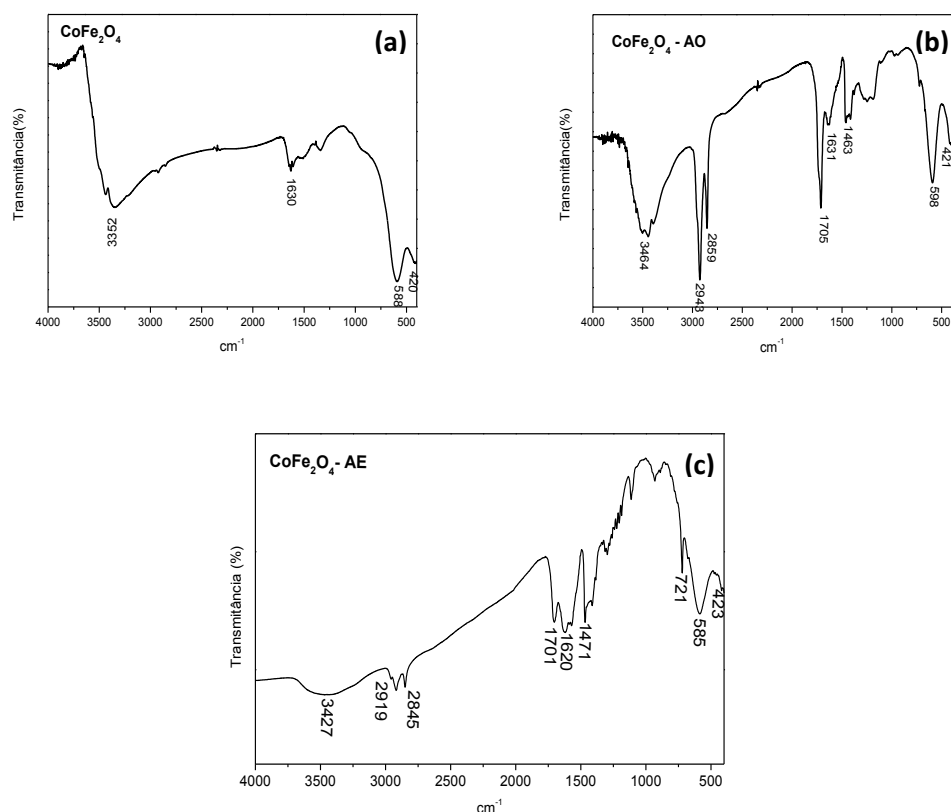


Fig. 4.4. Espectros de FTIR da ferrita de cobalto (a) pura; (b) funcionalizada com ácido oleico e (c) com ácido esteárico.

Pode-se verificar pela análise do espectro de infravermelho da Fig. 4.4b, que houve a funcionalização das nanopartículas devido à presença de bandas de absorção de estiramento $\nu(\text{COOH})$ do grupo carboxílico (1705 cm⁻¹), além da banda em 1463 cm⁻¹ relativa ao estiramento assimétrico e simétrico de carboxilato $\nu(\text{COO}^-)$, e das bandas vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos $\nu(\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{CH}_3)$ em 2859 cm⁻¹ e 2943 cm⁻¹, respectivamente (ROONASI & HOLMGREN, 2009). Também pode-se verificar a presença de água residual na região de 1631 cm⁻¹ relativo à deformação angular $\delta(\text{HOH})$.

As mesmas bandas encontradas para a amostra surfactada com AO são também observadas no espectro de partículas recobertas com AE, como se verifica na Fig.4.4c. Isso ocorre, pois, estruturalmente, ambas são semelhantes, sendo que a única diferença está na insaturação no carbono 9 da cadeia carbônica do AO, Fig. 4.5a. Dessa forma, o espectro de

infravermelho de AE pode ser diferenciado do espectro do AO pela presença da banda de absorção na região de 721 cm^{-1} , característica de cadeias alifáticas de AE devido à deformação angular $\delta(\text{CC})$ (WANG *et al.*, 2012).

Em relação aos espectros apresentados, pode-se observar que a quantidade de água residual na amostra surfactada por AE é menor que a apresentada nos espectros em Fig. 4.4a e 4.4b, visto que a intensidade da banda $\nu(\text{OH})$, em torno de 3400 cm^{-1} , atribuída à água, é menor. Isso resulta da diferença de polaridade dos ácidos graxos, uma vez que a molécula de AO é menos hidrofóbica que a do AE devido à instauração na cadeia alifática. Esse fator pode influenciar na evaporação das moléculas de água durante o processo de secagem. Na Fig. 4.5 é ilustrada a fórmula estrutural plana dos surfactantes orgânicos ácido oleico e ácido esteárico, onde se podem ver ao longo da cadeia os grupos carboxila, CH_2 e CH_3 , comum nas duas estruturas, e a insaturação no AO.



Fig. 4.5. Estrutura molecular do surfactante orgânico (a) ácido oleico e (b) esteárico utilizado para o recobrimento das partículas.

4.3.3. Análise termogravimétrica (TG)

O termograma obtido para a ferrita pura, Fig. 4.6a, apresentou três eventos térmicos, sendo o primeiro entre 35 e $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de $24,01\%$ de massa, o que pode ser atribuído à perda de água residual, e também à transformação de hidróxidos e oxihidróxidos em ferrita. No segundo evento, entre 400 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, houve perda de $11,05\%$ de massa, o que se deve, provavelmente, à perda de água estrutural. O terceiro evento, entre 600 e $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ de acordo com reportado por CAMILO (2006) em sua tese de doutorado, corresponde à fusão do NaCl presente na amostra.

O termograma da análise realizada para a ferrita surfactada com AO, Fig. 4.6b, apresentou dois eventos térmicos. No primeiro há uma perda de $12,75\%$ de massa de água no intervalo de temperatura entre 25 e $241,8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Essa perda é atribuída, principalmente, às moléculas de água ligadas aos grupos carboxílicos por ligação de hidrogênio. Pode ser, também, pela decomposição de oleato fisicamente adsorvido e pela decomposição do ácido oleico livre (KAMBALE *et al.*, 2011; ROONASI & HOLMGREN, 2009).

No segundo evento térmico houve uma perda de 53,84% de massa, no intervalo de temperatura de 241,8 a 570,88 °C, que pode ser atribuída à decomposição de oleatos quimicamente ligados à superfície da ferrita de cobalto (ROONASI & HOLMGREN, 2009). Para o termograma da Fig. 4.5c, obtido para amostras de partículas recobertas com AE, observa-se apenas um evento térmico em um intervalo de 80,61 a 349,54 °C, com perda de 75,23% de massa, que é atribuída à perda de água residual e estrutural.

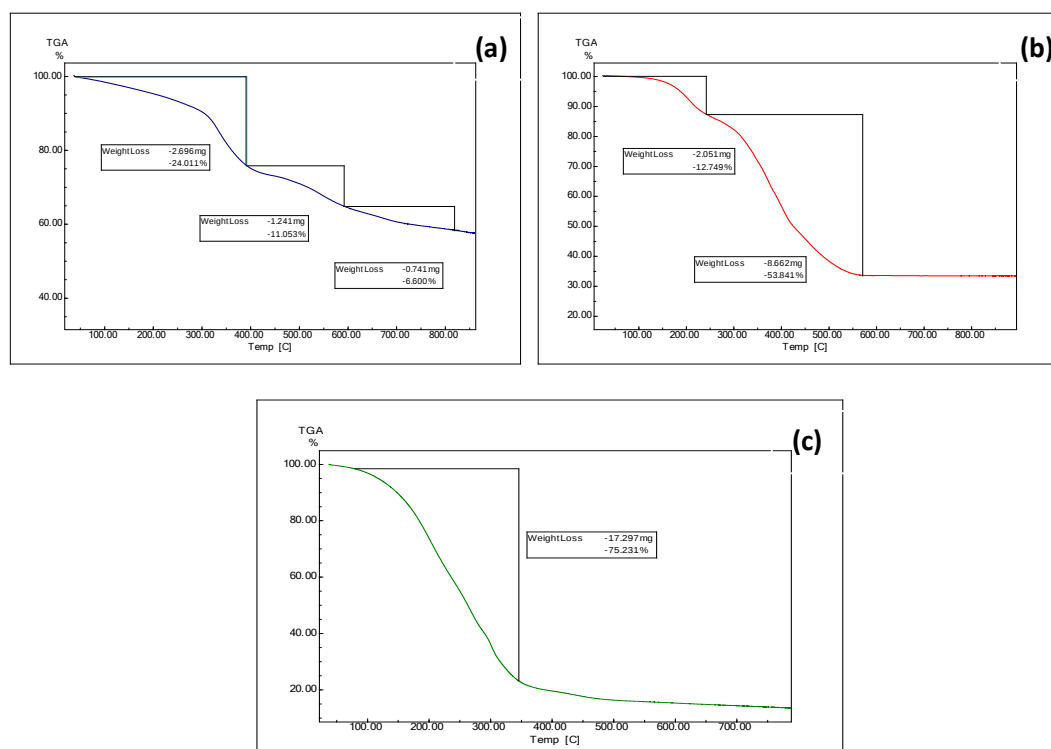


Fig. 4.6. Termograma da ferrita de cobalto (a) pura, recoberta com (b) ácido oleico e com (c) ácido esteárico. Também constam os dados da quantidade de massa perdida.

4.3.4. Espectroscopia Mössbauer

A análise instrumental por espectroscopia Mössbauer foi utilizada para a identificação do material sintetizado e, além disso, para dar suporte aos resultados obtidos por DRX, além de avaliar as propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita de cobalto. Nessa análise, são obtidas informações sobre a composição química, estrutural e das propriedades magnéticas do material através dos parâmetros de interação campo magnético hiperfino, deslocamento quadrupolar e deslocamento isométrico (TOKSHA *et al.*, 2008). No espectro da Fig. 4.7, que é resultado da análise feita à temperatura ambiente (27 °C), é possível verificar um espectro ajustado de dois sextetos e um dubleto, relativo à ocupação do ferro (III) em sítios tetraédricos e octaédricos. Como se percebe, a intensidade da absorção do dubleto quadrupolar é significativamente alta indicando que nessa temperatura as nanopartículas de ferrita de cobalto são majoritariamente monodomínios superparamagnéticos. Entretanto, a presença de sextetos evidencia a contribuição de monodomínios ferrimagnéticos, apontando a presença de diferentes distribuições de tamanhos de partículas no material (KIM *et al.*, 2003).

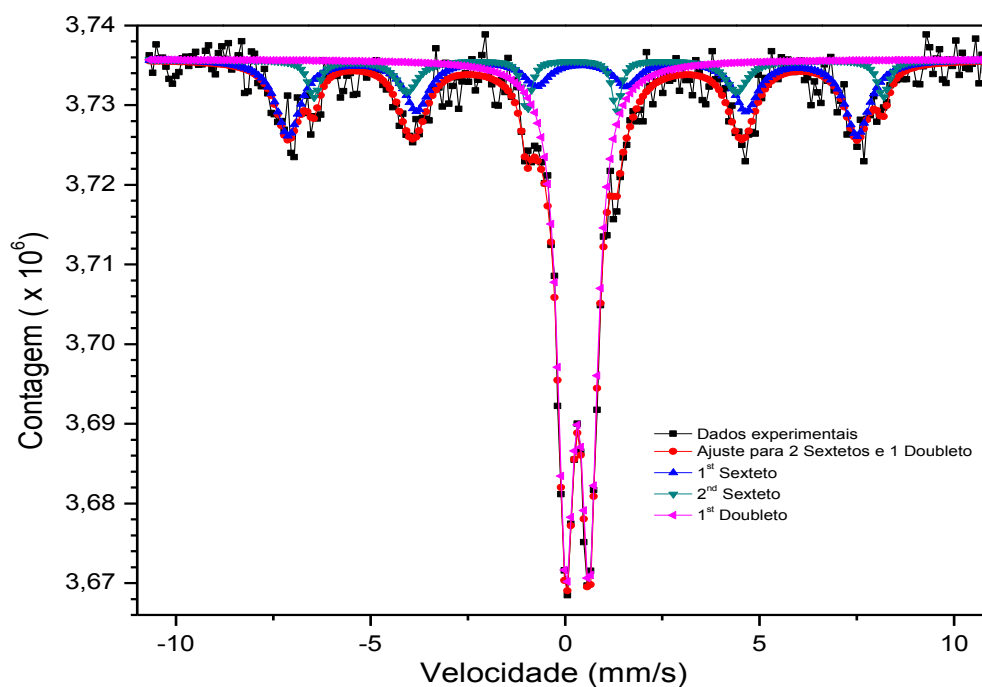


Fig. 4.7. Espectro Mössbauer obtido a temperatura ambiente (27 °C) para ferrita de cobalto.

Na Tab. 8, aonde constam os valores dos parâmetros para os espectros Mössbauer, a intensidade do dubleto corresponde a 57,6% da área ocupada no espectro. Também são apontados os valores do deslocamento isométrico (**DI**) e quadrupolar (**DQ**), além do campo magnético hiperfino B_{hf} (MOUMEN *et al.*, 1996; LEITE *et al.*, 2012).

Tab. 8. Deslocamento isométrico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa de absorção para os espectro Mössbauer da ferrita de cobalto a 27 °C.

	DI(mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (KOe)	Área (%)
1º sexteto	0,304	0,222	454,69	29,5
2º sexteto	0,514	1,375	455,06	12,9
Dubleto	0,323	0.607	—	57,6

Através dos espectros da Fig.4.8 obtidos na temperatura do nitrogênio líquido (-193°C), pode-se verificar um espectro sexteto resultante do ajuste feito a partir dos três sextetos e um dubleto. Assim como foi citado anteriormente, esse espectro ajustado é característico de íons nos sítios tetraédricos e octaédricos, típicos de estruturas cristalinas do tipo espinélio. Também pode-se inferir que as linhas alargadas (deslocamento isométrico) no espectro é característico de materiais nanométricos (TOKSHA et al., 2008).

O dubleto apresentado no espectro da Fig.4.8 é atribuído ao relaxamento superparamagnético das nanopartículas de ferrita de cobalto. Isso indica que o material, nessa temperatura, possui duas distribuições distintas de tamanhos de partículas: uma contendo nanopartículas superparamagnéticas e outra em maior quantidade de nanopartículas ferrimagnéticas (KIM et al., 2003).

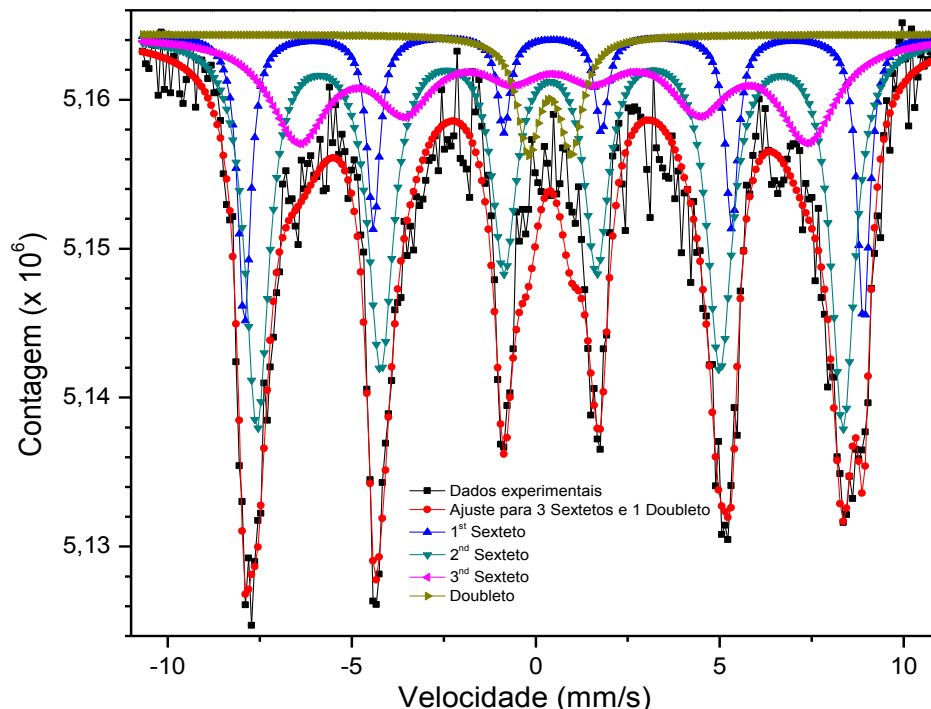


Fig. 4.8. Espectro Mössbauer obtido a temperatura de -193°C para ferrita de cobalto.

Os dados encontrados para os parâmetros da análise por Mössbauer na temperatura de $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ são apresentados na Tab. 9, onde observa-se que a área espectral do dubleto diminuiu significativamente à $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$, evidenciando a variação do comportamento magnético das nanopartículas. Os valores de B_{hf} encontrados tanto a $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ quanto para $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ são elevados quando comparados ao valor para o ferro metálico (330 KOe). Isso decorre da presença de cobalto na estrutura cristalina (LEITE *et al.*, 2012).

Tab. 9. Deslocamento isométrico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa de absorção para os espectro Mössbauer da ferrita de cobalto a $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$.

	DI(mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (KOe)	Área (%)
1º sexteto	0,393	0,016	495,15	51,5
2º sexteto	0,454	0,055	430,15	26,2
3º sexteto	0,477	0,038	523,19	16,6
Dubleto	0,375	1,166	—	5,7

Sobre a análise feita por espectroscopia Mössbauer, podem-se considerar: os espectros Mössbauer confirmam a estrutura espinélio cúbica de face centrada com sítios tetraédricos e octaédricos como observada pelos resultados da análise de DRX (TOKSHA *et al.*, 2008); o material possui distribuições de tamanhos de partículas distintas e a transição de fase magnética para as nanopartículas sintetizadas de superparamagnéticas para ferrimagnética ocorre no estado bloqueado a temperatura de $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ (LEE *et al.*, 1998). Pode ser incluído, também, que a presença de dois e três sextetos nos espectros a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, são contribuições provenientes de deformações no retículo cristalino. No caso da Fig. 4.8, o surgimento de um terceiro espectro pode ser atribuído à presença de íons Fe^{3+} entre os sítios do cristal (GIBB, 1976).

4.3.5. Curva de magnetização

A ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , é caracterizada como um material ferrimagnético com alta coercividade (H_c) – podendo ser encontrado valores

de até 5,4 KOe para esse parâmetro –; magnetização de saturação (M_s) moderada, aproximadamente de 80 emu/g dependendo das condições de síntese; alta estabilidade química e física, garantida pela alta H_c ; e isolante elétrico (MOHAMED *et al.*, 2010; LEITE *et al.*, 2012). Dessa forma a magnetização é uma das principais características da ferrita, que pode ser avaliada aplicando-se um campo magnético externo e observando o comportamento magnético da amostra em relação às variações da intensidade do campo aplicado. Na curva de magnetização, Fig. 4.9, obtida a partir da VSM os valores da magnetização de saturação, coercividade e da magnetização remanescente encontrados são 20 emu/g, 2,7 KOe e 11 emu/g, respectivamente. A coercividade é relativamente alta, indicando que as partículas formadas são domínios únicos, sem impurezas não magnéticas (PILLAI & SHAH, 1996). Esse parâmetro, H_c , em CoFe_2O_4 pode ser explicado pela forte energia de anisotropia do material, causada pela presença dos elétrons desemparelhados do orbital d do cátion Co^{2+} . A magnetização de saturação observada é aproximadamente alta e isso decorre, principalmente, do maior tamanho de partículas resultantes da síntese pelo método de coprecipitação (SHARIFI *et al.*, 2012).

Apesar da análise feita por mössbauer constatar a presença de partículas superparamagnéticas e o tamanho apresentado abaixo do valor crítico (SHARIFI *et al.*, 2012; YAMAURA *et al.*, 2004), o valor obtido para magnetização remanescente indica que as nanopartículas obtidas à 25 °C são ferrimagnéticas. Esse fenômeno pode ser explicado pelas diferentes distribuições de partículas, verificado através da espectroscopia mössbauer. Dessa forma, a presença de nanopartículas de ferrita de cobalto ferrimagnética contribuiu para a obtenção da magnetização remanescente e histerese.

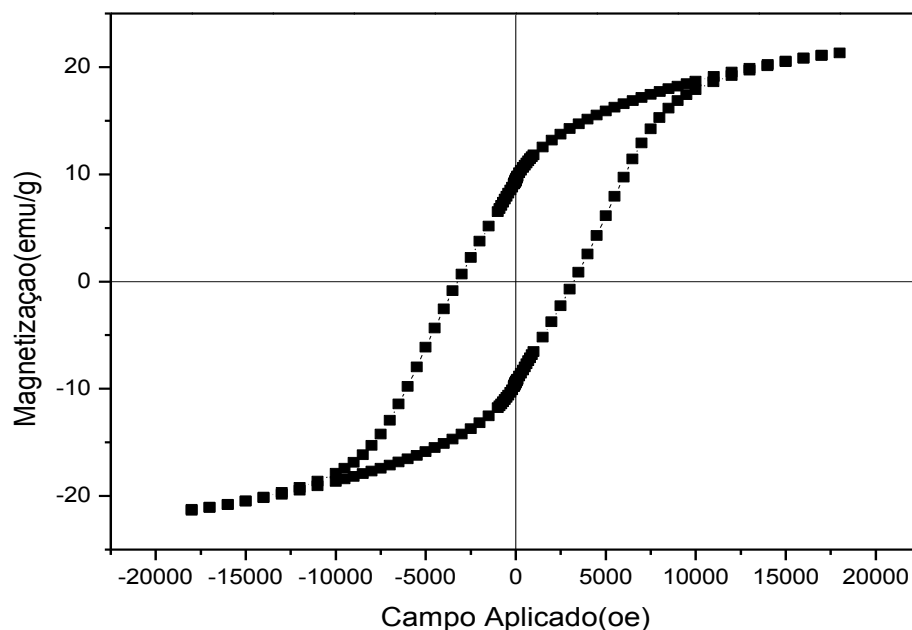


Fig. 4.9. Curva de magnetização da amostra de gel de ferrita de cobalto à 25 °C.

4.4. Avaliação da estabilidade dos ferrofluidos

Para o teste da avaliação da estabilidade dos ferrofluidos foram preparados três tipos de ferrofluidos, já citados na Metodologia, seção 3.4., pág. 32. Desses ferrofluidos, apenas os fluidos com ferrita recoberta com AE e AO foram analisados por espalhamento de luz.

4.4.1. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A DLS foi realizada nos ferrofluidos preparados a partir da ferrita de cobalto recoberta para avaliar a formação de aglomerados, e relacionar essa formação com a estabilidade coloidal. Essa análise foi feita em intervalos de 15 dias, e a avaliação da estabilidade foi feita a partir dos raios hidrodinâmicos obtidos (D_h). O ferrofluido preparado com ferrita pura não pôde ser analisado por DLS devido à sua sedimentação rápida.

O valor médio do raio hidrodinâmico obtido para o FFAO foi, inicialmente, de 21,34 nm e, após 30 dias, de 26,50 nm. Já para a dispersão coloidal FFAE inicialmente foi de 61,03 nm. O D_h final não foi medido para FFAE porque a suspensão permaneceu visualmente estável durante 4 dias.

Observando as Fig. 4.10a e 4.10b, nota-se que as distribuições dos aglomerados entre 20 e 100 nm aumentaram ao longo de 30 dias para o FFAO, sem aumento significativo dos aglomerados maiores que 100 nm. Já para o FFAE pode-se verificar a presença aglomerados com tamanhos maiores que 400 nm, o que justifica a baixa estabilidade da dispersão.

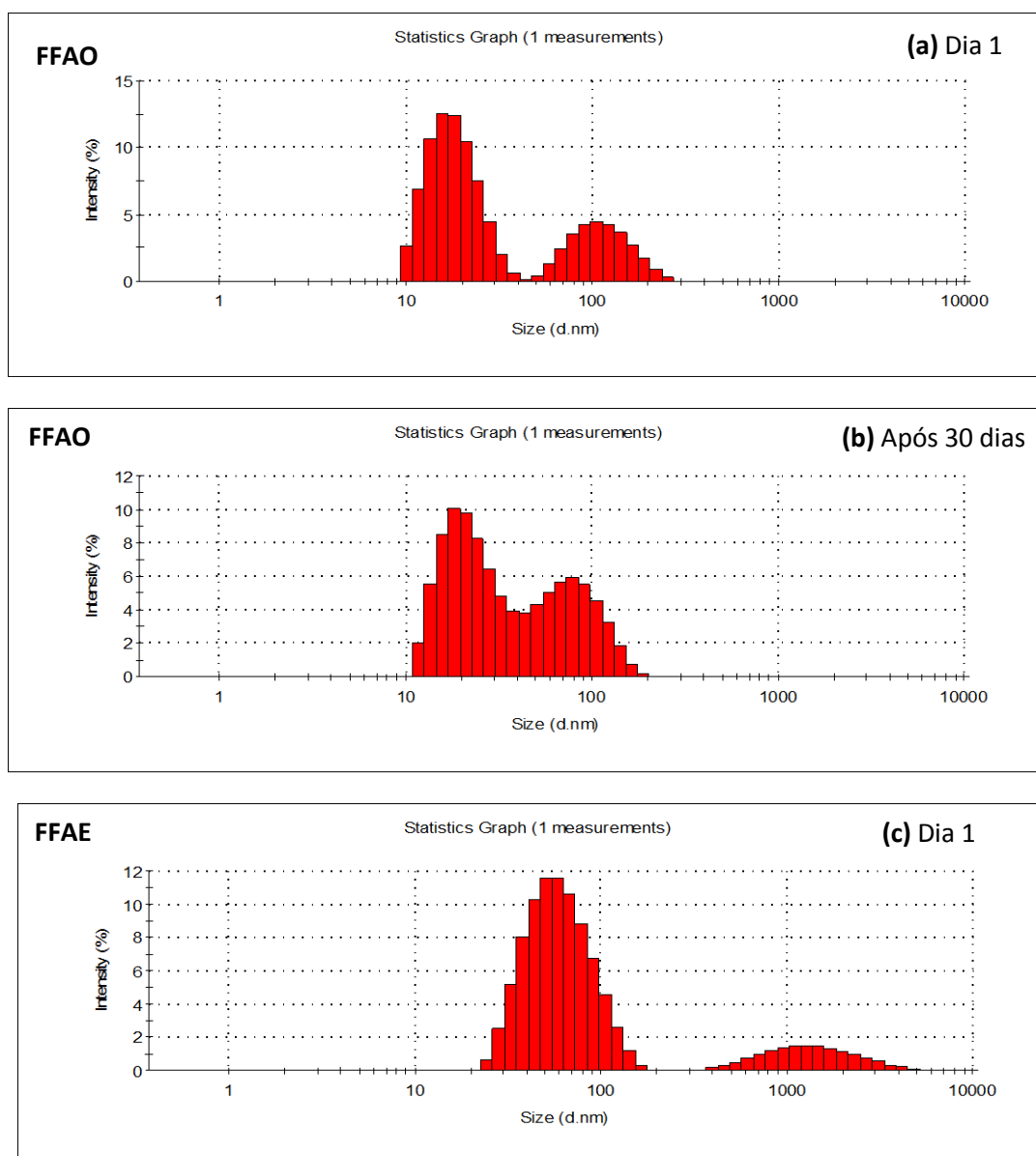


Fig. 4.10. Gráficos das distribuições dos tamanhos do raio hidrodinâmico das suspensões preparadas com ferrita de cobalto funcionalizada. (a) D_h inicial de 21,34 nm e (b) após 30 dias, D_h de 26,50 nm para o FFAO; (c) Aglomerados em FFAE com D_h de 61,03 nm.

4.5. Análise multivariada de imagens para avaliação da estabilidade

Como já citado na **2. Fundamentação Teórica**

2.1. , seção 2.1, pág. 4, os pixels das imagens coloridas no sistema RGB resultam da combinação dos canais de cor que variam de 0 a 255 (índices de cor), e cada índice define o tom da cor. Os métodos quimiométricos foram, então, aplicados com o objetivo de relacionar a frequência desses índices nas imagens registradas no decorrer do tempo, com as mudanças nas estabilidades das suspensões dos ferrofluidos. A Fig. 4.11 apresenta as imagens dos ferrofluidos registradas no dia do preparo e após a sedimentação.

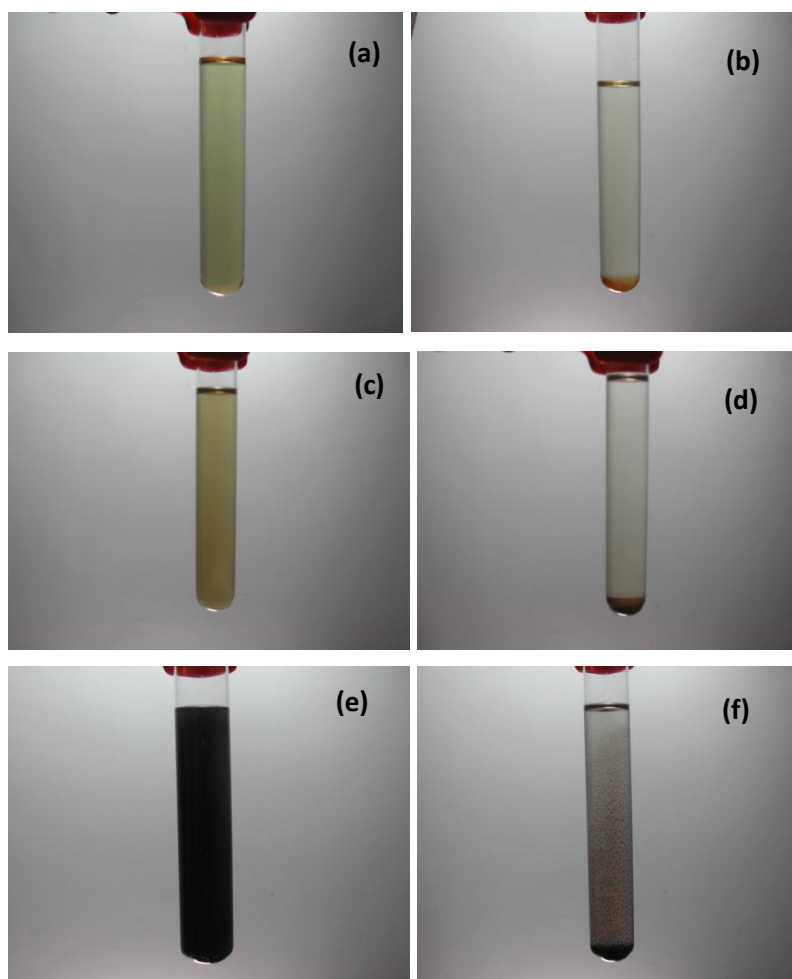


Fig. 4.11. Imagens dos ferrofluidos registradas no dia do preparo, à esquerda, e após a sedimentação, à direita; (a) e (b) referem-se ao FFAO; (c) e (d) ao FFAE; (e) e (f) ao fluido FFNP. As amostras em (b), (d) e (f) foram registradas após 67 dias, 20 dias e 84min, respectivamente.

Os fluidos da Fig. 4.11 estão dispostos de acordo com a ordem do preparo apresentado na Tab. 7, pág.39. Foram registradas 13 imagens do fluido FFAO ao longo de 67 dias, 11 imagens do FFAE ao longo de 20 dias e 80 imagens do FFNP durante 84 min (79 em intervalos de 1 min e uma após 5 min), e cada imagem foi obtida em triplicata. A captura das imagens para FFAO e FFAE foi realizada nos primeiros 4 dias, e depois em intervalos de 7 dias, para FFAO, e 2 dias para FFAE.

As amostras das imagens decompostas em canais RGB, foram transformadas em matrizes de dimensões 13x768, para FFAO, 11x768, para FFAE, e 80x768 para FFNP antes da aplicação do método PCA. A Fig. 4.12 apresenta os histogramas médios de frequência dos índices de cor.

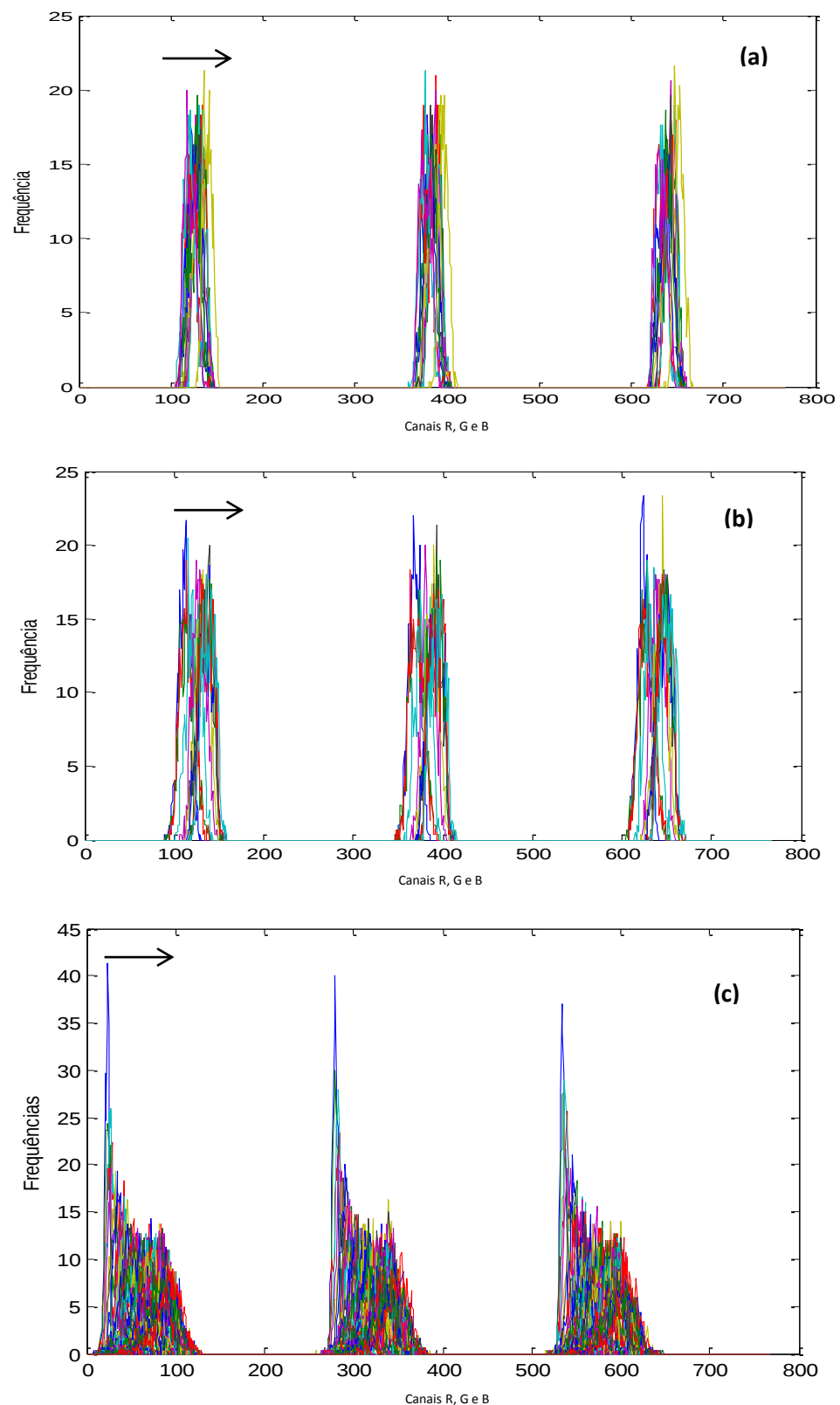


Fig. 4.12. Histogramas médios de frequência para os canais RGB das imagens dos ferrofluidos (a) FFAO, (b) FFAE e (c) FFNP. Cada amostra de imagem é representada por uma cor diferente de histograma. As setas indicam a direção de deslocamento para cada histograma de amostra de imagem nos canais R, G e B.

No processo de sedimentação das nanopartículas, à medida que essa mudança física ocorre no ferrofluido, a suspensão torna-se menos turva. Esse comportamento pode ser conferido na Fig. 4.12, onde se verifica nos histogramas de frequência de cor um ligeiro deslocamento da frequência dos índices para a direita em cada canal, sentido onde se encontram os índices de cores que determinam tonalidades mais claras em uma imagem. Porém, essa interpretação pode ser dificultada devido à quantidade de variáveis (768 variáveis de cor) ou ao grande número de amostras de imagens. Diante disso a PCA é uma excelente ferramenta para descrever o comportamento dessas amostras, pois é capaz de gerar gráficos bidimensionais que facilitam a interpretação do conjunto de amostras de imagens. Isso pode ser verificado pelos gráficos dos escores nas Fig. 4.13a, Fig.4.13b e Fig.4.13c, onde PC1 explica 80,41% da variância total dos dados para FFAO, 92,41% para FFAE e 83,20% para FFNP.

Pelo gráfico dos escores do FFAO, Fig. 4.13a, pode-se verificar que os escores das 9 primeiras amostras de imagens, nos primeiros 39 dias, possuem pouca variação no intervalo com 99,9% de confiança da média dos escores em PC1. Esse intervalo de confiança corresponde a $26,43 \pm 1,75$, calculado com o valor de t de *student* = 5,041 e 8 graus de liberdade. Como observado na Fig. 4.13a, não há variação significativa das amostras de imagens nesse intervalo, o que indica que a suspensão permaneceu estável durante 39 dias. Para FFAE, Fig. 4.13b, percebe-se que há uma grande diferença entre as imagens até a aparente diminuição na sedimentação a partir do 10º dia. Essa estabilidade menor em relação ao FFAO decorre da presença de aglomerados com tamanhos acima de 400 nm, o que não ocorre no FFAO cujos tamanhos apresentados foram menores que 200 nm, conforme observado por DLS, Fig.4.10. Já para FFNP, Fig. 4.13c, é grande a variação das 10 primeiras amostras relativa aos 20 primeiros min. Após esse período observa-se que, praticamente, não existem diferenças, o que pode ser atribuído à estabilidade, ou à redução na sedimentação das nanopartículas após esse tempo.

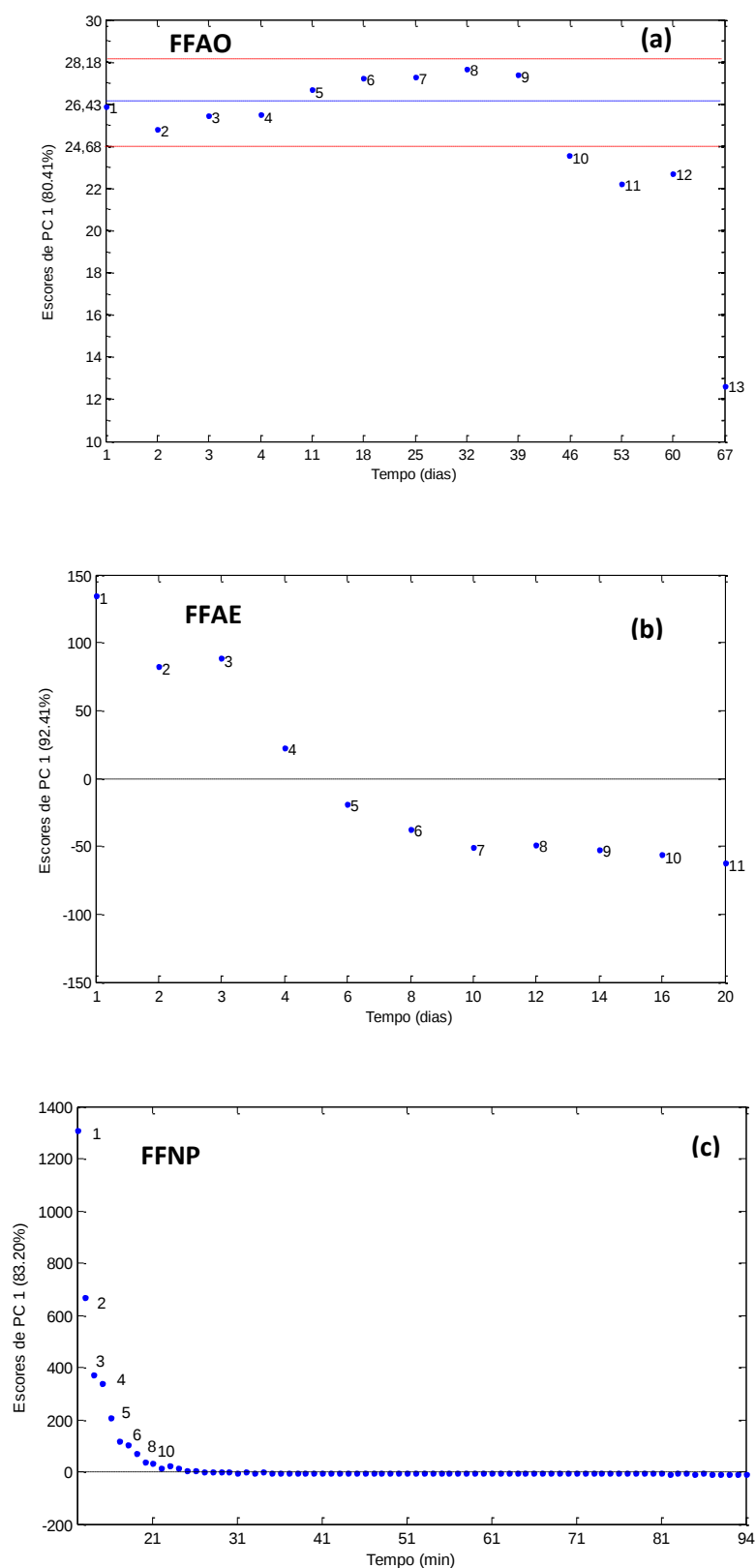


Fig. 4.13. Gráfico de escores de PC1 para as imagens do (a) FFAO, (b) FFAE e (c) FFNP. Os números sobre os pontos indicam as amostras de imagens para FFAO, FFAE e FFNP. As linhas em vermelho em (a) representam o intervalo com 99,9% de confiança para a média dos escores, representada pela linha em azul, das 9 primeiras amostras de imagens.

As curvas observadas na Fig. 4.13 explicam o processo de sedimentação de cada ferrofluido: FFAO e FFAE, preparados a partir de nanopartículas recobertas, sofrem menores variações como o tempo em relação ao FFNP. Isso se explica porque as partículas funcionalizadas, quando em suspensão, interagem com o fluido por forças de dispersão de London. Essa interação permite que as partículas levem um tempo maior para decantar e, conseqüentemente, essas imagens terão menores variações de cor com o tempo. Já para a suspensão com nanopartículas não recobertas, FFNP, ocorre aglomeração das partículas devido às interações eletrostáticas, que são mais fortes e de maior alcance (XUAN *et al*, 2003). Logo, há sedimentação em um tempo menor e isso explica o decaimento acentuado da curva observada na Fig. 4.13c.

Fazendo uma comparação da MIA com o método de foto sedimentação (*Sediment Photograph capturing*) observando visualmente as imagens da amostra FFNP, Fig. 4.14, percebe-se que as imagens são, aparentemente, iguais. O que pode indicar que, no intervalo de aquisição das imagens, o fluido permanece estável. Porém, pelo gráfico da Fig. 4.13, fica evidente a diferença entre as imagens obtidas em intervalos de 1 min. Essa diferença, visualmente não perceptível, torna o método incapaz de avaliar a estabilidade da solução nessas condições. Já MIA consegue extrair o máximo de informações registradas pelo dispositivo de captura, o qual é sensível às pequenas variações de cor.

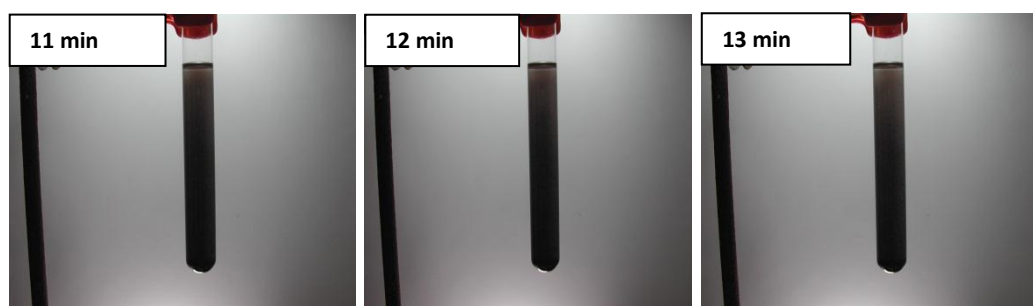


Fig. 4.14. Imagens do processo de decantação do FFNP das três primeiras amostras registradas em intervalos de 1 min.

4.6. Tempo de Sedimentação e Concentração das Nanopartículas estimados por Calibração multivariada

Vários métodos foram testados para a avaliação da capacidade preditiva da calibração, além de certificar a análise de imagens aliada à calibração multivariada, como uma nova metodologia para determinar a estabilidade de nanofluidos.

Dois parâmetros físico-químicos foram estudados, tempo de sedimentação e concentração das nanopartículas, utilizando métodos de calibração MLR, PCR e PLS, além desses modelos matemáticos, foram aplicados algoritmos de seleção de variáveis para a obtenção de modelos com melhor precisão.

4.6.1 Determinação do tempo de sedimentação das nanopartículas de ferrita de cobalto

Para a aplicação do método de calibração para a estimativa do tempo de sedimentação foi utilizada a matriz dos histogramas médios de frequência dos índices RGB para FFNP, devido ao maior conjunto de dados (80 amostras de imagens) que foram registradas em intervalos de 1 min. Esse pequeno intervalo de tempo foi escolhido porque a solução coloidal foi preparada com material não surfactado e, com isso, sua decantação foi rápida.

Três algoritmos de calibração multivariada (MLR, PCR e PLS) foram aplicados em conjunto com os métodos de seleção de variáveis iPLS, biPLS, APS e GA, para estudar a determinação do tempo de sedimentação de nanopartículas de ferrita de cobalto. Porém, nessa seção serão apresentados apenas os modelos PCR, PLS, GA-MLR e GA-PLS que apresentaram os melhores desempenhos. Os demais modelos constam dos Apêndices A, B, C e D, páginas 101, 103, 105 e 107.

Para a construção dos modelos de calibração, 56 amostras foram selecionadas para o conjunto de calibração com auxílio do algoritmo SPXY (Sample set Partitioning based on joint x-y distances), que seleciona as amostras com base nas distâncias euclidianas da matriz de dados

instrumentais $\mathbf{X}$ e das medidas experimentais $\mathbf{y}$ (parâmetros) (GALVÃO *et al.*, 2005). O conjunto de validação dos modelos foi formado com as 24 amostras restantes.

Para o modelo PCR todos os índices de cor do histograma de cor das imagens digitalizadas foram utilizados. Inicialmente, os dados foram normalizados por SNV (Standard Normal Variety), em seguida centrado na média e aplicado um filtro *smoothing Savitsky-Golay*, com janela de 27 pontos e ajuste com polinômio de ordem 1. O passo seguinte foi a determinação do número de componentes principais, realizada por validação cruzada do tipo *leave-one-out*, Fig. 4.15, onde obteve-se os valores de RMSECV e RMSEC para as respectivas componentes.

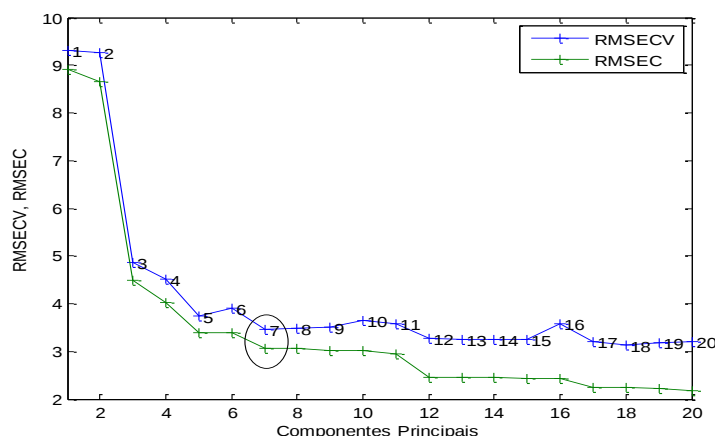


Fig. 4.15. Gráfico dos valores de RMSECV e RMSEC em função do número de componentes principais. O círculo em preto indica o número de componentes principais selecionadas para o modelo de calibração.

A partir do resultado da validação cruzada, o melhor modelo para estimar o tempo de sedimentação do ferrofluido foi obtido com 7 componentes principais que explicam 99,76% da variância no bloco $\mathbf{X}$ (matriz dos histogramas de frequência de cor nos canais RGB) e 98,34 % da variância no bloco $\mathbf{y}$ (Tempo). Na Tab. 10 são apresentados os parâmetros estatísticos do modelo PCR obtido. De acordo com essa tabela, o erro sistemático pode ser desprezado, uma vez que $t_{\text{bias}} < t_{\text{tab}}$.

Tab. 10. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos com o modelo PCR para determinação do tempo de sedimentação das nanopartículas.

Parâmetros	Resultados
Número de PC	7
RMSEC	3,01
r_{cal}^2	0,9917
RMSEP	2,52
r_{val}^2	0,9921
SDV	2,56
t_{bias}	0,59
$t_{tab}(95\%)$	2,07

Na Fig. 4.16 é apresentada a correlação entre os valores medidos para o tempo de sedimentação e os previsto pelo modelo para as amostras dos conjuntos de calibração e validação. O ajuste do modelo é representado pela reta que descreve o quanto os valores estimados $\hat{y}$ se aproximam de y . Essa relação, medida em termos do coeficiente de correlação, r_{val}^2 , calculado para as amostras da validação, foi de 0,9921.

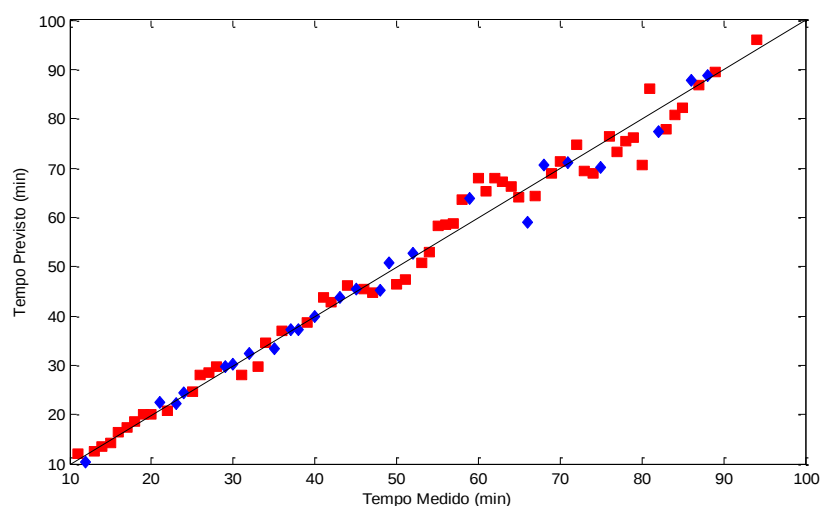


Fig. 4.16. Gráfico da relação entre os valores medidos e o previsto para o tempo (min) de sedimentação do FFNP obtida para o modelo PCR: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo PCR.

O comportamento linear dos resíduos pode ser analisado pela distribuição dos erros relativos (ER) na Fig. 4.17. Observa-se que, dos 24 valores previstos para o conjunto de validação, apenas as estimativas dos tempos para as amostras em 12 e 84 min apresentaram erros relativos maiores que 10%, respectivamente iguais a 13,89% e 10,53%.

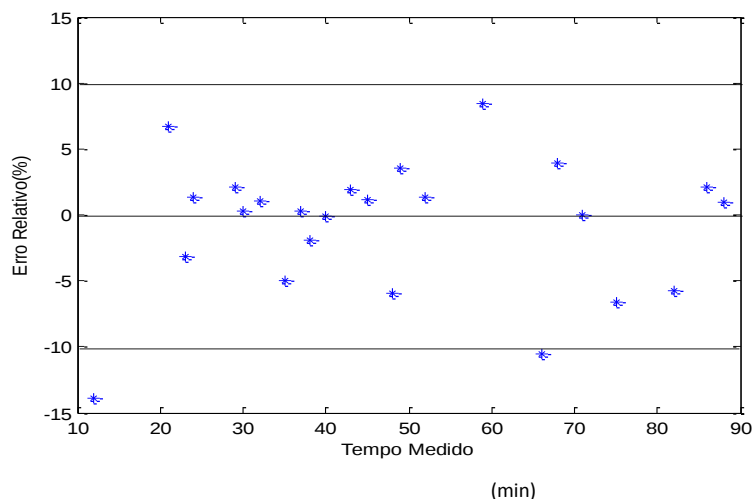


Fig. 4.17. Distribuição dos erros relativos em relação ao tempo (min) medido do FFNP obtidos com o modelo PCR para o conjunto de validação. As linhas contínuas nas partes superior e inferior indicam o intervalo $\pm 10\%$ no erro relativo.

Utilizando o mesmo conjunto de dados usado na PCR (matriz completa do histograma de frequência) e o mesmo pré-processamento, foi construído o modelo PLS, cujo número de variáveis latentes foi escolhido de acordo com o resultado da validação cruzada apresentado na Fig. 4.18, onde a quantidade de LV selecionada foi a que forneceu o melhor modelo.

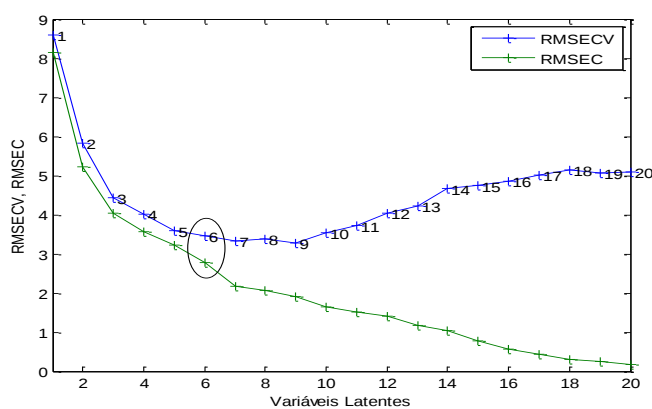


Fig. 4.18. Gráfico dos valores dos erros da validação cruzada e da calibração em função do número de variáveis latentes para o PLS. O círculo indica o número de LV usadas no PLS.

As 6 variáveis latentes escolhidas explicam 99,62% da variância dos dados do bloco **X** (variáveis independentes) e 98,65% da variância no bloco **y** (variáveis dependentes). Os parâmetros estatísticos resultantes para modelo PLS são apresentados na Tab.11.

Tab. 11. Resultados para os parâmetros estatísticos obtido com o modelo PLS na determinação do tempo de sedimentação das nanopartículas de ferrita de cobalto.

Parâmetros	Resultados
Número de VL	6
RMSEC	2,76
r_{cal}^2	0,9930
RMSEP	2,55
r_{val}^2	0,9932
SDV	2,56
t_{bias}	0,59
$t_{tab}(95\%)$	2,07

O gráfico da Fig. 4.19 mostra o comportamento dos dados modelados. Comparado com o modelo PCR, o PLS é, aparentemente, semelhante, pelo fato de apresentar erro de previsão próximo ($RMSEP_{PCR} = 2,52$ min e $RMSEP_{PLS} = 2,55$ min) e correlação semelhante (0,9921 para PCR e 0,9932 para PLS) para os dados previstos do conjunto de validação.

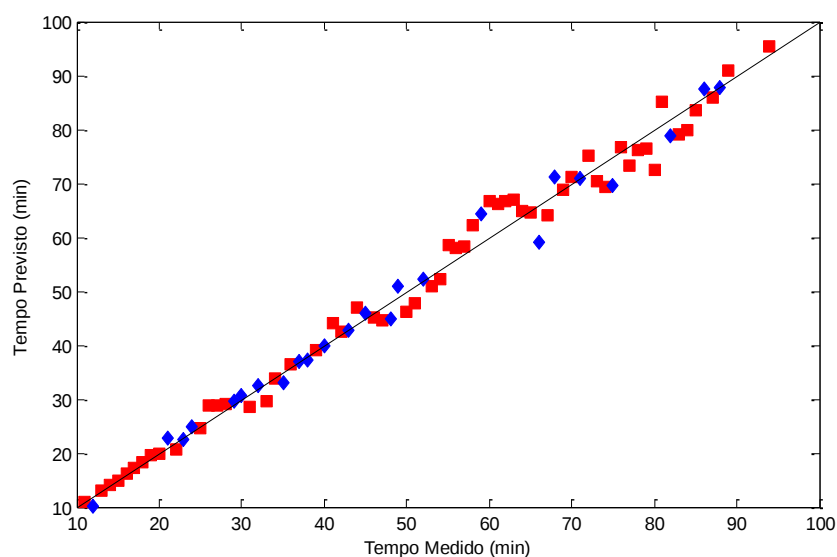


Fig. 4.19. Gráfico da correlação do tempo medido pelo tempo estimado pelo método PLS: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo PLS.

Os erros relativos apresentados na Fig. 5.20 para o conjunto de validação estão compreendidos em um intervalo de $\pm 10\%$, sendo que apenas o tempo estimado para a amostra em 12 min apresentou um erro de 13,89%, fora desse intervalo.

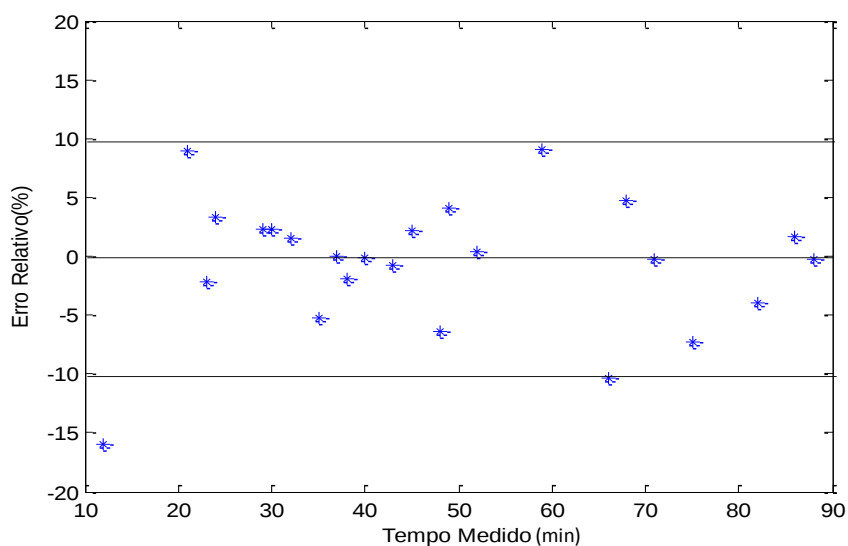


Fig. 4.20. Gráfico da distribuição dos erros relativos para o conjunto de validação do modelo PLS. As linhas contínuas nas partes superior e inferior indicam o intervalo $\pm 10\%$ no erro relativo.

O teste *bias*, realizado segundo a Eq. 35 da seção 2.2.6, pág. 22, não revelou a presença de tendência na distribuição dos resíduos nos modelos PCR e PLS, Fig.4.17 e Fig.4.20, respectivamente. Outra observação é que os resultados estatísticos desses modelos, Tab. 10 e Tab. 11, são similares. Diante desses resultados, com o objetivo de otimizar os modelos de calibração para a obtenção de modelos mais simples e precisos, foram aplicados métodos de seleção de variáveis iPLS, biPLS, APS e GA. Nessa seção são apresentados os modelos com MLR e PLS aplicados no conjunto de dados selecionados por GA. Os demais modelos constam nos Apêndices A, B, C e D.

O método GA foi aplicado para reduzir a quantidade de variáveis e construir um modelo de calibração com MLR. Primeiramente, as variáveis foram selecionadas de acordo com os parâmetros da Tab. 12 para o GA, onde o critério de parada foi o número máximo de gerações.

Tab. 12. Configuração utilizada no GA na a seleção das variáveis usadas no GA-MLR para determinação do tempo de sedimentação.

Parâmetros	Condições
População inicial	100 cromossomos
Quantidade inicial de variáveis	10% (77 variáveis)
Número máximo de gerações	100
Taxa de cruzamento	90%
Taxa de mutação	0,5%
Algoritmo de regressão (CV)	MLR
Validação cruzada	Aleatória em blocos de 5 amostras
Pré-processamento	-

Com os parâmetros definidos, o cálculo foi realizado até que o número de gerações alcançasse 100, Tab.12. Um relatório do desempenho do processo de seleção do GA pode ser observado pela Fig. 4.21.

Analisando os gráficos dessa figura, podem ser obtidas informações sobre a quantidade de variáveis utilizadas e o erro médio associado durante o processo de seleção. Na Fig. 4.21a observa-se que a maior parte do conjunto de variáveis testadas obtiveram erros acima de 2,8 min. Na Fig. 4.21b a quantidade de variáveis usadas em cada população ficou entre 75 e 80. O comportamento dos erros, (média e menor RMSECV) a cada geração é apresentada na Fig. 5.21c, onde verifica-se que a partir da 20^a geração o valor da média dos erros na população e o valor do menor erro são próximos. A Fig. 4.21d aponta a frequência de cada variável usada ao longo das gerações. Em geral são selecionadas variáveis com maior ocorrência nos modelos.

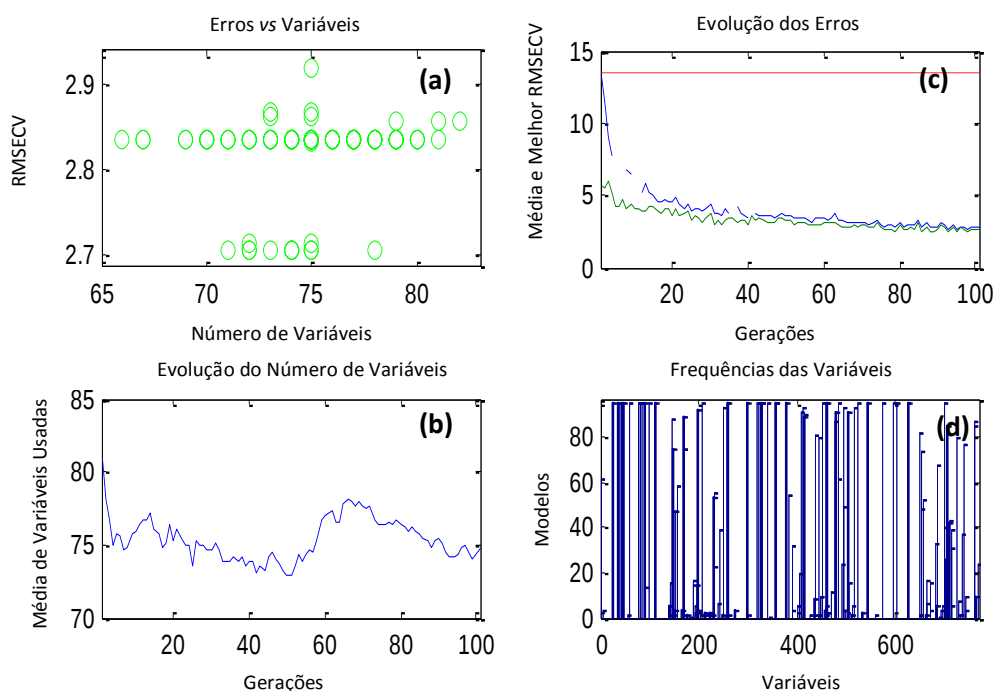


Fig. 4.21. Relatório do procedimento do GA para a seleção de variáveis: (a) RMSECV para cada conjunto de variáveis; (b) média de variáveis usadas a cada geração; (c) gráfico da evolução do erro e a média por geração: as linhas em azul e verde indicam a média e o melhor erro encontrado, respectivamente, enquanto que a linha tracejada em vermelho é o RMSECV obtido usando todas as variáveis; (d) frequência das variáveis usadas a cada modelo.

Um conjunto de 75 variáveis foi escolhido com base no menor RMSECV, onde o erro atribuído ao modelo usando esse conjunto foi de 2,82 min. Para construir o GA-MLR foram utilizadas apenas as variáveis na região

do histograma de cor onde os índices possuem frequências cuja média é diferente de zero. Dessa forma o intervalo de índices (variáveis) em cada canal escolhido foi de 4 a 129 para o canal R, de 7 a 128 para o canal G e de 8 a 128 para o canal B.

O método de GA-MLR foi aplicado usando a matriz de dados de imagens 80x45 (amostras por variáveis de cor) e os resultados estatísticos do modelo constam da Tab. 13. Na Fig. 4.22, é apresentada a correlação entre o tempo medido e o previsto pelo modelo para os conjuntos de calibração e validação.

Tab. 13. Resultados obtidos para os parâmetros estatísticos do modelo GA-MLR para determinação do tempo de sedimentação das nanopartículas.

Parâmetros	Resultados
RMSEC	1,36
r_{cal}^2	0,9984
RMSEP	2,46
r_{val}^2	0,9971
SDV	2,51
t_{bias}	0,12
$t_{tab}(95\%)$	2,07

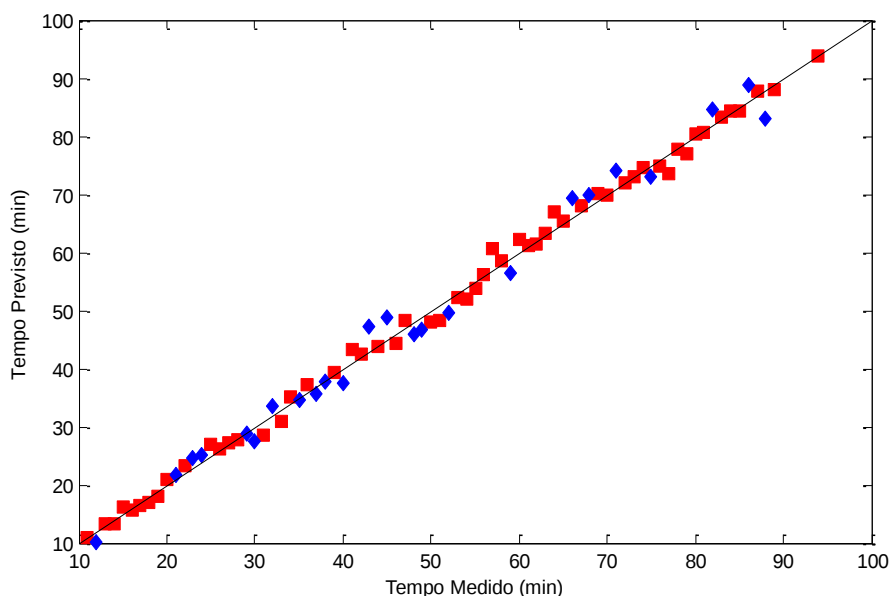


Fig. 4.22. Gráfico da correlação entre o tempo medido e o previsto pelo método GA-MLR: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo GA-MLR.

Como podem ser observados na Fig. 4.23, os erros relativos de previsão do conjunto de validação se distribuem de maneira aleatória e a maioria está compreendida em um intervalo menor que $\pm 10\%$, sendo que apenas o tempo estimado para a amostra em 12 min apresentou um erro de 15,13%.

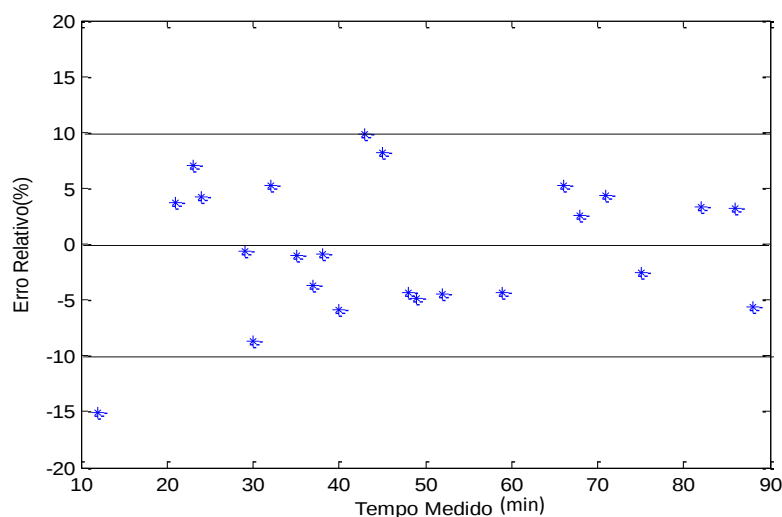


Fig. 4.23. Gráfico dos erros relativos em relação ao tempo medido do modelo GA-MLR para o conjunto de validação. As linhas contínuas nas partes superior e inferior indicam o intervalo $\pm 10\%$ no erro relativo.

O método GA-MLR, apesar de ser um modelo com apenas 45 variáveis, não proporcionou melhora em relação ao PLS e PCR, que utilizaram todas as variáveis do histograma, tendo em vista que o erro de previsão obtido é próximo desses modelos.

Dessa forma, realizou-se uma nova seleção de variáveis no conjunto de dados originais (80 amostras x 768 variáveis) utilizando GA seguido da aplicação do PLS no conjunto de variáveis selecionadas. Para isso o GA foi executado com os parâmetros da Tab. 14.

Tab. 14. Parâmetros utilizados na aplicação do GA para seleção de variáveis e construção do modelo GA-PLS, em dados de imagens para verificar o tempo de sedimentação.

Parâmetros	Condições
População inicial	100 cromossomos
Quantidade inicial de variáveis	30% (230 variáveis)
Número máximo de gerações	100
Taxa de cruzamento	90%
Taxa de mutação	0,5%
Algoritmo de regressão (CV)	PLS
Variáveis latentes	15 (nº. máx.)
Validação cruzada	Aleatória em blocos de 5 amostras
Pré-processamento	-

Um conjunto de 212 variáveis que apresentou RMSECV de 1,44 min foi selecionado pelo algoritmo. Os detalhes, como número de gerações, quantidade de variáveis utilizadas a cada modelagem, o erro médio associado a cada conjunto de variáveis testadas, durante o processo de seleção são apresentados na Fig. 4.24.

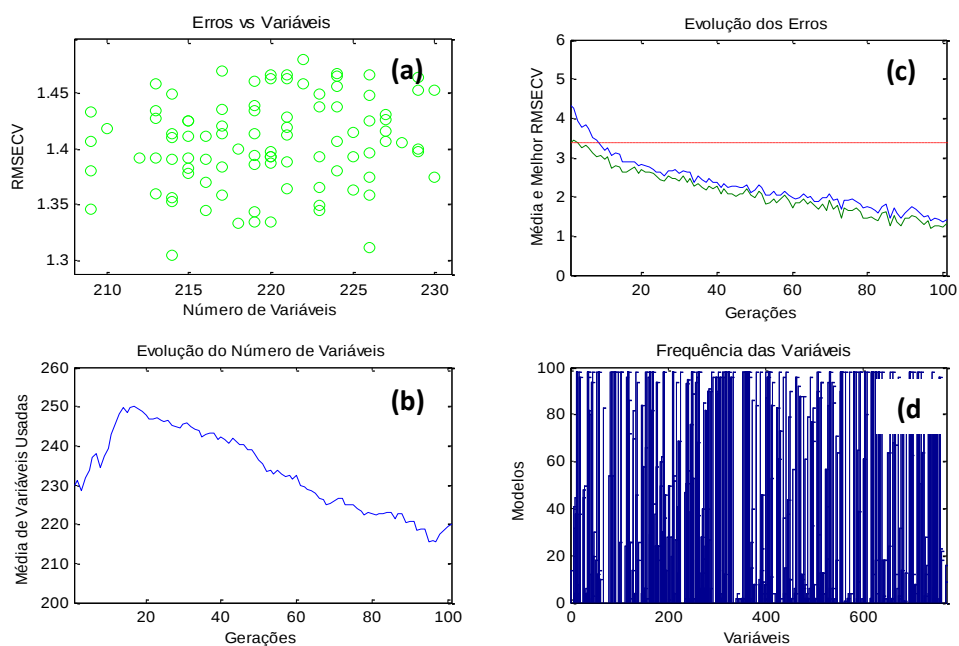


Fig. 4.24. Relatório do procedimento do GA para a seleção de variáveis: a) RMSECV para cada conjunto de variáveis; (b) média de variáveis usadas a cada geração; (c) gráfico da evolução do erro e a média por geração: as linhas em azul e verde indicam a média e o melhor erro encontrado, respectivamente, enquanto que a linha tracejada em vermelho é o RMSECV obtido usando todas as variáveis; (d) frequência das variáveis usadas a cada modelo.

As 212 variáveis selecionadas são mostradas na Fig. 4.25. Como pode ser observado, existem regiões em que a variável selecionada não possui a informação de interesse (média = 0).

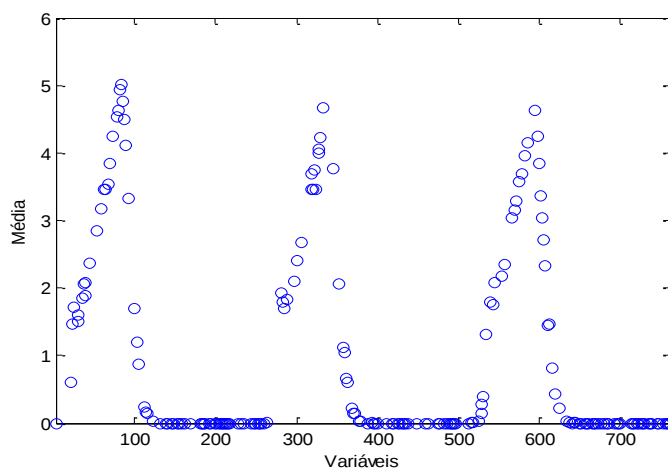


Fig. 4.25. Gráfico das variáveis de cor selecionadas pelo GA que foram usadas para na construção do GA-PLS e GA-PCR para determinação do tempo de sedimentação.

O modelo de calibração GA-PLS foi construído com a matriz de 56 amostras usando as 212 variáveis selecionadas pelo GA, e o vetor dos 56 valores de tempos de sedimentação medidos. A dimensão do modelo foi escolhida com base no método de validação cruzada, Fig. 4.26.

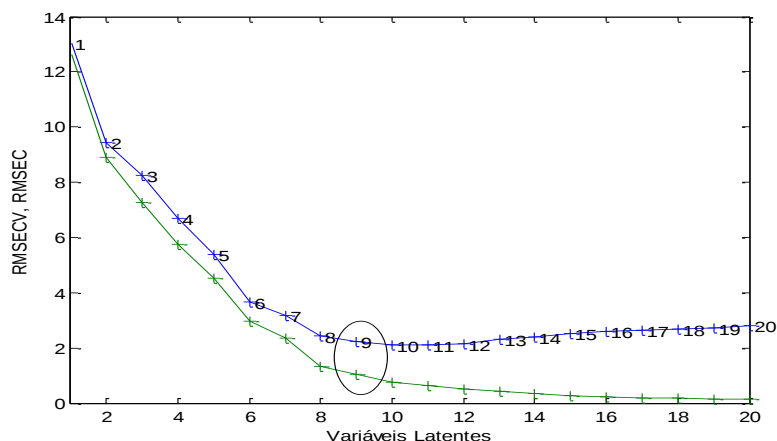


Fig. 4.26. Gráfico do erro da validação cruzada e da calibração pelo número de LV. A elipse destaca o número de variáveis latentes utilizadas no modelo GA-PLS.

Através do resultado da validação cruzada, Fig. 4.26, 9 variáveis latentes foram selecionadas para a construção do modelo GA-PLS. A variância acumulada dos blocos das variáveis independentes X e variáveis dependentes y foi de 96,61% e 99,97% respectivamente. Os resultados estatísticos do modelo constam da Tab. 15.

Tab. 15. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos do GA-PLS para estimar o tempo de sedimentação das nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral.

Parâmetros	Resultados
Número de LV	9
RMSEC	1,05
r_{cal}^2	0,9990
RMSEP	1,61
r_{val}^2	0,9973
SDV	2,31
t_{bias}	0,16
$t_{tab}(95\%)$	2,07

Como observado também nos modelos anteriores, a presença de tendências e erro sistemático pode ser desprezado para o modelo GA-PLS de acordo com a análise do teste t na Tab. 15. Além disso, o modelo apresentou correlação similar ao GA-MLR (r_{val}^2 de 0,9971) para o conjunto de validação, cujo coeficiente foi r_{val}^2 de 0,9973. Na Fig. 4.27, encontram-se a relação entre o tempo medido e o previsto pelo modelo, nesse, também é apresentado as amostras estimadas para o conjunto de calibração.

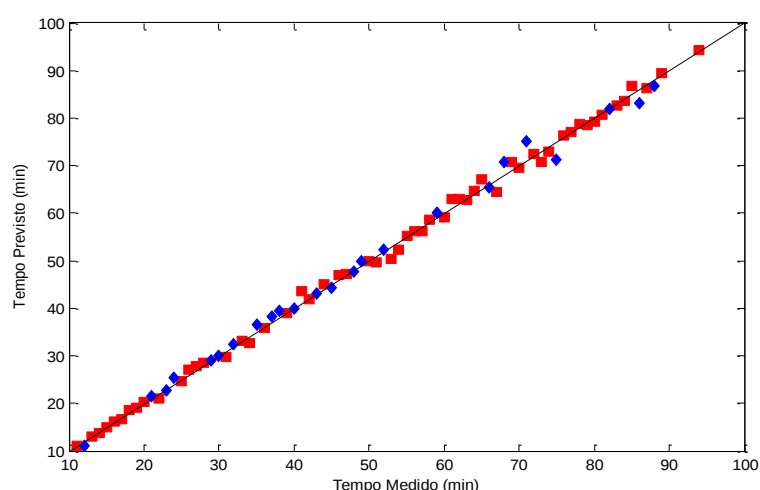


Fig. 4.27. Relação entre o Tempo medido e previsto pelo modelo GA-PLS: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo GA-PLS.

O gráfico da Fig. 4.28 mostra a distribuição dos erros relativos do conjunto de validação, onde é possível verificar que a maioria se concentra no intervalo de $\pm 10\%$. Além disso, observa-se também que existe tendência na distribuição dos erros, porém, de acordo com o teste *bias* realizado, Tab. 15, esse comportamento não aleatório é insignificante para o modelo.

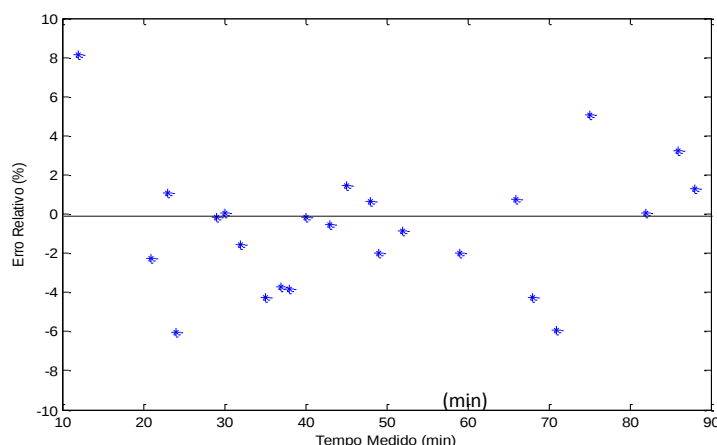


Fig. 4.28. Gráfico de distribuição dos erros relativos do modelo GA-PLS para o conjunto de validação.

Os métodos de calibração multivariada apresentaram bons resultados, considerando os ajustes obtidos e a precisão dos dados estimados. A Fig. 4.29, representa, com base nos erros de previsão para cada modelo, uma visão geral do desempenho obtido para estimar o tempo de sedimentação. Nesta figura percebe-se que o GA-PLS foi o modelo com menor erro de previsão. Percebe-se, também, uma *performance* similar para os modelos PCR, PLS e GA-MLR. Já os modelos APS-MLR, iPLS, biPLS e GA-PCR apresentaram os maiores RMSEPs.

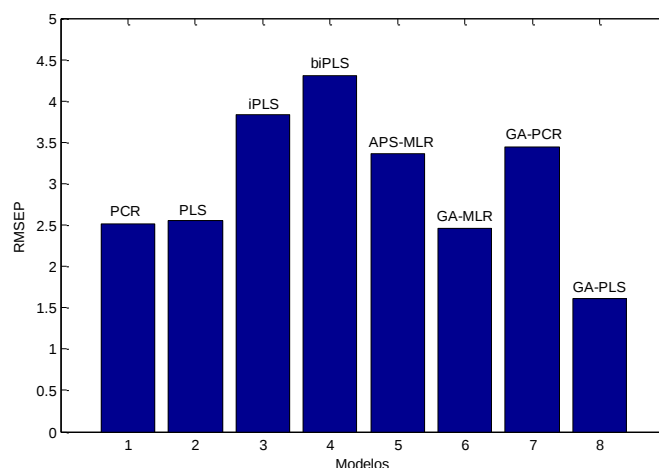


Fig. 4.29. Gráfico de comparação do desempenho dos modelos em relação ao RMSEP.

O teste de significância F pode ser aplicado para verificar a existência estatística de diferenças entre esses erros. Esse teste, realizado seguindo a descrição do item 4, Eq. 34 pág. 21, com 24 graus de liberdade, 95% de confiança e tendo como referência o modelo com menor RMSEP (GA-PLS), mostrou que PCR, PLS, APS-MLR, GA-MLR, iPLS, biPLS e GA-PCR diferem significativamente comparado ao GA-PLS. Em relação ao PCR, que utilizou todas as variáveis de cor na construção do modelo, o algoritmo de seleção de variáveis GA não foi eficaz na otimização desse modelo. Por outro lado, para o PLS há uma melhora de 60% na precisão do modelo após a aplicação do GA, como se pode observar na Fig. 4.30.

Os modelos que utilizaram MLR no conjunto de variáveis selecionadas pelo GA e APS não apresentaram melhoras na previsão dos dados em relação aos modelos PLS e PCR. Isso pode ser atribuído ao fato do número de variáveis empregado (APS = 7 e GA = 45) não ser suficiente para explicar a correlação das amostras de imagens com o parâmetro estudado (tempo).

Também pode ser verificado que os métodos de seleção de variáveis por seleção de intervalos, iPLS e biPLS, são estatisticamente diferentes dos demais. Comparando esse resultado, Fig. 4.30, com os RMSEPs desses modelos (3,84 min e 4,30 min), pode-se afirmar que os modelos de seleção de variáveis por intervalos foram os menos eficientes para estimar a estabilidade do ferrofluido. Esse baixo desempenho pode ser atribuído ao

fato dos intervalos selecionados no histograma de cor, conterem variáveis que não descrevem efetivamente as variações das tonalidades de cor para todas as amostras de imagens registradas com decorrer do tempo. Além disso, os algoritmos iPLS e biPLS empregados selecionam muitas variáveis adjacentes e altamente correlacionadas, o que contribui para a baixa eficiência do modelo (Xu *et al.*, 2012). A Fig. 4.30 apresenta o resultado do teste F aplicado.

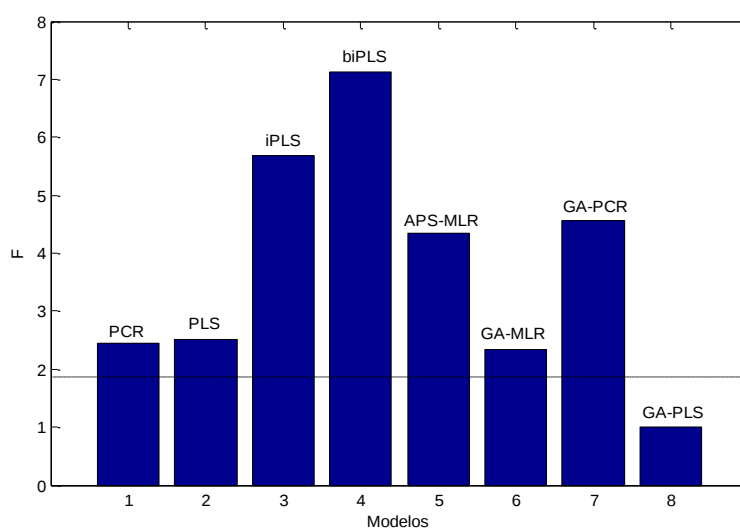


Fig. 4.30. Resultado do teste F aplicado para verificar a significância dos modelos através do RMSEP. A linha contínua indica o limite para $F_{\text{crítico}} = 1,98$.

A partir do teste F estatístico calculado fica evidente que o modelo GA-PLS, para o conjunto de dados do trabalho é o melhor método de calibração multivariada a ser aplicado para estimar o tempo de sedimentação na avaliação da estabilidade de nanofluidos usando dados multivariados de imagens. A habilidade do método estocástico do GA foi capaz de selecionar variáveis que descrevem as pequenas variações nos histogramas de imagens decorrentes da sedimentação das nanopartículas de ferrita de cobalto no ferrofluido, com o tempo. Além disso, a combinação com o PLS, que adequa os escores das variáveis selecionadas no sentido de obter a maior correlação entre essas variáveis e o vetor resposta (tempo medido), garantiu a alta eficiência do modelo.

4.6.2. Determinação da concentração de ferrita de cobalto em óleo mineral

Para a determinação da concentração das nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral foram preparadas 26 soluções de ferrofluidos com concentrações na faixa de 0,03% a 2% v/v. Inicialmente, preparou-se uma solução concentrada de FFAO 1% v/v e, em seguida, foram feitas as diluições. As dispersões foram feitas segundo a metodologia da seção 3.4., pág. 32, e para cada ferrofluido, uma imagem foi obtida.

Na construção dos modelos de calibração, PCR, PLS, GA-MLR, GA-PLS, APS-MLR e GA-PCR, imagens digitais de 26 amostras foram obtidas em triplicatas, e a matriz de dados foi estruturada com 26 amostras de imagens (colunas) por 768 variáveis de cor (linhas). Nenhum pré-processamento foi aplicado ao conjunto de dados. Os conjuntos de calibração e validação foram definidos pelo algoritmo SPXY onde 18 amostras foram usadas para a construção do modelo de calibração e 8 amostras para a validação. Nesta seção serão apresentados os modelos que apresentaram melhor desempenho PCR, PLS e GA-MLR. Os demais constam nos Apêndices F, G e H, páginas 110, 112 e 115.

A obtenção do modelo PCR foi determinada através da quantidade de PC obtidas através da validação cruzada, usando o método *leave-one-out*, cujo resultado é apresentado na Fig. 4.31, que apresenta os erros (RMSECV e RMSEC), obtidos na validação interna e na construção do modelo de calibração, com as respectivas quantidades de componentes utilizadas.

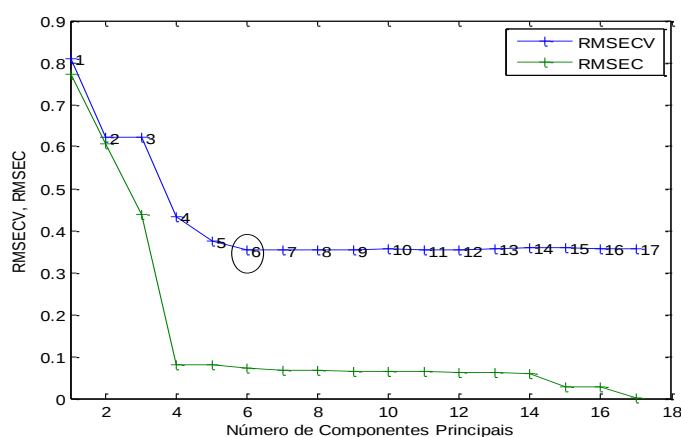


Fig. 4.31. Resultado do método de validação cruzada para a escolha do número de PC para o método PCR. O círculo em destaque indica a quantidade de componentes utilizadas.

O modelo construído com 6 PCs descreve 94,54% da variância do bloco **X** e 99,24% do bloco **y**, Tab. 16. Nesta tabela também é possível verificar que os erros aleatórios e o SDV não são significativos.

Tab. 16. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos do PCR para determinação de nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral.

Parâmetros	Resultados
Número de PC	6
RMSEC	0,073
r_{cal}^2	0,9920
RMSEP	0,029
r_{val}^2	0,9991
SDV	0,031
t_{bias}	0,81
$t_{tab}(95\%)$	2,36

A correlação entre a concentração experimental e os determinados através do modelo PCR (concentração prevista) para o conjunto de calibração e validação pode ser observada através da Fig. 4.32.

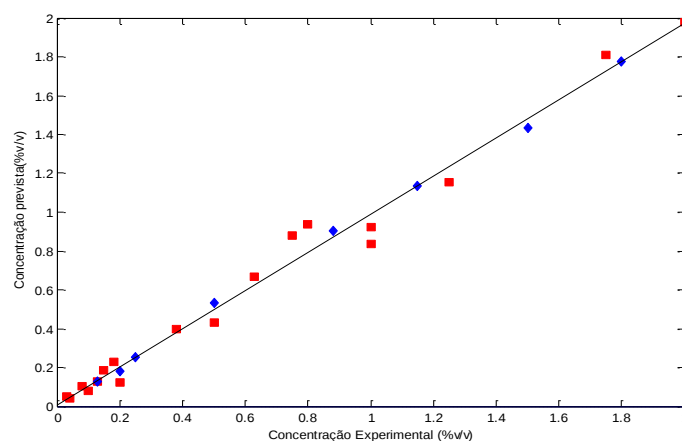


Fig. 4.32. Relação entre a concentração experimental e prevista para o modelo PCR: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo PCR.

A Fig. 4.33 apresenta a dispersão dos erros relativos percentuais para o conjunto de validação em um intervalo de $\pm 10\%$ onde observa-se uma tendência na distribuição dos erros porém, de acordo com teste para a verificação de erros sistemáticos e tendências *bias*, Tab. 17, a presença desse tipo de erro é insignificante para modelagem dos dados.

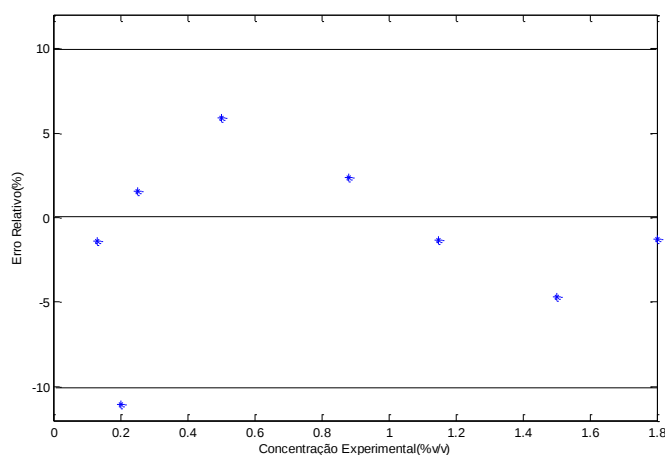


Fig. 4.33. Gráfico de dispersão dos erros percentuais das concentrações estimadas pelo modelo PCR. As linhas contínuas nas partes superior e inferior indicam o intervalo $\pm 10\%$ no erro relativo.

O mesmo conjunto de dados usado no modelo PCR (26 amostras de imagens x 768 variáveis de cor) foi também utilizado no modelo PLS, construído utilizando 4 LV, que explicam 86,56% da variância do bloco X e

99,36% do bloco y , escolhidas de acordo com o resultado da validação cruzada, Fig. 4.34, usando o método *leave-one-out*.

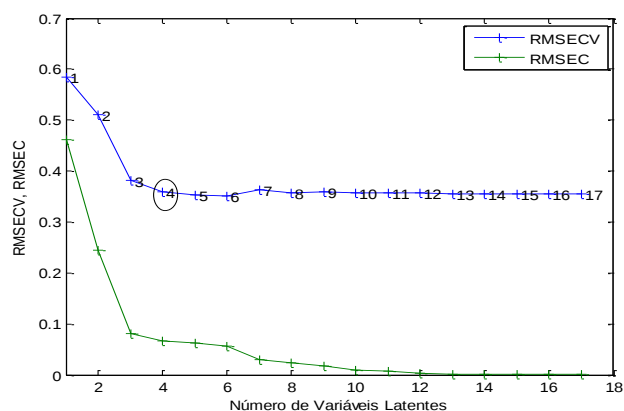


Fig. 4.34. Resultado do método de validação cruzada para a escolha do número de LV para construção do PLS. O círculo em destaque indica a quantidade de variáveis utilizada.

Os resultados estatísticos do modelo são apresentados através da Tab. 18. Esses resultados como podem ser observados, são similares aos obtidos pelo modelo PCR, Tab. 17.

Tab. 17. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos do PLS para a estimativa da concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto.

Parâmetros	Resultados
Número de LV	4
RMSEC	0,067
r_{cal}^2	0,9933
RMSEP	0,046
r_{val}^2	0,9982
SDV	0,048
t_{bias}	0,59
$t_{tab}(95\%)$	2,36

O ajuste do modelo PLS é verificado a partir da relação entre os dados do conjunto de calibração e validação na Fig. 4.35. A correlação

apresentada entre a concentração experimental e prevista para o conjunto de validação foi de 0,9982.

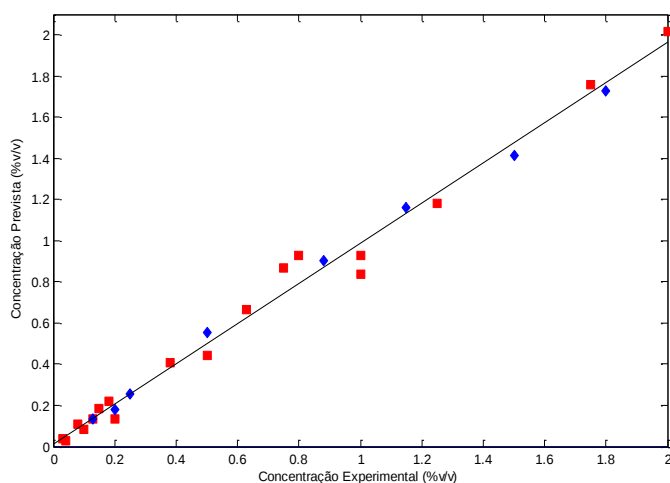


Fig. 4.35. Relação entre a concentração estimada e prevista para o PLS: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo PLS.

Os erros relativos do conjunto de validação estão distribuídos em uma faixa de $\pm 10\%$, como pode ser observado na Fig. 4.36. Assim como no modelo PCR, os resíduos se distribuem com certa tendência, porém a interferência desse tipo de erro na obtenção dos resultados estatísticos do modelo PLS não é relevante de acordo com o teste *bias*.

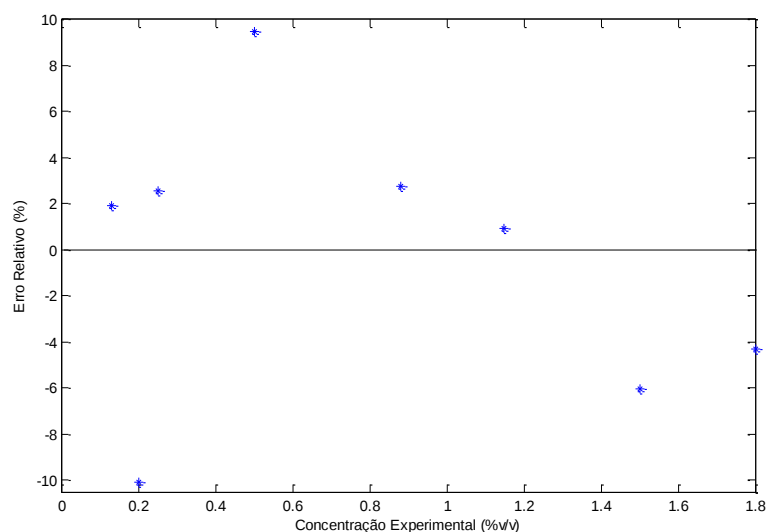


Fig. 4.36. Gráfico de distribuição dos erros percentuais das concentrações do conjunto de validação estimadas pelo modelo PLS.

Para a obtenção de um modelo usando MLR o conjunto de dados estruturados na matriz de 26 amostras de imagens por 768 variáveis de cor, utilizado para a estimativa da concentração, não é adequado para a aplicação direta da MLR visto que a quantidade de amostras é menor que o número de variáveis. O que poderia acarretar em erros na modelagem e previsão dos dados. Dessa forma, para viabilizar a aplicação desse método de regressão foi utilizado o algoritmo de seleção de variáveis GA, com o propósito de redução das variáveis para um número menor que o de amostras. Diante disso, o GA foi executado de acordo com os parâmetros da Tab.18.

Tab. 18. Parâmetros utilizados em GA para a seleção de variáveis e a obtenção do modelo GA-MLR para determinação das nanopartículas.

Parâmetros	Condições
População inicial	100 cromossomos
Quantidade inicial de variáveis	10% (77 variáveis)
Número máximo de gerações	100
Taxa de cruzamento	90%
Taxa de mutação	0,5%
Algoritmo de regressão (CV)	MLR
Validação cruzada	Aleatória em blocos de 5 amostras
Pré-processamento	-

Após a execução do GA um subconjunto com 17 variáveis foi o que melhor descreveu a correlação entre os dados de imagens e as concentrações de ferrita de cobalto em óleo mineral. Na Fig. 4.37 é observada a distribuição das médias das variáveis selecionadas.

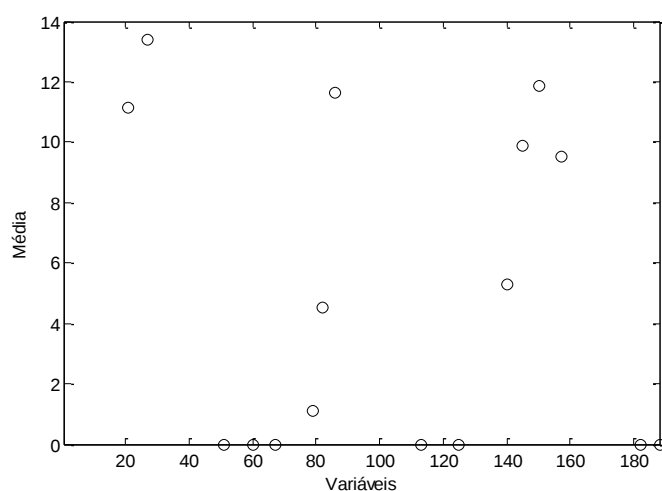


Fig. 4.37. Gráfico da média das variáveis de cor selecionadas pelo GA.

O modelo GA-MLR foi então construído com 17 variáveis sem aplicação de nenhum pré-processamento nos dados. Os resultados desse modelo constam da Tab. 19.

Tab. 19. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos do GA-MLR para a estimativa da concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral.

Parâmetros	Resultados
Quantidade de variáveis	17
RMSEC	0,045
r_{cal}^2	0,9970
RMSEP	0,048
r_{val}^2	0,9973
SDV	0,048
t_{bias}	1,12
$t_{tab}(95\%)$	2,36

A Fig. 4.38 apresenta a relação linear entre as concentrações determinadas experimentalmente e as prevista pelo modelo para o conjunto de calibração e validação.

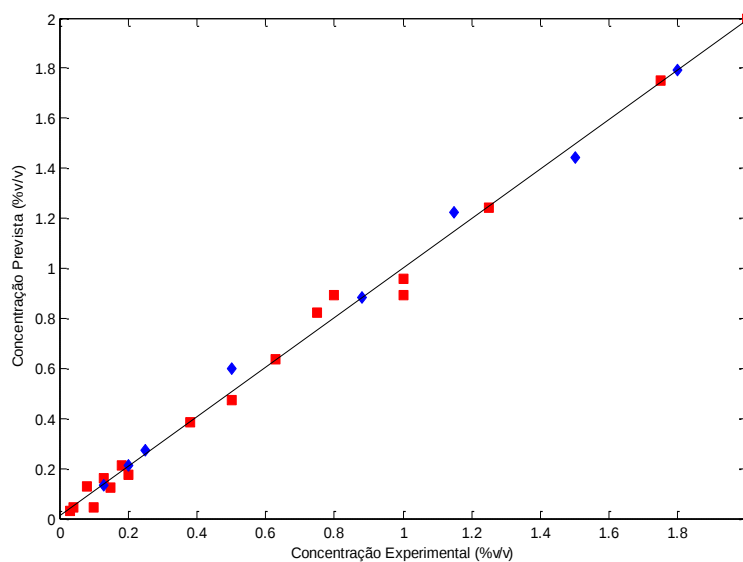


Fig. 4.38. Relação entre a concentração experimental e prevista para o GA-MLR: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste linear de ambos os conjuntos (calibração e validação) estimados pelo modelo GA-MLR.

Os erros percentuais, como podem ser observados na Fig.4.39, estão distribuídos em um intervalo de $\pm 10\%$, onde apenas a amostra de concentração 0,5% v/v (-19,35%) apresentou erro superior a faixa de 10%.

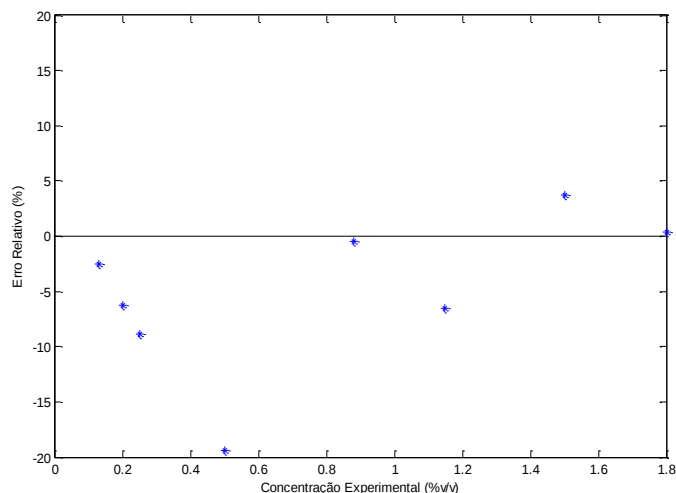


Fig. 4.39. Gráfico de distribuição dos erros percentuais das concentrações do conjunto de validação estimadas pelo modelo GA-MLR.

Na Fig. 4.40 são apresentados os valores dos erros médios de previsão dos modelos obtidos na determinação da concentração da ferrita de cobalto, onde verifica-se que o modelo PCR apresentou o menor RMSEP para o conjunto de validação, 0,029%, e o GA-PCR o maior, 0,226%. Nessa etapa não foram utilizados os métodos de seleção por intervalos, pois os valores estimados por esses algoritmos tiveram erros superiores a 30%. Dessa forma, optou-se por não incluir esses modelos nesse estudo para a determinação da concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral.

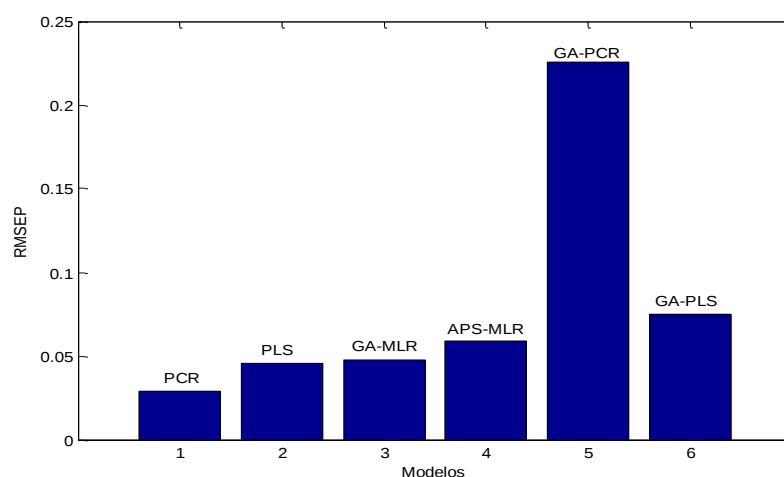


Fig. 4.40. Gráfico dos valores de RMSEP dos modelos construídos para estimar a concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral.

Assim, como foi feito para os modelos usados para estimar o tempo de sedimentação, também foi aplicado o teste F , seguindo descrição do item 4, Eq. 3 pág. 21, com 8 graus de liberdade e 95% de confiança, tendo como valor de referência o modelo de menor RMSEP, para avaliar o desempenho dos modelos em relação aos RMSEPs das amostras da validação, e verificar a equivalência, ou não, dos algoritmos utilizados. O resultado obtido é apresentado na Fig. 4.41.

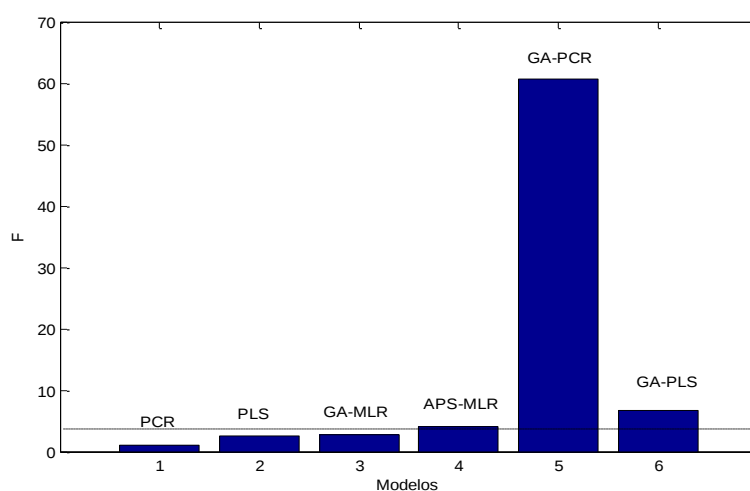


Fig. 4.41. Gráfico com os valores de teste F , utilizados para verificar a significância estatística dos modelos. A linha contínua indica o limite para $F_{\text{crítico}} = 3,44$.

O resultado do teste estatístico aplicado, Fig. 4.41, mostrou que o modelo GA-PCR e GA-PLS são estatisticamente diferentes dos demais.

Além disso, observa-se que apesar do modelo PCR ter proporcionado maior precisão nos dados estimados para o conjunto de previsão (menor RMSEP), não apresentou diferença significativa em relação aos demais modelos. Ou seja, para a determinação da concentração de nanopartículas de ferrita usando dados de imagem, pode ser utilizado, com exceção do GA-PCR e GA-PLS, qualquer um dos modelos apresentados na Fig. 4.41. Contudo a opção pelo PCR é preferível, visto que, além de utilizar toda a informação da matriz de dados (variáveis de cor do histograma) é um algoritmo de calibração multivariada mais simples, comparado ao PLS.

Relacionando os resultados da Fig. 4.40 e 4.41 pode-se afirmar que apenas o modelo GA-PCR não foi eficiente para explicar a correlação entre os dados de imagem e as concentrações. A justificativa para essa afirmação é que, provavelmente, a regressão aplicada através do PCR, que consiste em determinar uma relação direta entre os escores de $\mathbf{X}$ (matriz com os dados de imagem) e o vetor $\mathbf{y}$ (concentração) através de um coeficiente $\mathbf{b}_{PCR}$, nas variáveis selecionadas pelo GA, não foi hábil na captura da correlação dos dados.

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nessa Dissertação, cujo objetivo principal foi a avaliação da estabilidade de ferrofluidos usando análise de imagens, permitem concluir que MIA é capaz de avaliar a estabilidade de nanofluidos. As imagens dos ferrofluidos fornecem informações importantes relativas às variações do sistema, que podem ser extraídas através de métodos multivariados, como foi observado pela análise de componentes principais, que descrevem o processo de sedimentação e estabilização dos fluidos ao longo do tempo.

A calibração multivariada também demonstrou ser outra excelente ferramenta quimiométrica para o tratamento de dados de imagens digitais no estudo da estabilidade de fluidos magnéticos, pois, através dos resultados obtidos a partir da aplicação de diferentes métodos matemáticos de calibração podem-se verificar modelos bem ajustados com coeficiente de correlação (r^2) maior que 0,9300. O que significa que existe uma boa correlação entre dos dados de imagem e as propriedades tempo de sedimentação e concentração das nanopartículas de ferrita de cobalto. Além disso, a presença de erros aleatórios e tendências foram insignificantes de acordo com o teste estatístico t . Os erros relativos percentuais encontrados para o conjunto de previsão foram menores que 10%.

Os algoritmos GA e APS mostram ser uma boa ferramenta para na seleção de variáveis em dados de imagens. Para a determinação do tempo de sedimentação, o modelo GA-PLS apresentou melhor desempenho. Já o APS, assim como o GA, foi importante para a viabilização da aplicação do modelo de MLR, uma vez que a quantidade de variáveis (768 níveis de cor) era superior à quantidade de amostras disponíveis, tanto para determinação do tempo de sedimentação quanto na estimativa da concentração.

Por outro lado, os algoritmos de seleção de variáveis por intervalos iPLS e biPLS não foram eficientes, pois demonstraram ser pouco hábeis para estimar as propriedades tempo de sedimentação de concentração, visto que os parâmetros estatísticos apresentaram baixa precisão ($RMSEP > 3$ min) e erros relativos acima de 30%.

Com relação aos métodos de calibração aplicados na determinação do tempo de sedimentação, o modelo GA-PLS apresentou o menor RMSEP, 1,61 min, e o melhor coeficiente de correlação para as amostras do conjunto de validação, $r_{val}^2 = 0,9973$. Já para a determinação da concentração de nanopartículas, o método PCR apresentou o menor RMSEP, 0,029%, e coeficiente de correlação, r_{val}^2 , igual a 0,9991.

Em resumo, as vantagens da aplicação da MIA para a verificação da estabilidade de nanofluidos, sobressaem sobre as técnicas instrumentais apresentadas pela literatura, pelo fato de que:

1. Pode ser aplicada em uma ampla faixa de concentração.
2. Capta informações importantes, não perceptíveis ao olho humano.
3. Os erros sistemáticos são mínimos e, às vezes, podem ser desprezados.
4. Pode ser aplicada em um monitoramento de dispersões ao longo do tempo.
5. É uma técnica de baixo custo e não requer preparo de amostra.

Além dos resultados obtidos com MIA, pode-se destacar, também, que a metodologia para a obtenção de fluidos estáveis, determinada a partir da aplicação de um planejamento experimental 2^{3-1} , utilizando apenas procedimentos de agitação por Turrax e diluição, de forma simplificada, resultou em fluidos, como FFAO, que permaneceram estáveis por mais de 40 dias sem a utilização de dispersantes ou ultrassom.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, M. J. **Chemometrics in analytical spectroscopy**. Northampton: RSC Analytical Spectroscopy Monographs, 2^a Ed, UK, 2004.

ARAÚJO, M.C.U.; SALDANHA, T.C.B.; GALVÃO, R.K.H.; YONEYAMA, T.; CHAME, H.C.; VISANI, V. The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopy multicomponent analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 57, p. 65-73, 2001.

ARAÚJO, M.C.U.; GALVÃO, R.K.H.; PIMENTEL, M.F. Recomendações para calibração em química analítica parte 2. Calibração multianálito. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 462-467, 2008.

ASTM International. **Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis**. Designation: E1655-05. Pennsylvania, USA, 2012.

BALABIN, R.M.; SMIRNOV, S.V. Variable selection near-infrared spectroscopy: Benchmarking of feature methods on biodiesel data. **Analytica Chimica Acta**, v. 692, p. 63-72, 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Editora da UNICAMP. Brasil. 1995.

BERTHIAUX, H.; MOSOROV, V.; TOMCZAK, L.; GATUMEL, C.; DEMEYRE, J.F. **Chemical Engineering and Processing**, v. 45, p. 397-403, 2006.

BRAGA, J.W.B.; POPPI, R.J. Figures of merit for the determination of the polymorphic purity of Carbamazepine by infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.93, n.8, p.2124-2134, 2004.

BRERETON, R.G. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant**. John Wiley & Sons. England. 2006

BRERETON, R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **The Analyst**, v.125, p. 2125-2154, 2000.

BRO, R. Multivariate calibration: What is in chemometrics for the analytical chemist? **Analytica Chimica Acta**, v. 500, p. 185-194, 2003.

BRO, R.; ANDERSEN, C.M. Variable selection regression – a tutorial. **Journal of Chemometrics**, v. 24, p. 728-737, 2010.

BROADHURST, D.; GOODACRE, R.; JONES, A.; ROWLAND, J.J., KELL, D.B. Genetic algorithm as a method for variable selection in multiple linear regression and partial least square regression, with application to pyrolysis mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.348, p.71-86, 1997.

BUSTAMANTE, I.T.; MATA, F.S.; GONZÁLES, N.H.; GAZAPO, R.G.; PALAU, J.; FERREIRA, M.M.C. Application of chemometrics tools for automatic classification and profile extraction of DNA samples in forensic task. **Analytica Chimica Acta**, v. 595, p. 43-50, 2007.

CAMILO, Ruth Luqueze. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriethoxissilano para o uso como material híbrido em nanotecnologia**. São Paulo. 2006.4p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nuclear, Universidade de São Paulo.

CAMILO, R.L.; YAMAURA, M.; FELINTO, M.C.F.C.; PARRA, D.F.; LIMA, N.B.; LIMA, L.C.S. Influência da temperatura na síntese de CoFe_2O_4 utilizada como núcleo de nanopartículas magnéticas funcionalizadas. In: Congresso brasileiro de ciência e tecnologia em resíduo e desenvolvimento sustentável. Florianópolis. ICTR & NISAM-USP. 2004.3309-3318p.

CORREIA, P.R.M.; FERREIRA, M.M.C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: Explorando procedimentos quimiométricos para o tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481-487, 2007.

COSTA FILHO, P.A.; POPPI, R.J. Algoritmo genético em química. **Química Nova**, v.22, n. 3, p. 405-411, 1999.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Indiana: Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1956.

DAHL, C.K.; ESBENSEN, K.H. Image analytical determination of particle size distribution characteristics of natural and industrial bulk aggregates. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 89, p. 9-25, 2007.

DANTAS FILHO, H.A.; GALVÃO, R.K.H.; ARAÚJO, M.C.U.; SILVA, E.C.; SALDANHA, T.C.B.; JOSÉ, G.E.; PASQUINI, C.; RAIMUNDO JR, I.M.; ROHWEDDER, J.J.R. A strategy for selecting calibration samples for multivariate modelling. **Chemometrics and Intelligent Laboratory System**, v. 72, p. 83-91, 2004.

DAS, S.K.; CHOI, S.U. S; YU, W.; PRADEEP, T. **Nanofluids Science and Technology**. New Jersey: Wiley Interscience, USA, 2008.

DEVOS, O.; DUPONCHEL. Parallel genetic algorithm co-optimization of spectral pre-processing and wavelength selection for PLS. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 107, p. 50-58, 2011.

FALQUI, A.; CORRIAS, A.; WANG, P.; SNOEK, E.; MOUNTJOY, G. A transmission electron microscopy study of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles in

silica aerogel matrix using HREM and STEM imaging and EDX spectroscopy and EELS. **Microscopy Microanalysis**, v. 16, p. 1-10, 2010.

FERREIRA, E.C.; AMARAL, A.L. Activated sludge monitoring of wastewater treatment plant using image analysis and partial least squares regression. **Analytica Chimica Acta**, v. 544, p. 246-253, 2005.

FERREIRA, M.M.C.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P.L. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

FOCA, G.; MASINO, F.; ANTONELLI, A.; ULRICI, A. Prediction of compositional and sensory characteristics using RGB digital images and multivariate calibration techniques. **Analytica Chimica Acta**, v.706, p. 238-245, 2011.

GAIÃO, E.N.; MARTINS, V.L.; LYRA, W.S.; ALMEIDA, L.F.; SILVA, E.C.; ARAÚJO, M.C.U. Digital image-based titrations. **Analytica Chimica Acta**, v. 570, p. 283-290, 2006.

GALVÃO, R.K.H.; ARAÚJO, M.C.U.; SILVA, E.C.; JOSÉ, G.E.; SOARES, S.F.C.; PAIVA, H.M. Cross-validation for the selection of spectral variables using the successive projections algorithm. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 8, p. 1580-1584, 2007.

GALVÃO, R.K.H.; ARAÚJO, M.C.U.; JOSÉ, G.E.; PONTES, M.J.C.; SILVA, E.C.; SALDANHA, T.C.B. A method for calibration and validation subset partitioning. **Talanta**, v. 67, p. 736-740, 2005.

GAUDIO, A.C.; FERREIRA, M.M.C.; MONTANARI, C.A. Seleção de variáveis em QSAR. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 439-448, 2002.

GELADI, P.; KOWALSKI, B.R. Partial least-squares regression: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v.185, p.1-17, 1986.

GHADIMI, A.; SAIDUR, R.; METSELAAR, H.S.C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. **International Journal of heat and Mass Transfer**, v. 54, p. 4051- 4068, 2011.

GIBB, T.C. **Principles of Mössbauer Spectroscopy**. London: Chapman and Hall, UK, 1976.

GODINHO, M.S.; FERREIRA, R.O.; RIBEIRO, K.O.; SCHIMIDT, F.; OLIVEIRA, A.E. Classificação de refrigerantes através de imagens e análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1485-1489, 2008.

GODINHO, M.S.; OLIVEIRA, A.E.; SENA, M.M. Determination of interfacial tension of insulating oil by using image analysis and multi-way calibrations. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 42-45, 2010.

GOMÉZ-CARRACEDO, M.P.; GESTAL, M.; DORADO, J.; ANDRADE, J.M. Linking chemical knowledge and genetic algorithms using two populations and focused multimodal search. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v.87, p.173-184, 2007.

GONZALEZ, R.C.; WOODS, R.E.; EDDINS, S.L. **Digital Image Processing**. New Jersey: Prentice Hall, USA, 1992.

GONZALES, R.C.; WOODS, R.E.; EDDINS, S.L. **Digital Image Processing using Matlab**. USA: Gatesmark Publishing, 2nd Ed, 2009.

GOWEN, A.A.; O'DONNELL, C.P.; CULLEN, P.J.; BELL, S.E.J. Recent applications of chemical imaging to pharmaceutical process monitoring and quality control. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 69, p. 10-22, 2008.

HO, D.; SUN, X.; SUN, S. Monodisperse magnetic nanoparticles for theranostic application. **Accounts of chemical research**, v.44, n.10, 875-882, 2011.

HOPKE, P.K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v.500, p. 365-377, 2003.

JAGMINAS, A.; KURTINAITIENE, M.; MAZEIKA, K.; ROTOMSKIS, R.; NIAURA, G.; SELSKIS, A. Fabrication and characterization of magnetic ferrofluids by the coprecipitation way using diglycolic acid. **Journal of nanoparticles**, v.13, p. 4133-4142, 2011.

JONG DE, S. SIMPLS: an alternative approach to partial least squares regression. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.18, p.251-263, 1992.

JUN, Y.; SEO, J.; CHEON, J. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. **Accounts of chemical research**, v.41, n.2, p.179-189, 2008.

KAMBALE, R.C.; SONG, K.M.; KOO, Y.S.; HUR, N. Low temperature synthesis of nanocrystalline Dy³⁺ doped cobalt ferrite: Structural and magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 053910, 2011.

KIM, Y. I.; KIM, D.; LEE, C.S. Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. **Physica B**, v.337, p.42-51, 2003.

KOSTIC, M.M. Critical issues and application potentials in nanofluids research. Multifunctional Nanocomposites International Conference. September 20-22.2006. Honolulu. Hawaii.

LAVINE, B.; WORKMAN, J: Chemometrics. **Analytical Chemistry**, v. 82, n.12, p. 4699-4711, 2010.

LAU, D.; VILLIS, C.; FURMAN, S.; LIVETT, M. Multispectral and hyperspectral image analysis of elemental and micro-Raman maps of cross-sections from a 16th century painting. **Analytica Acta**, v. 610, p. 15-24, 2008.

LEARDI, R.; GONZÁLEZ, A.L. Genetic algorithm applied to feature selection in PLS regression: how and when use them. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 41, p. 195-207, 1998.

LEARDI, R.; NORGAARD, L. Sequential application of backward interval partial least squares and genetic algorithms for the selection of relevant spectral relevant. **Journal of Chemometrics**, v. 18, p. 486-497, 2004.

LEE, J.; PARK, J.Y.; KIM, C.S. Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their magnetic properties. **Journal of Materials Science**, v.33, p.3965-3968, 1998.

LEITE, G.C.P.; CHAGAS, E.F.; PEREIRA, F.; PRADO, R.J.; TEREZO, A.J.; ALZAMORA, M.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. Exchange coupling behavior in bimagnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ nanocomposite. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v.324, p. 2711-2716, 2012.

LI, Y.; ZHOU, J.; TUNG, S.; SCHNEIDER, E.; XI, S. A review on development of nanofluid and characterization. **Powder Technology**, v.196, p.89-101, 2009.

LIED, T.T.; ESBENSEN, K.H. Principles of MIR, multivariate image regression I: Regression typology and representative application studies. **Chemometrics and Intelligent Laboratory System**, v. 58, p. 213-226, 2001.

LUCASIUS, C.B.; KATEMAN, G. Understanding and using genetic algorithms part.2. Representation, configuration and hybridization. **Chemometrics and intelligent Laboratory Systems**, v.25, p.99-145, 1994.

MACGREGOR, J.F.; YU, H. Multivariate image analysis and regression for prediction of coating content and distribution in the production of snack foods. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 67, p. 125-144, 2003.

MARQUES FILHO, O.; VIEIRA NETO, H. **Processamento digital de imagem**. Rio de Janeiro: Brasport, 1999.

MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate Calibration**. New York: John Wiley & Sons, USA, 1989.

MILLER, J.N.; MILLER, J.C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. Gosport: Prentice Hall, Ed. 6ª, UK, 2010.

MOHAMED, R.M.; RASHAD, M.M.; HARAZ, F.A.; SIGMUND, W. Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v.322, p. 2058-2060, 2010.

MOITA NETO, J.M.; MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v.21, n. 4, p. 467- 469, 1998.

MOUMEN, N.; BONVILLE, P.; PILENE, M.P. Control of the size of cobalt ferrite magnetic fluids: Mössbauer spectroscopy. **Journal of physical Chemistry**, v.100, p.14410-14416, 1996.

MUTIHAC, R.; MUTIHAC, L. Review mining in chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 612, p.1-8, 2008.

PERREIRA, F.M.V.; BUENO, M.I.M.S. Image evaluation with chemometrics strategies for quality control of paints. **Analytica Chimica Acta**, v. 588, p.184-191, 2007.

PILLAI, V.; SHAH, D.O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsion. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 163, p. 243-248, 1996.

PIMENTEL, M.F.; HONORATO, F.A.; NETO, B.B.; MARTINS, M.N.; GALVÃO, R.K.H. Transferência de calibração em métodos multivariados. **Química Nova**, v.30, n. 5, p. 1301-1312, 2007.

PRATS-MONTALBÁN, J.M.; DE JUAN, A.; FERRER, A. Multivariate image analysis: A review with applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.107, p. 1-23, 2011.

QIN, R.; LI, F.; JIANG, W.; CHEN, M. Synthesis and characterization of DTPA-chitosan-coated cobalt ferrite core/shell nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, v.122, p.498-501, 2010.

RAIMUNDO, I.M.; BREITKREITZ, M.C.; ROHWEDDER, J.J.R.; PASQUINI, C.; DANTAS FILHO, H.A.; JOSÉ, G.E.; ARAÚJO, M.C.U. Determination of

total sulfur in diesel fuel employing NIR spectroscopy and multivariate calibration. **The Analyst**, v.128, p.1204-1207, 2003.

ROONASI,P.;HOLMGREN,A. A fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) study of oleate adsorbed on magnetite nano-particle surface. **Applied Surface Science**, v.255, p.5891-5895, 2009.

RUSS, J.C. **The Image Processing Handbook**. CRC Press, USA, 6^a Ed, 2010.

SCHIMIDT, F. **Desenvolvimento de um programa computacional para o tratamento de imagens digitalizadas e sua aplicação em química analítica**. Campinas. 1997. 39p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas.

SCURI, A.E. **Fundamentos da Imagem Digital**. Rio de Janeiro: Tecgraf/PUC-RIO, 2002.

SENA, M.M.; FREITAS, C.B.; SILVA, L.C.; PÉREZ, C.N.; PAULA, Y.O. Determinação espectrofotométrica simultânea de paracetamol e ibuprofeno em formulações farmacêuticas usando calibração multivariada. **Química Nova**, v.30, n.1, p.75-79, 2007.

SHARAF, M.A.; ILLMAN, D.L.; KOWALSKI, B.R. **Chemometrics**. Wiley-Interscience Publication, v.82, USA, 1986.

SHARIFI, I.; SHOKROLLAHI, H.; AMIRI, S. Ferrite based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.324, p. 903-915, 2012.

SHARIFI, I.; SHOKROLLAHI, H.; DOROODMAND, M.M.; SAFI, R. Magnetic and structural studies on CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse methods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.324, p.1854-1861, 2012.

SILVA, M.A.M.; FERREIRA, M.H.; BRAGA, J.W.B; SENA, M.M. Development and analytical validation of a multivariate calibration method for determination amoxicillin in suspension formulations by near infrared spectroscopy. **Talanta**, v.89, p.342-351, 2012.

SILVA, T.C.O.; GODINHO, M.S.; OLIVEIRA, A.E. Identification of pale lager beers via image analysis. **Latin American Applied Research**, v.41, p.141-145, 2011.

TIROSH, E.; SHEMER, G.; MARKOVICH, G. Optimizing cobalt ferrite nanocrystal synthesis using a magneto-optical probe. **Chemistry Materials**, v.18, p.465-470, 2006.

TOKSHA, B.G.; SHIRSATH, S.E.; PATANGE, S.M.; JADHAV, K.M. Strutral investigation of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto combustion method. **Solid State Communication**, v.147, p.479-483 , 2008.

TREDOUX, A.; VILLIERS, A.; MÁJEK, P.; LYNEN, F.; CROUCH, A.; SANDRA, P. Stir bar sorptive extraction combined with GC-MS analysis and chemometrics methods for the classification of south african wines according to the volatile composition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, p.4286-4296, 2008.

ULRICI, A.; ANTONELLI, A.; COCCHI, M.; FAVA, P.; FOCA, G.; FRANCHINI, G.C.; MANZINI, G. Automated evaluation of food colour by means of multivariate image analysis coupled ta a wavelet-based classification algorithm. **Analytica Chimica Acta**, v. 515, p.3-13, 2004.

VANDEGINSTE, B.G.M.; MASSART, D.L.; BUYDENS, L.M.C.; DE JONG, S.; LEWI, P.J.; SMEYERS-VERBEKE, J. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B**. Amsterdam: Elsevier, The Netherlands,1998.

VIDAL, M.; AMIGO, J.M.; BRO, R.; VAN DEN BERG, F.; OSTRÁ, M.; UBIDE, C. Image analysis for maintenance of coating quality in nickel electroplating baths – real time control. **Analytical Chimica Acta**, v.706, 1-7, 2011.

VOGT, F.; TACKE, M.; Fast principal component analysis of large data sets. **Chemometrics and Intelligent Laboratory System**, v.59, p.1-18, 2001.

WANG, H.; HUANG, J.; DING, L.; WANG, C.; HAN, Y. Controlled preparation of monodisperse CoFe_2O_4 nanoparticles by a facile method. **Journal of Wuhan University of technology-material. Sci. Ed**, Apr, p.257-261, 2011.

WANG, X.;MUJUMDAR, A.S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. **International Journal of Thermal Sciences**, v.46, p.1-19, 2007.

WANG, Y.; ZHENG, H.; FENG, H. X.; ZHANG, D. Y. Effect of preparation methods on the structure and thermal properties of stearic acid/activated montmorillonite phase change materials. **Energy and Buildings**, v.47, p. 467-473, 2012.

XU, H.; QI, B.; SUN, T.; FU, X.; Ying, Y. Variable selection in visible and near-infrared spectra: Application to on-line determination of sugar content in pears. **Journal of Food Engineering**, v.109, p.142-147, 2012.

XUAN, Y.; Li, Q.; HU, W. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids. **AIChE Journal Thermodynamics**, v.49, n. 4, p.1038-1043, 2003.

YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.S.; MACÊDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.279, p.210-217, 2004.

YAMINI, M.F.; REZAEE, M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization and applications. **Journal of Iranian Chemical Society**. v.7, n.1, p.1-37, 2010.

APÊNDICE

Apêndice A – Modelo de regressão por mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS) para determinação do tempo de sedimentação

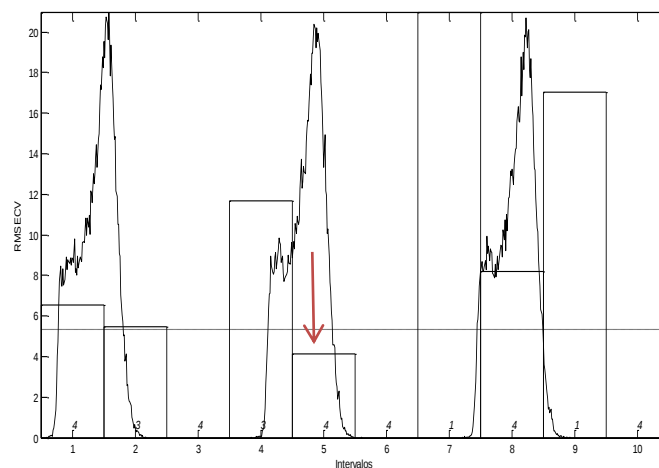


Fig. A1. Intervalos do modelo iPLS no histograma de frequências dos canais RGB. Os números dentro dos retângulos (intervalos) indicam o número de variáveis latentes usadas; a linha tracejada é o RMSECV do modelo utilizando todos os intervalos e a seta em vermelho indica o intervalo escolhido.

Tab. A1. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos com o modelo iPLS para a determinação do tempo de sedimentação.

Parâmetros	Resultados
Número de VL	4
RMSEC	4,15
RMSEP	3,84
r_{val}^2	0,9838
SDV	3,92
t_{bias}	0,29
$t_{tab}(95\%)$	2,07

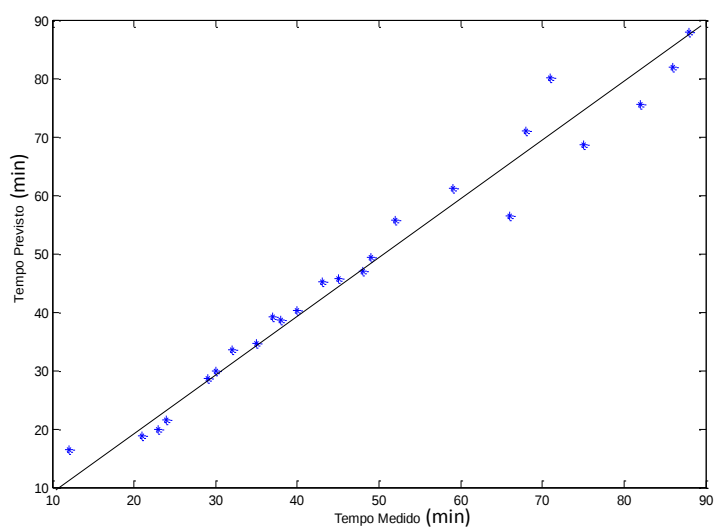


Fig. A2. Gráfico da correlação entre o tempo previsto pelo modelo iPLS e o Tempo medido para o conjunto de validação. A linha reta representa o ajuste do modelo.

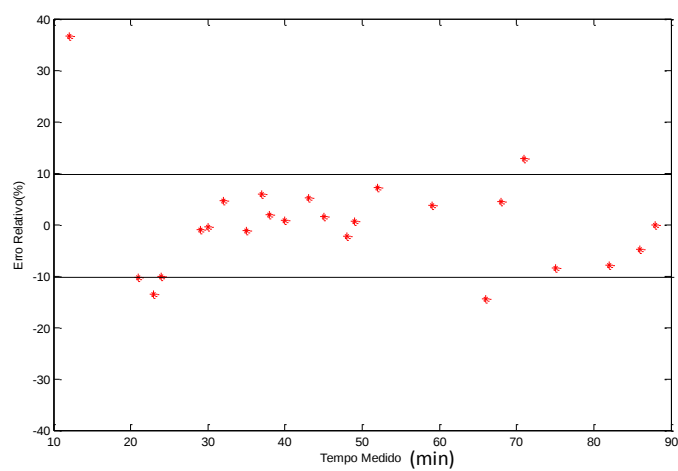


Fig. A3. Gráfico da distribuição dos erros relativos do conjunto de validação. As linhas contínuas nas partes superior e inferior indicam o intervalo $\pm 10\%$ no erro relativo.

Apêndice B – Modelo de regressão por mínimos quadrados parciais por exclusão de intervalo (biPLS) para a determinação do tempo de sedimentação

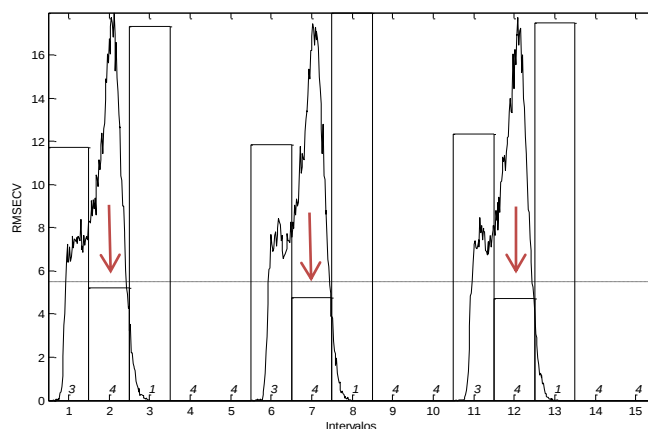


Fig. B1. Intervalos do modelo biPLS no histograma de frequências dos canais RGB. Os números dentro dos retângulos (intervalos) indicam o número de variáveis latentes usadas; a linha tracejada é o RMSECV do modelo utilizando todos os intervalos e as setas em vermelho indicam os intervalos escolhidos.

Tab. B1. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos com o modelo biPLS para estimar o tempo de sedimentação das nanopartículas de ferrita de cobalto.

Parâmetros	Resultados
Número de VL	4
RMSEC	4,76
RMSEP	4,30
r_{val}^2	0,9800
SDV	4,35
t_{bias}	0,65
$t_{tab}(95\%)$	2,07

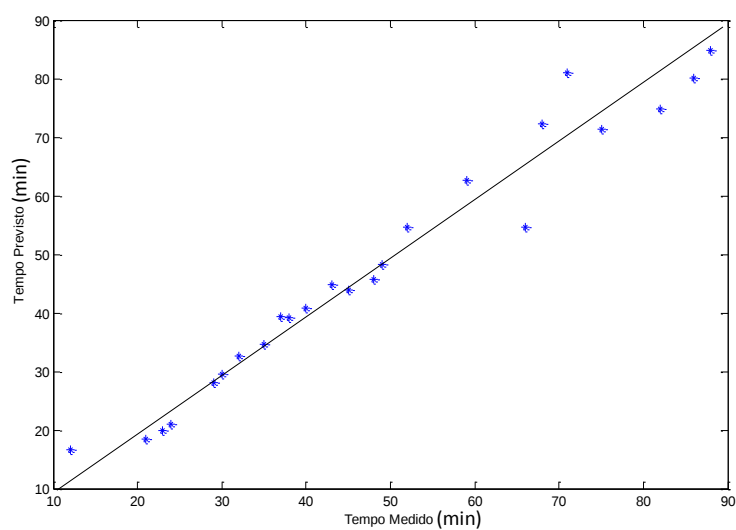


Fig. B2. Gráfico da correlação entre os valores estimados pelo modelo biPLS e os valores medidos para o conjunto de validação. A linha reta representa o ajuste do modelo.

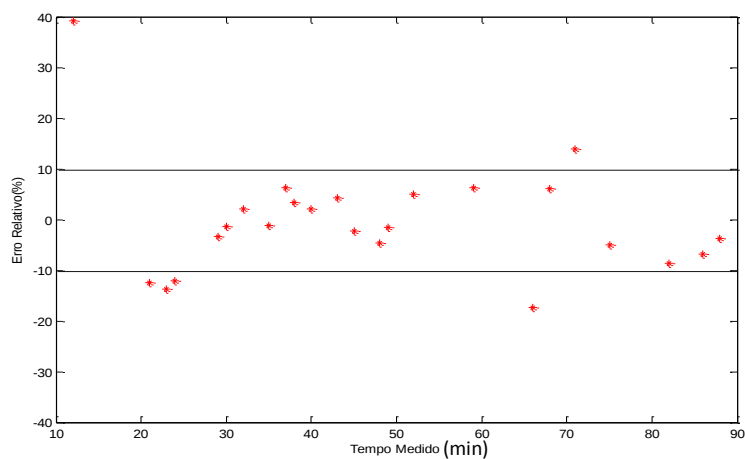


Fig. B3. Gráfico da distribuição dos erros relativos do modelo biPLS. Os erros fora do intervalo de 10%, delimitado pela linha continua no centro da figura, são referentes ao tempo (min) previsto do conjunto de validação: 12, 21, 23, 24, 66 e 71.

Apêndice C – Modelo de regressão linear múltipla usando algoritmo das projeções sucessivas (APS-MLR) para a determinação do tempo de sedimentação

Tab. C1. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos com o APS-MLR para a estimativa do tempo de sedimentação das nanopartículas de ferrita de cobalto.

Parâmetros	Resultados
RMSEC	6,79
RMSEP	3,36
r_{val}^2	0,9880
SDV	3,38
t_{bias}	0,80
$t_{tab}(95\%)$	2,07

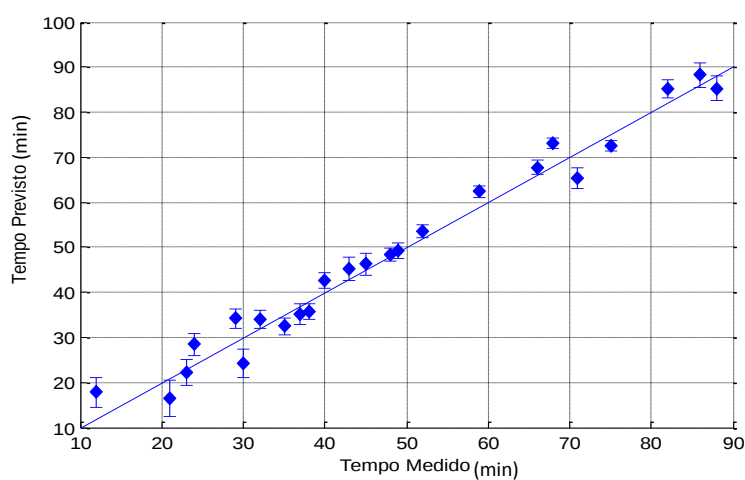


Fig. C1. Correlação entre o tempo previsto pelo modelo APS-MLR e medido (experimental) para o conjunto de validação. Os traços sobre os pontos indicam os desvios do tempo previsto e a linha reta representa o ajuste linear.

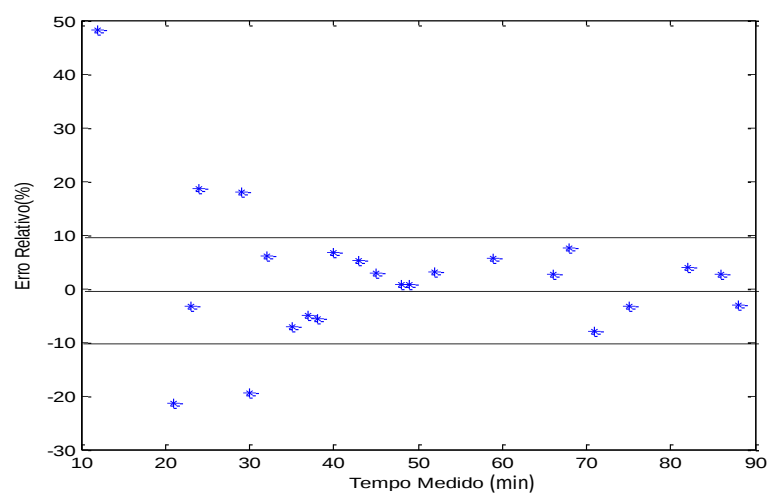


Fig. C2. Distribuição dos erros relativos do modelo APS-MLR para o conjunto de validação. As linhas contínuas nas partes superior e inferior indicam o intervalo $\pm 10\%$ no erro relativo.

Apêndice D – Modelo PCR usando algoritmo genético (GA-PCR) para determinação do tempo de sedimentação

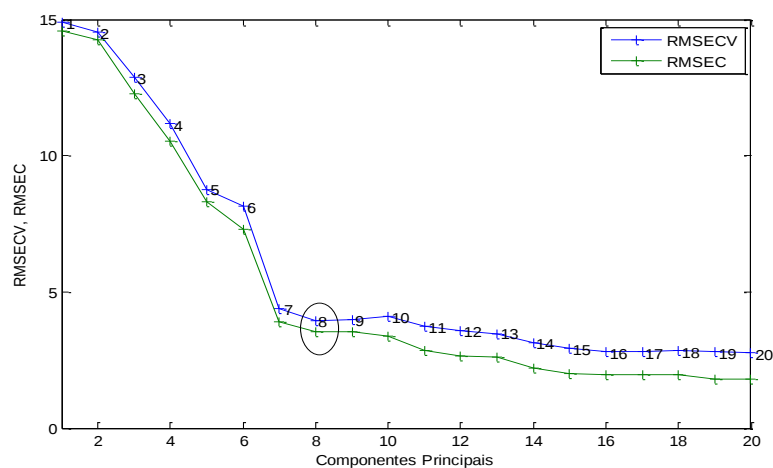


Fig. D1. Gráfico resultante da validação cruzada para a escolha do número de PCs. Em destaque o número PCs utilizadas no modelo GA-PCR.

Tab. D1. Resultados dos parâmetros estatísticos do modelo GA-PCR para a determinação do tempo de sedimentação das nanopartículas.

Parâmetros	Resultados
Número de PC	8
RMSEC	3,54
RMSEP	3,44
r_{val}^2	0,9871
SDV	6,54
t_{bias}	0,09
$t_{tab}(95\%)$	2,07

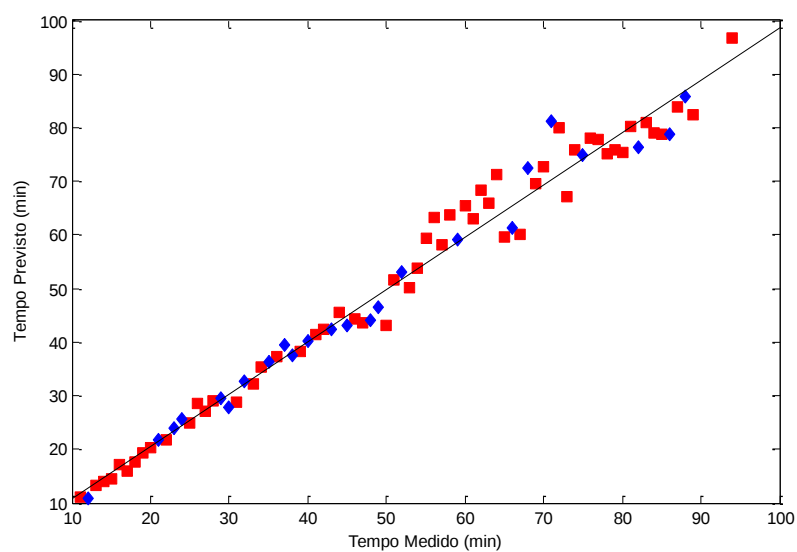


Fig. D2. Gráfico da correlação entre o Tempo (min) medido e o estimado para o modelo GA-PCR: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste do modelo.

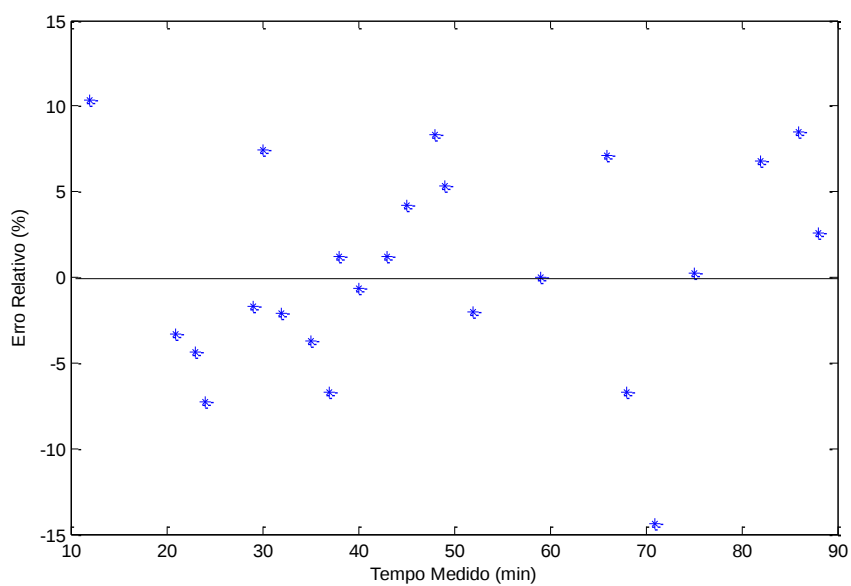


Fig. D3. Gráfico da distribuição dos erros relativos pelo tempo medido para o GA-PCR para o conjunto de validação.

Apêndice E – Tabela de resultados com tempo estimado e o erros relativos referentes ao modelo GA-PLS

Tab. E. Resultados da predição do tempo de sedimentação do FFNP pelo método de calibração multivariada utilizando GA-PLS.

Tempo medido (min)	Tempo estimado (min)	Erro relativo (%)
12	11,02	8,14
21	21,47	-2,25
23	22,75	1,10
24	25,45	-6,02
29	29,05	-0,18
30	29,98	0,07
32	32,50	-1,56
35	36,49	-4,25
37	38,37	-3,71
38	39,45	-3,80
40	40,07	-0,16
43	43,23	-0,54
45	44,34	1,47
48	47,68	0,67
49	49,97	-1,97
52	52,45	-0,86
59	60,17	-1,99
66	65,49	0,77
68	70,89	-4,25
71	75,21	-5,93
75	71,21	5,05
82	81,94	0,07
86	83,22	3,23
88	86,87	1,29

Apêndice F – Modelo RLM usando algoritmo das projeções sucessivas (APS-RLM) para a determinação de concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto

Tab. F1. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos do APS-MLR para a estimativa da concentração de ferrita de cobalto em óleo mineral.

Parâmetros	Resultados
Quantidade de variáveis	14
RMSEC	0,051
RMSEP	0,059
r_{val}^2	0,9949
SDV	0,059
t_{bias}	0,003
$t_{tab}(95\%)$	2,36

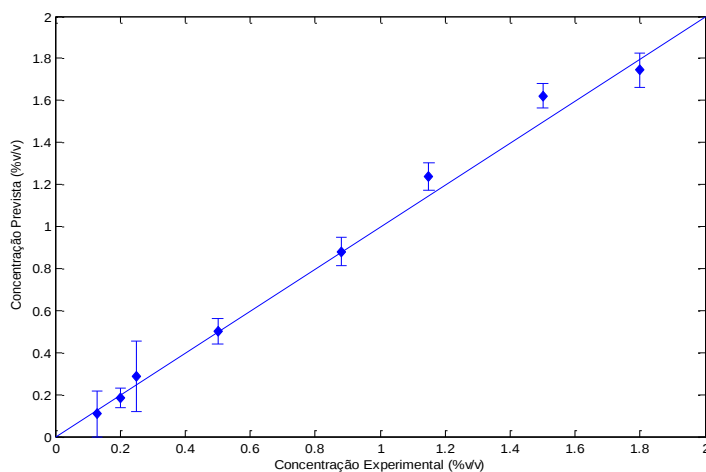


Fig. F1. Relação linear entre a concentração experimental e prevista para o conjunto de validação no modelo APS-MLR. Os traços sobre os pontos indicam os desvios das concentrações estimadas e a linha reta representa o ajuste linear.

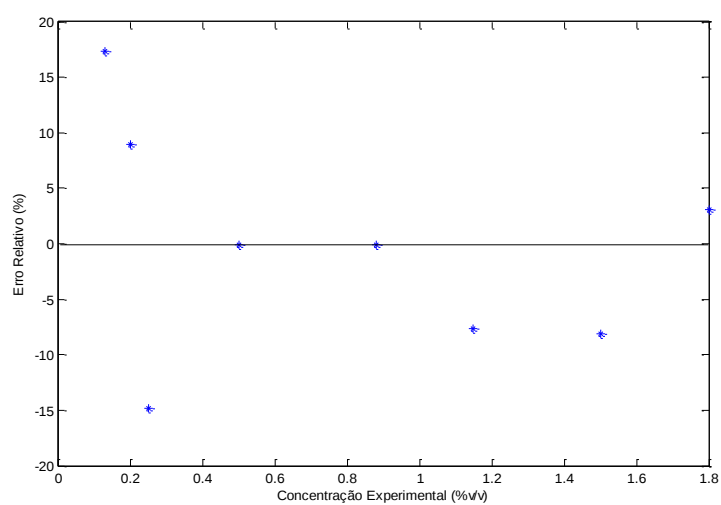


Fig. F2. Gráfico de distribuição dos erros relativos do modelo APS-MLR para o conjunto de validação.

Apêndice G – Modelo PCR usando algoritmo genético (GA-PCR) para a determinação da concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto

Tab. G1. Parâmetros utilizados em GA na seleção de variáveis para a construção do modelo GA-PLS.

Parâmetros	Condições
População inicial	100 cromossomos
Quantidade inicial de variáveis	30% (230 variáveis)
Número máximo de gerações	100
Taxa de cruzamento	90%
Taxa de mutação	0.5%
Algoritmo	PLS
Variáveis latentes	15 (nº. máx.)
Validação cruzada	Aleatória em blocos de 5 amostras
Pré-processamento	-

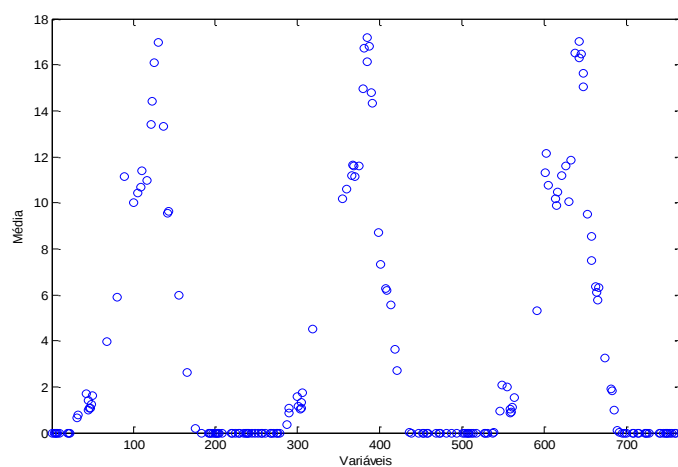


Fig. G1. Gráfico da média das 192 variáveis selecionadas pelo GA para a construção dos modelos GA-PLS e GA-PCR.

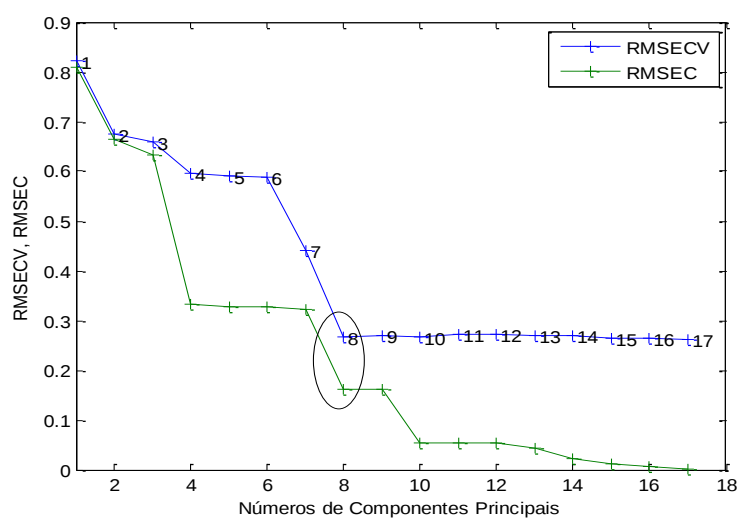


Fig. G2. Resultado do método de validação cruzada para a escolha do número de PC. O círculo em destaque indica a quantidade de variáveis utilizada.

Tabela G2. Resultado dos parâmetros estatísticos obtidos do GA-PCR para determinação de nanopartículas de ferrita de cobalto em óleo mineral.

Parâmetros	Resultados
Número de PC	8
RMSEC	0,162
RMSEP	0,226
r_{val}^2	0,9284
SDV	0,24
t_{bias}	0,30
$t_{tab}(95\%)$	2,36

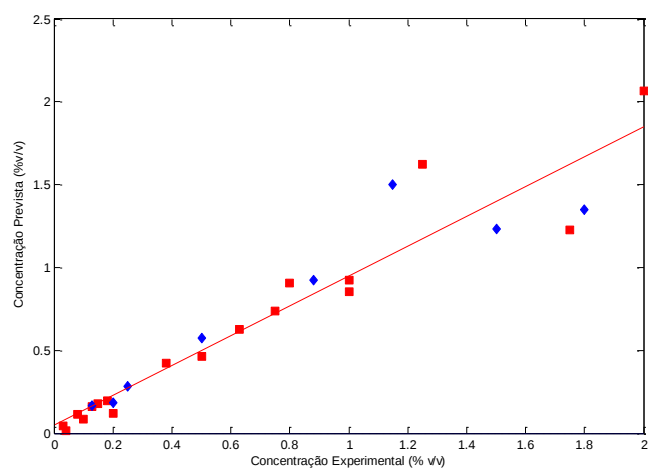


Fig. G3. Relação entre a concentração experimental e prevista para o modelo GA-PCR: (■) Conjunto de calibração e (♦) validação. A linha reta representa o ajuste do modelo.

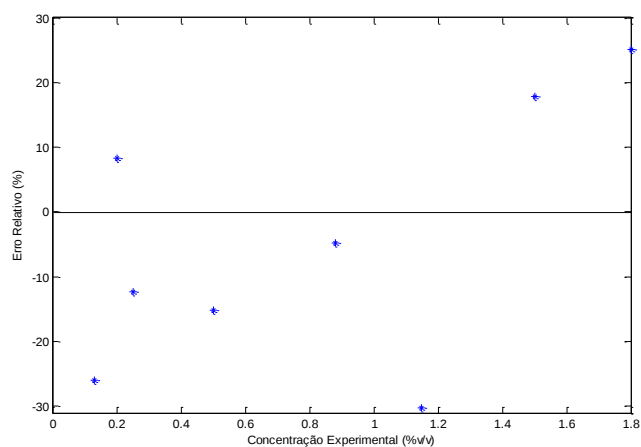


Fig. G4. Gráfico de distribuição dos erros percentuais das concentrações estimadas pelo modelo GA-PCR para o conjunto de validação.

Apêndice H – Modelo PLS usando algoritmo genético (GA-PLS) para a determinação da concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto

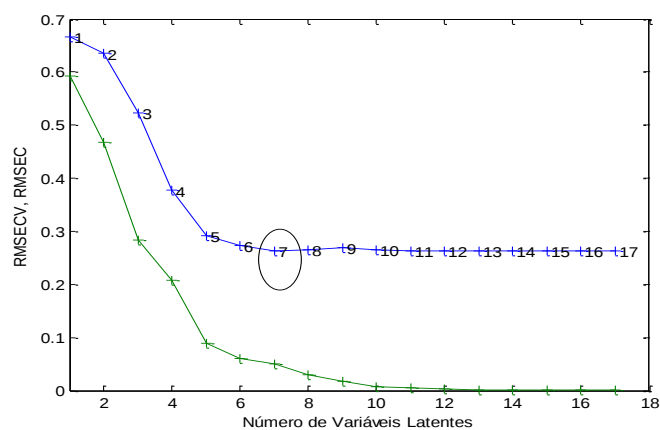


Fig. H1. Gráfico do resultado da validação cruzada para a escolha do número de VL. O círculo em destaque indica a quantidade de variáveis utilizada.

Tab. H1. Resultados dos parâmetros estatísticos obtidos do GA-PLS na estimativa da concentração de ferrita de cobalto em óleo mineral.

Parâmetros	Resultados
Número de VL	7
RMSEC	0,051
RMSEP	0,075
r_{val}^2	0,9954
SDV	0,069
t_{bias}	1,61
$t_{tab}(95\%)$	2,36

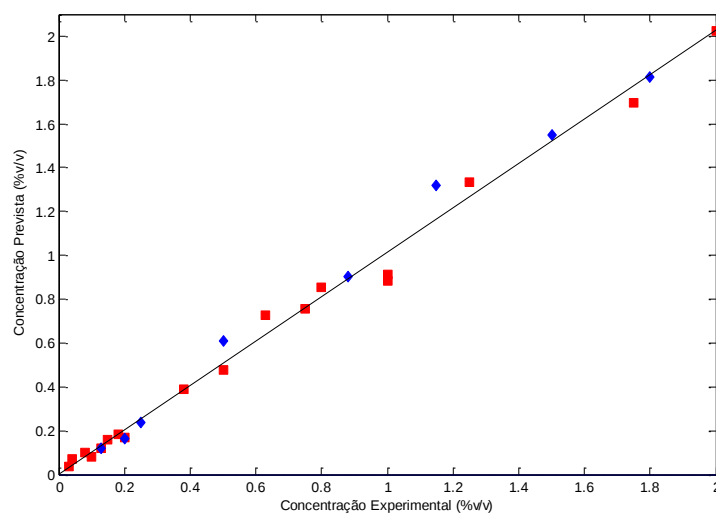


Fig. H2. Relação linear entre a concentração experimental e prevista para o GA-PLS: (■) Conjunto de calibração e (◆) validação. A linha reta representa o ajuste do modelo.

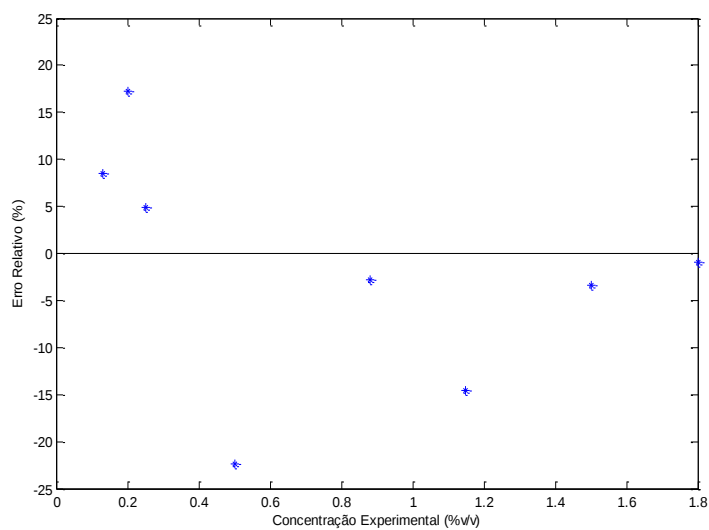


Fig. H3. Gráfico da dispersão dos erros percentuais calculados para o conjunto de validação do modelo GA-PLS.

Apêndice I – Resultados para as concentrações estimadas e os erros relativos do modelo PCR

Tab. I. Resultados da predição da concentração de nanopartículas pelo método de calibração multivariada utilizando PCR para o conjunto de validação.

Concentração experimental (%)	Concentração estimada (%)	Erro relativo (%)
0,1300	0,1283	1,34
0,2000	0,1801	9,97
0,2500	0,2540	-1,61
0,5000	0,5314	-6,27
0,8800	0,9012	-2,41
1,1500	1,1351	1,29
1,5000	1,4326	4,49
1,8000	1,7777	1,24

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Maykon Alves Lemes

Nascimento: 03/10/1986 – Goiânia- GO

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Licenciatura em Química 2006/2010

Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2009-2010: Docência

Disciplinas: Química, Física e Matemática.

Nível: Fundamental e médio

2011-2011: Estágio docência

Disciplina: Físico-química experimental

Nível: Superior

ATIVIDADES ACADÊMICAS

Iniciação Científica- Instituto de Química UFG, 2008/2010.

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira.

Monitoria 1 : Química Geral Experimental I

Monitoria 2: Cálculo III

Monitoria 3: Física II

PUBLICAÇÕES

1. M.A. Lemes; A.E. Oliveira; D. Rabelo. Multivariate image analysis of instability of nanofluids. [Em preparação]

2. M.A. Lemes; M.S. Godinho; D. Rabelo; F.N. Souza Neto; O. A. Araújo; F.M. Terra; A. Mesquita; A.E. Oliveira. Estimating mean crystallite size of magnetite using multivariate calibration and powder x-ray diffraction (PXRD) analysis. [Em preparação].

3. A.P. Moraes; M.C. Dos Santos; M.A. Lemes; A. E. Oliveira; E.C.D. Lima. Adsorção e propriedades de volume de misturas binárias álcool e água: Um experimento didático com base em medidas de tensão superficial. Química Nova. 33.1598-1602.2010.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1. M.A. Lemes; A.E. Oliveira. Multivariate image analysis of instability of nanofluids. Nanomat. Prague. Czech Republic. 2012.

2. M.A. Lemes; A.E. Oliveira; D. Rabelo. Técnicas de seleção de variáveis aplicadas a dados de imagens. Goiânia. Goiás. IX Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão. 2012.

3. M.A. Lemes; M.S. Godinho; A.E. Oliveira; D. Rabelo. Determinação do diâmetro médio do cristalito de nanopartículas de Fe_2O_3 usando DRX e seleção de variáveis. Campos do Jordão. São Paulo. 16º Encontro Nacional de Química Analítica. 2011.

4. M.A. Lemes; M.S. Godinho; A.E. Oliveira; F.N. Souza Neto; D. Rabelo; O.A. Araújo. Previsão do tempo de estabilidade de nanopartículas em óleo isolante usando análise de imagens e calibração multivariada. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis. Santa Catarina. 2011.
5. M.A. Lemes; F.N. Souza Neto; A. E. Oliveira; O.A. Araújo. Planejamento aplicado à síntese de nanopartículas de ferrita para avaliação do rendimento e tamanho de partícula. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis. Santa Catarina. 2011.
6. M.A. Lemes; A.P. Moraes; M.C. Dos Santos; A. E. Oliveira; E.C.D. Lima. Adsorção e propriedades de volume de misturas binárias álcool e água: Um experimento didático com base em medidas de tensão superficial. Águas de Lindoia. São Paulo. 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2010.
7. M.S. Godinho; M.A. Lemes; M.M. Sena; A.E. Oliveira. Previsão da tensão interfacial de óleos isolantes usando Espectroscopia no infravermelho próximo e calibração multivariada. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza. Ceará. 2009.
8. M.S. Godinho; M.A. Lemes; M.M. Sena; A.E. Oliveira. Previsão da tensão interfacial de óleos isolantes usando análise de imagens e calibração multidimensional. 3^o Encontro Ibero-americano de Química Analítica. Salvador. Bahia. 2009.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E EVENTOS

1. XI Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão. Conpeex. Goiânia. GO. 2012.
2. X Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão. Conpeex. Goiânia. GO. 2011.
3. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis. SC. 2011.
4. 16^o Encontro Nacional de Química Analítica. Campos do Jordão. SP. 2011.
5. II Workshop de Quimiometria. Arembepé. BA. 2011.
6. 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindoia. SP. 2010.
7. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza. CE. 2009.
8. I Semana de química integrada. UFG. Goiânia. 2008.
9. VI Seminário de iniciação científica e III jornada de pesquisa e pós-graduação da UEG. Anápolis. 2008
10. IV SEQUI-Semana de Química da UEG. Anápolis. 2008.