



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE UNB – PLANALTINA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**CRISTIANO PEREIRA DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROGRAMA DE AJUSTE MULTIPARAMÉTRICO DE CURVAS DE  
TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE COLOIDES MAGNÉTICOS AQUOSOS**

**ORIENTADOR: PROF. DR. ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO LUIZ DE MELO**

**BRASÍLIA**

**2015**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE UNB – PLANALTINA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**CRISTIANO PEREIRA DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROGRAMA DE AJUSTE MULTIPARAMÉTRICO DE CURVAS DE  
TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE COLOIDES MAGNÉTICOS AQUOSOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília.

**ORIENTADOR: PROF. DR. ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ANTÔNIO LUIZ DE MELO**

**BRASÍLIA**

**2015**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

SSI586  
d Silva, Cristiano Pereira  
Desenvolvimento de Programa de Ajuste  
Multiparamétrico de Curvas de Titulação  
Potenciométricas de Coloides Magnéticos Aguosos /  
Cristiano Pereira Silva; orientador Alex Fabiano  
Cortez Campos; co-orientador Antonio Luiz Melo. --  
Brasília, 2015.  
78 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de  
Materiais) -- Universidade de Brasília, 2015.

1. Coloides Magnéticos. 2. Densidade Superficial  
de Carga. 3. Curva Potenciométrica. 4. Curva  
Condução. 5. Algoritmos Genéticos. I. Campos,  
Alex Fabiano Cortez, orient. II. Melo, Antonio Luiz,  
co-orient. III. Título.

*À minha mãe.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores da banca por suas participações;

Aos professores da matemática, da química e da física por me ajudarem a entender que a convivência e as discussões científicas não se limitam a uma área de conhecimento;

Ao professor Alex Fabiano Cortez Campos pela orientação, pela enorme paciência e principalmente pelo aprendizado sobre ciência e educação;

Ao professor Antônio Luiz de Melo pelo apoio e contribuições ao longo do trabalho;

À minha querida mãe, exemplo de vida;

À minha irmã à Elen que me ajudaram a superar a tristeza e o devaneio da perda em momentos difíceis.

## RESUMO

Analisando-se os dois principais métodos para determinação da densidade superficial de carga, o Método Potenciométrico Indireto (MPI) e o Método Potenciométrico-Conduítmétrico (MPC), observa-se que a curva potenciométrica é um fator comum entre ambos e de fundamental importância. Infelizmente, a incerteza associada à determinação dos pontos de inflexão desta curva não permite localizar os volumes e correspondentes pH's de forma direta, tornando obrigatória a utilização da curva conduítmétrica, no caso do MPC, e de uma análise muito apurada de pontos de carga nula para nanopartículas de ferrofluido, no caso do MPI. Frente às dificuldades e inoperâncias da aplicação dos métodos indiretos e do fato de que distintos analistas podem tirar diferentes conclusões ao utilizar o modelo *Two-pK* (MPC), traçando retas com diferentes angulações e obtendo valores díspares de volumes e pH's, propôs-se, no presente trabalho, o desenvolvimento de um programa de computador que utilizando-se de diversos métodos e rotinas numéricas realizasse um ajuste multiparamétrico de curvas de titulação potenciométrica. Com o intuito de verificar toda a metodologia envolvida na determinação da densidade de carga desde o preparo da amostra até a titulação e análise dos dados realizou-se a caracterização química e estrutural de uma amostra de ferrita de cobalto. Para efeito de cálculos e comparações foram utilizados outros dados extraídos da literatura de diferentes amostras de ferrofluidos. Ao final foram propostas e avaliadas três possibilidades de processos para análise dos dados extraídos da titulação potenciométrica. Primeiramente, estudou-se uma possível "automação" do processo correspondente ao modelo *Two-pK*, trabalhando-se as curvas conduítmétricas e potenciométricas como indicado no modelo, mas sem a interferência do pesquisador no momento dos cálculos. As outras duas possibilidades visaram eliminar a necessidade do uso da curva conduítmétrica. O primeiro método utilizou-se do maior número de curvas/polinômios com coeficientes de correlação mais altos para gerar uma população de pontos, que dentro de cada faixa, observando-se as médias e a variância dos dados inclusos, foi capaz de retornar valores para os volumes e, conseqüentemente, pH's mais próximos dos valores descritos na literatura. No segundo método foram utilizados os Algoritmos Genéticos (GA) para otimizar a busca pelos pontos de equivalência sobre um modelo baseado no princípio da eletroneutralidade de misturas de ácido forte monoprótico, ácido fraco diprótico e hidróxido de sódio. Verificou-se ainda, o uso da aproximação polinomial em conjunto com os Algoritmos Genéticos, obtendo-se resultados animadores. Por fim, os três métodos apresentaram bons resultados e comparando-os pôde-se verificar a possibilidade de uso apenas da curva potenciométrica na maioria dos casos analisados.

Palavras-chave: coloides magnéticos, densidade superficial de carga, curva potenciométrica, curva conduítmétrica, algoritmos genéticos.

## ABSTRACT

Analyzing the two main methods for determination of surface charge density, the Indirect Potentiometric Method (IPM) and the Potentio-conductimetric method (PCM), it is observed that the potentiometric curve is a common factor between them and of fundamental importance. Unfortunately, the uncertainty associated with the determination of the points of inflection of this curve does not allow us to locate the volumes and corresponding pH's directly, making mandatory the mounting of the conductometric curve in the case of the PCM, and a very detailed analysis of isoelectric points for ferrite nanoparticle fluids, in the case of the IPM. In the face of difficulties and ineffectiveness of the application of indirect methods and the fact that different analysts can draw different conclusions when using the Two-pK model, tracing straight lines with different angles and getting disparate values of volumes and pH's, it was proposed, in this study, the development of a computer program that uses a variety of methods and numerical routines to conduct a multi-parameter adjustment of potentiometric titration curves. In order to verify all the methodology involved in determining the charge density from sample preparation to titration and data analysis, a chemical and structural characterization of a sample of cobalt ferrite was carried out. For the purpose of calculations and comparisons other data obtained from the literature of different samples of ferrite nanoparticle fluids were used. At the end it has been proposed and evaluated three possible processes to analyze the data extracted from the potentiometric titration. First, we have studied a possible "automation" of the process corresponding to the Two-pK model, working up the conductimetric and potentiometric titration curves as indicated in the model, but without the interference of the researcher at the time of the calculations. The other two possibilities aimed at eliminating the need for using the conductimetric titration curve. The first method used a greater number of curves/polynomials with the highest correlation coefficients to generate a population of points, that within each track, observing the averages and the variance of the data included was able to return values for the volumes and consequently pH's closer to the values described in the literature. In the second method, Genetic Algorithms (GA) have been used to optimize the search for points of equivalence on a model based on the principle of the electro neutrality of strong monoprotic acid mixtures, diprotic weak acid and sodium hydroxide. We have also verified the use of the polynomial approximation along with Genetic Algorithms, obtaining encouraging results. Finally, the three methods presented good results and by comparing them it could be verified the possibility of using only the potentiometric titration curve in most of the analyzed cases.

Keywords: magnetic colloids, surface charge density, potentiometric curve, conductometric curve, genetic algorithms

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultânea para uma amostra de ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) <sup>5</sup> .	Pág. 26
<b>Figura 2.2</b>	Densidade superficial de carga em função do pH da amostra de ferrita de Manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) <sup>5</sup> .	Pág. 28
<b>Figura 2.3</b>	Diagrama de especiação dos sítios superficiais das nanopartículas $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ <sup>4</sup>	Pág. 29
<b>Figura 3.1</b>	Exemplos de reações de condensação: a) formação de magnetita em meio aquoso a 70° C <sup>37</sup> ; b) formação de magnetita em meio aquoso a temperatura ambiente <sup>12</sup> ; c) formação de ferritas em meio aquoso a 95-99° C (M = Co, Cu, Ni, Mn e Zn) <sup>3</sup> ; d) oxidação de magnetita para obtenção de nanopartículas.	Pág. 30
<b>Figura 3.2</b>	Estrutura da nanopartícula. De acordo com o modelo core-shell: um núcleo de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) recoberto por uma superfície de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) <sup>3</sup> .	Pág. 34
<b>Figura 3.3</b>	Curva de calibração para o $\text{Fe}^{3+}$ . $R^2$ - <i>coeficiente de correlação</i> .	Pág. 35
<b>Figura 3.4</b>	Curva de calibração para o $\text{Co}^{2+}$ . $R^2$ - <i>coeficiente de correlação</i> .	Pág. 35
<b>Figura 3.5</b>	Caminhos dos raios difratados através dos planos cristalográficos de uma amostra. Fonte: <a href="http://www.met.reading.ac.uk/pplato2/h-flap/phys7_1f_2.png">http://www.met.reading.ac.uk/pplato2/h-flap/phys7_1f_2.png</a> (com modificações)	Pág. 36
<b>Figura 3.6</b>	Difratograma da amostra WCo-1.	Pág. 37
<b>Figura 3.7</b>	Equipamentos utilizados nas medidas potenciométricas e condutimétricas da dispersão coloidal magnética.	Pág. 38
<b>Figura 3.8</b>	Bureta eletrônica empregada no processo de titulação.	Pág. 39
<b>Figura 3.9</b>	Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas da amostra de WCo – 1. Foram utilizados 40 mL da dispersão coloidal magnética e solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L <sup>-1</sup> como titulante. As regiões 1, 2 e 3 correspondem respectivamente à titulação do ácido forte do seio da dispersão, à titulação dos sítios superficiais da partícula ( $\equiv \text{MOH}_2^+$ e $\equiv \text{MOH}$ ) e ao excesso de NaOH adicionado. Os pontos de equivalência são calculados pela técnica de extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica <sup>4</sup> .	Pág. 40
<b>Figura 4.1</b>	Fluxo de ações do sistema idealizado para melhoria do método <i>Two-pK</i> e utilizado para os cálculos. <sup>1</sup>	Pág. 43
<b>Figura 4.2</b>	Rotina idealizada para a montagem da matriz produto escalar.	Pág. 45
<b>Figura 4.3</b>	Rotina idealizada para execução do Método de Eliminação de Gauss.	Pág. 46
<b>Figura 4.4</b>	Rotina idealizada para a execução do Pivotamento Parcial Escalonado.	Pág. 46
<b>Figura 4.5</b>	Rotina idealizada para a execução da substituição retroativa.	Pág. 47
<b>Figura 4.6</b>	Rotina idealizada para o cálculo do resíduo.	Pág. 47



<b>Figura 4.7</b>	Curvas condutimétricas e potenciométricas dos dados obtidos em experimento e dos polinômios de ajuste para as amostras de Cobalto (Co1), WCo1 e Ferro (Fe): (a) curvas condutimétricas da amostra de Cobalto (Co1); (b) curvas potenciométricas da amostra de Cobalto (Co1); (c) curvas condutimétricas da amostra WCo1; (d) curvas potenciométricas da amostra WCo1; (e) curvas condutimétricas da amostra de Ferro (Fe1); e (f) curvas potenciométricas da amostra de Ferro (Fe1)	Pág; 49
<b>Figura 4.8</b>	Curvas condutimétricas avaliadas para as amostras de Cobalto (Co2), Manganês (Mn1 e Mn2) e Cobre (Cu). As curvas apresentam diferentes comportamentos na região central. (a) A amostra Co2 possui um vale e após este ascende sem que haja um patamar de crescimento mais lento. (b) A amostra Mn1 possui um vale e na região central uma área de desenvolvimento lentamente positivo. (c) A amostra Mn2 possui um vale e uma região de desenvolvimento lentamente negativo. (d) A amostra Cu não apresenta regiões centrais bem definidas.	Pág. 50
<b>Figura 4.9</b>	Regiões em que a curva potenciométrica foi dividida.	Pág. 51
<b>Figura 4.10</b>	Derivadas polinomiais das Curvas condutimétricas avaliadas para as amostras de Cobalto (Co2), Manganês (Mn1 e Mn2) e Cobre (Cu). (a) A amostra Co2 possui apenas uma raiz. (b) A amostra Mn1 possui seis raízes. (c) A amostra Mn2 possui cinco raízes. (d) A amostra Cu apresenta apenas uma raiz.	Pág. 51
<b>Figura 4.11</b>	Curva condutimétrica da amostra Co2 e intersecção das retas.	Pág. 54
<b>Figura 4.12</b>	Fluxo de ações do sistema idealizado e utilizado para os cálculos objetivando o uso único da curva potenciométrica.	Pág. 55
<b>Figura 4.13</b>	Rotina idealizada para montagem do <i>Roll</i> de pontos candidatos.	Pág. 55
<b>Figura 4.14</b>	Rotina idealizada para a inicialização de todos os elementos de uma população de tamanho previamente definido.	Pág. 62
<b>Figura 4.15</b>	Rotina idealizada para a inicialização de um elemento da população a ser tratada.	Pág. 62
<b>Figura 4.16</b>	Rotina idealizada para a inicialização da população bem como o constante alinhamento da população com os valores calculados.	Pág. 62
<b>Figura 4.17</b>	Rotina idealizada para reproduzir o método da roleta viciada.	Pág. 63
<b>Figura 4.18</b>	Rotina idealizada para reproduzir o operador de <i>crossover</i> mais simples, chamado de operador de <i>crossover</i> de um ponto.	Pág. 64
<b>Figura 4.19</b>	Rotina idealizada para reproduzir o operador de mutação.	Pág. 65
<b>Figura 4.20</b>	Planilha do Excel preparada para uso do Solver – Amostra Co1.	Pág. 71
<b>Figura 4.21</b>	Parâmetros do Solver. Indicação das restrições e do Método de Solução a ser seguido.	Pág. 71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Condutividade molar específica <sup>11</sup> a 20 °C de alguns íons que envolvem a titulação de um EDL-MF.	Pág. 22
<b>Tabela 3.1</b>	Resultados da caracterização estrutural e química da amostra investigada.	Pág. 37
<b>Tabela 4.1</b>	Pontos de equivalência e dados de caracterizações química e estrutural de coloides apresentados em teses e artigos (Refer.).	Pág. 41
<b>Tabela 4.2</b>	Erros padrão de estimativa e coeficientes de determinação calculados para os polinômios representativos das curvas condutimétrica e potenciométrica das amostras de Co1, Fe e WCo-1.	Pág. 47
<b>Tabela 4.3</b>	Quadro representativo da divisão da curva potenciométrica e das melhores retas calculadas para a amostra Co2. Dentro de cada região escolhe-se os índices em que a quantidade de elementos seja a maior.	Pág. 51
<b>Tabela 4.4</b>	Quadro comparativo dos valores obtidos frente aos encontrados em artigos e teses de pesquisadores.	Pág. 53
<b>Tabela 4.5</b>	Quadro comparativo dos valores obtidos para a amostra WCo-1 pelo procedimento de escolha empírica e pelo procedimento automatizado.	Pág. 53
<b>Tabela 4.6</b>	<i>Roll</i> das classes correspondentes aos volumes da amostra Co3.	Pág. 56
<b>Tabela 4.7</b>	Volumes normalizados para a amostra Co3	Pág. 56
<b>Tabela 4.8</b>	Valores obtidos envolvendo 20 polinômios e erro padrão de estimativa até 20% superior ao do melhor “polinômio”, com $pK_1 = 4,8$ e $pK_2 = 9,3$ .	Pág. 57
<b>Tabela 4.9</b>	Valores obtidos envolvendo 50 polinômios e erro padrão de estimativa até 20% superior ao do melhor “polinômio”, com $pK_1 = 4,8$ e $pK_2 = 9,3$ .	Pág. 57
<b>Tabela 4.10</b>	Valores obtidos envolvendo 20 polinômios e erro padrão de estimativa até 20% superior ao do melhor “polinômio”, com $pK_1 = 4,9$ e $pK_2 = 9,5$ .	Pág. 57
<b>Tabela 4.11</b>	Valores obtidos envolvendo 50 polinômios e erro padrão de estimativa até 20% superior ao do melhor “polinômio”, com $pK_1 = 4,8$ e $pK_2 = 9,4$ .	Pág. 58
<b>Tabela 4.12</b>	Valores obtidos para a amostra WCo-1	Pág. 58
<b>Tabela 4.13</b>	Valores obtidos via Algoritmo Genético para as variáveis $PE_1$ , $PE_2$ e $PE_3$ , com $pK_1$ e $pK_2$ fixos.	Pág. 67
<b>Tabela 4.14</b>	Valores obtidos via Algoritmo Genético para as variáveis $PE_1$ , $PE_2$ e $PE_3$ , com $pK_1^*$ e $pK_2^*$ também como variáveis.	Pág. 68
<b>Tabela 4.15</b>	Comparação dos valores obtidos via Algoritmo Genético para as variáveis $pK_1$ e $pK_2$ . As colunas correspondentes a $\Delta(\%)$ foram calculadas tomando-se os valores $pK_1 = 5,0$ e $pK_2 = 9,5$ .	Pág. 68

<b>Tabela 4.16</b>	Comparação dos valores de $Z$ (e/partícula) e $\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ) verificados na literatura e os obtidos via Algoritmo Genético com pK's fixos e variáveis.	Pág. 68
<b>Tabela 4.17</b>	Valores da função de avaliação do AG para os dados da literatura e para as demais situações analisadas. A diferença percentual foi calculada considerando-se a distância do valor encontrado na função e o valor ideal $I$ .	Pág. 69
<b>Tabela 4.18</b>	Valores obtidos via Solver do aplicativo Microsoft Excel para as variáveis PE <sub>1</sub> , PE <sub>2</sub> e PE <sub>3</sub> , com pK <sub>1</sub> e pK <sub>2</sub> fixos e iguais a 5 e 9,5 respectivamente.	Pág. 71
<b>Tabela 4.19</b>	Comparação dos valores de $Z$ (e/partícula) e $\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ) verificados na literatura e os obtidos via Algoritmos Genéticos e o Solver do aplicativo Microsoft Excel com pK's fixos.	Pág. 71

## LISTA DE SÍMBOLOS

EDL-MF	Fluido magnético com dupla camada elétrica
$\sigma_o$	Densidade superficial de carga
pH	Potencial hidrogeniônico
$\equiv \text{MOH}$	Sítio metálico superficial anfotérico
$\equiv \text{MOH}_2^+$	Sítio metálico superficial protonado
$\equiv \text{MO}^-$	Sítio metálico superficial desprotonado
PCN	Ponto de Carga Nula
$\text{pK}_1, \text{pK}_2$	Cologaritmo da constante de equilíbrio do processo de protonação/desprotonação dos sítios superficiais de nanopartículas de EDL-MF no ponto de carga nula
F	Constante de Faraday
$A_T$	Área superficial total das partículas em suspensão
V	Volume da dispersão
$C_T$	Concentração total de sítios superficiais da nanopartícula
$\text{PE}_1, \text{PE}_2, \text{PE}_3$	Pontos de equivalência – Primeiro, Segundo e Terceiro
$\sigma_o^{sat}$	Valor de saturação da densidade superficial de carga
$\phi$	Fração volumétrica
$\phi_C, \phi_S$	Fração volumétrica do núcleo e da superfície
$d_{RX}$	Diâmetro médio das nanopartículas determinado por difratometria de raios X
$\lambda$	Comprimento de onda
$\beta$	Largura a meia altura do pico associado ao difratograma de raio X
$\theta$	Ângulo de Bragg
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
QuEChERS	Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe
AG	Algoritmo Genético

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	14
<b>1. NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS.....</b>	<b>19</b>
<b>2. REATIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS – O PAPEL DA CARGA ELÉTRICA SUPERFICIAL</b>	<b>22</b>
<b>2.1. Técnicas eletroquímicas – Potenciometria e Condutimetria .....</b>	<b>22</b>
2.1.1. Potenciometria.....	22
2.1.2. Condutimetria .....	23
<b>2.2. Equilíbrios Ácido-Base em EDL-MF .....</b>	<b>24</b>
2.2.1. Origem da carga na superfície de partículas em coloides convencionais.....	24
2.2.2. Origem da carga na superfície de nanopartículas em coloides magnéticos.....	25
<b>2.3. Determinação da densidade superficial de carga de EDL-MF.....</b>	<b>25</b>
2.3.1. Resolução de sistemas complexos do tipo EDL-MF através de titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas.....	26
2.3.2. Estudo da pH-dependência da densidade superficial de carga em EDL-MF.....	27
<b>2.4. Diferentes Métodos para determinação de volumes de equivalência de Titulações Potenciométricas.....</b>	<b>29</b>
<b>3. SEÇÃO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1. Síntese da Amostra .....</b>	<b>32</b>
3.1.1. Métodos de preparação de fluidos magnéticos.....	32
3.1.2. Modelo Core-Shell – Determinação da Fração Volumétrica ( $\phi$ ).....	34
3.1.3. Dosagens Químicas .....	34
<b>3.2. Caracterização Estrutural .....</b>	<b>36</b>
3.2.1. Difração de Raios X .....	36
<b>3.3. Potenciometria e Condutimetria na determinação da carga estrutural.....</b>	<b>38</b>
3.3.1. Parâmetros Experimentais .....	38
3.3.2. Análise das Curvas Potenciométrica e Condutimétrica Simultâneas .....	39
<b>4. MÉTODOS DE AJUSTE MULTIPARAMÉTRICO INVESTIGADOS .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1. Uso das curvas potenciométrica e condutimétrica simultaneamente .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2. Uso da curva potenciométrica isolada .....</b>	<b>55</b>
4.2.1. Aproximação Polinomial .....	55
4.2.2. Otimização - Algoritmos Genéticos (AG's).....	60
4.2.3. Otimização – O Solver do Microsoft Excel.....	70
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>78</b>

## INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem atraído o interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo. O seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e o impacto que seus resultados podem dar ao desenvolvimento tecnológico e econômico justificam o esforço em sua consolidação e expansão. É claramente uma área de pesquisa e desenvolvimento muito ampla e interdisciplinar uma vez que se baseia nos mais diversificados tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais) estruturados em escala nanométrica de modo a formar blocos de construção (*building blocks*) como *clusters*, nanopartículas, nanotubos e nanofibras, que, por sua vez, são formados a partir de átomos, íons ou moléculas<sup>1</sup>.

A habilidade de medir, manipular e organizar a matéria em nanoescala e os novos fenômenos apresentados pelos materiais nanoestruturados são descobertas científicas que apontam para possíveis grandes avanços. Os efeitos decorrentes do tamanho e do aumento na área superficial, induzidos pela estruturação de materiais em escala nanométrica, são de grande importância exigindo estudos mais profundos e detalhados. Por exemplo, quando partículas magnéticas são reduzidas a dimensões muito pequenas, sua estrutura atômica com níveis eletrônicos discretos dá origem a novos fenômenos como o superparamagnetismo, mudanças nas propriedades ópticas, etc. Já o aumento da área superficial desempenha um papel eminente em processos químicos, especialmente em catálise heterogênea e em sensores<sup>1,2</sup>.

É dentro desse contexto que se encontram os fluidos magnéticos (FM), também chamados de ferros fluidos (FF), materiais líquidos a temperatura ambiente que possuem notáveis propriedades magnéticas. Devido ao seu grande potencial tecnológico, os fluidos magnéticos têm sido alvo de diversas pesquisas científicas a fim de dominar os processos de fabricação e de se obter maior compreensão das propriedades ópticas, mecânicas e magnéticas, com possibilidades de serem empregados na engenharia, em estudos ambientais e na biomedicina<sup>1</sup>.

Nanopartículas de metais ferromagnéticos ou de óxidos magnéticos podem ser preparadas por uma variedade de métodos físicos e químicos<sup>1,2</sup>. O principal desafio desses métodos é a obtenção de sistemas dispersos com controle do tamanho, da forma e das propriedades físico-químicas superficiais. O domínio sobre as variáveis durante a síntese possibilita um maior controle sobre as características das partículas (cristalinidade, tamanho e distribuição de tamanho, formato e estabilidade química), que por sua vez influenciam as propriedades magnéticas dos materiais, determinando sua aplicação tecnológica. Na nanobiotecnologia, por exemplo, a densidade superficial de carga estrutural afeta a eficiência tanto da absorção celular quanto da vetorização de fármacos baseados em nanopartículas magnéticas. Ainda, no caso das aplicações associadas à remediação da poluição ambiental, o uso de nanosorbentes magnéticos é limitado pela afinidade entre as nanopartículas e os poluentes, que pode ser intensificada pelo ajuste da carga superficial<sup>1,3</sup>.

Para garantir a estabilidade cinética do sistema FM e implementar suas aplicações, o controle da magnitude e do sinal da carga superficial das nanopartículas empregadas na elaboração de coloides magnéticos é fundamental. Nos nanocoloides magnéticos estabilizados eletrostaticamente, a carga das partículas resulta de um mecanismo de protonação/desprotonação de sítios superficiais com propriedades ácido-base de *Bronsted*<sup>4</sup>. Em meio ácido, as partículas encontram-se positivamente carregadas, enquanto em meio básico adquirem carga negativa. Na região de pH de neutralidade a concentração de sítios carregados tende a zero, promovendo fenômenos de aglomeração irreversíveis. Em regiões extremas de pH, isto é,  $\text{pH} \leq 3$  e  $\text{pH} \geq 11$ , a fração de sítios carregados é máxima, de modo que a superfície está saturada em cargas<sup>5</sup>.

No que tange à determinação da densidade superficial de carga estrutural de nanopartículas de coloides magnéticos aquosos, a literatura científica apresenta duas estratégias gerais: o Método Potenciométrico Indireto (MPI) e o Método Potenciométrico-Conduítmétrico (MPC). O método potenciométrico de análise é baseado na medida do potencial em células eletroquímicas sem registrar correntes significativas. A técnica potenciométrica é utilizada para medir a concentração de íons diretamente do potencial da membrana de íon seletivo. Esses eletrodos são vantajosos por serem relativamente livres de interferência e fornecerem resultados quantitativos de diversos ânions e cátions, de forma rápida e não destrutiva. A conduítmria é uma técnica eletroanalítica de determinação que se baseia na medida do inverso da resistência elétrica (conduítmria) de uma dispersão de íons. Isto pode ser feito com o auxílio de uma célula conduítmtrica, que é um dispositivo formado por um par de eletrodos de platina firmemente fixados numa posição. Em geral, como é muito difícil medir com precisão a área dos eletrodos e o afastamento entre eles, faz-se necessário a calibração da célula com uma solução de condutividade conhecida<sup>3,5</sup>.

Devido à importância desta fase de caracterização do coloide magnético, Medeiros e colaboradores<sup>6</sup> compararam os dois métodos utilizando um procedimento inovador denominado QuEChERS (do inglês Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe). Esse acrônimo foi traduzido para a Língua Portuguesa por Prestes et al.<sup>7</sup> como rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro. Os parâmetros do método QuEChERS podem servir para avaliar qualquer nova metodologia analítica ou de determinação.

Segundo as investigações realizadas, o MPC apresentou-se mais vantajoso que o MPI em alguns aspectos:

- **Rapidez:** no método potenciométrico indireto (MPI) é necessário realizar duas titulações para a mesma amostra: uma para a faixa ácida e outra para a faixa básica. Somando-se a isso, o ajuste da amostra ao Ponto de Carga Nula (PCN) que demanda um tempo médio de 15 minutos. No MPC, a amostra é titulada a partir de seu pH inicial, podendo ser ácido ou básico, dependendo do tipo de ferrofluido a ser analisado, e as medidas da potenciometria e conduítmria são realizadas simultaneamente e não demandam tempo adicional.
- **Facilidade:** o MPC exige o conhecimento dos Pontos de Carga Nula (PCN), no entanto, a literatura apresenta valores díspares de PCN para nanopartículas de ferritas de mesma natureza<sup>5,6</sup>, além do fato de que nem toda partícula apresenta um PCN, podendo haver

coexistência de sítios positivamente e negativamente carregados numa estreita faixa de pH. Considerando-se novamente o procedimento para ajustar o pH da amostra ao PCN, independentemente do tempo necessário, há uma dificuldade intrínseca relacionada à estabilidade coloidal da amostra, sendo necessário otimizar as condições de adição de ácido ou de base, observando-se sua concentração e a velocidade de agitação da dispersão. Pesa contra o MPC a incerteza associada à determinação dos pontos de inflexão pela técnica gráfica.

- **Economia:** enquanto no MPI emprega-se a titulação potenciométrica isoladamente, no MPC efetuam-se medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas, o que implica o custo adicional de aquisição de um condutímetro, com célula condutimétrica e sensor de temperatura apropriados. No entanto, o MPI consome o dobro de fluido magnético que o MPC, uma vez que são necessárias duas alíquotas de cada amostra para a determinação da carga estrutural. Levando-se em conta a dificuldade experimental de se obter amostras estáveis de alta qualidade, o custo com reagentes para prepara-las e o elevado número de determinações de carga estrutural a serem realizadas, verifica-se que mesmo com o custo adicional de aquisição de equipamentos, o MPC é mais vantajoso economicamente em longo prazo.
- **Efetividade:** definida como a capacidade de um método gerar resultados confiáveis e responder ao que ele se propõe de maneira eficiente, os resultados do valor de saturação da densidade de carga estrutural obtidos com os dois métodos apresentam bom acordo, no entanto, o MPI reflete mais fielmente o processo de protonação/desprotonação dos sítios superficiais em função do pH já que não requer o estado de equilíbrio para o processo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão. No MPC, o perfil da variação da densidade de carga superficial com o pH da dispersão é decorrência do modelo *Two-pK*, e, portanto, é menos efetivo nesse quesito.
- **Robustez<sup>i</sup>:** não é conveniente comparar-se as técnicas eletroquímicas de potenciometria e condutimetria, mas devem-se observar alguns detalhes inerentes aos métodos. No MPI, as leituras potenciométricas de pH são realizadas objetivando-se a determinação da quantidade em “mols” de sítios superficiais protonados/desprotonados, por meio do balanço de massa entre a quantidade de íons hidrônio/hidroxila adicionados e remanescentes no seio da dispersão. No MPC, a condutimetria é realizada para determinar os pontos de equivalência referentes à neutralização dos sítios superficiais protonados e assim determinar o valor de saturação da carga da nanopartícula. Já a curva de potenciometria permite o cálculo dos *pK*'s de superfície a partir da equação de *Henderson-Hasselbalch*, associada ao formalismo do modelo *Two-pK*.
- **Segurança:** o MPI e o MPC são equivalentes, afinal utilizam os mesmos reagentes tanto na etapa preparativa das amostras quanto nos procedimentos titrimétricos. Além disso, os

---

<sup>i</sup> Segundo o INMETRO<sup>8</sup> relaciona-se à sensibilidade apresentada pelo método em face de pequenas e deliberadas variações em seus parâmetros, tais como: uso por diferentes laboratórios, diferentes analistas, aplicação com diferentes instrumentos, investigação em diferentes lotes de reagentes, em diferentes dias, etc



equipamentos necessários para a realização das medidas eletroquímicas não oferecem elevados riscos à segurança do analista durante sua manipulação.

Diante de tais comparações e da importância do estudo da densidade superficial de carga para a estabilidade coloidal, o presente trabalho tem como objetivo principal propor um programa de ajuste multiparamétrico para curvas de titulação potenciométrica de colóides magnéticos aquosos.

Analisando-se os dois principais métodos para determinação da densidade superficial de carga, observa-se que a curva potenciométrica é um fator comum entre ambos. Infelizmente, a incerteza associada à determinação dos pontos de inflexão desta curva não permite localizar os volumes e correspondentes pH's de forma direta, tornando necessária a associação à técnica de condutimetria, no caso do MPC. No entanto, como na curva condutimétrica os pontos de equivalência são determinados pela extrapolação das porções lineares da curva, distintos analistas podem obter diferentes resultados, traçando retas com diferentes angulações e obtendo valores díspares de volumes, e conseqüentemente pH's.

Serão avaliadas e propostas três possibilidades de processos para análise dos dados extraídos das titulações. Primeiramente, será apresentada uma "automação" do processo correspondente MPC. Na tentativa de reduzir a interferência individual do pesquisador, o sistema irá ler os dados das titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas e fornecerá como insumo final a densidade de carga das nanopartículas do colóide.

Ao longo do processo serão avaliadas:

- as melhores funções polinomiais para descrição das curvas;
- os pontos de máximo e mínimo absoluto e local da curva condutimétrica para definição de intervalos de trabalho observando-se que nem todos os colóides tem uma curva condutimétrica e/ou potenciométrica que permita uma procura simples destes pontos via diferença divididas (Método de Gran);
- as melhores retas de ajuste para verificação dos pontos de equivalência, minimizando a incerteza da determinação visual do experimentador; e,
- após realizados os cálculos de volumes, pH's e demais grandezas, realiza-se o cálculo da densidade de carga.

As outras duas possibilidades visam eliminar a necessidade de uso da curva condutimétrica. O primeiro método utiliza-se do maior número de curvas/polinômios com coeficientes de correlação mais altos para gerar uma população de pontos que dentro de cada faixa, observando-se as médias e a variância dos dados inclusos, é capaz de retornar valores para os volumes e conseqüentemente pH's mais próximos dos valores possíveis experimentalmente. No segundo método são utilizados os Algoritmos Genéticos (GA) para otimizar a busca pelos pontos de equivalência sobre um modelo que segue o princípio da eletroneutralidade de misturas de ácido forte monoprótico, ácido fraco diprótico e hidróxido de sódio.

Esta dissertação está estruturada em 5 capítulos. O primeiro corresponde a uma rápida apresentação dos nanocolóides magnéticos: características, uso e possibilidades futuras. No segundo são apresentados

aspectos sobre a reatividade das nanopartículas magnéticas, a potenciometria, a condutimetria, a carga elétrica superficial e métodos para calculá-la. No terceiro são apresentados os passos experimentais seguidos na caracterização de um colóide, no caso, uma amostra de ferrita de cobalto, desde sua síntese até sua caracterização química e estrutural. Os resultados obtidos são extraídos e analisados seguindo o Método Potenciométrico Condutimétrico e o modelo *Two-pK* usual. No quarto, propõem-se alguns ajustes no modelo *Two-pK* e a apresentação dos métodos/sistemas propostos, um primeiro seguindo um desenvolvimento polinomial via ajuste de curvas e estudo estatístico da amostra e um segundo modelo desenvolvido sobre o princípio da eletroneutralidade de misturas de ácidos forte monoprotico, fraco diprotico e base forte implementado com o uso de algoritmos genéticos. O quinto corresponde às considerações finais do presente trabalho, onde é feito um resumo sobre os resultados obtidos e apresentadas conclusões e perspectivas sobre o uso dos métodos/sistemas propostos.

# 1. NANOCOÍDES MAGNÉTICOS

Colóides<sup>2</sup> são misturas heterogêneas formadas por duas ou mais fases. Tem-se a fase dispersa, finamente dividida e a fase contínua, denominada meio de dispersão. Ambas as fases podem apresentar-se nos estados sólido, líquido ou gasoso. A ciência dos colóides está relacionada com o estudo dos sistemas nos quais a fase dispersa ou “soluto” apresenta uma das dimensões no intervalo de 1 a 1000 nm, destacando-se hoje, os sistemas onde a escala de tamanho do diâmetro médio da fase dispersa encontra-se entre 10 e 100 nm, os chamados nanocolóides. Quando essa fase é formada por partículas magnéticas tem-se os ferrofluidos (FF), designados na literatura comumente como Fluidos Magnéticos (FM) ou *Magnetic Fluids* (MF).

A conjugação original de propriedades líquidas e magnéticas permite a esses materiais responderem a campos magnéticos, podendo ser confinados, deslocados, deformados e controlados. Essa é a grande peculiaridade dos ferrofluidos em relação aos fluidos comuns. O estudo deste grupo de colóides tem recebido cada vez mais atenção, pois a constituição de partículas magnéticas em escala nanométrica leva ao aparecimento de propriedades excepcionais como o superparamagnetismo, a anisotropia de origem superficial e os efeitos de confinamento em nanoescala e de superfície.

As nanopartículas que compõem os colóides magnéticos são classificadas como ferritas, compostas de cátions metálicos divalentes  $M^{2+}$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn}$ ) e íons de  $\text{Fe}^{3+}$ . Essas partículas cristalizam-se numa estrutura do tipo espinélio, que se caracteriza pelo empacotamento cúbico compacto de 64 íons divalentes de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) gerando 64 interstícios, ou sítios, de simetria tetraédrica (A) e outros 32 de simetria octaédrica (B). No caso, os cátions metálicos ocupam 1/8 dos interstícios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos. A estrutura pode ser representada pela fórmula química cristalográfica<sup>[4]</sup>:



em que  $x$  é o fator de ocupação, isto é, a porcentagem de preenchimento dos sítios pelos diferentes cátions. É importante observar que as propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos estão diretamente relacionadas à estrutura cristalina e à presença no cristal de íons metálicos com elétrons livres.

A variedade de tipos de fluidos magnéticos é uma consequência das inúmeras aplicações para as quais estes materiais são desenvolvidos e adaptados, podendo-se citar:

- a fabricação de tintas de impressoras para impressão magnética;
- a substituição de retentores convencionais por selos e juntas magnéticas que podem ser adaptados a lâmpadas, tubos de raios X, sistemas robóticos, mixers, discos rígidos de computador, etc;
- dispositivos eletrônicos, como alto-falantes, centrífugas e discos rígidos de computadores;
- tintas magnéticas à base de ferritas de cobalto que podem ser empregadas na impressão de cédulas, papel moeda e cheques bancários. Aviões invisíveis ao radar são também recobertos por uma pintura de fluido magnético;

- aplicações em dispositivos ópticos, como em sistemas de modulação da intensidade luminosa e/ou detecção de campos magnéticos;
- na biomedicina, a vetorização magnética de drogas, em separação de células, em diagnósticos de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI) e no tratamento localizado de alguns tipos de câncer por hipertemia, constituindo-se ainda em uma possível nova classe de fármacos para tratamentos oncológicos.

Verifica-se pela ampla possibilidade de aplicações que o estudo, o monitoramento e o aprimoramento das propriedades e certamente da estabilidade dos sistemas dispersos são de fundamental importância para a ciência dos coloides que associa modelos teóricos com dados obtidos experimentalmente.

A carga elétrica superficial nos coloides magnéticos dispersos em meio aquoso, sem o uso de surfactante ou funcionalizantes, é gerada a partir de um equilíbrio ácido-base de *Bronsted* entre a superfície das nanopartículas e o seio da dispersão<sup>4</sup>. Dessa forma, o potencial de interação interpartícula pode ser ajustado pela magnitude da carga superficial, o que a torna um parâmetro extremamente importante no monitoramento da estabilidade coloidal dos EDL-MF.

A estabilidade dos sistemas coloidais está diretamente associada a um complexo contrabalanço de forças repulsivas, que tendem a estabilizá-los, e atrativas, que contribuem para a sua desestabilidade<sup>1,3,5</sup>. Algumas grandezas que influenciam esse contrabalanço de energias são definidas no processo de síntese coloidal: tamanho e morfologia das partículas, formação de sítios superficiais, interações entre partículas e a sua reatividade com o líquido carreador. A relação superfície/volume dos grãos é uma particularidade comum nesses tipos de dispersões, pois implica numa larga interface entre a fase dispersa e o próprio meio de dispersão.

Os fluidos constituídos pelas nanopartículas e pelo fluido dispersor estão fora do estado de equilíbrio termodinâmico. As nanopartículas dispersas no fluido tendem a se aglomerar espontaneamente para reduzir a grande energia livre de superfície. Como essa agregação ocorre por meio de processos lentos, o fluido pode apresentar propriedades inalteradas por longos períodos de tempo, porém não se trata de uma situação de estabilidade termodinâmica, mas apenas de uma transformação (agregação) muito lenta. Este tipo de situação recebe o nome de estabilidade coloidal que é, portanto, uma estabilização cinética.

Para promover a estabilidade coloidal é necessária a introdução de fatores que se contraponham às interações atrativa de *van der Waals*, que, embora sejam de curto alcance, são suficientemente fortes para provocar a agregação irreversível das nanopartículas. Dois mecanismos principais são utilizados: estabilização por repulsão eletrostática e por repulsão estérica. Na estabilização por repulsão eletrostática, as forças entre as partículas se originam das interações entre as duplas camadas elétricas que rodeiam as partículas em suspensão. Se as partículas possuem cargas e potenciais de superfície de mesmo sinal e magnitude, as interações conduzirão à repulsão entre as partículas, originando uma barreira de potencial que impede que as partículas se aproximem o suficiente prevenindo a agregação. A estabilização por repulsão estérica ocorre quando as partículas suspensas carregam em suas superfícies moléculas grandes, com alta

afinidade pelo líquido dispersor. Quando as partículas se aproximam, as cadeias moleculares adsorvidas nas superfícies ficam restritas ao pequeno espaço entre as partículas e perdem um pouco a entropia conformacional, o que gera repulsão entre as cadeias e conseqüentemente entre as partículas. Em alguns casos, o aumento na concentração das moléculas adsorvidas no espaço entre as partículas conduz também a uma contribuição para a repulsão, devido ao efeito osmótico. Quando as moléculas adsorvidas carregam cargas elétricas (são polieletrólitos), a repulsão se torna extremamente efetiva e é chamada de eletrostática<sup>1,3,5</sup>.

## 2. REATIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS – O PAPEL DA CARGA ELÉTRICA SUPERFICIAL

Dentre os parâmetros que governam a estabilidade dos EDL-MF pode-se incluir: a dimensão e a morfologia das nanopartículas, a composição química superficial das partículas, a força iônica e o pH do meio de dispersão. Neste sentido, a reatividade química dos nanocolóides pode ser entendida como consequência do comportamento ácido-base de *Bronsted-Lowry* da superfície das nanopartículas. Os equilíbrios de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão são responsáveis pela carga das partículas e podem ser explorados através da aplicação de técnicas eletroquímicas, como a potenciometria e a condutimetria.

### 2.1. Técnicas eletroquímicas – Potenciometria e Condutimetria

As técnicas eletroquímicas compreendem métodos quantitativos e qualitativos de análises que utilizam conceitos de eletricidade para relacioná-los às concentrações do sistema investigado, através de reações de oxidação-redução. Apresentam vantagens nas medidas experimentais, afinal as reações são específicas de acordo com o estado de oxidação do elemento, e os equipamentos utilizados são menos dispendiosos, em comparação, por exemplo, com técnicas espectroscópicas<sup>10, 11</sup>.

#### 2.1.1. Potenciometria

O método potenciométrico de análise é baseado na medida do potencial em células eletroquímicas sem registrar correntes significativas<sup>11</sup>. A técnica potenciométrica é utilizada para medir a concentração de íons diretamente do potencial da membrana de íon seletivo. Esses eletrodos são vantajosos por serem relativamente livres de interferência e fornecerem resultados quantitativos de diversos ânions e cátions, de forma rápida e não destrutiva. A utilização de medidas potenciométricas é uma das mais frequentes aplicações de uma instrumentação química, pois a determinação do pH de uma solução é feita a partir da diferença de potencial em uma célula constituída por um eletrodo de vidro, que é sensível à atividade de íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e por um eletrodo de referência. Este método não envolve a passagem de corrente, e o fenômeno eletroquímico é avaliado a partir do potencial desenvolvido na célula eletroquímica de acordo com as reações de oxidação-redução. Neste caso, o processo ocorre na interface da membrana vítrea, onde as diferentes concentrações intercaladas pela membrana de vidro favorecem a difusão de prótons, da região mais concentrada para menos concentrada, estabelecendo uma diferença de potencial por meio da membrana. Utilizando-se um eletrodo de referência, é possível medir a diferença de potencial em função das atividades  $a_1$  e  $a_2$  (Equação 2.1) do íon hidrônio nas duas diferentes regiões. Esse potencial também depende da temperatura e da pressão, pois o processo é determinado termodinamicamente. Portanto, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP:  $T = 298 \text{ K}$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ ), o cálculo do potencial em função das atividades é dado pelo formalismo de *Nernst*:

$$E = K + 0,0592 \log \left( \frac{a_1}{a_2} \right) \quad \text{Equação 2.1}$$

onde,  $K$  é o potencial assimétrico, característico para cada membrana. As diferenças de tensão e de composição química das faces da membrana são as principais causas da existência do potencial assimétrico.

As medidas diretas do pH são feitas depois da calibração do instrumento (pHmetro) com soluções padrões de pH 4 e 7 para faixas ácidas.

### 2.1.2. Condutimetria

As medidas de condutividade elétrica ( $\kappa$ ) em uma solução são feitas de forma indireta, através da determinação do valor inverso de sua resistência elétrica, conhecidos como condutância ( $L$ ), cuja unidade no sistema internacional (SI) é o siemens (S), e da constante da célula condutimétrica ( $c$ ), que depende do arranjo experimental do condutímetro utilizado. A resistência de uma solução homogênea pode ser determinada pela segunda lei de Ohm<sup>12</sup>, de acordo com a Equação 2.2:

$$R = \rho \left( \frac{l}{A} \right) \quad \text{Equação 2.2}$$

onde  $\rho$  é a resistividade do meio,  $l$  é a distância entre as placas da célula condutimétrica e  $A$  é a área dessas placas. A razão ( $l/A$ ) corresponde ao valor da constante da célula, de modo que a condutividade elétrica da solução é definida como sendo o inverso da resistividade:

$$\kappa = L \times c \quad \text{Equação 2.3}$$

O valor da constante da célula é obtido a partir da medida de condutividade elétrica de uma solução padrão de condutividade, geralmente cloreto de potássio. Dentre os parâmetros que influenciam a condutividade de uma solução destacam-se: a natureza da espécie eletrolítica e, principalmente, a carga e o tamanho.

A condutividade elétrica de determinado meio é resultado da contribuição de todos os eletrólitos envolvidos, e a contribuição individual de cada espécie é dada pela condutividade molar específica ( $\lambda$ ), considerando uma solução à diluição infinita.

**Tabela 2.1** – Condutividade molar específica<sup>13</sup> a 20 °C de alguns íons que envolvem a titulação de um EDL-MF.

Íon	$\lambda$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{Cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
H <sup>+</sup>	349,8
OH <sup>-</sup>	198,6
Na <sup>+</sup>	50,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	43,6
Cl <sup>-</sup>	76,3

O aumento da concentração iônica de uma solução e, conseqüentemente, do número de íons por unidade de volume, acarreta o comportamento não linear da condutância e da condutividade molar específica

com a concentração. Essa extrapolação da linearidade decorre do efeito de forças interiônicas, provenientes da atração entre íons de carga oposta e entre íon e solvente; e da repulsão entre íons de mesma carga, o que se torna importante a partir de concentrações superiores a  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Além disso, a temperatura pode causar alteração na medida condutimétrica, pois o aumento da energia cinética média dos íons favorece a sua mobilidade em solução, causando desvios tanto na condutância como na condutividade molar específica.

## 2.2. Equilíbrios Ácido-Base em EDL-MF

A estabilidade de um nanocoloide magnético está diretamente associada às interações repulsivas que ocorrem entre as nanopartículas que o compõe. Para investigar a geração de forças eletrostáticas repulsivas entre as nanoestruturas provenientes do comportamento ácido-base de *Bronsted-Lowry* realiza-se um estudo dos equilíbrios químicos correspondentes.

### 2.2.1. Origem da carga na superfície de partículas em coloides convencionais

Os mecanismos mais importantes para a geração de cargas superficiais nas partículas de um meio disperso são, fundamentalmente, resumidos em dois grupos<sup>12</sup>:

- I) a dissociação ou ionização de grupos superficiais; e,
- II) a adsorção de íons na superfície.

A formação de cargas nas partículas através da ionização ou dissociação de grupos que se encontram na superfície é, geralmente, observada em sistemas formados por ácidos carboxílicos, aminas e partículas de óxidos<sup>13</sup>. Em coloides convencionais formados também por superfícies quimiossorvidas por ácidos carboxílicos e em meio aquoso, a origem da carga na superfície está associada à protólise<sup>14</sup> do grupo carboxila. Por outro lado, o mecanismo de adsorção de íons na superfície está relacionado diretamente às diferenças de afinidade entre as fases sólida e líquida. A afinidade depende da distribuição de íons entre a superfície e o líquido, isto é, da concentração de eletrólito na solução e, em última instância, das interações entre os íons dispersos e os íons da rede cristalina que compõem a superfície da partícula.

A carga final da superfície é balanceada por uma camada de íons com carga oposta – os contra-íons – que origina a dupla camada elétrica (EDL). De acordo com o modelo de Stern-Grahame<sup>12</sup> para EDL, sugere-se que a distribuição das cargas na dispersão eletrolítica seja dividida em duas regiões fundamentais e distintas: uma mais próxima e outra mais afastada da superfície, denominadas: dupla camada compacta e dupla camada difusa, respectivamente. Onde a extensão da região difusa é determinada pelo comprimento de Debye. Por outro lado, na dupla camada compacta existem duas sub-regiões, que são delimitadas:

- I) pelos contra-íons adsorvidos à superfície, e
- II) pelos contra-íons solvatados.

Além disso, nas dispersões eletrolíticas, podem ocorrer os co-íons, que possuem o mesmo sinal de carga que a superfície.



Nos sistemas aquosos que possuem partículas de óxidos metálicos, assume-se que os sítios superficiais dessas partículas, ocupados por cátions de metais de transição (M), sofrem reações de aquação<sup>8</sup> (processo de quimiossorção de moléculas de água):



Neste processo ocorre a formação de sítios metálicos ácidos polifuncionais, cujo comportamento é definido por equilíbrios entre as nanopartículas e o seio da dispersão, e podem ser caracterizados a partir do modelo ácido-base de *Bronsted-Lowry*.

### 2.2.2. Origem da carga na superfície de nanopartículas em coloides magnéticos

A ocorrência de uma dispersão aquosa de nanopartículas em um líquido carreador, de forma a se obter um coloide estável, se dá apenas em meio ácido ou em meio básico. Nas regiões próximas à neutralidade, ou do ponto de carga nula (PCN), ocorre a aglomeração das partículas. Investigações<sup>15</sup> revelam que a formação de cargas nas superfícies das nanopartículas que compõem um EDL-MF também é pH-dependente. O processo consiste de reações de transferência de prótons entre os sítios superficiais das nanopartículas e o seio da dispersão aquosa. A reatividade das partículas é representada pelos processos de protonação/desprotonação, de acordo com os equilíbrios:



Este modelo é conhecido como *Two-pK Model*<sup>14</sup>. Nele, as constantes termodinâmicas  $pK_1$  e  $pK_2$  relativas aos equilíbrios dependem, fundamentalmente, da natureza da superfície das nanopartículas (onde  $pK_n = -\log K_n$ ).

As nanopartículas podem apresentar três tipos de sítio: em meio fortemente ácido é composto majoritariamente por  $\equiv MOH_2^+$ ; na região da neutralidade composto pela espécie anfotérica  $\equiv MOH$ ; e em meio fortemente alcalino predomina a ocorrência da espécie  $\equiv MO^-$ . Logo, verifica-se que em meio ácido ( $pH < pH_{PCN}$ ) a superfície se encontra positivamente carregada, e em meio básico ( $pH > pH_{PCN}$ ) está negativamente carregada. Nessas regiões, o sistema é caracterizado por ser um sol estável. Quando as superfícies estão descarregadas, isto é, quando a densidade superficial de carga é zero, o sistema tende à coagulação.

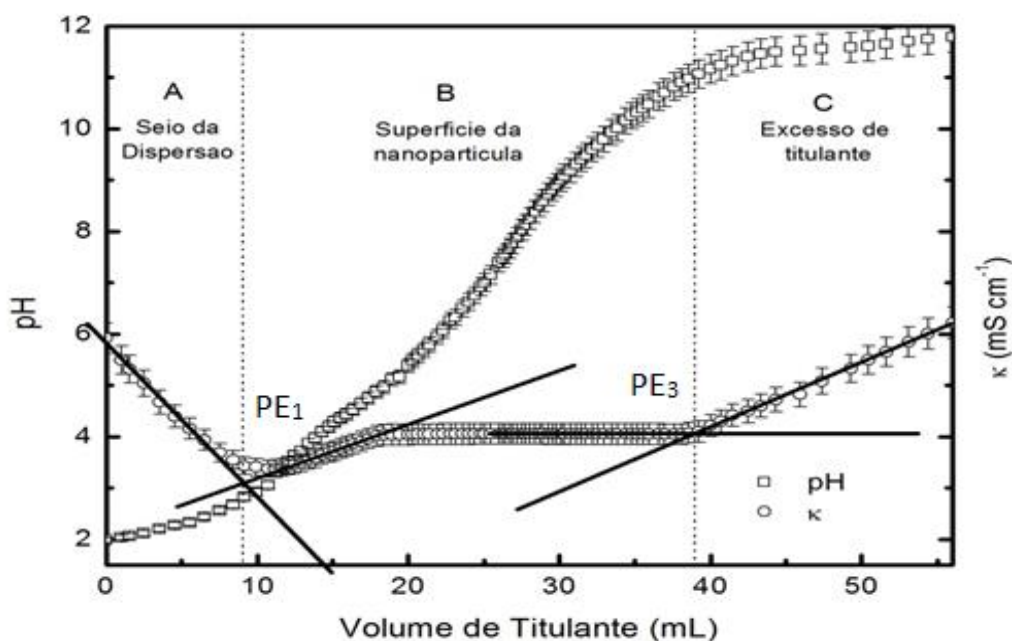
### 2.3. Determinação da densidade superficial de carga de EDL-MF

Devido ao comportamento ácido-base de *Bronsted* da superfície das nanopartículas de EDL-MF, as primeiras investigações realizadas para a determinação da densidade superficial de carga em nanocoloides magnéticos lançaram mão de titulações potenciométricas diretas. O objetivo era determinar as concentrações dos sítios superficiais carregados, que são diretamente proporcionais à densidade superficial de carga das nanopartículas. Contudo, as curvas de titulação potenciométrica obtidas não permitiram a determinação dos

pontos de equivalência, nem por métodos gráficos, nem por métodos computacionais<sup>3</sup>. Neste sentido, trabalhos posteriores<sup>15</sup> empregaram titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas na determinação da densidade superficial de carga de nanocoloides magnéticos.

### 2.3.1. Resolução de sistemas complexos do tipo EDL-MF através de titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas

Como reflexo da propriedade ácido-base de *Bronsted* da superfície do EDL-MF, é possível analisar a pH-dependência da densidade superficial de carga através do monitoramento da concentração higrôgeniônica da dispersão. Esse procedimento é realizado a partir das titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas, como expresso na Figura 2.1 para a ferrita de manganês.



**Figura 2.1** – Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultânea para uma amostra de ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ )<sup>5</sup>.

A forma das curvas indicam que o EDL-MF comporta-se como uma mistura de ácidos forte e fraco diprótico. Três regiões, definidas por dois pontos de equivalência ( $PE_1$  e  $PE_3$ ), podem ser distintas:

- A) A região A relaciona-se à titulação do ácido forte no seio da dispersão, adicionado durante o processo de peptização das nanopartículas.
- B) A região B corresponde à titulação de um ácido forte diprótico, em nosso caso a superfície da nanopartícula. De acordo com os equilíbrios representados nas Equações 2.5 e 2.6, os sítios superficiais correspondentes  $\equiv MOH_2^+$  e  $\equiv MOH$  são sucessivamente titulados, sendo possível determinar dois pontos de equivalência:  $PE_2$  e  $PE_3$ , respectivamente. Até  $PE_2$ , que corresponde à titulação dos sítios  $\equiv MOH_2^+$ , a contribuição dos prótons da superfície à  $\kappa$  é negligenciável devido à massa da partícula. Então, a condutividade da dispersão aumenta levemente, uma vez que a concentração dos íons  $Na^+$  oriundos da base titulante aumenta. Entre  $PE_2$  e  $PE_3$  o segundo

próton dos sítios superficiais ( $\equiv MOH$ ) é titulado. Um pequeno decréscimo da condutividade é evidenciado e pode ser associado a uma adsorção de íons  $Na^+$  à superfície.

- C) Finalmente, a região C está relacionada ao excesso de base titulante adicionada. É importante evidenciar que os dados de potenciometria mostrados na Figura 2.1, isoladamente, não permitem a determinação dos pontos de inflexão da curva.

Como apenas os dados referentes à potenciometria dos nanocoloides não são suficientes para determinar os pontos de equivalência correspondentes às inflexões da curva, torna-se necessária a montagem da curva condutimétrica, a partir da qual é possível realizar a extrapolação das porções lineares e obter os volumes de equivalência. Com a projeção sobre a curva potenciométrica dessas medidas e com o auxílio da equação de *Henderson-Hasselbach*<sup>18</sup>, determina-se as constantes de dissociação ácida da superfície da nanopartícula segundo com o modelo 2-*pK*. A equação pode ser escrita, de forma geral, para um ácido diprótico, como

$$pH = pK_n + \log \frac{[A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]} \quad \text{Equação 2.7}$$

Quando a concentração de  $HA^{(n-1)-}$  é igual a  $A^{n-}$ , o pH é igual ao pK.

### 2.3.2. Estudo da pH-dependência da densidade superficial de carga em EDL-MF

As medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas são ferramentas valiosas na resolução de sistemas ácido-base complexos, como no caso de EDL-MF. A partir dos equilíbrios representados pelas Equações 2.5 e 2.6 é possível expressar a densidade superficial de carga ( $\sigma_0$ ) das nanopartículas de um EDL-MF em função da concentração dos sítios superficiais carregados:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V ([MOH_2^+] - [MO^-]) \quad \text{Equação 2.8}$$

onde  $F$  é a constante de Faraday,  $V$  é o volume da dispersão e  $A$  é a área total da superfície das nanopartículas (considerando-se a polidispersão em tamanho). Avocando  $C_T$  como a concentração molar total dos sítios superficiais da nanopartícula e  $\alpha_n$  como a fração molar de cada espécie, a Equação 2.8 pode ser descrita como

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V (\alpha_2 - \alpha_0) C_T \quad \text{Equação 2.9}$$

em que as frações molares de cada espécie são dadas como

$$\alpha_2 = \frac{[\equiv MOH_2^+]}{C_T} \quad \text{Equação 2.10}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\equiv MOH]}{C_T} \quad \text{Equação 2.11}$$

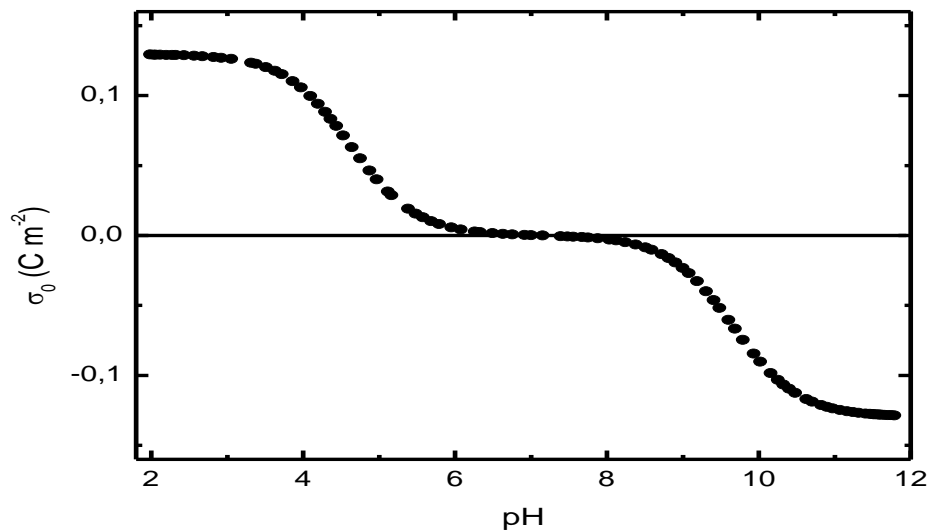
$$\alpha_0 = \frac{[\equiv MO^-]}{C_T} \quad \text{Equação 2.12}$$

A densidade de carga atinge um valor de saturação quando  $\alpha_2 = 0$  e  $\alpha_0 = 1$  (ou vice-versa) sendo positivo em meio ácido e negativo em meio básico.

A partir de um tratamento matemático e da relação entre pH e a concentração hidrogeniônica ( $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ), é possível expressar a densidade superficial de carga em função do pH:

$$\sigma_0(pH) = \frac{F}{A} V \left( \frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_2)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \right) C_T \quad \text{Equação 2.13}$$

A Figura 2.2 expressa a densidade superficial de carga ( $\sigma_0$ ) versus o pH da dispersão coloidal composta de nanopartículas à base de ferritas de manganês.



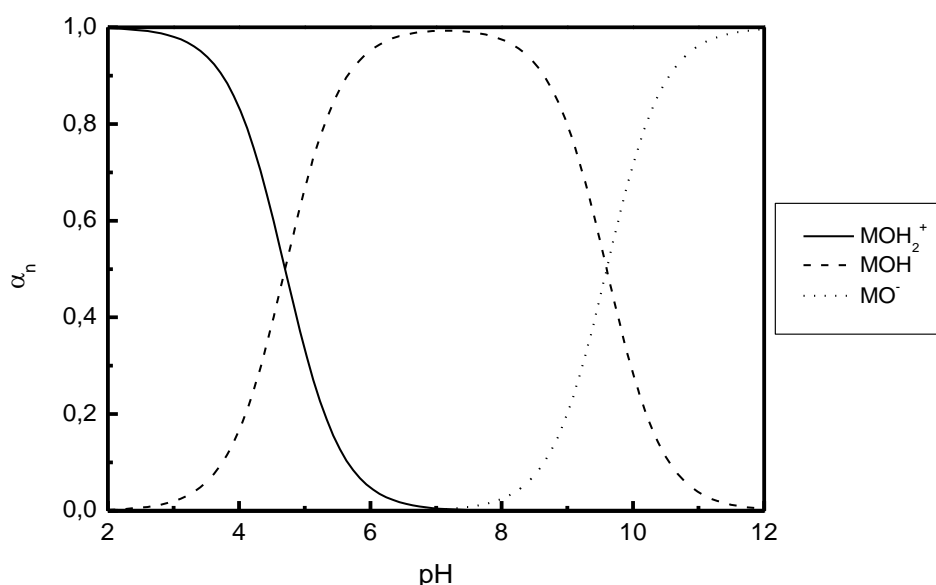
**Figura 2.2** – Densidade superficial de carga em função do pH da amostra de ferrita de Manganês ( $MnFe_2O_4$ )<sup>5</sup>.

Pode-se observar que quando o pH está fortemente ácido ( $pH \leq 3$ ) ou fortemente alcalino ( $pH \geq 11$ ),  $\sigma_0$  alcança seu valor de saturação. Por outro lado, verifica-se que em regiões de pH próximas da neutralidade, a densidade superficial de carga tende a zero. Esse comportamento se dá de acordo com a predominância das espécies que compõem os sítios superficiais para as diferentes faixas de pH, como mostra o diagrama de especiação na Figura 2.3, que descreve quantitativamente a superfície da partícula e ilustra os domínios de protonação desses sítios a partir do desenvolvimento das Equações 2.14, 2.15 e 2.16, juntamente com a equação de *Henderson-Hasselbalch*:

$$\alpha_2(pH) = \frac{10^{-2pH}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \quad \text{Equação 2.14}$$

$$\alpha_1(pH) = \frac{10^{-(pK_1+pH)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \quad \text{Equação 2.15}$$

$$\alpha_0(pH) = \frac{10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \quad \text{Equação 2.16}$$



**Figura 2.3** – Diagrama de especiação dos sítios superficiais das nanopartículas  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Os resultados obtidos permitem a predição teórica de pH's ótimos para a estabilidade coloidal<sup>17</sup>. Em pH's extremos ( $pH \leq 3$  ou  $pH \geq 11$ ) a superfície se encontra saturada em carga. Nas regiões de pH próximas dos valores dos pK's, evidencia-se a coexistência de sítios carregados e neutros. Na faixa de neutralidade ( $pH = 7$ ), a fração molar dos sítios superficiais carregados decresce subitamente, de maneira que a carga da partícula é globalmente nula.

#### 2.4. Diferentes Métodos para determinação de volumes de equivalência de Titulações Potenciométricas

A determinação do ponto de equivalência de titulações potenciométricas é mais comumente feita através da própria curva de titulação, da derivada primeira e da derivada segunda. Entretanto, a determinação do ponto de equivalência se torna cada vez mais difícil à medida que se passa para ácidos ou bases mais fracos, e quando as soluções dos mesmos se tornam mais diluídas. Algumas das razões para tal dificuldade está no fato de que as inflexões são pouco pronunciadas nas proximidades do ponto de equivalência, como pode ser observado pela simples visualização das curvas de titulação (Figura 2.1) e esses métodos pressupõem uma simetria da curva de titulação, quando isso não ocorre, o erro na determinação do ponto de equivalência aumenta.

Levando em conta essas dificuldades, Gran<sup>20, 21, 22</sup>, tentou desenvolver outros métodos para a determinação do ponto de equivalência de titulações potenciométricas, baseados no uso de funções que fossem lineares em relação ao volume do titulante. Gran<sup>22</sup> propôs duas funções, para serem usadas uma antes e outra depois do ponto de equivalência. O gráfico referente a essas funções apresenta duas linhas retas, cujo ponto de intersecção corresponde ao volume de titulante no ponto de equivalência. No caso da titulação de um ácido fraco com uma base forte, as funções de Gran são:

$$G_1 = V \times 10^{k_1 - pH} \quad \text{Equação 2.17}$$

$$G_2 = V \times 10^{pH - k_2} \quad \text{Equação 2.18}$$

onde V é o volume de titulante adicionado, V<sub>o</sub> é o volume inicial da solução a ser titulada e k<sub>1</sub> e k<sub>2</sub> são constantes escolhidas arbitrariamente. A Equação 2.17 refere-se à porção anterior ao ponto de equivalência e a Equação 2.18 à porção posterior.

No gráfico, as funções lineares G<sub>1</sub> e G<sub>2</sub> são tomadas em função de V (volume do titulante). Estas funções de Gran apresentam bons resultados em titulações de ácidos moderadamente fracos com base forte. Para ácidos muito fracos elas retornam resultados incorretos.

Posteriormente, diversos outros estudos apresentaram melhorias nestas equações e o campo de aplicação desta técnica foi ampliado em relação ao uso de métodos convencionais. Como exemplo, pode-se citar o método de Hofstee<sup>23</sup> que comparativamente às funções de Gran apresenta a vantagem de poder ser aplicado à ácidos com diferentes níveis de força. Sua maior desvantagem está no fato de que é necessário determinar o potencial (E) da concentração de íons hidrogênio na solução com precisão e deste cálculo participa o potencial padrão (E<sub>o</sub>) que é de difícil determinação e um valor incorreto dá origem a erros sistemáticos no cálculo das variações de pH.

Neste trabalho, o modelo coloidal proposto à descrição e caracterização das propriedades ácido-base da superfície das partículas dos EDL-MF baseia-se na existência de sítios superficiais homogêneos que dissociam prótons ao seio da dispersão em dois estágios (*Two-pK Model*).

Hiemstra e colaboradores<sup>23</sup> propuseram uma nova abordagem no que tange à modelização da interface superfície/dispersão para coloides baseados em óxidos metálicos. O estudo leva em consideração uma heterogeneidade discreta da superfície, que é relacionada à estrutura particular de algumas faces dos cristais dos materiais. Nesse modelo, rotulado como MUSIC (Multi Site Complexation), parte-se da hipótese de que a não saturação da valência dos íons oxigênio superficiais é que determina a afinidade dos mesmos pelos prótons. A carga desses íons oxigênio depende do número de íons metálicos a ele coordenados e é calculada pela Teoria da Ligação de Valência de Pauling<sup>20</sup>. Essa descrição do carregamento da superfície envolvendo mais de um tipo de sítio implica o uso de uma distribuição de pK's, relacionados aos processos de protonação e desprotonação dos vários diferentes tipos de sítios metálicos superficiais.

Com isso, torna-se impossível se determinar experimentalmente as sucessivas constantes de equilíbrios devido à proximidade da magnitude das mesmas. Cabe ressaltar que a diferença mínima de pK's

para que seja possível a determinação gráfica, envolvendo medidas experimentais, é na faixa de 4. Além disso, se o pK for superior a 8, a curva não exibe resolução nítida o suficiente para a determinação gráfica. Nem mesmo o uso das técnicas potenciométrica e condutimétrica simultâneas é capaz de fornecer resultados confiáveis, uma vez que, em princípio, não se sabe o número de tipos de sítios diferentes na superfície da partícula.

Dessa forma, o cálculo dos pK's bem como do número de sítios superficiais é feita por métodos de ajuste de curvas de titulação potenciométrica isoladas com softwares como FITEQL<sup>24</sup> ou HYPERQUAD 2000<sup>25</sup>.

Apesar de ser usado com relativo sucesso na descrição das propriedades ácido-base da superfície de óxidos em solução, o MUSIC não é muito conveniente aos EDL-MF. Esse modelo exige, além de uma composição bem definida do material, o conhecimento de dados cristalográficos precisos sobre a superfície da partícula como o número de coordenação dos cátions metálicos superficiais de todas as naturezas e os tipos de planos superficiais cujos sítios são passíveis de gerar densidade de carga. No entanto, esses requisitos não estão disponíveis às nanopartículas dos EDL-MF: o tratamento hidrotérmico executado nas partículas após a síntese, aliado aos efeitos de interface e de tamanho finito, que variam com o diâmetro, modificam sensivelmente a coordenação dos cátions metálicos superficiais bem como a composição química da superfície. Somando-se a isso, os métodos de fitting utilizados no tratamento dos dados potenciométricos isolados na determinação de carga superficial não são confiáveis.

Trabalhos<sup>24, 26, 27</sup> envolvendo dados de titulação potenciométrica isolada ajustados pelo programa FITEQL foram efetuados na tentativa de previsão teórica do número de sítios por nm<sup>2</sup> em partículas de óxidos metálicos em solução aquosa. Os resultados mostraram que se assumindo valores entre 1 e 100 sítios por nm<sup>2</sup>, obtinham-se ajustes razoavelmente iguais para os dados potenciométricos. No entanto, estudos cristalográficos<sup>28</sup> revelam que valores de densidade superficial de sítios superiores a 30 sítios por nm<sup>2</sup> são fisicamente improváveis, ratificando que esses métodos teóricos de fitting, nesses casos, são de eficiência duvidosa.

No caso especial do programa HYPERQUAD 2000<sup>25</sup>, segundo Campos<sup>5</sup>, os dados de titulação potenciométrica isolada foram enviados para o próprio autor do software que não obteve sucesso ao processá-los.

### 3. SEÇÃO EXPERIMENTAL

Nesta seção serão descritos os processos de síntese e caracterização química e estrutural da amostra WCo-1 investigada neste trabalho além, da determinação de sua carga estrutural via o método potenciométrico-condutimétrico (MPC).

#### 3.1. Síntese da Amostra

No presente tópico serão apresentados alguns métodos de preparação de fluidos magnéticos, o modelo Core-Shell e as dosagens químicas obtidas.

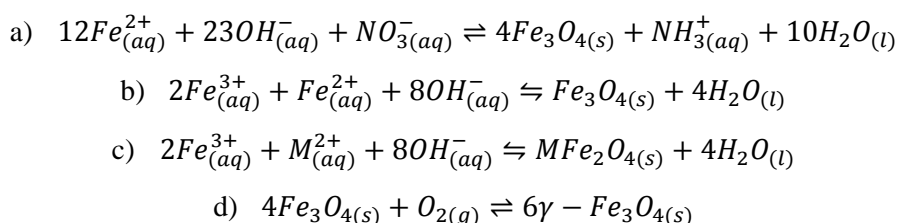
##### 3.1.1. Métodos de preparação de fluidos magnéticos

Os métodos de preparação de fluidos magnéticos consistem basicamente em três etapas:

- i. Síntese das nanopartículas magnéticas;
- ii. Tratamento superficial das nanopartículas para a introdução de um agente promotor de estabilização coloidal;
- iii. Dispersão das nanopartículas na fase líquida (peptização).

Em alguns métodos, essas três etapas são realizadas simultaneamente, porém existem métodos em que apenas as duas primeiras são realizadas simultaneamente e ainda, aqueles em que cada etapa é realizada separadamente.

Para a preparação de nanopartículas de óxidos de ferro, puros e mistos é usual a aplicação do método de coprecipitação em meio aquoso. Os principais óxidos de ferro utilizados na preparação de fluidos magnéticos são os óxidos puros, a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e maguemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) e os óxidos mistos, especialmente as ferritas cúbicas ( $MFe_2O_4$ ), onde M é um metal divalente como Co, Ni, Mn, Cu, Zn e Cd. A preparação das nanopartículas consiste na coprecipitação dos íons metálicos em soluções aquosas através de reações de hidrólise alcalina, seguida de condensação e polimerização. Em alguns casos, a hidrólise é feita na presença de um agente oxidante. Exemplos de reações de condensação<sup>1</sup> para preparação de magnetita, maguemita e ferritas cúbicas são apresentadas na Figura 3.1.

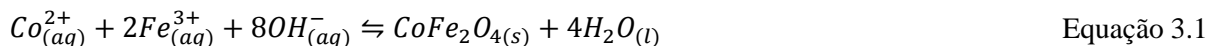


**Figura 3.1** – Exemplos de reações de condensação: a) formação de magnetita em meio aquoso a 70° C<sup>39</sup>; b) formação de magnetita em meio aquoso a temperatura ambiente<sup>14</sup>; c) formação de ferritas em meio aquoso a 95-99° C (M = Co, Cu, Ni, Mn e Zn)<sup>5</sup>; d) oxidação de magnetita para obtenção de nanopartículas.

A amostra de WCo-1 foi obtida a partir da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino de soluções de  $FeCl_3$  e  $Co(NO_3)_2$  a uma proporção de 2:1. A reação foi realizada sob fervura durante 30 minutos em

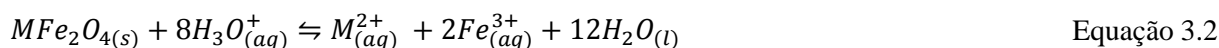


presença de solução de NaOH 2 mol/L. Após a síntese, as nanopartículas foram lavadas duas vezes com água deionizada. Em seguida, foi adicionado HNO<sub>3</sub> 2 mol/L e deixou-se a solução em descanso por um período de 12 horas. A reação de policondensação característica do processo de formação das nanopartículas é representada pela Equação 3.1.



Durante a formação das nanopartículas, ocorrem os fenômenos de nucleação e crescimento cristalino que dependem, dentre outros fatores, da forma como os reagentes são misturados.

Na preparação do fluido magnético em meio ácido, as nanopartículas podem ser adicionadas a soluções diluídas de ácido perclórico ou ácido nítrico, seguindo um procedimento semelhante ao usado para o meio básico. Porém, devido a solubilidade de óxidos de ferro em meio ácido, as nanopartículas apresentam baixa estabilidade química e uma certa solubilidade com o tempo de vida do fluido (Equação 3.2). Para diminuir a dissolução das nanopartículas em meio ácido, recomenda-se o tratamento hidrotérmal das nanopartículas com nitrato de ferro III<sup>28, 29</sup>. O procedimento consiste em aquecer uma suspensão das nanopartículas em solução aquosa de nitrato de ferro III na temperatura de ebulição por um período de tempo e após o resfriamento do sistema favorecer a coagulação das nanopartículas com uma solução alcalina. Por fim, a suspensão deverá ser lavada com água para a eliminação dos contra-íons e dispersas na solução ácida. Na preparação de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto, esse procedimento resulta no enriquecimento das nanopartículas com ferro e na menor solubilização dessas, no meio ácido.

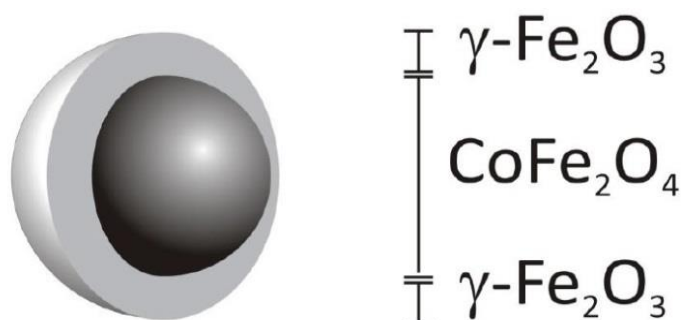


Para prevenir o ataque ácido, a amostra de WCo-1 foi fervida em presença de solução de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,5 mol/L por 15 minutos e lavada sucessivas vezes com acetona. Esse tratamento químico de superfície promove a formação de uma camada de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que protege as nanopartículas. Após o tratamento químico superficial, o nanocoloide apresenta elevada força iônica, necessitando passar por diversas lavagens com água/acetona, retirando-se o sobrenadante após cada uma destas. O objetivo é reduzir a força a uma faixa apropriada, no caso, um coloide estável com pH próximo a 2.

### 3.1.2. Modelo Core-Shell – Determinação da Fração Volumétrica ( $\phi$ )

O tratamento superficial com nitrato férrico durante a síntese química dos nanocoloides acarreta em um enriquecimento de ferro na composição química do material. Esta etapa está correlacionada com a formação de uma camada superficial que recobre as nanopartículas e as previne de um ataque ácido.

Assim, as partículas não são mais homogêneas, tendo um núcleo e uma superfície com composições estequiométricas equivalentes a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  respectivamente. Esse modelo de nanopartículas é reportado na literatura como modelo *core-shell*<sup>30</sup>, no qual, o diâmetro da nanopartícula é dado pela soma do diâmetro do núcleo e o dobro da espessura da camada superficial, a camada protetora de maguemita (Figura 3.2).



**Figura 3.2** – Estrutura da nanopartícula. De acordo com o modelo core-shell: um núcleo de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) recoberto por uma superfície de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>3</sup>.

A fração volumétrica de nanopartículas ( $\phi_{particula}$ ) em um EDL-MF à base de ferrita, é expressa como a soma entre as frações volumétricas relativas ao núcleo (*core*) e as frações volumétricas relativas à superfície (*shell*) (Equação 3.3).

$$\phi_{particula} = \phi_{core} + \phi_{shell} \quad \text{Equação 3.3}$$

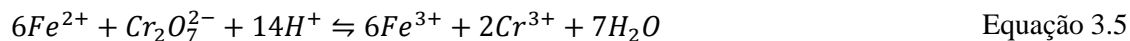
Considerando-se que a fração volumétrica é o produto entre a concentração de um material e seu volume molar tabelado, no modelo core-shell,  $\phi_{particula}$  pode ser determinado segundo a Equação 3.4, em que  $\text{Co}^{2+}$  corresponde estequiometricamente à concentração do núcleo e  $\frac{[\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{Co}^{2+}]}{2} V_M^S$  à concentração da superfície. Ambas são determinadas por meio de dosagens químicas.

$$\phi_{particula} = [\text{Co}^{2+}] V_M^C + \frac{[\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{Co}^{2+}]}{2} V_M^S \quad \text{Equação 3.4}$$

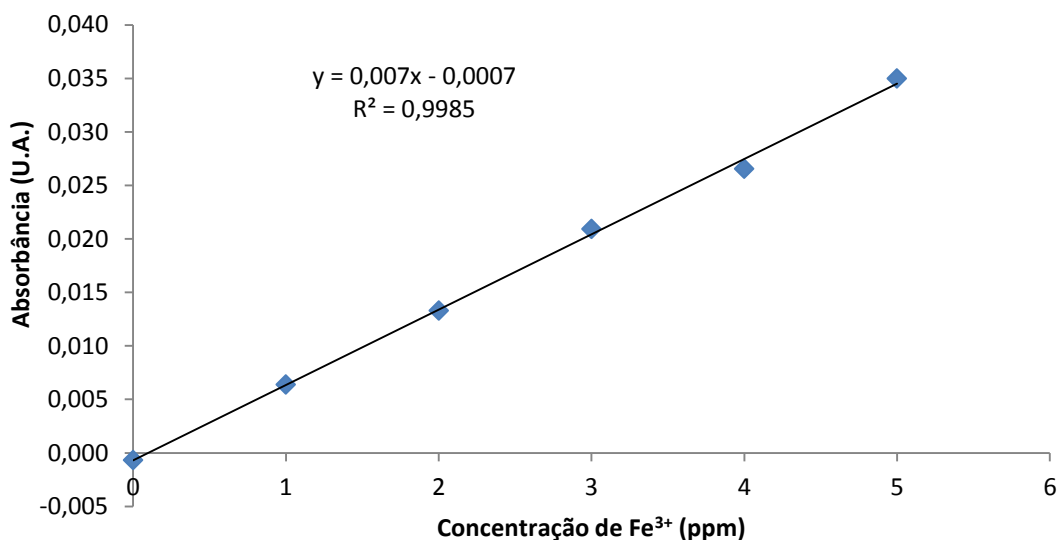
### 3.1.3. Dosagens Químicas

As análises químicas do material foram realizadas no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos, localizado no Instituto de Física da Universidade de Brasília. Para a determinação de ferro e cobalto, utilizou-se o método da espectroscopia de absorção atômica (AAS). O espectrômetro utilizado foi o *Thermo Scientific S Series* com chama de ar/acetileno e fluxo mantido em 1L/min.

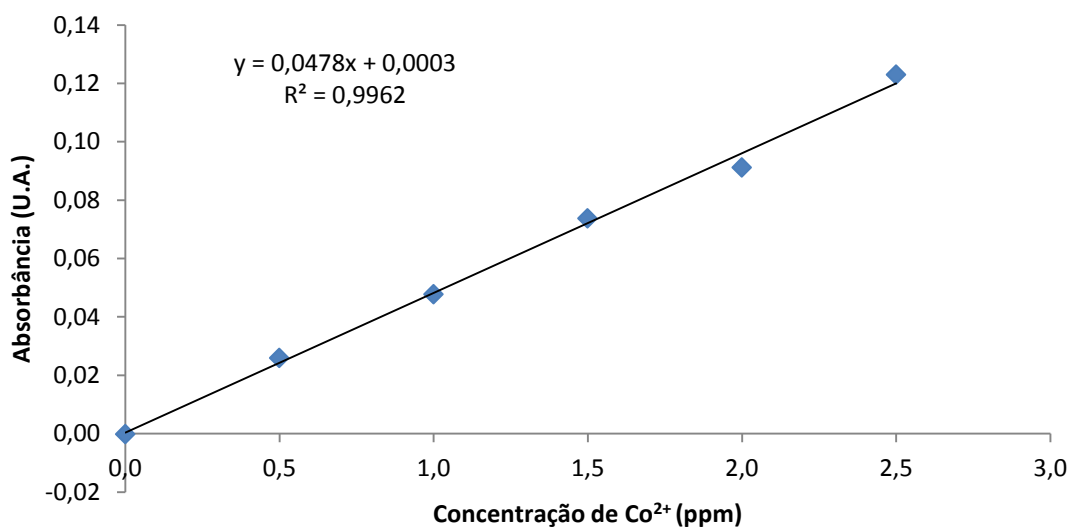
Inicialmente, fez-se uma pré-determinação da concentração de ferro na amostra por meio da técnica de dicromatometria, com o objetivo de ajustar sua concentração para a faixa ótima de trabalho. Nesse método, a *quantidade de matéria* total de íons ferro na amostra é obtida por meio de uma titulação de óxido-redução, tendo o dicromato de potássio como titulante, de acordo com a equação 3.5.



Para a análise no espectrômetro de absorção atômica, as amostras foram preparadas em triplicata, de acordo com o seguinte protocolo: primeiramente, procedeu-se a abertura da amostra pipetando-se 100 µL do coloide magnético e dissolvendo-se em 10 mL de HCl concentrado sob fervura; em seguida, após a digestão e o posterior resfriamento, a amostra foi diluída com água tipo I na razão 1:100.000.



**Figura 3.3** – Curva de calibração para o Fe<sup>3+</sup>. R<sup>2</sup> - coeficiente de correlação.



**Figura 3.4** – Curva de calibração para o Co<sup>2+</sup>. R<sup>2</sup> - coeficiente de correlação.

Para a determinação de ferro, o comprimento de onda ( $\lambda$ ) selecionado foi de 372 nm e a altura do queimador de 6,2 mm. Para a dosagem do cobalto, esses parâmetros foram ajustados para 240,7 nm e 7,8 mm, respectivamente. As soluções padrão para as curvas de calibração foram obtidas a partir da diluição de padrões comerciais *Merck* de 1000 ppm.

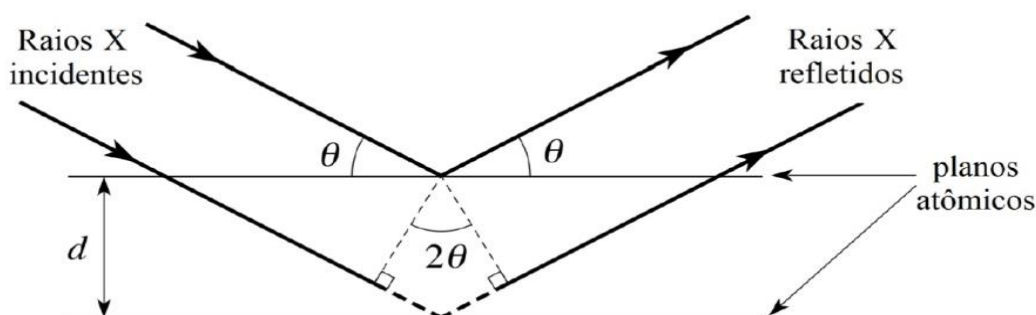
As Figuras 3.3 e 3.4 exibem as curvas de calibração (absorbância *versus* concentração) obtidas por ajuste linear. É importante observar o bom valor do coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) das duas retas. A partir das curvas de calibração, foram determinadas as concentrações dos metais que formam a amostra de ferrofluido investigada. Os resultados das concentrações de ferro e cobalto, juntamente com os valores de frações molares encontram-se na tabela 3.1.

## 3.2. Caracterização Estrutural

Neste tópico será descrito o processo de caracterização estrutural das ferritas presentes na amostra WCo-1 estudada.

### 3.2.1. Difração de Raios X

As propriedades de um sólido cristalino estão diretamente relacionadas à sua estrutura. Estes possuem uma estrutura tridimensional composta por diversos planos cristalográficos criteriosamente espaçados entre si. A distância dentre os planos que é da ordem de angstroms ( $10^{-10}$  m) está na faixa de comprimento de onda da radiação X que difrata na rede cristalina (Figura 3.5). Esta técnica é fundamental no estudo da matéria condensada por permitir a investigação dos arranjos ordenados dos sólidos, fornecendo informações como: simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares e efeitos de tensão na malha cristalina.



**Figura 3.5** – Caminhos dos raios difratados através dos planos cristalográficos de uma amostra.

Fonte: [http://www.met.reading.ac.uk/pplato2/h-flap/phys7\\_1f\\_2.png](http://www.met.reading.ac.uk/pplato2/h-flap/phys7_1f_2.png) (com modificações)

A ocorrência da difração, apenas em algumas direções específicas no espaço, é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina e é investigada através da lei de Bragg<sup>31, 32</sup> (Equação 3.6), que relaciona o ângulo de incidência ( $\theta$ ), o comprimento de onda utilizado ( $\lambda$ ) e as distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) de uma família de planos reticulares  $\{hkl\}$ :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \text{Equação 3.6}$$

em que  $n$  representa a ordem de difração, que deve ser expressa em números inteiros, e  $\text{sen } \theta$  expresso em radianos. Com isso,  $2d_{hkl} \text{sen } \theta$  é tratado como sendo a diferença do caminho óptico. Os picos que aparecem no gráfico da DRX permitem sua indexação com os índices de Miller (hkl), com estrutura cúbica com valor médio de aresta correspondente a 0,832 nm, valor bem próximo do valor padrão da American Society for Testing Materials (ASTM) que para uma estrutura cúbica, oferece o valor de 0,833 nm. As distâncias interplanares possuem uma dependência com os índices  $hkl$ , que no caso de simetrias cúbicas, podem ser expressas pela equação:

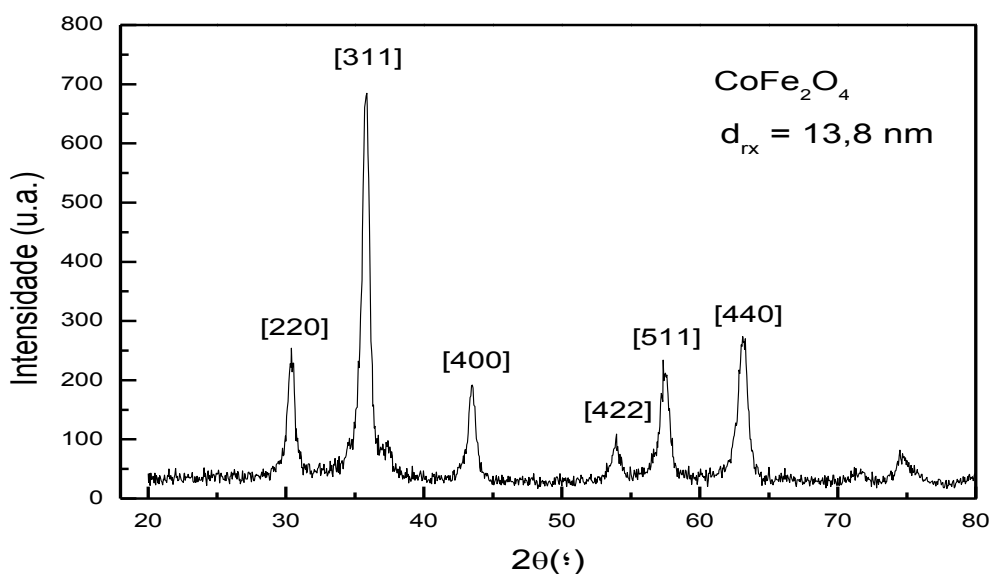
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Equação 3.7}$$

em que  $a$  representa o parâmetro da rede cristalina (comprimento da aresta da célula unitária). A Figura 3.6 exibe o difratograma da amostra investigada, permitindo-se a análise de suas características e a indexação dos picos aos seus respectivos índices de Miller.

Os picos de difração indexados são característicos da estrutura cúbica do tipo espinélio. A largura dos picos está essencialmente ligada à dimensão nanométrica das partículas. Utilizando-se o formalismo de Scherrer<sup>6</sup> é possível determinar o diâmetro médio das nanopartículas:

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 3.8}$$

onde  $k$  é uma constante associada à geometria, aproximadamente esférica, das nanopartículas ( $k = 0,89$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração.



**Figura 3.6** – Difratograma da amostra WCo-1.

A Tabela 3.1 apresenta um resumo dos resultados encontrados na caracterização estrutural e química da amostra investigada.

**Tabela 3.1** – Resultados da caracterização estrutural e química da amostra investigada.

Amostra	[Fe <sup>3+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	[Co <sup>2+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	$\phi_{\text{núcleo}}$ (%)	$\phi_{\text{superfície}}$ (%)	$\phi_{\text{partícula}}$ (%)	d <sub>RX</sub> (nm)
WCo-1	3,80	1,43	6,19	1,49	7,69	13,8

### 3.3. Potenciometria e Condutimetria na determinação da carga estrutural

Neste tópico serão apresentados o procedimento e os resultados obtidos com a aplicação do Método Potenciométrico-Condutimétrico na determinação da carga estrutural da amostra WCo-1

#### 3.3.1. Parâmetros Experimentais

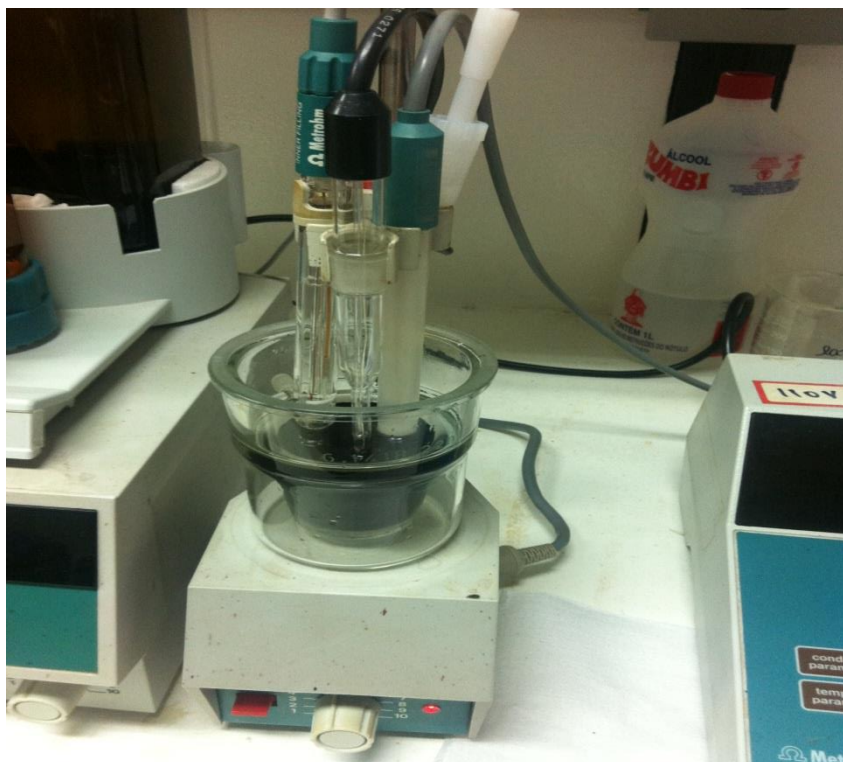
As medidas de potenciometria foram efetuadas por meio de um pHmetro *Metrohm 713* com precisão de 0,1 mV ou 0,001 unidade de pH. Utilizou-se um eletrodo de vidro de dupla junção *Metrohm* (REF. 6.0222100) que inclui uma ponte salina para evitar o contato direto da dispersão coloidal magnética com a membrana de vidro (Figura 3.7).



**Figura 3.7** – Equipamentos utilizados nas medidas potenciométricas e condutimétricas da dispersão coloidal magnética.

As medidas de condutimetria foram executadas a partir de um condutímetro *Metrohm 712* com uma célula condutimétrica *Metrohm* (REF. 6.0901.110) (Figura 3.7).

Todas as titulações realizadas empregaram uma bureta eletrônica Metrohm 715 Dosimat com precisão de 0,001 mL (Figura 3.8). Todas as medições tiveram a temperatura do meio corrigida a 25° usando-se um compensador de temperatura Metrohm Pt-1000.



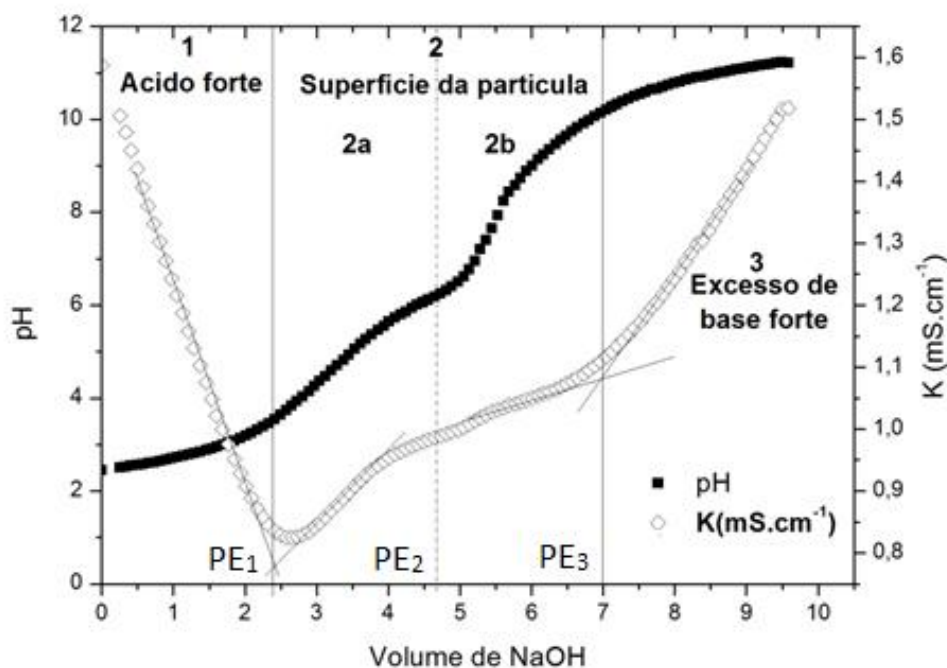
**Figura 3.8** – Bureta eletrônica empregada no processo de titulação.

Alíquotas de 40 mL da amostra de WCo – 1 foram simultaneamente tituladas por potenciometria e condutimetria com uma solução de NaOH.

### 3.3.2. Análise das Curvas Potenciométrica e Condutimétrica Simultâneas

A Figura 3.9 exhibe as curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica obtidas simultaneamente para a amostra de WCo – 1. Pode-se observar os dois pontos de equivalência  $PE_1$  e  $PE_3$  obtidos através da técnica de extrapolação por segmentos lineares<sup>5</sup>. O perfil da curva condutimétrica indica que o sistema se comporta tipicamente como uma mistura de ácido forte e ácido fraco diprótico, no caso, o seio da solução ( $H_3O^+$ ) e a superfície da nanopartícula (sítios  $\equiv MOH_2^+$  e  $\equiv MOH$ ), respectivamente.

Observa-se que os pontos  $PE_1$  e  $PE_3$  definem três regiões distintas. A região 1, onde o aumento do volume de titulante favorece o decréscimo da condutividade, sendo caracterizada pela completa neutralização dos íons  $H_3O^+$  livres provenientes do ácido forte adicionado durante o processo de peptização das nanopartículas de alta condutividade molar específica<sup>8, 34</sup> ( $\lambda = 350 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$  a 20°C). A curva potenciométrica apresenta um comportamento mono-log, característico da titulação de um ácido forte.



**Figura 3.9** – Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas da amostra de WCo-1. Foram utilizados 40 mL da dispersão coloidal magnética e solução de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como titulante. As regiões 1, 2 e 3 correspondem respectivamente à titulação do ácido forte do seio da dispersão, à titulação dos sítios superficiais da partícula ( $\equiv \text{MOH}_2^+$  e  $\equiv \text{MOH}$ ) e ao excesso de NaOH adicionado. Os pontos de equivalência são calculados pela técnica de extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica<sup>5</sup>.

A região 2 indica a titulação de um ácido fraco diprótico, correspondente à superfície da partícula. Até o volume de titulante correspondente ao ponto PE<sub>2</sub>, o primeiro próton do ácido fraco constituído pela espécie  $\equiv \text{MOH}_2^+$  está sendo neutralizado. Nessa região, a contribuição dos prótons superficiais para a condutividade da solução é desprezível devido à massa das partículas. A condutividade aumenta fracamente uma vez que a concentração dos íons  $\text{Na}^+$  também aumenta. A superfície da partícula se torna anfotérica e neutra (sítios do tipo  $\equiv \text{MOH}$ ). Na faixa de volume de titulante entre PE<sub>2</sub> e PE<sub>3</sub>, o segundo próton da superfície é titulado. Contudo, é observado um leve decréscimo da condutividade que pode ser atribuído à adsorção de íons  $\text{Na}^+$  na superfície da partícula, uma vez que essa é majoritariamente neutra. Em toda região 2, a curva potenciométrica apresenta uma dependência logarítmica com o pH, dada pela equação de Hendersen-Hasselbach<sup>35</sup> correspondendo à titulação do ácido fraco.

A taxa de crescimento da condutividade na terceira região é menor do que a taxa de crescimento observada na primeira região, uma vez que a condutividade molar específica do íon  $\text{OH}^-$  ( $\lambda = 198 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) é menor do que a do íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A curva de titulação potenciométrica mostra simultaneamente uma dependência monolog típica. De acordo com essa análise, três pontos de equivalência são realmente esperados, PE<sub>1</sub> relacionado à titulação do ácido forte (seio da solução), PE<sub>2</sub> correspondendo à titulação do sítio superficial ácido fraco  $\equiv \text{MOH}_2^+$  e PE<sub>3</sub> relacionado com a titulação do sítio superficial anfotérico  $\equiv \text{MOH}$ .



Infelizmente, somente com os dados de potenciometria não é possível determinar os pontos de inflexão da curva.

O segundo ponto de equivalência (PE<sub>2</sub>), correspondente à titulação do sítio superficial  $\equiv MOH_2^+$ , não é muito pronunciado, mas como se trata de um ácido fraco diprótico, o volume de titulante deve ser o mesmo para titular cada próton, logo PE<sub>2</sub> pode ser visto como a semi-soma de PE<sub>1</sub> e PE<sub>3</sub>. Determinados os valores de PE<sub>1</sub>, PE<sub>2</sub> e PE<sub>3</sub>, a concentração total de sítios superficiais C<sub>T</sub> pode ser calculada utilizando a equação do balanço de massa. Por outro lado, as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios entre a superfície das partículas e o seio da solução podem ser obtidas de acordo com a reação de *Hendersen-Hasselbalch*:

$$pH = pK_1 + \log \frac{[\equiv MOH]}{[\equiv MOH_2^+]} \quad \text{Equação 3.10}$$

e

$$pH = pK_2 + \log \frac{[\equiv MO^-]}{[\equiv MOH]} \quad \text{Equação 3.11}$$

Quando  $[\equiv MOH_2^+] = [\equiv MOH]$  ou  $[\equiv MOH] = [\equiv MO^-]$  o pH é igual a pK. Os valores obtidos a partir das curvas experimentais estão descritos na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Resultados obtidos via titulações condutimétrica e potenciométrica simultâneas para a amostra investigada.

Amostra	d <sub>RX</sub> (nm)	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	σ (C/m <sup>2</sup> )
WCo-1	13,8	2,40	4,60	7,00	5,00	8,90	0,12

Destaca-se que o erro absoluto é bem superior ao erro aleatório, uma vez que está relacionado ao erro da técnica de difração de raios X na determinação do diâmetro das nanopartículas.

#### 4. MÉTODOS DE AJUSTE MULTIPARAMÉTRICO INVESTIGADOS

O MPC apresenta bons resultados e diversas outras vantagens frente ao MPI na determinação do valor de saturação da densidade superficial de carga em coloides magnéticos. Observando-se tal potencial inferiu-se que o primeiro passo na busca por métodos que utilizem exclusivamente os dados potenciométricos e não apresentem as mesmas questões que o MPI seria aprimorar o procedimento de cálculo dos volumes, pH's e consequentemente da densidade superficial de carga do coloide empregando-se o MPC.

Para comparação e análise dos resultados obtidos no presente trabalho, foram utilizados valores de determinações em amostras similares publicados na literatura. Todos os dados para comparação e cálculo da densidade superficial de carga são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Pontos de equivalência e dados de caracterizações química e estrutural de coloides apresentados em teses e artigos (Refer.).

Amostra	$d_{RX}$ (nm)	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	Z* (e/partícula)	nH <sup>+</sup> (mol)	$\sigma^*$ (C/m <sup>2</sup> )	Referência
Co1	4,50	7,80	18,00	28,20	72,69	0,001010	0,18	36
Co2	5,90	5,00	15,00	25,00	152,59	0,000990	0,22	36
Co3	7,50	8,85	21,00	33,15	271,36	0,001203	0,25	36
Co4	8,80	5,93	14,50	23,10	388,57	0,000848	0,27	38
Co5	11,60	9,95	17,26	24,57	770,67	0,000724	0,29	38
Cu	8,60	17,61	25,50	33,40	391,60	0,000781	0,26	38
Fe	12,00	4,42	10,61	16,80	834,02	0,000613	0,29	38
Mn1	4,20	9,29	24,53	39,77	42,23	0,001339	0,13	37
Mn2	7,30	10,35	29,46	48,58	258,63	0,001701	0,23	37

PE<sub>1</sub>, PE<sub>2</sub>, PE<sub>3</sub> : Primeiro, segundo e terceiro pontos de equivalência

Z\*: número de elétrons por partícula

$\sigma^*$ : carga superficial (C/m<sup>2</sup>)

A amostra WCo-1, caracterizada anteriormente, também foi analisada utilizando-se as técnicas descritas nesta seção.

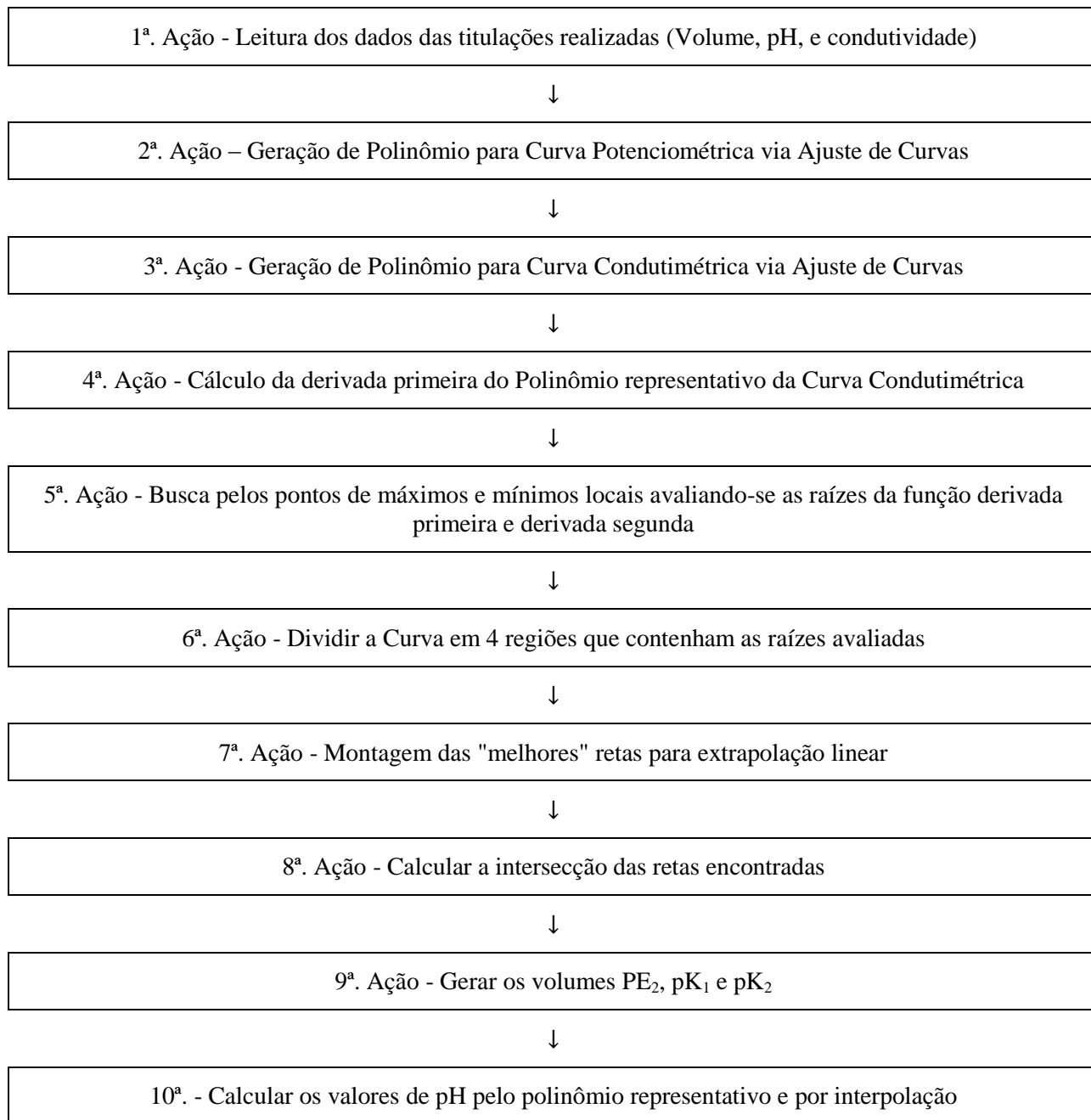
##### 4.1. Uso das curvas potenciométrica e condutimétrica simultaneamente

O MPC possui alguns aspectos negativos frente aos parâmetros QuEChERS discutidos anteriormente e que podem levar a um aumento das margens de erro reduzindo a confiabilidade na aplicação do método. Um primeiro aspecto é a necessidade de gerar uma segunda curva, a condutimétrica, além da curva potenciométrica. Um segundo ponto é a interferência do pesquisador de forma subjetiva ao realizar a extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica para cálculo dos volumes nos pontos de equivalência, ou seja, diferentes pesquisadores poderão realizar escolhas distintas e obterem valores diversos.

Buscando-se menor subjetividade, estruturou-se um sistema de computação capaz de ler os dados obtidos pelo pesquisador em titulações para obtenção das curvas potenciométrica e condutimétrica simultaneamente e que via regressão por mínimos quadrados (ajuste de curvas) permitisse o cálculo dos

parâmetros desejados. A escolha pela aproximação polinomial está no fato de que derivar ou integrar polinômios são operações simples e podem ser facilmente realizadas.

Seguindo-se um fluxo de ações que podem ser visualizadas na Figura 4.1 obtiveram-se resultados que foram comparados aos obtidos por outros pesquisadores.



**Figura 4.1** – Fluxo de ações do sistema idealizado para melhoria do método *Two-pK* e utilizado para os cálculos.

O programa inicialmente foi desenvolvido em linguagem C. A leitura dos dados de entrada, no caso, os volumes, pH's e condutividades medidos foi realizada via arquivo texto comum, onde os dados foram inseridos de forma tabular.

Lidos os dados, passou-se às 2ª e 3ª ações, gerar os polinômios representativos das curvas potenciométrica e condutimétrica. Os dados coletados exibem um grau significativo de erro ou “ruído”, logo, a melhor estratégia é procurar uma única curva que represente a tendência geral destes. Como cada ponto individual pode estar incorreto, não será feito nenhum esforço para passar a curva por todos os pontos. Será escolhida a curva que melhor seguir o padrão dos pontos como um grupo. Uma abordagem dessa natureza é conhecida como regressão por mínimos quadrados<sup>39</sup>.

O procedimento dos mínimos quadrados pode ser estendido para ajustar dados por polinômios de diversos graus. Assim, o programa foi desenvolvido de forma a que realizasse o ajuste polinomial<sup>40</sup> para todos os graus até um valor máximo indicado como parâmetro, avaliando os coeficientes de determinação ( $r^2$ ), de correlação ( $r$ ) e o erro padrão de estimativa de cada polinômio ( $Sy/x$ ).

O erro padrão de estimativa foi definido como

$$Sy/x = \sqrt{\frac{S_r}{n - (m + 1)}} \quad \text{Equação 4.1}$$

em que  $n$  corresponde ao número de pares de pontos e  $m$  ao grau do polinômio procurado ( $m < n$ ). Ele é o erro para um valor previsto de  $y$  correspondente a um valor particular de  $x$ . Dentre todos os polinômios avaliados procurou-se por aquele que apresentasse menor erro de estimativa (Tabela 4.2).

A determinação do polinômio por mínimos quadrados é equivalente a resolver um sistema de equações normais simultâneas<sup>38</sup>. Escrevendo-se o polinômio  $p$  como:

$$p = \begin{pmatrix} 1 & x_0 & x_0^2 & \cdots & x_0^m \\ 1 & x_1 & x_1^2 & \cdots & x_1^m \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 1 & x_m & x_m^2 & \cdots & x_m^m \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 1 & x_n & x_n^2 & \cdots & x_n^m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_m \end{pmatrix} \quad \text{Equação 4.2}$$

tem-se que

$$p = a_0u_0 + a_1u_1 + \cdots + a_mu_m \quad \text{Equação 4.3}$$

onde

$$u_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}, \quad u_i = \begin{pmatrix} x_0^i \\ x_1^i \\ \vdots \\ x_n^i \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, \dots, m$$

Os coeficientes  $a_0, a_1, \dots, a_m$ , do polinômio  $p$  procurado são então dados pelo sistema linear normal:

$$\begin{pmatrix} (u_0, u_0) & (u_1, u_0) & \dots & (u_m, u_0) \\ (u_0, u_1) & (u_1, u_1) & \dots & (u_m, u_1) \\ & \dots & \dots & \\ (u_0, u_m) & (u_1, u_m) & \dots & (u_m, u_m) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (y, u_0) \\ (y, u_1) \\ \vdots \\ (y, u_m) \end{pmatrix} \quad \text{Equação 4.4}$$

O produto escalar utilizado foi:

$$(x, y) = \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad \text{Equação 4.5}$$

onde  $x = (x_0, x_1, \dots, x_n)^t$  e  $y = (y_0, y_1, \dots, y_n)^t$ .

```

void matrizprodutoescalar(int g,
                          int n,
                          double x[n],
                          double y[n],
                          double mpe[g + 1][g + 2])
{
    int i, j, k;
    double u[n][g + 2];

    for (i = 0; i < g + 1; i++){
        for (j = 0; j < n; j++){
            u[j][i] = pow(x[j], i);
        }
    }
    for (i = 0; i < n; i++){
        u[i][g + 1] = y[i];
    }
    for (i = 0; i < g + 2; i++){
        for (j = 0; j < g + 1; j++){
            mpe[j][i] = 0;
            for (k = 0; k < n; k++){
                mpe[j][i] = mpe[j][i] + u[k][i] * u[k][j];
            }
        }
    }
}

```

**Figura 4.2** – Rotina idealizada para a montagem da matriz produto escalar.

Para resolução do sistema linear implementou-se o Método de Eliminação de Gauss<sup>40</sup> com Pivotamento Parcial Escalonado, ou pivotamento escalonado por coluna. Escolheu-se um Método Direto devido ao fato de não se poder garantir que na diagonal principal das matrizes geradas existam apenas elementos dominantes e desta forma o Critério das Linhas poderia não ser contemplado em algum momento.

```

void metodoEliminacaoGauss(int n,
                           double m[n][n + 1],
                           double x[n],
                           double r[n])
{
    int i, j;
    double E[n][n + 1];

    for (i = 0; i < n; i++){
        for (j = 0; j < n + 1; j++){
            E[i][j] = m[i][j];
        }
    }
    pivotamentoparcialescalonado(n, E);
    substituicaoetroativa(n, E, x);
    residuo(n, m, x, r);
}

```

Figura 4.3 – Rotina idealizada para execução do Método de Eliminação de Gauss.

```

void pivotamentoparcialescalonado(int n,
                                   double E[n][n + 1])
{
    int i, j, k, lin;
    double p;
    double aux;
    double s[n], d[n];

    for (i = 0; i < n; i++){
        aux = 0.0;
        for (j = 0; j < n; j++){
            if (aux < fabs(E[i][j])){
                aux = fabs(E[i][j]);
                s[i] = aux;
            }
        }
    }
    for (i = 0; i < n - 1; i++){
        aux = 0.0;
        for (j = i; j < n; j++){
            d[j] = fabs(E[j][i])/s[j];
            if (aux < d[j]){
                aux = d[j];
                lin = j;
            }
        }
        for (j = 0; j < n + 1; j++){
            aux = E[i][j];
            E[i][j] = E[lin][j];
            E[lin][j] = aux;
        }
        for (j = i + 1; j < n; j++){
            p = E[j][i]/E[i][i];
            for (k = 0; k < n + 1; k++){
                if (k == i){
                    E[j][k] = 0.0;
                } else {
                    E[j][k] = E[j][k] - p * E[i][k];
                }
            }
        }
    }
}

```

Figura 4.4 – Rotina idealizada para a execução do Pivotamento Parcial Escalonado.

```

void substituicaoretroativa(int n,
                           double m[n][n + 1],
                           double v[n])
{
    int i, j;
    double s;
    for (i = n - 1; i >= 0; i--){
        v[i] = 0;
        s = 0;
        for (j = i + 1; j < n; j++){
            s = s - m[i][j] * v[j];
        }
        v[i] = (m[i][n] + s)/m[i][i];
    }
}

```

Figura 4.5 – Rotina idealizada para a execução da substituição retroativa.

```

void residuo(int n,
            double m[n][n + 1],
            double x[n],
            double r[n])
{
    int i, j;
    double y[n];
    for (i = 0; i < n; i++){
        y[i] = 0;
        for (j = 0; j < n; j++){
            y[i] = y[i] + m[i][j] * x[j];
        }
        r[i] = m[i][n] - y[i];
    }
}

```

Figura 4.6 – Rotina idealizada para o cálculo do resíduo

Todos os cálculos foram realizados com a maior precisão que as variáveis da linguagem pudessem expressar. Verificados os valores das variáveis analisaram-se os respectivos resíduos e se processou o refinamento das soluções.

A técnica de refinamento adotada seguiu os seguintes passos<sup>41</sup>:

- Seja  $x^{(0)}$  a solução aproximada para o sistema  $Ax = b$ .
- A solução melhorada  $x^{(1)}$  é obtida como se segue:

$$x^{(1)} = x^{(0)} + \delta^{(0)} \quad \text{Equação 4.6}$$

onde  $\delta^{(0)}$  é uma parcela de correção.

Logo:

$$Ax^{(1)} = b \quad \text{Equação 4.7}$$

e,

$$\begin{aligned}
 A(x^{(0)} + \delta^{(0)}) &= b \\
 Ax^{(0)} + A\delta^{(0)} &= b \\
 A\delta^{(0)} &= b - Ax^{(0)} \\
 A\delta^{(0)} &= r^{(0)}
 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.8}$$

Assim, para se obter a parcela de correção  $\delta^{(0)}$  bastou que se resolvesse o sistema linear representado pela Equação 4.8, onde A é a matriz de coeficientes das incógnitas do sistema  $Ax = b$  e  $r^{(0)}$  é o resíduo produzido pela Equação 4.6. Caso se queira uma melhor aproximação, resolve-se agora, o sistema:

$$A\delta^{(1)} = r^{(1)} \quad \text{Equação 4.9}$$

onde  $\delta^{(1)}$  é parcela de correção para  $x^{(1)}$  e  $r^{(1)}$  é o resíduo produzido por  $x^{(1)}$ . O processo é repetido até que se obtenha a precisão desejada.

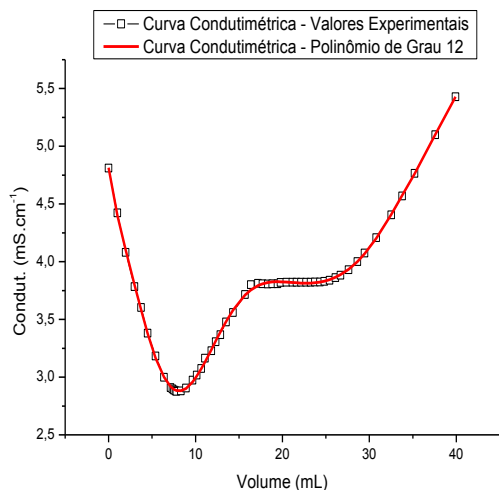
Após o retorno dos valores dos coeficientes, o sistema realizou o cálculo do polinômio em todos os volumes lidos e processou uma análise dos erros (Tabela 4.2).

**Tabela 4.2** – Erros padrão de estimativa e coeficientes de determinação calculados para os polinômios representativos das curvas condutimétrica e potenciométrica das amostras de Co1, Fe e WCo-1.

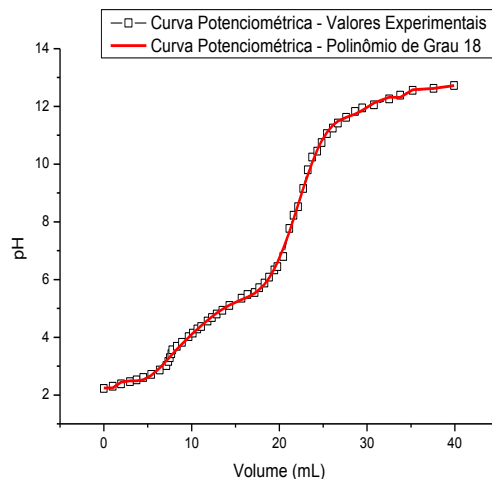
Grau	Curva Condutimétrica						Curva Potenciométrica					
	Co1		Fe		WCo-1		Co1		Fe		WCo-1	
	$S_{y/x}$	$r^2$	$S_{y/x}$	$r^2$	$S_{y/x}$	$r^2$	$S_{y/x}$	$r^2$	$S_{y/x}$	$r^2$	$S_{y/x}$	$r^2$
1	0,4498	0,4191	0,4830	0,1613	0,1853	0,1373	0,8801	0,9410	0,6694	0,9593	0,5548	0,9705
2	0,3403	0,6739	0,2632	0,7568	0,0821	0,8322	0,8836	0,9417	0,6372	0,9639	0,5569	0,9705
3	0,2966	0,7573	0,2089	0,8504	0,0553	0,9246	0,5852	0,9749	0,2478	0,9947	0,2151	0,9956
4	0,1505	0,9387	0,0908	0,9724	0,0320	0,9750	0,5249	0,9802	0,2206	0,9959	0,2078	0,9960
5	0,1044	0,9712	0,0712	0,9835	0,0320	0,9751	0,4787	0,9839	0,1535	0,9981	0,1915	0,9966
6	0,0775	0,9845	0,0564	0,9899	0,0162	0,9937	0,3643	0,9909	0,1468	0,9983	0,1676	0,9974
7	0,0319	0,9974	0,0297	0,9973	0,0119	0,9966	0,3453	0,9920	0,1243	0,9988	0,1674	0,9974
8	0,0308	0,9976	0,0228	0,9984	0,0110	0,9972	0,2356	0,9963	0,1170	0,9990	0,1356	0,9983
9	0,0243	0,9986	0,0201	0,9988	0,0072	0,9988	0,2138	0,9971	0,0978	0,9993	0,1326	0,9984
10	0,0154	0,9994	0,0135	0,9995	0,0065	0,9990	0,1495	0,9986	0,0842	0,9995	0,1025	0,9991
11	0,0147	0,9995	0,0131	0,9995	0,0062	0,9991	0,1512	0,9986	0,0702	0,9997	0,1011	0,9991
<b>12</b>	<b>0,0145</b>	<b>0,9995</b>	0,0124	0,9996	0,0077	0,9987	0,1309	0,9990	0,0644	0,9997	0,1140	0,9989
13	0,0147	0,9995	0,0119	0,9996	0,0037	0,9997	0,1316	0,9990	0,0525	0,9998	0,0776	0,9995
<b>14</b>	0,0149	0,9995	<b>0,0119</b>	<b>0,9996</b>	0,0040	0,9996	0,1286	0,9991	0,0535	0,9998	0,0777	0,9995
15	0,0151	0,9995	0,0121	0,9996	0,0029	0,9998	0,1304	0,9991	0,0526	0,9998	0,0746	0,9995
<b>16</b>	0,0151	0,9995	0,0125	0,9996	<b>0,0027</b>	<b>0,9998</b>	0,1293	0,9991	0,0782	0,9996	0,0761	0,9995
17	0,0153	0,9995	0,0125	0,9996	0,0028	0,9998	0,1293	0,9991	0,0578	0,9998	0,1072	0,9990
<b>18</b>	0,0156	0,9995	0,0127	0,9996	0,0029	0,9998	<b>0,1060</b>	<b>0,9994</b>	<b>0,0497</b>	<b>0,9999</b>	<b>0,0707</b>	<b>0,9996</b>
<b>19</b>	0,0158	0,9995	<b>0,0128</b>	<b>0,9997</b>	0,0048	0,9995	0,1113	0,9994	0,0590	0,9998	0,1058	0,9991
<b>20</b>	<b>0,0159</b>	<b>0,9995</b>	0,0135	0,9996	0,0075	0,9988	0,1145	0,9994	0,0585	0,9998	0,0971	0,9992

Neste primeiro momento o objetivo foi extrair o polinômio de melhor ajuste. Fez-se isso para as curvas potenciométrica e condutimétrica variando-se o grau dos polinômios (Figura 4.7).

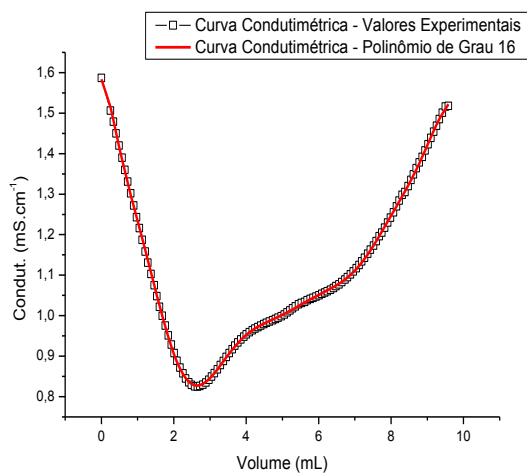




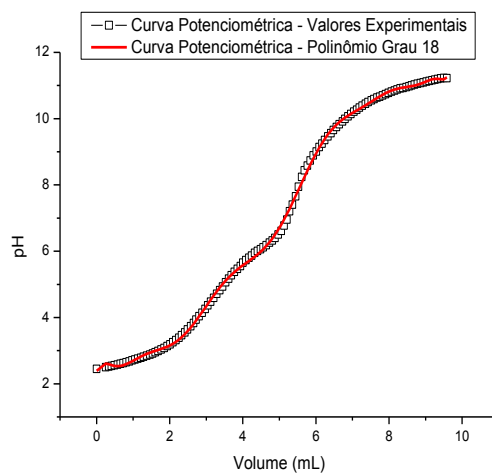
(a) Co2



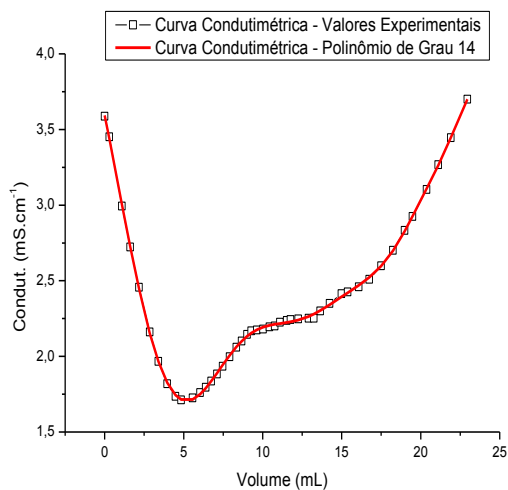
(b) Co2



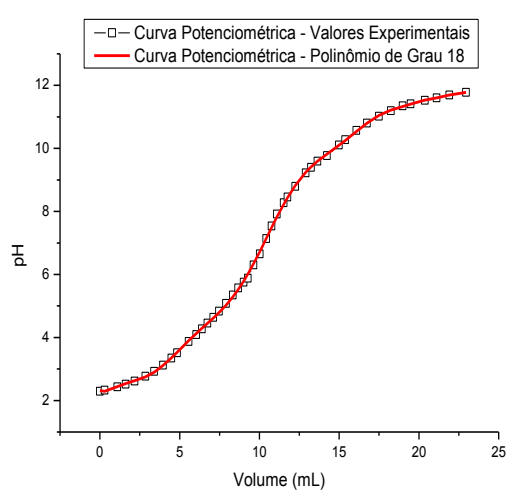
(c) WCo-1



(d) WCo-1



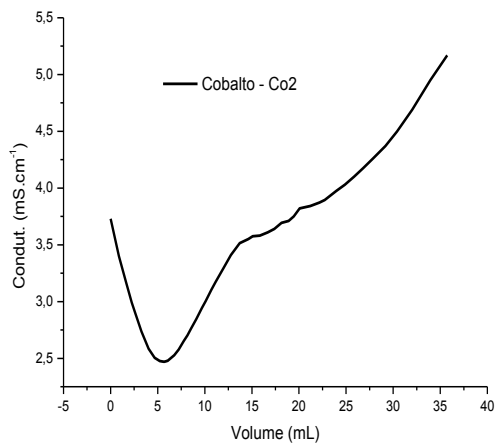
(e) Fe1



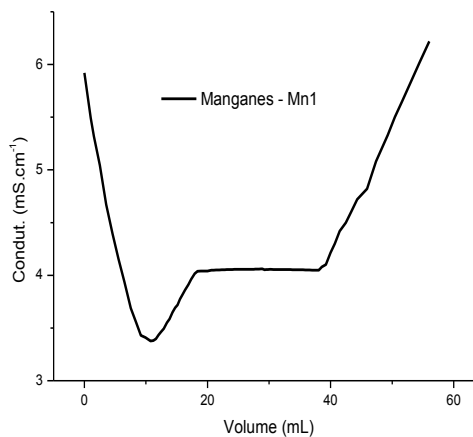
(f) Fe1

**Figura 4.7** – Curvas condutimétricas e potenciométricas dos dados obtidos em experimento e dos polinômios de ajuste para as amostras de Cobalto (Co1), WCo1 e Ferro (Fe): (a) curvas condutimétricas da amostra de Cobalto (Co1); (b) curvas potenciométricas da amostra de Cobalto (Co1); (c) curvas condutimétricas da amostra WCo-1; (d) curvas potenciométricas da amostra WCo-1; (e) curvas condutimétricas da amostra de Ferro (Fe1); e (f) curvas potenciométricas da amostra de Ferro (Fe1)

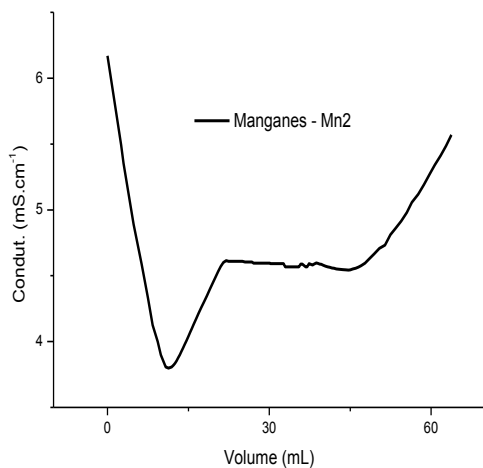
Seguindo-se o fluxo, de posse do polinômio representativo da curva condutimétrica (Figuras 4.7 e 4.8), calculou-se a derivada primeira, com o objetivo de verificar em que regiões poder-se-ia dividir a curva. As raízes dos polinômios foram localizadas observando-se a variação de sinais da função derivada primeira e calculadas via o Método da Bissecção<sup>41</sup>, escolhido pela simplicidade, pelo fato de que a precisão da raiz não era um fator chave e por ter-se um intervalo bem definido para busca.



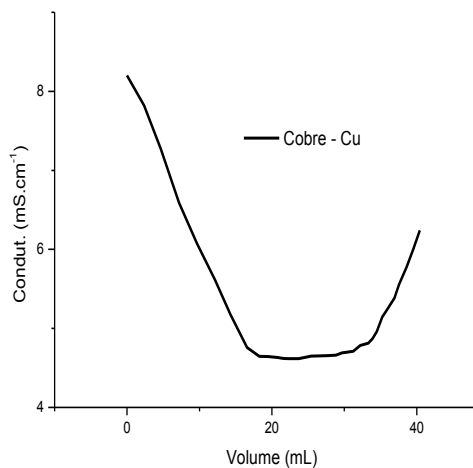
(a) Co2



(b) Mn1



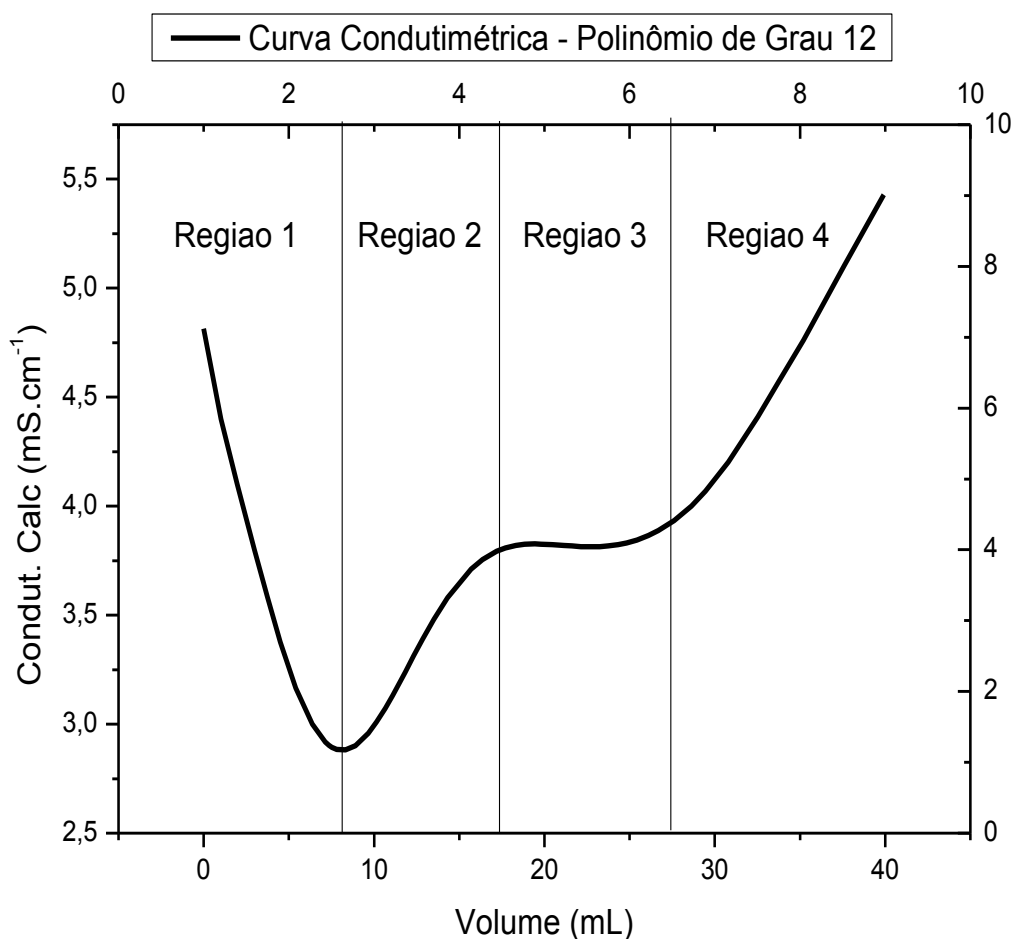
(c) Mn2



(d) Cu1

**Figura 4.8** – Curvas condutimétricas avaliadas para as amostras de Cobalto (Co2), Manganês (Mn1 e Mn2) e Cobre (Cu1). As curvas apresentam diferentes comportamentos na região central. (a) A amostra Co2 possui um vale e após este ascende sem que haja um patamar de crescimento mais lento. (b) A amostra Mn1 possui um vale e na região central uma área de desenvolvimento lentamente positivo. (c) A amostra Mn2 possui um vale e uma região de desenvolvimento lentamente negativo. (d) A amostra Cu não apresenta regiões centrais bem definidas.

Inicialmente, verificou-se o primeiro ponto de mínimo da função (Figuras 4.9 e 4.10). Ponto muito evidenciado em todos os exemplos verificados. Com este ponto foi possível definir a primeira região para estudo, os valores à esquerda do mínimo absoluto encontrado (Figura 4.10). A quarta região para análise foi logo definida por ser clara a rápida evolução/crescimento da curva ao final, ou seja, tem-se uma taxa de crescimento bem maior que a região central. Utilizando este mesmo argumento definiram-se duas regiões ao centro. A primeira (segunda região) com crescimento positivo e acelerado segue logo após o ponto de mínimo absoluto encontrado e a segunda (terceira região) com uma taxa de crescimento mais estável, apresentando pequena variação na maioria dos coloides verificados.



**Figura 4.9** – Regiões em que a curva potenciométrica foi dividida.

Algumas curvas não apresentaram um comportamento linear na região central (Figura 4.8), o que foi contornado primeiramente pelo cálculo da derivada segunda do polinômio e análise dos pontos de inflexão e após pela verificação da variação do índice de correlação para cada conjunto de pontos analisados à medida que eram inclusos ao cálculo novos valores da curva (Tabela 4.3). Assim, quando há uma mudança do índice para fora de um limite máximo estabelecido agrupa-se estes valores e reinicia-se um outro grupo.

**Tabela 4.3** – Quadro representativo da divisão da curva potenciométrica e das melhores retas calculadas para a amostra Co2. Dentro de cada região escolhe-se os índices em que a quantidade de elementos seja a maior.

Região	$r_{xy}$	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$s_x^2$	$s_y^2$	Ax	B	Qtd.
<b>0</b>	-0,9892	2,4230	3,0010	2,1592	0,1523	<b>-0,2627</b>	<b>3,6376</b>	<b>8</b>
0	-1,0000	5,4100	2,4735	0,0369	0,0000	-0,0182	2,5721	2
1	0,9982	5,8846	2,4742	0,0136	0,0000	0,0245	2,3303	5
1	0,9886	10,8241	3,0767	7,9638	0,1333	0,1279	1,6924	16
<b>1</b>	1,0000	17,0340	3,6250	0,1225	0,0002	<b>0,0429</b>	<b>2,8950</b>	<b>20</b>
2	1,0000	18,5260	3,7020	0,1444	0,0001	0,0211	3,3120	2
2	1,0000	19,7580	3,7850	0,0986	0,0012	0,1115	1,5827	2
<b>2</b>	0,9975	22,0407	3,8697	0,4029	0,0005	<b>0,0341</b>	<b>3,1180</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	0,9915	28,3213	4,3383	9,9914	0,0935	<b>0,0959</b>	<b>1,6215</b>	<b>10</b>

$r_{xy}$ : coeficiente de correlação linear

$\bar{x}$ : média dos volumes

$\bar{y}$ : média dos pH's

$s_x^2$ : variância dos volumes

$s_y^2$ : variância dos pH's

A: coeficiente angular da reta

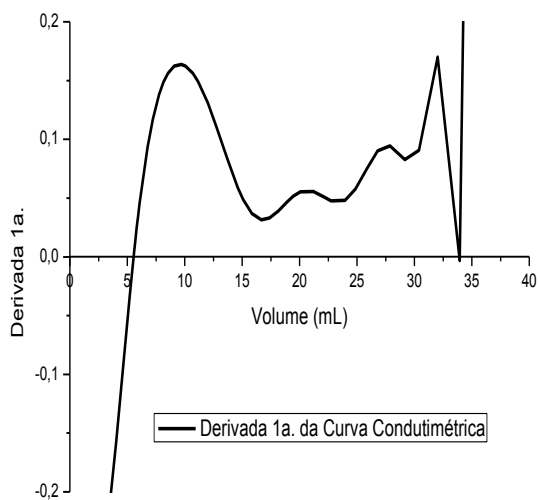
B: coeficiente linear da reta

Qtd.: Quantidade de pontos em cada região

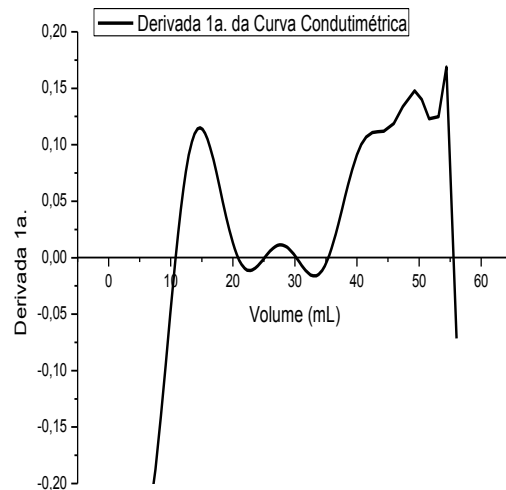
Dentre as curvas analisadas (Figura 4.8) as amostras de Fe e WCo-1 apresentaram curvas de perfil muito parecidas com a amostra Co2, as amostras Co1 e Co5 apresentaram um perfil muito próximo a da curva da amostra Mn1, as amostras Co3 e Co4 apresentaram um perfil próximo ao da curva da amostra Mn2 e a amostra de Fe Francesa mostrou-se próxima a curva da amostra Cu.

O mesmo procedimento foi realizado para verificar dentro de cada região, as melhores retas (melhores coeficientes de correlação) que estivessem mais próximas do ponto de mínimo absoluto e do ponto de mudança brusca na taxa de crescimento da curva mais ao final.

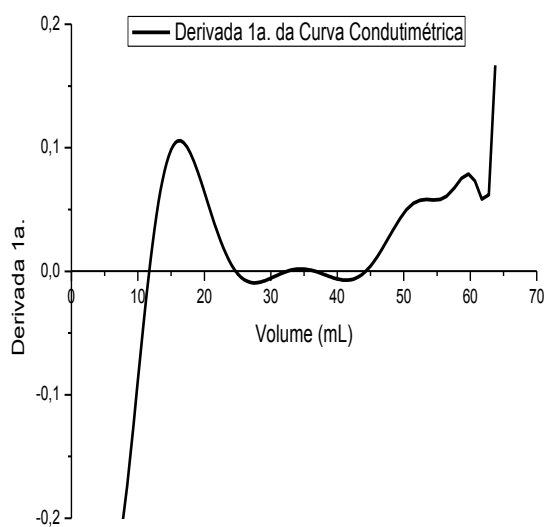
Definidas as melhores retas para cada região, calcula-se a intersecção entre as representantes da primeira e da segunda regiões e entre as representantes da terceira e quarta regiões (Figura 4.11). Estes valores representam os volumes  $PE_1$  e  $PE_3$ . O volume  $PE_2$  é obtido pela média aritmética simples dos volumes  $PE_1$  e  $PE_3$ . Os volumes correspondentes às constantes  $pK_1$  e  $pK_2$  são obtidos com procedimentos semelhantes, tomando-se por limites os volumes  $PE_1$  e  $PE_2$ ,  $PE_2$  e  $PE_3$ , respectivamente. De posse dos valores dos volumes recorre-se à função de ajuste polinomial da curva potenciométrica para se obter os correspondentes pH's. Os valores de pH's obtidos para  $pK_1$  e  $pK_2$  correspondem aos  $pK$ 's procurados, segunda as Equação 3.10 e 3.11.



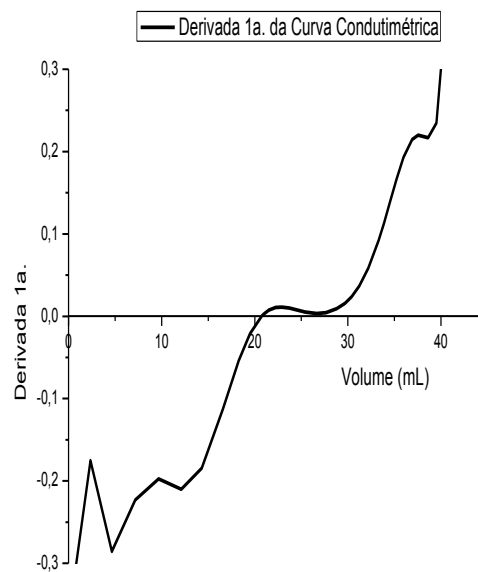
(a) Co2



(b) Mn1

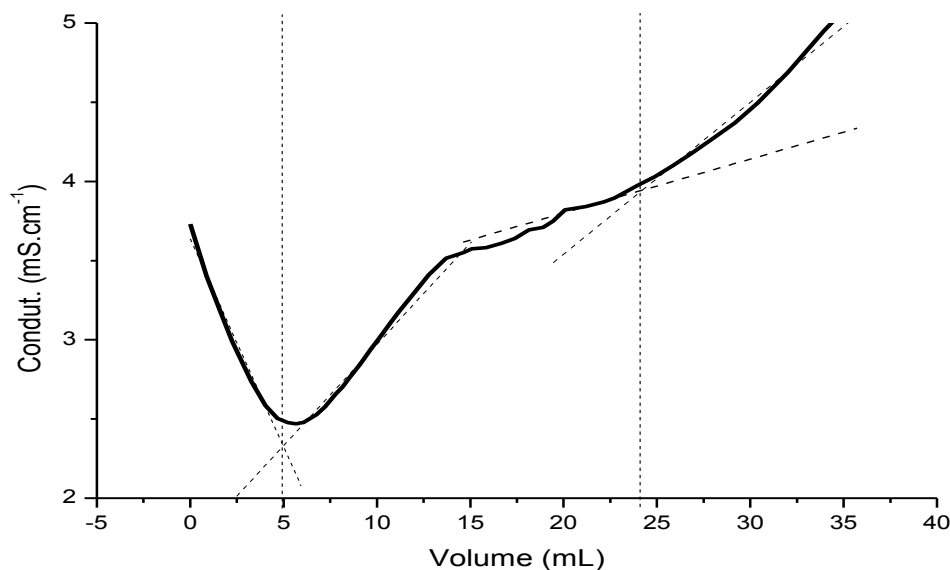


(c) Mn2



(d) Cu1

**Figura 4.10** – Derivadas polinomiais das Curvas condutimétricas avaliadas para as amostras de Cobalto (Co2), Manganês (Mn1 e Mn2) e Cobre (Cu1). (a) A amostra Co2 possui apenas uma raiz. (b) A amostra Mn1 possui seis raízes. (c) A amostra Mn2 possui cinco raízes. (d) A amostra Cu1 apresenta apenas uma raiz.



**Figura 4.11** – Curva condutimétrica da amostra Co2 e a intersecção das retas.

**Tabela 4.4** – Quadro comparativo dos valores obtidos frente aos encontrados em artigos e teses de pesquisadores.

Amostra	Resultados Obtidos					Erro (%)				
	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	Z*	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	PE <sub>1</sub>	PE <sub>2</sub>	PE <sub>3</sub>	Z*	$\sigma$
Co1	7,14	16,87	26,60	69,34	0,1783	8,46	6,28	5,67	4,61	4,61
Co2	4,99	14,60	24,21	146,62	0,2193	0,24	2,69	3,18	3,91	3,91
Co3	8,51	19,96	31,41	255,72	0,2367	3,84	4,95	5,25	5,76	5,76
Co4	5,80	14,24	22,68	382,68	0,2573	2,19	1,79	1,82	1,52	1,52
Co5	9,91	17,07	24,23	754,85	0,2921	0,40	1,10	1,38	2,05	2,05
Cu1	17,94	25,64	33,34	382,17	0,2691	1,87	0,55	0,18	2,41	2,41
Fe1	4,52	11,19	17,85	898,69	0,3250	2,26	5,47	6,25	7,75	7,75
Mn1	9,57	24,29	39,01	40,79	0,1204	3,01	0,98	1,91	3,41	3,41
Mn2	10,76	29,43	48,10	252,67	0,2469	3,96	0,10	0,99	2,30	2,30

Z\*: e/partícula

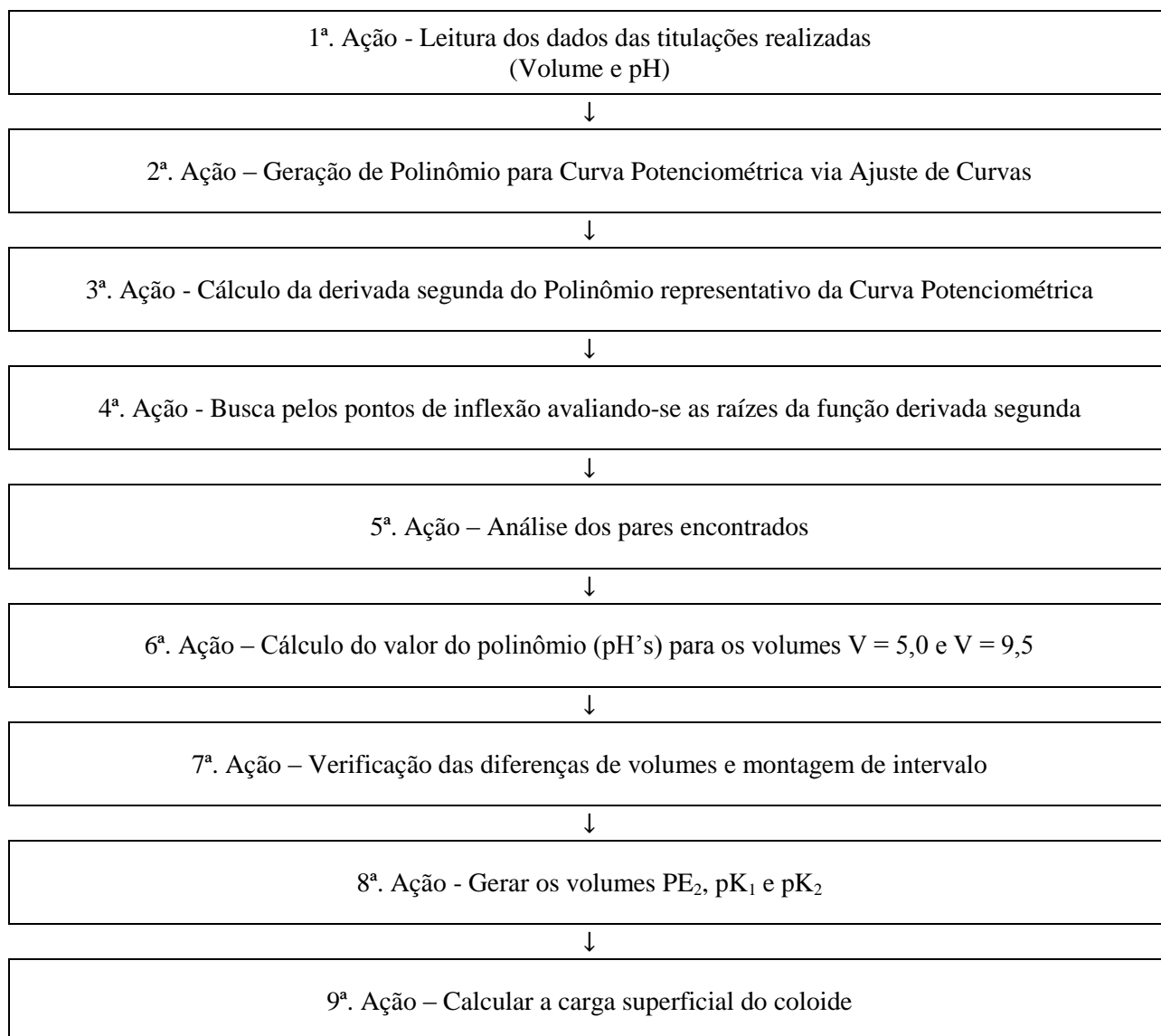
Na Tabela 4.4 são apresentados os valores obtidos. Observa-se que os erros percentuais foram inferiores a 10% frente aos dados de literatura. Valores como esses indicam que há uma boa correlação entre o método usualmente praticado e o sistema implementado. Os valores obtidos para a amostra WCo-1 estão listados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** – Quadro comparativo dos valores obtidos para a amostra WCo-1 pelo procedimento de escolha empírica e pelo procedimento automatizado.

Amostra	Procedimento Empírico				Procedimento Automatizado				Erro (%)			
	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	PE <sub>1</sub>	PE <sub>2</sub>	PE <sub>3</sub>	$\sigma$
WCo-1	2,40	4,60	7,00	0,12	2,44	5,03	7,61	0,14	1,67	3,51	8,71	16,67

## 4.2. Uso da curva potenciométrica isolada

### 4.2.1. Aproximação Polinomial



**Figura 4.12** – Fluxo de ações do sistema idealizado e utilizado para os cálculos objetivando o uso único da curva potenciométrica.

Finalizando-se a etapa de melhoria do procedimento do modelo *Two-pK* iniciou-se a implementação de uma segunda parte do programa que trabalhasse apenas os dados lidos das curvas potenciométricas. Utilizando-se as mesmas ideias apresentadas anteriormente (Figura 4.7) pesquisou-se o polinômio de maior representatividade dentre uma lista de possíveis candidatos até determinado patamar indicado pelo usuário, no entanto, o programa não se limitou ao polinômio de melhor ajuste, utilizou-se de todos os polinômios que apresentassem o erro padrão de estimativa dentro de um intervalo de aproximação indicado. Calculou-se a derivada de segunda ordem de todos esses polinômios. Os valores de todas as inflexões foram verificados e de posse dos correspondentes volumes obteve-se os pHs via curva potenciométrica.

```

void AnaliseDosParesEncontrados(int n,
                                double x[n],
                                double pl[gmax + 1],
                                double md[gmax][gmax + 2],
                                double mrD[n][gmax + 2],
                                double vm[3])
{
    int i, j, k = 3, m, fim;
    int intervalos;
    double e = 0.0001, ph;
    double l[n][2];
    double roll[14][4];
    double raiz[gmax][gmax];
    double vol[3][3];

    for (i = 0; i < gmax; i++){
        for (j = 0; j < gmax; j++){
            raiz[i][j] = 0;
        }
    }
    for (i = 0; i < 14; i++){
        for (j = 0; j < 4; j++){
            roll[i][j] = 0;
        }
    }
    for (i = 0; i < 3; i++){
        for (j = 0; j < 3; j++){
            vol[i][j] = 0;
        }
    }

    roll[0][0] = A;
    for (i = 0; i < 13; i++){
        roll[i][1] = roll[i][0] + 1;
        roll[i + 1][0] = roll[i][1];
    }
    roll[13][1] = roll[13][0] + A;

    for (k = 3; k < gmax + 1; k++){
        j = 0;
        for (i = 0; i < n - 1; i++){
            l[i][0] = 0;
            l[i][1] = 0;
            if ((int)(mrD[i][k]/fabs(mrD[i][k])) != (int)(mrD[i + 1][k]/fabs(mrD[i + 1][k]))){
                l[j][0] = x[i];
                l[j][1] = x[i + 1];
                j++;
            }
        }
        intervalos = j;
        fim = 0;
        for (i = 0; i < intervalos; i++){
            raiz[i][k - 3] = metodobissecao(md[k][0], md[k], l[i][0], l[i][1], e);
            ph = 0;
            for (m = 0; m < gmax + 1; m++){
                ph = ph + pl[m] * pow(raiz[i][k - 3], m);
            }

            for (j = 0; ((j < 14) && (fim != 1)); j++){
                if ((ph < roll[j][1]) && (ph != 0.0)) {
                    roll[j][2] = roll[j][2] + 1;
                    roll[j][3] = roll[j][3] + raiz[i][k - 3];
                    fim = 1;
                }
            }
            fim = 0;
        }
    }

    printf("\n* Roll:\n");
    for (i = 0; i < 14; i++){
        for (j = 0; j < 4; j++){
            printf(" %15.7f ", roll[i][j]);
        }
        printf("\n");
    }
    printf("\n");

    for (i = 2; i < 12; i++){
        if (i < 4){
            vol[0][0] = vol[0][0] + roll[i][2];
            vol[0][1] = vol[0][1] + roll[i][3];
        } else if ((i >= 5) && (i < 8)) {
            vol[1][0] = vol[1][0] + roll[i][2];
            vol[1][1] = vol[1][1] + roll[i][3];
        } else if ((i >= 10) || (i < 12)){
            vol[2][0] = vol[2][0] + roll[i][2];
            vol[2][1] = vol[2][1] + roll[i][3];
        }
    }

    if (vol[0][0] == 0) { vol[0][0] = 1; }
    if (vol[1][0] == 0) { vol[1][0] = 1; }
    if (vol[2][0] == 0) { vol[2][0] = 1; }

    vm[0] = vol[0][1]/vol[0][0];
    vm[1] = vol[1][1]/vol[1][0];
    vm[2] = vol[2][1]/vol[2][0];
}

```

Figura 4.13 – Rotina idealizada para montagem do Roll de pontos candidatos.



Esse conjunto de valores foi estratificado em classes, ou seja, intervalos de pH's e para cada região foi calculada a média aritmética simples. As médias nos intervalos de [2,5; 4,0], [6,0; 8,0] e [9,5; 11] foram tomadas como o primeiro valor dos volumes PE<sub>1</sub>, PE<sub>2</sub> e PE<sub>3</sub>.

**Tabela 4.6** – *Roll* das classes correspondentes aos volumes da amostra Co3.

Classes		Freq. Absoluta	Soma dos Volumes
Li	Ls		
0,50	1,50	0	0,00
1,50	2,50	29	80,70
2,50	3,50	3	27,19
3,50	4,50	15	154,58
4,50	5,50	16	223,00
5,50	6,50	0	0,00
6,50	7,50	17	356,71
7,50	8,50	0	0,00
8,50	9,50	0	0,00
9,50	10,50	28	820,17
10,50	11,50	37	1353,77
11,50	12,50	0	0,00
12,50	13,50	0	0,00
13,50	14,00	0	0,00

Os valores médios obtidos para a amostra de Co3 foram PE<sub>1</sub> = 10,10; PE<sub>2</sub> = 20,98 e para PE<sub>3</sub> = 29,59, o *roll* das classes correspondentes aos volumes da amostra pode ser visualizado na Tabela 4.6.

O ponto central PE<sub>2</sub> foi o ponto de menor erro, quando comparado aos dados de literatura. Para melhor definir os demais, calculou-se os valores correspondentes ao pK<sub>1</sub>, no ponto 5,0 e pK<sub>2</sub>, no ponto 9,5 (Tabela 4.7). De posse dos três valores, pK<sub>1</sub>, PE<sub>2</sub> e pK<sub>2</sub>, verificou-se as diferenças entre PE<sub>2</sub> e pK<sub>1</sub>, e pK<sub>2</sub> e PE<sub>2</sub>, com a média dos valores adotados gerou-se V<sub>b</sub> (volume de base gasto). Com este volume, calculou-se os novos volumes PE<sub>1</sub> e PE<sub>3</sub>.

**Tabela 4.7** – Volumes normalizados para a amostra Co3.

Volumes	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)
Médios	10,10	20,98	29,59
Normalizados	9,78	20,99	32,19

Definidos os volumes, calculou-se os valores de pH. Procurou-se comparar os valores obtidos via função polinomial e por interpolação.

Nas Tabelas 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 são apresentados os valores obtidos para diferentes quantidades de polinômios gerados, com um erro padrão de estimativa de 20% e pK's distintos. Comparando-se as densidades de carga calculadas verificou-se que algumas amostras tiveram um percentual de erro levemente superior a 10%. Após alguns testes verificou-se que tais percentuais são passíveis de redução com mudanças nos valores de pK<sub>1</sub> e pK<sub>2</sub>. Os dados obtidos para WCo-1 estão na Tabela 4.12.

**Tabela 4.8** – Valores obtidos envolvendo 20 polinômios e erro padrão de estimativa até 20% superior ao do melhor “polinômio”, com  $pK_1 = 4,8$  e  $pK_2 = 9,3$

Amostra	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	Z*	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	$\sigma^*$ (C/m <sup>2</sup> )	erro (%)
Co1	7,58	17,78	27,98	72,69	0,1869	0,1869	0,00
Co2	5,46	14,09	22,72	131,69	0,1970	0,2283	13,7
Co3	9,01	20,19	31,37	249,69	0,2312	0,2512	7,98
Co4	5,90	14,17	22,44	374,97	0,2521	0,2613	3,50
Co5	9,96	16,71	23,46	711,63	0,2754	0,2982	7,66
Cu	17,20	25,31	33,42	402,52	0,2834	0,2757	2,79
Fe	4,72	10,25	15,78	745,09	0,2694	0,3016	10,66
Mn1	10,71	24,29	37,87	37,63	0,1111	0,1247	10,89
Mn2	11,34	28,08	44,81	226,55	0,2214	0,2527	12,40

Z\*: (e/partícula)

**Tabela 4.9** – Valores obtidos envolvendo 50 polinômios e erro padrão de estimativa até 20% superior ao do melhor “polinômio”, com  $pK_1 = 4,8$  e  $pK_2 = 9,3$

Amostra	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	Z*	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	erro (%)
Co1	7,58	17,78	27,98	72,69	0,1869	0,1869	0,00
Co2	5,39	14,15	22,91	133,67	0,2000	0,2283	12,40
Co3	9,01	20,19	31,37	249,69	0,2312	0,2512	7,98
Co4	5,90	14,17	22,44	374,97	0,2521	0,2613	3,50
Co5	9,96	16,71	23,46	711,63	0,2754	0,2982	7,66
Cu	17,20	25,31	33,42	402,52	0,2834	0,2757	2,79
Fe	4,67	10,24	15,81	750,48	0,2714	0,3016	10,01
Mn1	10,71	24,29	37,87	37,63	0,1111	0,1247	10,89
Mn2	11,34	28,08	44,81	226,55	0,2214	0,2527	12,40

Z\*: (e/partícula)

**Tabela 4.10** – Valores obtidos envolvendo 20 polinômios e erro padrão de estimativa até 20% superior ao do melhor “polinômio”, com  $pK_1 = 4,9$  e  $pK_2 = 9,5$

Amostra	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	Z*	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	erro (%)
Co1	8,16	18,12	28,08	70,98	0,1825	0,1869	2,35
Co2	5,72	14,55	23,37	134,74	0,2016	0,2283	11,70
Co3	9,21	20,80	32,38	258,85	0,2396	0,2512	4,61
Co4	6,18	14,47	22,77	375,88	0,2528	0,2613	3,27
Co5	10,10	16,95	23,79	722,17	0,2795	0,2982	6,29
Cu	17,29	25,60	33,91	412,44	0,2904	0,2757	5,32
Fe	4,81	10,55	16,3	773,39	0,2797	0,3016	7,27
Mn1	11,06	24,85	38,65	38,21	0,1128	0,1247	9,51
Mn2	11,73	28,77	45,8	230,61	0,2254	0,2527	10,83

Z\*: (e/partícula)

**Tabela 4.11** – Valores obtidos envolvendo 50 polinômios e erro padrão de estimativa até 20% superior ao do melhor “polinômio”, com  $pK_1 = 4,8$  e  $pK_2 = 9,4$

Amostra	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	Z*	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	$\sigma^*$ (C/m <sup>2</sup> )	erro (%)
Co1	7,53	17,83	28,14	73,40	0,1888	0,1869	0,98
Co2	5,24	14,30	23,36	138,25	0,2068	0,2283	9,40
Co3	8,82	20,39	31,96	258,40	0,2392	0,2512	4,77
Co4	5,83	14,25	22,67	381,77	0,2567	0,2613	1,75
Co5	9,89	16,78	23,67	726,39	0,2811	0,2982	5,75
Cu	17,11	25,41	33,71	411,95	0,2900	0,2757	5,20
Fe	4,56	10,35	16,13	780,12	0,2821	0,3016	6,46
Mn1	10,55	24,46	38,37	38,54	0,1138	0,1247	8,73
Mn2	11,13	28,28	45,43	232,10	0,2268	0,2527	10,26

Z\*: (e/partícula)

**Tabela 4.12** – Valores obtidos para a amostra WCo-1

Amostra	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	*erro (%)
WCo-1	4,8	9,3	1,85	4,74	7,63	0,15	7,14
	4,8	9,3	1,91	4,75	7,58	0,15	7,14
	4,9	9,5	1,89	4,84	7,79	0,15	7,14
	4,8	9,4	1,88	4,78	7,69	0,15	7,14

\*erro: calculado em relação à densidade superficial de carga  $\sigma = 0,14$  C/m<sup>2</sup>. Fonte: [4]

#### 4.2.2. Otimização - Algoritmos Genéticos (AG's)

Otimizar significa tornar ótimo ou ideal. É extrair o melhor rendimento possível, no que concerne a qualquer área de atividade. Otimização é o processo de otimizar, de tornar ótimo. É a busca da excelência. É o emprego de técnicas para seleção das melhores alternativas, com o propósito de alcançar os objetivos determinados<sup>42</sup>.

Há diversos conceitos e operações matemáticas que fundamentam a otimização. Um problema de otimização ou programação matemática geralmente pode ser enunciado como<sup>42</sup>:

***Encontre  $x$ , que minimiza ou maximiza a função  $f(x)$***

***sujeita a***

$$d_i(x) \leq a_i, \text{ onde } i = 1, 2, 3, \dots, m$$

$$e_i(x) = b_i, \text{ onde } i = 1, 2, 3, \dots, p$$

em que  $x$  é um vetor de projeto  $n$ -dimensional,  $f(x)$  é a função objetivo,  $d_i(x)$  são as restrições expressas por desigualdades,  $e_i(x)$  são restrições expressas por igualdades e  $a_i$  e  $b_i$  são constantes.

Os problemas de otimização podem ser classificados com base na forma de  $f(x)$ <sup>42</sup>:

- Se  $f(x)$  e as restrições forem lineares, tem-se a programação linear;
- Se  $f(x)$  for quadrática e as restrições forem lineares, tem-se a programação quadrática;
- Se  $f(x)$  não for linear ou quadrática e/ou as restrições forem não lineares, tem-se a programação não linear.

No presente trabalho, os métodos para resolução de problemas de otimização não linear receberam especial atenção.

A solução de um problema de programação não linear pode ser obtida utilizando-se recursos do Cálculo Diferencial, através de modelos diretos ou iterativos, desde que as funções  $f(x)$ ,  $d_i(x)$  e  $e_i(x)$ , ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) sejam deriváveis no domínio de solução. É quando existem dificuldades em tratar tais recursos que os algoritmos de busca estocástica<sup>ii</sup>, representados aqui pelos Algoritmos Genéticos (AG), podem ser utilizados.

Algoritmo Genético (AG) é uma técnica de Inteligência Artificial criada com o intuito de imitar determinados processos evolutivos que ocorrem na natureza. O objetivo da técnica dos AG's é solucionar problemas do mundo real de forma otimizada, sendo aplicável a diversas áreas<sup>43</sup>.

Para compreender o funcionamento dos AG's faz-se necessário realizar uma analogia à evolução natural das espécies. Um AG trabalha da seguinte forma<sup>42</sup>:

---

<sup>ii</sup> Simulação estocástica é a arte de gerar amostras de variáveis aleatórias num ambiente computacional e usar as ditas amostras para a obtenção de um certo resultado.

- Inicialmente é gerada uma população formada por um conjunto aleatório de indivíduos, que podem ser vistos como possíveis soluções do problema;
- Durante o processo evolutivo, esta população é avaliada, sendo que para cada indivíduo é atribuída uma nota, ou índice, que reflete sua habilidade de adaptação a determinado ambiente;
- Uma porcentagem dos indivíduos mais adaptados é mantida, enquanto os outros são descartados;
- Os membros mantidos pela seleção podem sofrer modificações em suas características fundamentais por meio de cruzamentos (*crossover*), mutações ou recombinação genética gerando descendentes para a próxima geração;
- Este processo, chamado de reprodução, é repetido até que uma solução satisfatória seja encontrada.

Embora possam parecer simplistas do ponto de vista biológico, estes algoritmos são suficientemente complexos para fornecer mecanismos de busca adaptativos poderosos e robustos. Os vários processos que ocorrem dentro de um AG são conhecidos por operadores genéticos. Alguns dos operadores utilizados neste trabalho serão citados e exemplificados.

Os operadores genéticos têm por objetivo realizar transformações em uma população fazendo com que, a cada nova geração, indivíduos cada vez mais capazes sejam criados, contribuindo para que as populações evoluam a cada nova geração. Estes operadores são classificados em<sup>43</sup>:

- **Inicialização:** o Algoritmo Genético tem início a partir da execução do operador denominado inicialização. Tal operador consiste na criação de uma população inicial, na qual os demais operadores serão aplicados. Em geral, pode-se dar início a uma população de forma aleatória, onde os cromossomos são gerados randomicamente, de forma aleatória e com nicho. Normalmente este operador gera uma população de forma aleatória, objetivando aumentar sua diversidade genética garantindo, desta forma, um maior alcance do espaço de busca. Caso a inicialização da população não ocorra de forma randômica, esta poderá convergir prematuramente, isso significa que em um curto espaço de tempo a população possuirá indivíduos muito semelhantes, ou seja, com pouca diversidade genética, o que dificultará na escolha da melhor solução possível para o problema estudado. Após a criação da população inicial, é necessário avaliar todos os cromossomos gerados. No presente trabalho, procurou-se inicializar os cromossomos com valores contidos em intervalos que melhor representassem os resultados encontrados inicialmente pela aproximação polinomial da curva potenciométrica estudada. O objetivo era reduzir o espaço de busca e obter valores ótimos com menor número de iterações.

```

void inicializaPopulacao(int tamanhoE,
                        int ndivisoeseDoElemento,
                        double divisaoDoElemento[ndivisoeseDoElemento],
                        int tamanhoP,
                        double populacao[tamanhoP][tamanhoE + 2*ndivisoeseDoElemento + 2])
{
    int i;
    double elemento[tamanhoE];

    for (i = 0; i < tamanhoP; i++){
        populacao[i][0] = i;
        inicializaElemento(i + 1, tamanhoE, elemento);
        acertoPopulacao(i, tamanhoE, ndivisoeseDoElemento, divisaoDoElemento, elemento, tamanhoP, populacao);
    }
}

```

**Figura 4.14** – Rotina idealizada para a inicialização de todos os elementos de uma população de tamanho previamente definido.

```

void inicializaElemento(int semente,
                       int tamanhoE,
                       double elemento[tamanhoE])
{
    int i;
    srand((unsigned)(semente*time(NULL)));
    for (i = 0; i < tamanhoE; i++){
        if ((rand()%101)/100.0 < 0.5){
            elemento[i] = 0;
        } else {
            elemento[i] = 1;
        }
    }
}

```

**Figura 4.15** – Rotina idealizada para a inicialização de um elemento da população a ser tratada.

```

void acertoPopulacao(int i,
                    int tamanhoE,
                    int ndivisoeseDoElemento,
                    double divisaoDoElemento[ndivisoeseDoElemento],
                    double elemento[tamanhoE],
                    int tamanhoP,
                    double populacao[tamanhoP][tamanhoE + 2*ndivisoeseDoElemento + 2])
{
    int j, k;
    int divisaoA, divisaoB;

    k = 0;
    divisaoA = 0;
    divisaoB = divisaoDoElemento[0];
    for (j = 1; j < tamanhoE + 1; j++){
        populacao[i][j] = elemento[j - 1];
        if (j == divisaoB){
            populacao[i][tamanhoE + k + 1] = converteBinarioDecimal(tamanhoE, elemento, divisaoA, j);
            divisaoA = divisaoA + divisaoDoElemento[k];
            divisaoB = divisaoB + divisaoDoElemento[k + 1];
            k++;
        }
    }
}

```

**Figura 4.16** – Rotina idealizada para a inicialização da população bem como o constante alinhamento da população com os valores calculados.

- **Função de aptidão:** nos problemas de busca e otimização deve-se determinar o quão bom é uma solução (indivíduo), para que se possa definir se esta contribuirá para a resolução do problema, esse trabalho é realizado pelo operador de função de aptidão. Assim, este operador confere uma nota para cada cromossomo de acordo com o problema. Sendo tal nota, posteriormente, utilizada no operador genético de seleção. O cálculo da função de aptidão é o único elo entre o algoritmo genético e o problema proposto, é a única parte não genérica do AG e deve ser capaz de identificar todas as restrições e objetivos, ou seja, a função de aptidão deve ser específica para cada problema.
- **Seleção:** este operador é executado logo após o cálculo da aptidão dos cromossomos gerados. Sua implementação é baseada no processo de seleção natural, onde os indivíduos mais capazes possuem maior probabilidade de gerar mais descendentes, enquanto que os menos capazes poderão ainda gerar descendentes, porém em uma escala menor. É necessário que os cromossomos que possuam um valor de aptidão maior sejam beneficiados, sem que os cromossomos com aptidão menor sejam desconsiderados. A seleção não deve ser baseada somente na escolha do indivíduo mais capaz, pois existe a probabilidade de um indivíduo menos capaz possuir propriedades genéticas favoráveis à geração de um cromossomo que possua a melhor solução para o problema analisado, considerando que tais propriedades favoráveis não estejam presentes nos demais cromossomos da população. Existem várias estratégias de seleção e no presente trabalho utilizou-se o *método da roleta viciada*. Nesta técnica, os cromossomos de uma população são representados em uma roleta, onde ocupam um espaço proporcional ao seu valor de aptidão. Aqueles que possuem um alto valor de aptidão ocuparão uma maior fração da roleta, enquanto que os cromossomos com valor de aptidão inferior ocuparão menores frações. Para que seja possível obter o número de pares necessários para a execução dos processos de cruzamento e mutação a roleta é girada quantas vezes forem necessárias.

```

int roletaViciada(int semente,
                 double somaAvaliacao,
                 int tamanhoE,
                 int ndivisoesDoElemento,
                 int tamanhoP,
                 double populacao[tamanhoP][tamanhoE + 2*ndivisoesDoElemento + 2])
{
    int i;
    double aux = 0;
    double limite;

    srand((unsigned) (semente)*time(NULL));
    limite = somaAvaliacao * ((rand()%101)/100.0);
    for (i = 0; ((i < tamanhoP) && (aux < limite)); i++){
        aux = aux + populacao[i][tamanhoE + ndivisoesDoElemento + 1];
    }
    i--;

    return(i);
}

```

Figura 4.17 – Rotina idealizada para reproduzir o método da roleta viciada.

- **Cruzamento:** processo utilizado após a realização da seleção. Nesta fase ocorre a troca de segmentos entre “pares” de cromossomos selecionados para originar os novos indivíduos que virão a formar a população da geração seguinte. A ideia principal é propagar as características positivas dos indivíduos mais aptos da população por meio da troca de segmentos de informações entre os mesmos, originando novos indivíduos. Dentre as formas mais comuns de troca de segmentos nos Algoritmos Genéticos, o método de ponto único foi o escolhido para o presente trabalho, nele um ponto de corte é escolhido aleatoriamente e a partir deste o material genético dos pais é trocado dando origem a dois novos cromossomos, formados pela combinação das características genéticas dos pais.

```

void crossoverUmPonto(int semente,
                    int iteracao,
                    int pai01,
                    int pai02,
                    int tamanhoE,
                    int ndivisoesDoElemento,
                    double divisaoDoElemento[ndivisoesDoElemento],
                    int tamanhoP,
                    double populacao[tamanhoP][tamanhoE + 2*ndivisoesDoElemento + 2],
                    double populacaoFilhos[tamanhoP][tamanhoE + 2*ndivisoesDoElemento + 2])
{
    int i, j, k, l, aux;
    int pontoCorte[ndivisoesDoElemento];
    double filho[2][tamanhoE];

    for (i = 0; i < ndivisoesDoElemento; i++){
        srand((unsigned) (semente*10^i)*time(NULL));
        pontoCorte[i] = floor(divisaoDoElemento[i]*((rand()%101)/100.0));
    }

    j = 0;
    l = 0;

    if ((rand()%101)/100.0 < 0.5){
        aux = pai01;
        pai01 = pai02;
        pai02 = aux;
    }
    for (i = 0; i < ndivisoesDoElemento; i++){
        for (k = l + 1; k < l + pontoCorte[i] + 1; k++){
            filho[0][j] = populacao[pai01][k];
            filho[1][j] = populacao[pai02][k];
            j++;
        }
        for (k = l + pontoCorte[i] + 1; k < l + divisaoDoElemento[i] + 1; k++){
            filho[0][j] = populacao[pai02][k];
            filho[1][j] = populacao[pai01][k];
            j++;
        }
        l = divisaoDoElemento[i];
    }

    populacaoFilhos[iteracao - 1][0] = iteracao - 1;
    populacaoFilhos[iteracao][0] = iteracao;
    acertoPopulacao(iteracao - 1, tamanhoE, ndivisoesDoElemento, divisaoDoElemento, filho[0], tamanhoP, populacaoFilhos);
    acertoPopulacao(iteracao, tamanhoE, ndivisoesDoElemento, divisaoDoElemento, filho[1], tamanhoP, populacaoFilhos);
}

```

**Figura 4.18** – Rotina idealizada para reproduzir o operador de *crossover* mais simples, chamado de operador de *crossover* de um ponto.

- **Mutação:** este operador é executado logo após o processo de cruzamento e tem por objetivo realizar modificações em determinadas propriedades genéticas de uma população, de forma aleatória. Tal operação mostra-se importante uma vez que possibilita à população atual obter propriedades genéticas que não existiam ou eram encontradas em baixa porcentagem. A



execução do operador de mutação mostra-se indispensável afinal, permite a introdução e manutenção da diversidade genética da população. Com a execução do operador de mutação é possível garantir que o espaço de busca possivelmente não será igual a zero. A taxa de mutação, assim como na natureza, deve acometer uma pequena parcela da população, primeiro pelo fato de que se a porcentagem for elevada, os indivíduos gerados pouco se assemelharão aos seus pais; e segundo, se caso não ocorrer mutação, a diversidade da população estará comprometida. Existem várias técnicas de mutação e neste trabalho adotou-se a mutação aleatória, ou seja, dentro de um alfabeto válido, um valor é sorteado para substituir o que sofrerá a mutação. Após o operador de mutação ser executado, o processo de geração de uma nova população é então concluído.

```

void mutacao(double chance,
             int elemento,
             int tamanhoE,
             int ndivisoesDoElemento,
             double divisaoDoElemento[ndivisoesDoElemento],
             int tamanhoP,
             double populacaoFilhos[tamanhoP][tamanhoE + 2*ndivisoesDoElemento + 2])
{
    int i, k, l;
    double a;

    l = 0;
    for (i = 0; i < ndivisoesDoElemento; i++){
        for (k = l + 1; k < l + divisaoDoElemento[i] + 1; k++){
            srand((unsigned) (k + 10*elemento)*time(NULL));
            a = (rand()%101)/100.0;
            if (a < chance){
                if (populacaoFilhos[elemento][k] == 1){
                    populacaoFilhos[elemento][k] = 0;
                } else {
                    populacaoFilhos[elemento][k] = 1;
                }
            }
        }
        l = divisaoDoElemento[i];
    }
}

```

**Figura 4.19** – Rotina idealizada para reproduzir o operador de mutação.

- **Atualização:** a população antiga é substituída por uma nova população, formada pelo cruzamento dos indivíduos selecionados da população anterior. O operador de finalização é o responsável por determinar se a execução do Algoritmo Genético (evolução da população) será concluída ou não. Tal ação é realizada a partir da execução de testes baseados em uma condição de parada pré-estabelecida. Tal condição de parada pode variar desde a quantidade de gerações desenvolvidas até o grau de proximidade dos valores de aptidão de cada cromossomo, de determinada população. No presente trabalho adotou-se a quantidade de gerações, no caso **100**, como critério de parada. Todos os resultados são armazenados e dentre estes é escolhido o de melhor avaliação segundo a função de aptidão.

#### 4.2.2.1. A Função de Aptidão

Como os coloides magnéticos estabilizados em meio ácido comportam-se como uma mistura de ácidos forte (HX) e fraco diprótico (H<sub>2</sub>A), a função de aptidão adotada foi uma variação da equação representativa do princípio da eletroneutralidade das espécies químicas envolvidas no curso de uma titulação potenciométrica<sup>3</sup> com uma base titulante (COH), no presente caso:

$$[H_3O^+] + [C^+] - [X^-] - [OH^-] - [HA^-] - 2[A^{2-}] = 0 \quad \text{Equação 4.06}$$

A primeira parte da função de aptidão a ser trabalhada é, portanto:

$$\varepsilon = [H_3O^+] + [C^+] - [X^-] - [OH^-] - [HA^-] - 2[A^{2-}] \quad \text{Equação 4.07}$$

em que  $\varepsilon$  representa um valor a ser minimizado.

Considerando-se o modelo de 2-pK e que as atividades das espécies podem ser aproximadas de seus respectivos valores de concentração, tem-se que:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \text{Equação 4.08}$$

$$[C^+] = \frac{C_b \times V_b}{V_i + V_b} \quad \text{Equação 4.09}$$

$$[X^-] = \frac{C_b \times PE_1}{V_i + V_b} \quad \text{Equação 4.10}$$

$$[OH^-] = \frac{K_W}{10^{-pH}} \quad \text{Equação 4.11}$$

$$[HA^-] = \frac{(PE_2 - PE_1) \times C_b \times 10^{-(pH - pK_1)}}{(V_i + V_b) \times (10^{-2 \times pH} + 10^{-(pH + pK_1)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)})} \quad \text{Equação 4.12}$$

$$[A^{2-}] = \frac{(PE_3 - PE_2) \times C_b \times 10^{-(pK_1 - pK_2)}}{(V_i + V_b) \times (10^{-2 \times pH} + 10^{-(pH + pK_1)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)})} \quad \text{Equação 4.13}$$

e substituindo-se os correspondentes termos na Equação 4.06, obtêm-se:

$$10^{-pH} + \frac{C_b V_b}{V_i + V_b} - \frac{C_b PE_1}{V_i + V_b} - \frac{K_W}{10^{-pH}} - \frac{(PE_2 - PE_1) C_b 10^{-(pH - pK_1)}}{(V_i + V_b) (10^{-2 \times pH} + 10^{-(pH + pK_1)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)})} - \frac{2(PE_3 - PE_2) C_b 10^{-(pK_1 + pK_2)}}{(V_i + V_b) (10^{-2 \times pH} + 10^{-(pH + pK_1)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)})} = 0 \quad \text{Equação 4.14}$$

em que:

- V<sub>i</sub> : volume inicial;
- V<sub>b</sub> : volume da base titulante;
- PE<sub>1</sub> : ponto de equivalência do HX (correspondente ao ácido forte do meio);
- PE<sub>2</sub> : primeiro ponto de equivalência do H<sub>2</sub>A (correspondente ao dos sítios ≡MOH<sub>2</sub><sup>+</sup>);
- PE<sub>3</sub> : segundo ponto de equivalência do H<sub>2</sub>A (correspondente ao dos sítios ≡MOH);

- $K_W$ : produto iônico da água tabelado para a temperatura de realização de cada experimento;
- $C_b$  : concentração da base titulante.

O mesmo tratamento pode ser usado no caso dos EDL-MF assumindo que  $PE_1$  é o ponto de equivalência do excesso de ácido forte usado ao longo da síntese,  $PE_2$  é o primeiro ponto de equivalência do  $H_2A$  e  $PE_3$  é o segundo ponto de equivalência do  $H_2A$ ;

De acordo com o balanço de massa, adotou-se como restrição a relação indicada na Equação 4.15:

$$PE_3 - PE_2 = PE_2 - PE_1 \quad \text{Equação 4.15}$$

rearranjando-a, tem-se:

$$PE_3 - 2 PE_2 + PE_1 = 0 \quad \text{Equação 4.16}$$

Utilizando-se as Equações 4.07, 4.14 e 4.16, obtêm-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon = & 10^{-pH} + \frac{C_b \times V_b}{V_i + V_b} - \frac{C_b \times PE_1}{V_i + V_b} - \frac{K_W}{10^{-pH}} \\ & - \frac{(PE_2 - PE_1) \times C_b \times 10^{-(pH - pK_1)}}{(V_i + V_b) \times (10^{-2 \times pH} + 10^{-(pH + pK_1)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)})} - 2 \\ & \times \frac{(PE_3 - PE_2) \times C_b \times 10^{-(pK_1 - pK_2)}}{(V_i + V_b) \times (10^{-2 \times pH} + 10^{-(pH + pK_1)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)})} + PE_3 - 2 \times PE_2 \\ & + PE_1 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.17}$$

Como os AG's são técnicas de maximização, uma sugestão apresentada em literatura para problemas de minimização é inverter a função de avaliação de interesse e maximizar a função resultante<sup>43</sup>. Seguindo-se esta ideia obteve-se uma função de avaliação no formato:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon} \quad \text{Equação 4.18}$$

No entanto, no caso de uma solução perfeita,  $\varepsilon$  é igual a 0, levando o sistema a um erro de execução (1/0). Para resolver este problema modificou-se a função de avaliação adicionando-se uma unidade ao denominador:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad \text{Equação 4.19}$$

onde  $\varepsilon$  é representado pela Equação 4.17 e os melhores resultados estarão cada vez mais próximos de 1.

#### 4.2.2.2. Representação Binária

Para representar números reais como números binários é preciso em primeiro lugar definir dois aspectos importantes: o primeiro é a faixa de operação de cada uma das variáveis e o segundo é a precisão desejada. Estes dois parâmetros definem, em conjunto, quantos bits por variável serão utilizados.

Para se obter soluções com precisão superior a 0,00001 foi necessário o uso de mínimo 20 bits para cada variável avaliada. Este valor foi obtido utilizando-se a Equação 4.20:

$$\frac{Lim Superior_i - Lim Inferior_i}{2^k - 1} \cong Precisão Desejada \quad \text{Equação 4.20}$$

A faixa de operação (intervalo de busca) de cada variável foi construída tomando-se os valores obtidos com a aproximação polinomial e reduzindo-se (limite inferior) e adicionando-se (limite superior) a estes um percentual correspondente a 10% (faixa de erro aceitável). Deve-se observar que foram tomados como variáveis os volumes PE<sub>1</sub>, PE<sub>2</sub> e PE<sub>3</sub> e ainda pK<sub>1</sub> e pK<sub>2</sub>.

Para converter o número binário do cromossomo corrente em um número real dentro da faixa é necessário obter o número inteiro  $n_i$  correspondente ao binário e realizar a operação indicada na Equação 4.21:

$$real = Lim Inferior_i + \frac{Lim Superior_i - Lim Inferior_i}{2^k - 1} \times n_i \quad \text{Equação 4.21}$$

#### 4.2.2.3. Resultados Obtidos

Foram realizadas duas simulações distintas para todas as amostras. Em um primeiro momento fixou-se os valores de pK<sub>1</sub> e pK<sub>2</sub> em 5,0 e 9,5, respectivamente, obtendo-se os valores apresentados na Tabela 4.13.

**Tabela 4.13** – Valores obtidos via Algoritmo Genético para as variáveis PE<sub>1</sub>, PE<sub>2</sub> e PE<sub>3</sub>, com pK<sub>1</sub> e pK<sub>2</sub> fixos.

Amostra	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	$f(\varepsilon)$
Co1	6,84	17,25	27,70	0,9999964
Co2	5,92	16,41	26,91	0,9999633
Co3	7,62	19,79	31,95	0,9998006
Co4	6,14	15,68	25,23	0,9999966
Co5	10,80	17,56	24,30	0,9999557
Cu1	15,44	23,69	31,96	0,9999608
Fe1	3,65	9,33	15,00	0,9999660
Mn1	10,20	25,74	41,27	0,9999540
Mn2	9,06	26,65	44,23	0,9997564
WCo-1	4,63	7,19	9,75	0,9999785

Em um segundo momento, as cinco variáveis foram tratadas, e como indicado anteriormente, utilizou-se os valores obtidos via aproximação polinomial para a montagem dos intervalos de pesquisa. Os dados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.14 e 4.15.

**Tabela 4.14** – Valores obtidos via Algoritmo Genético para as variáveis PE<sub>1</sub>, PE<sub>2</sub> e PE<sub>3</sub>, com pK<sub>1</sub><sup>\*</sup> e pK<sub>2</sub><sup>\*</sup> também como variáveis.

Amostra	PE <sub>1</sub> (mL)	PE <sub>2</sub> (mL)	PE <sub>3</sub> (mL)	pK <sub>1</sub> <sup>*</sup>	pK <sub>2</sub> <sup>*</sup>	f(ε)
Co1	7,55	18,35	29,18	4,95	9,50	0,9996014
Co2	6,09	16,76	27,43	5,13	9,68	0,9998943
Co3	9,66	22,90	36,13	5,05	9,43	0,9998253
Co4	4,67	12,96	21,25	4,80	9,36	0,9994808
Co5	8,98	15,96	22,93	4,82	9,38	0,9997529
Cu1	16,62	25,63	34,65	4,93	9,48	0,9999722
Fe1	4,85	11,92	18,99	5,14	9,67	0,9997485
Mn1	10,93	27,07	43,20	5,06	9,61	0,9995124
Mn2	11,14	30,62	50,10	5,02	9,57	0,9997407
WCo-1	4,49	6,93	9,37	5,00	9,55	0,9999982

**Tabela 4.15** – Comparação dos valores obtidos via Algoritmo Genético para as variáveis pK<sub>1</sub> e pK<sub>2</sub>. As colunas correspondentes a Δ(%) foram calculadas tomando-se os valores pK<sub>1</sub> = 5,0 e pK<sub>2</sub> = 9,5.

Amostra	pK <sub>1</sub> <sup>*</sup>	ΔpK <sub>1</sub> (%)	pK <sub>2</sub> <sup>*</sup>	ΔpK <sub>2</sub> (%)
Co1	4,95	1,00	9,50	0,00
Co2	5,13	2,60	9,68	1,89
Co3	5,05	1,00	9,43	0,74
Co4	4,80	4,00	9,36	1,47
Co5	4,82	3,60	9,38	1,26
Cu1	4,93	1,40	9,48	0,21
Fe1	5,14	2,80	9,67	1,79
Mn1	5,06	1,20	9,61	1,16
Mn2	5,02	0,40	9,57	0,74
WCo-1	5,00	0,00	9,55	0,53

Observando-se a Tabela 4.15 verifica-se que a variação percentual dos pK<sub>1</sub>'s não foi maior que 4% e dos pK<sub>2</sub>'s não foi superior a 2%. Com os valores encontrados e demais dados extraídos da literatura (Tabela 4.1) calculou-se os valores de Z (e/partícula) e σ (C/m<sup>2</sup>) comparando-os, com o intuito de verificar a real alteração que tais aspectos representariam. Os resultados estão indicados na Tabela 4.16, onde se pode observar uma diferenciação percentual entre cada um destes e os valores de literatura.

**Tabela 4.16** – Comparação dos valores de Z (e/partícula) e σ (C/m<sup>2</sup>) verificados na literatura e os obtidos via Algoritmo Genético com pK's fixos e variáveis.

Amostra	Literatura		pK's fixos				pK's variáveis			
	Z (e/part.)	σ (C/m <sup>2</sup> )	Z (e/part.)	Δ (%)	σ (C/m <sup>2</sup> )	Δ (%)	Z (e/part.)	Δ (%)	σ (C/m <sup>2</sup> )	Δ (%)
Co1	72,69	0,1869	74,19	2,02	0,1908	2,06	76,97	5,56	0,1979	5,88
Co2	152,59	0,2283	160,07	4,67	0,2395	4,90	162,82	6,28	0,2436	6,70
Co3	271,36	0,2512	271,80	0,16	0,2516	0,16	295,70	8,23	0,2737	8,97
Co4	388,57	0,2613	432,55	10,17	0,2909	11,32	375,88	3,38	0,2528	3,27
Co5	770,67	0,2982	712,68	8,14	0,2758	7,52	735,88	4,73	0,2848	4,51
Cu1	391,60	0,2757	409,46	4,36	0,2883	4,56	447,18	12,43	0,3149	14,20
Fe1	834,02	0,3016	765,30	8,98	0,2768	8,24	952,58	12,45	0,3445	14,22
Mn1	42,30	0,1249	43,13	1,93	0,1273	1,97	44,80	5,58	0,1323	5,91
Mn2	255,72	0,2499	250,90	1,92	0,2452	1,88	260,67	1,90	0,2547	1,94

Observa-se que os valores para pK's fixos apresentaram menor discrepância em relação aos valores de literatura no caso das amostras Co1, Co2, Co3, Cu1, Fe1, Mn1 e Mn2. Para as amostras Co4 e Co5 a variação dos pK's mostrou-se positiva com a redução da diferença percentual. Segundo os dados apresentados na Tabela 4.15 foram justamente estas as amostras que apresentaram maior variação dos pK's.

Para finalizar as comparações entre os dados da literatura e os valores obtidos via Algoritmos Genéticos procurou-se avaliar o comportamento de todos os valores na própria função de avaliação do AG (Equação 4.19).

**Tabela 4.17** – Valores da função de avaliação do AG para os dados da literatura e para as demais situações analisadas. A diferença percentual foi calculada considerando-se a distância do valor encontrado na função e o valor ideal  $I$ .

Amostra	Literatura		pK's fixos		pK's variáveis	
	$f(\epsilon)$	$\Delta(\%)$	$f(\epsilon)$	$\Delta(\%)$	$f(\epsilon)$	$\Delta(\%)$
Co1	0,9655980	3,44	0,9999964	0,00	0,9996014	0,04
Co2	0,9921550	0,78	0,9999633	0,00	0,9998943	0,01
Co3	0,9940680	0,59	0,9998006	0,02	0,9998253	0,02
Co4	0,9720350	2,80	0,9999966	0,00	0,9994808	0,05
Co5	0,9945400	0,55	0,9999557	0,00	0,9997529	0,02
Mn1	0,9860150	1,40	0,9999540	0,00	0,9995124	0,05
Mn2	0,9656140	3,44	0,9997564	0,02	0,9997407	0,03
Fe1	0,9948830	0,51	0,9999660	0,00	0,9997485	0,03
Cu1	0,6349000	36,51	0,9999608	0,00	0,9999722	0,00
FeF	0,9914260	0,86	0,9996581	0,03	0,9998367	0,02
WCo-1	0,4545450	54,55	0,9999785	0,00	0,9999982	0,00

Observa-se que os dados de literatura apresentaram discrepâncias da ordem de 4% considerando-se a função de avaliação do AG. As amostras Cu1 e WCo-1 estiveram fora dessa faixa. Ao efetuar-se a busca de solução melhorada via otimização foi possível reduzir essa diferença.

#### 4.2.3. Otimização – O Solver do Microsoft Excel

Por ser uma ferramenta de fácil acesso, utilizou-se o Solver do aplicativo Microsoft Excel a título de comparação. A função a ser maximizada foi descrita na Equação 4.14 e as restrições foram tratadas de forma semelhante aos Algoritmos Genéticos, utilizando intervalos oriundos dos valores obtidos pela aproximação polinomial.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	<b>Projeto</b>								
2									
3	<b>Parâmetros</b>		<b>Variáveis de projeto</b>						
4	Vb	39,920	pk1	5,00					
5	pH	12,725	pk2	9,50					
6	kw	9,44577E-15	PE1	6,26					
7	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1,88365E-13	PE2	15,78					
8	OH <sup>-</sup>	0,050146144	PE3	25,30					
9	Vi	40							
10	Cb	0,099	<b>Restrições</b>						
11	Temperatura °C	24,1	pk1	5,00					
12	<b>Valores calculados</b>		pk2	9,50					
13	C <sup>+</sup>	0,04945045	PE1	6,26	>=	6,20	<=	11,46	
14	X <sup>-</sup>	0,007754505	PE2	15,78	>=	15,78	<=	21,01	
15			PE3	25,30	>=	25,30	<=	30,56	
16	HA <sup>-</sup>	7,02034E-06	(PE2-PE1) = (PE3-PE2)	1,36069E-12	=	0,00			
17	2*A <sup>2-</sup>	0,02357154	<b>Função Objetivo</b>						
18			C	0,032028763					
19	<b>Resultados</b>								
20	PE1	7,81							
21	PE2	17,63							
22	PE3	27,45							

Figura 4.20 - Planilha do Excel preparada para uso do Solver – Amostra Co1.

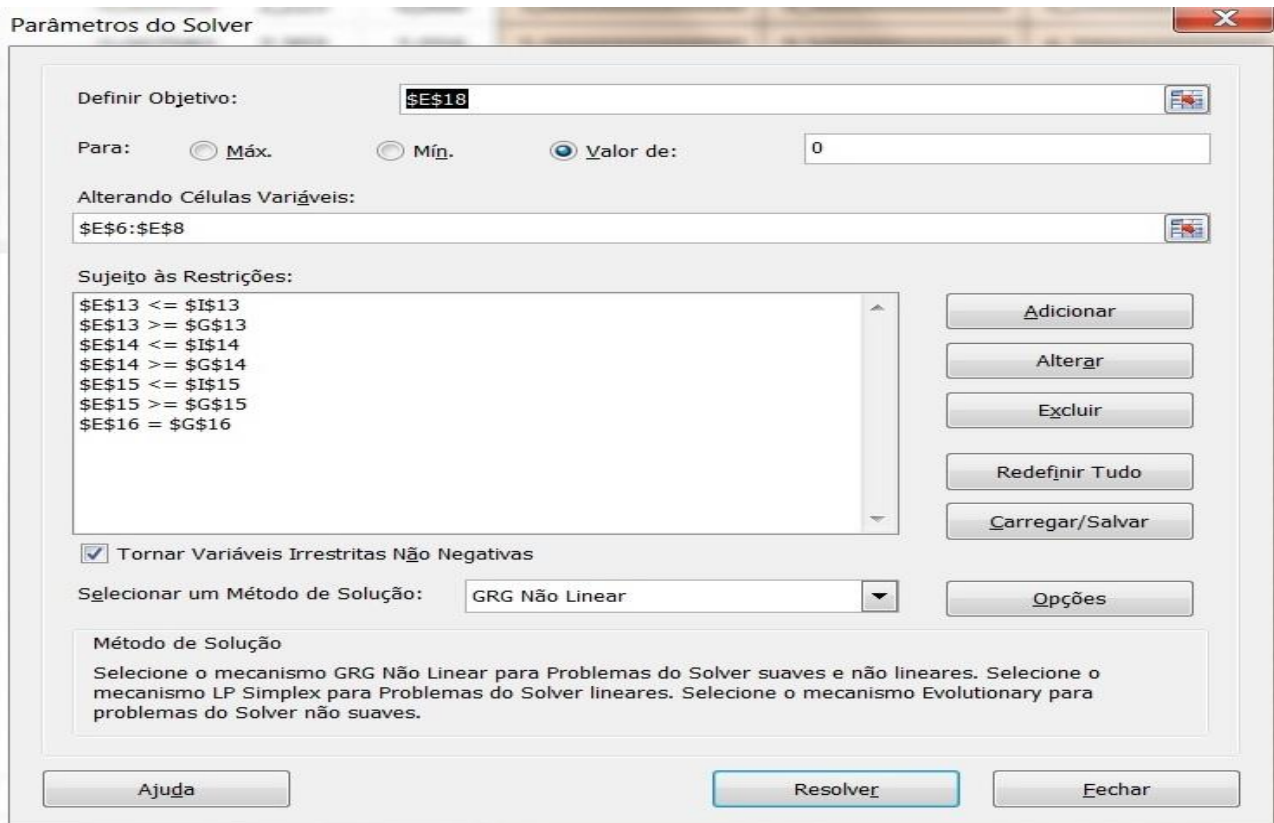


Figura 4.21 - Parâmetros do Solver. Indicação das restrições e do Método de Solução a ser seguido.

O método não linear usado no Excel Solver é o método de busca do gradiente reduzido generalizado (GRG)<sup>42</sup>. Ele primeiro “reduz” o problema a um problema de otimização sem restrições, o que é feito resolvendo-se um conjunto de equações não-lineares para as variáveis básicas em termos das variáveis não-básicas. Inicialmente, uma direção de busca é escolhida ao longo da qual se tenha um incremento na função objetivo. A escolha padrão é uma abordagem *quase-Newton*, que requer o armazenamento de uma aproximação para a matriz hessiana. Essa abordagem tem um bom desempenho na maior parte dos casos. O Excel Solver tem a boa característica de automaticamente mudar para o método do gradiente conjugado, dependendo do espaço disponível. Uma vez que a direção de busca é estabelecida, realiza-se uma busca unidimensional ao longo dessa direção, com a utilização de uma abordagem de tamanho de passo variável<sup>42</sup>.

Os resultados podem ser observados na Tabela 4.18 para o caso em que os valores de  $pK_1$  e  $pK_2$  foram mantidos fixos e iguais a 5 e 9,5, respectivamente, e na Tabela 4.19 em que os valores de  $pK_1$  e  $pK_2$  foram calculados em conjunto com os volumes  $PE_1$ ,  $PE_2$  e  $PE_3$ .

**Tabela 4.18** – Valores obtidos via Solver do aplicativo Microsoft Excel para as variáveis  $PE_1$ ,  $PE_2$  e  $PE_3$ , com  $pK_1$  e  $pK_2$  fixos e iguais a 5 e 9,5 respectivamente.

Amostras	$PE_1$ (mL)	$PE_2$ (mL)	$PE_3$ (mL)	Z (e/partícula)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )
Co1	7,81	17,63	27,45	69,98	0,1800
Co2	6,22	14,10	23,18	129,40	0,1936
Co3	8,61	20,84	33,07	273,14	0,2529
Co4	6,05	14,78	23,50	395,83	0,2662
Co5	9,99	17,06	24,13	745,36	0,2885
Cu1	16,25	24,64	33,03	416,41	0,2932
Fe1	4,90	10,67	16,44	777,43	0,2811
Mn1	7,58	25,05	42,52	48,49	0,1432
Mn2	12,58	29,42	46,25	225,34	0,2202

**Tabela 4.19** – Valores obtidos via Solver do aplicativo Microsoft Excel para as variáveis  $PE_1$ ,  $PE_2$ ,  $PE_3$ ,  $pK_1$  e  $pK_2$ .

Amostras	$PE_1$ (mL)	$PE_2$ (mL)	$PE_3$ (mL)	$pK_1$	$pK_2$	Z (e/partícula)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )
Co1	8,04	17,57	27,11	5,10	9,78	67,92	0,1747
Co2	5,65	14,34	23,04	5,09	9,52	132,60	0,1984
Co3	9,22	20,89	32,57	5,10	9,38	260,63	0,2413
Co4	6,50	14,58	22,66	5,00	9,45	366,36	0,2464
Co5	9,95	17,06	24,17	5,03	9,54	749,58	0,2901
Cu1	16,20	24,64	33,08	5,18	9,89	418,89	0,2949
Fe1	4,91	10,68	16,45	4,98	9,32	777,43	0,2811
Mn1	7,28	25,02	40,76	4,78	9,05	46,47	0,1372
Mn2	12,32	29,26	46,20	5,03	9,31	226,68	0,2215



**Tabela 4.20** – Comparação dos valores de Z (e/partícula) e  $\sigma$  (C/m<sup>2</sup>) verificados na literatura e os obtidos via Algoritmos Genéticos e o Solver do aplicativo Microsoft Excel com pK's fixos.

Amostra	Literatura		Algoritmos Genéticos				Solver			
	Z (e/part.)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	Z (e/part.)	$\Delta$ (%)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	$\Delta$ (%)	Z (e/part.)	$\Delta$ (%)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	$\Delta$ (%)
Co1	72,69	0,1869	74,19	<b>2,02</b>	0,1908	<b>2,06</b>	69,98	3,87	0,1800	3,73
Co2	152,59	0,2283	160,07	<b>4,67</b>	0,2395	<b>4,90</b>	129,40	17,92	0,1936	15,20
Co3	271,36	0,2512	271,80	<b>0,16</b>	0,2516	<b>0,16</b>	273,14	0,65	0,2529	0,66
Co4	388,57	0,2613	432,55	10,17	0,2909	11,32	395,83	<b>1,83</b>	0,2662	<b>1,87</b>
Co5	770,67	0,2982	712,68	8,14	0,2758	7,52	745,36	<b>3,39</b>	0,2885	<b>3,28</b>
Cu1	391,60	0,2757	409,46	<b>4,36</b>	0,2883	<b>4,56</b>	416,41	5,96	0,2932	6,79
Fe1	834,02	0,3016	765,30	8,98	0,2768	8,24	777,43	<b>7,28</b>	0,2811	<b>6,34</b>
Mn1	42,30	0,1249	43,13	<b>1,93</b>	0,1273	<b>1,97</b>	48,49	12,76	0,1432	14,63
Mn2	255,72	0,2499	250,90	<b>1,92</b>	0,2452	<b>1,88</b>	225,34	13,48	0,2202	11,88

**Tabela 4.21** – Comparação dos valores de Z (e/partícula) e  $\sigma$  (C/m<sup>2</sup>) verificados na literatura e os obtidos via Algoritmos Genéticos e o Solver do aplicativo Microsoft Excel com pK's variáveis.

Amostra	Literatura		Algoritmos Genéticos				Solver			
	Z (e/part.)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	Z (e/part.)	$\Delta$ (%)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	$\Delta$ (%)	Z (e/part.)	$\Delta$ (%)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> )	$\Delta$ (%)
Co1	72,69	0,1869	76,97	<b>5,56</b>	0,1979	<b>5,88</b>	67,92	7,03	0,1747	6,57
Co2	152,59	0,2283	162,82	<b>6,28</b>	0,2436	<b>6,70</b>	132,60	15,07	0,1984	13,10
Co3	271,36	0,2512	295,70	8,23	0,2737	8,97	260,63	<b>4,11</b>	0,2413	<b>3,95</b>
Co4	388,57	0,2613	375,88	<b>3,38</b>	0,2528	<b>3,27</b>	366,36	6,06	0,2464	5,72
Co5	770,67	0,2982	735,88	4,73	0,2848	4,51	749,58	<b>2,81</b>	0,2901	<b>2,74</b>
Cu1	391,60	0,2757	447,18	12,43	0,3149	14,20	418,89	<b>6,52</b>	0,2949	<b>6,97</b>
Fe1	834,02	0,3016	952,58	12,45	0,3445	14,22	777,43	<b>7,28</b>	0,2811	<b>6,79</b>
Mn1	42,30	0,1249	44,80	<b>5,58</b>	0,1323	<b>5,91</b>	46,47	8,96	0,1372	9,84
Mn2	255,72	0,2499	260,67	<b>1,90</b>	0,2547	<b>1,94</b>	226,68	12,81	0,2215	11,36

Comparando-se os resultados obtidos via Algoritmos Genéticos e via Solver (Tabelas 4.20) com os dados da Literatura (Tabela 4.1) verifica-se que os AG's apresentaram menor discrepância para a maioria das amostras analisadas e mesmo no caso do Co5 e do Fe1 em que o Solver apresentou-se melhor, a diferença percentual foi inferior a 10% para o caso em que os pK's foram mantidos constantes. Algumas características dos Algoritmos Genéticos podem explicar essa diferença: um primeiro ponto é a possibilidade de escolha do critério de parada, que normalmente aponta para a precisão mínima a ser alcançada; um segundo aspecto é a variabilidade genética que ajuda na procura de diferentes soluções em momentos simultâneos; um terceiro ponto é sua facilidade de implementação e aplicação a casos diversos. Outro aspecto a ser considerado é o fato de que os resultados obtidos no Solver representam as médias dos valores encontrados para cada Vb (Volume da base) e pH medidos, o que já traz intrínseco um desvio.

No caso em que os pK's participaram do processo como variáveis, os desvios sofreram alterações, em sua maioria, para valores mais altos que os anteriores.

Com a análise realizada pode-se inferir que os Algoritmos Genéticos, no presente problema, podem ser utilizados como uma ferramenta para refinamento das soluções obtidas via aproximação polinomial, apresentando resultados com menor desvio que os métodos de busca do gradiente, aqui representados pelo Solver.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A determinação da densidade superficial de carga estrutural de nanopartículas de coloides magnéticos aquosos é realizada seguindo-se duas estratégias: o método potenciométrico indireto (MPI) e o método potenciométrico-condutimétrico (MPC). Ambos métodos são efetivos para determinar o valor de saturação da carga superficial, no entanto o MPC é mais vantajoso no que diz respeito à rapidez, facilidade e economia. Tanto o MPC quanto o MPI se baseiam a métodos titrimétricos, nos quais a quantidade de matéria de íons hidrônio associados à superfície das nanopartículas é determinada potenciometricamente por reação com solução de base forte titulante. Como as curvas potenciométricas não exibem inflexões bem definidas, é necessário lançar mão de técnicas e procedimentos alternativos para calcular a quantidade de equivalentes de titulante empregada no processo. Neste trabalho, foram propostas algumas estratégias computacionais para o cálculo dos volumes correspondentes aos pontos de equivalência e a partir destes a obtenção da densidade superficial de carga.

Neste sentido, foram realizadas análises químicas espectroscópicas e de solução para caracterizar a composição de uma amostra do tipo  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e difratometria de raios X para uma análise da estrutura e do tamanho das partículas, e seguindo o MPC foram determinados os valores de saturação da densidade superficial de carga estrutural das nanopartículas. Todo este empenho inicial teve por objetivo analisar as diferentes fases do processo prático verificando as limitações e dificuldades reais do MPC. Observaram-se os procedimentos de preparo de amostra e de uso da aparelhagem utilizada, bem como, a precisão e dificuldades de manuseio dos instrumentos. Para a amostra de Cobalto encontrou-se uma fração volumétrica ( $\phi_{particula}$ ) de 7,69% e um  $d_{RX}$  de 13,8 nm. Utilizando-se a curva potenciométrica e a técnica de extrapolação das regiões lineares da curva condutimétrica obteve-se para os volumes dos pontos de equilíbrio os valores 2,4 mL, 4,6 mL e 7,0 mL ( $PE_1$ ,  $PE_2$ ,  $PE_3$ ), para as constantes  $pK$ 's os valores 5,0 e 8,9 ( $pK_1$  e  $pK_2$ ) e para a densidade superficial de carga  $0,12 \text{ C/m}^2$ .

Na tentativa de automatizar o MPC criou-se uma sequência de ações no computador com o objetivo de tornar o método menos subjetivo, principalmente no momento das escolhas das retas para extrapolação linear. Criou-se um sistema de computador em linguagem C para leitura dos dados obtidos nas titulações e montagem das curvas condutimétrica e potenciométrica. Além da amostra de cobalto trabalhada anteriormente, utilizou-se de diversas outras amostras extraídas de artigos. Amostras bem distintas (Co, Fe, Cu, Mn) e com diferente número de dados. Para a montagem do programa foram estudados e implementados em linguagem computacional métodos para a realização do ajuste de curvas. Observaram-se as melhores funções polinomiais para descrição das curvas, escolhendo-se a que apresentasse menor desvio, buscaram-se os pontos de máximo e mínimo absoluto e local da curva condutimétrica para definição de intervalos de trabalho observando-se que nem todos os coloides tem uma curva condutimétrica e/ou potenciométrica que permita uma procura simples destes pontos via diferença divididas (Método de Gran) e após realizados os cálculos de volumes,  $pH$ 's e demais grandezas, fez-se o cálculo da densidade de carga. Trabalhando-se desta forma, obtiveram-se valores razoáveis para os volumes nos pontos de equilíbrio e para a densidade

superficial de carga quando comparados aos valores de literatura, todos os desvios foram inferiores a 10%. Para a amostra de Cobalto analisada obteve-se para os volumes dos pontos de equilíbrio os valores 2,52 mL, 5,06 mL e 7,61 mL ( $PE_1$ ,  $PE_2$ ,  $PE_3$ ), para as constantes  $pK$ 's os valores 5,18 e 9,27 ( $pK_1$  e  $pK_2$ ) e para a densidade superficial de carga  $0,13 \text{ C/m}^2$ .

O próximo passo foi a criação de dois outros sistemas para avaliar a possibilidade de eliminar do processo o uso da curva condutimétrica. O primeiro método utilizou-se do maior número de curvas/polinômios com coeficientes de correlação mais altos para gerar uma população de pontos que dentro de cada faixa, observando-se as médias e a variância dos dados inclusos, fosse capaz de retornar valores para os volumes e conseqüentemente  $pH$ 's mais próximos dos dados encontrados na literatura. Verificou-se que os valores encontrados para certa quantidade de pontos, oriundos de polinômios de graus distintos, em determinadas ocasiões, aproximavam-se muito dos valores esperados, mas em outros momentos, afastavam-se bem. Analisando-se tal fato, chegou-se a conclusão de que a quantidade de pontos colhidos, o espaçamento entre estes e certamente o grau do polinômio para estudo eram fatores determinantes da convergência ou não na busca pelos volumes. Para a amostra de Cobalto analisada obteve-se para os volumes dos pontos de equilíbrio os valores 2,65 mL, 5,73 mL e 6,83 mL ( $PE_1$ ,  $PE_2$ ,  $PE_3$ ) e para a densidade superficial de carga  $0,13 \text{ C/m}^2$ .

Verificou-se que o volume correspondente ao segundo ponto de equilíbrio ( $PE_2$ ) em todos os momentos estava muito próximo dos valores encontrados em literatura. Utilizando-se deste argumento fez-se uma normalização dos valores calculados. Primeiramente, calculou-se os valores dos volumes para os  $pH$ 's 5,0 e 9,5 utilizando a curva de menor desvio e de posse desse valores, obteve-se o valor do volume de base gasto ( $V_b$ ), ou seja, calculou-se a diferença entre os volumes encontrados e após obteve-se os volumes correspondentes ao primeiro e terceiro pontos de equilíbrio ( $PE_1$  e  $PE_3$ ) subtraindo-se e somando-se este valor ao volume central ( $PE_2$ ). Estes valores obtidos no segundo procedimento aproximaram-se bem dos dados de literatura. Para a amostra de Cobalto analisada obteve-se para os volumes dos pontos de equilíbrio os valores 2,21 mL, 5,68 mL e 7,51 mL ( $PE_1$ ,  $PE_2$ ,  $PE_3$ ) e para a densidade superficial de carga  $0,14 \text{ C/m}^2$ .

Ao trabalhar-se a aproximação polinomial e aplicar sobre os dados obtidos uma análise estatística viu-se a possibilidade de utilizar um método de otimização que seguindo um modelo como o princípio da eletroneutralidade de misturas de ácido forte monoprótico, ácido fraco diprótico e hidróxido de sódio cedesse como resultado os melhores valores para os volumes de equivalência. Inicialmente procurou-se o Solver do Microsoft Excel, mas este é um programa fechado, e caso o usuário não tivesse a planilha Excel em seu computador o sistema já seria inutilizado. Uma solução interessante foi o uso dos Algoritmos Genéticos (AG) que além de serem de fácil implementação computacional, aplicam-se a diferentes problemas, bastando modificar a função de avaliação. Os Algoritmos Genéticos são ferramentas de programação não linear que utilizam ideias das Ciências Biológicas para busca de indivíduos bem caracterizados no contexto criado pelo usuário. As rotinas foram implementadas e realizados os testes verificou-se uma aproximação muito boa frente aos valores de literatura, superando em alguns casos o próprio Solver. Foram feitos testes em que se manteve os  $pK$ 's constantes ou não. A velocidade de busca foi muito boa para precisões na faixa de 0,001 a

0,0001. Verificou-se ainda que ao utilizar os valores gerados pelo método anterior de aproximação polinomial para construção dos intervalos de busca, os valores encontrados apresentaram menores desvios além de serem calculados rapidamente. Para a amostra de Cobalto analisada obteve-se para os volumes dos pontos de equilíbrio os valores 3,04 mL, 5,49 mL e 7,93 mL e para as constantes  $pK$ 's os valores 4,91 e 9,49 ( $pK_1$  e  $pK_2$ ) com um erro de 0,00005.

Comparando-se todos os resultados obtidos via os procedimentos propostos e os dados de literatura verificou-se que o erro (%) ultrapassou em alguns poucos casos a casa dos 10%. Isso indica uma boa correlação entre os métodos, e desta forma pode-se ressaltar a possibilidade de verificar os valores necessários ao cálculo da densidade superficial de carga sem o uso da curva condutimétrica.

Como sugestões para continuidade do presente trabalho, abrem-se muitas possibilidades futuras:

- verificação da quantidade mínima de dados a serem obtidos na fase experimental, bem como, o espaçamento mínimo entre estes;
- montagem de uma curva de evolução de desvios em função do grau dos polinômios gerados em um ajuste de curvas e desta forma realizar uma comparação entre os valores obtidos em diferentes intervalos de busca;
- gerar o ajuste de curvas trabalhando outras aproximações via funções exponenciais ou logarítmicas, tendo em vista, que o cálculo da derivada já não será tão simples quanto a calculada sobre um polinômio;
- estudo mais aprofundado sobre a função de aptidão usada no algoritmo genético e no Solver incluindo-se outras restrições que possam direcionar melhor as soluções possíveis;

Para finalizar é importante frisar que a realização de tais procedimentos e do programa de computador traz consigo a possibilidade de realização de muitas simulações, testes e comparações, ampliando muito as possibilidades de análise e aplicação dos nanocoloides magnéticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Duran, N; Mattoso, L.H.C.; Morais, P.C.M. *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- [2] Rangel, R.N. *Colóides: um estudo introdutório*. São Paulo: LCTE Editora, 2006.
- [3] Ferreira, M.A. *Caracterização Eletroquímica de Colóides Magnéticos visando a Aplicações Nanotecnológicas Nanobiotecnológicas*. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasil: 2008.
- [4] Campos, A.F.C.; Tourinho, F.A.; Silva, G.J.; Lara, M.C.F.L.; Depeyrot, J. *Eur. Phys. J. E* 6 (2001) 29.
- [5] Campos, A.F.C. *Tese de Doutorado*. Universidade de Brasília. Brasil: 2005.
- [6] Medeiros, W.C. *Utilização de parâmetros QuEChERS na comparação de métodos de determinação da densidade superficial de carga estrutural de nanocolóides magnéticos*. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasil: 2014.
- [7] Prestes, O.D.; Friggi, C.A.; Adaime, M.B.; Zanella R. *Quim. Nova*. 6 (2009) 1620.
- [8] Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, (2003).
- [9] Borkovec, M., Papastavrou, G. *Current Opinian in Colloid & Interface Science* 2008, 13(6), 429.
- [10] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. *Principles of Instrumental Analysis*. 5<sup>th</sup> ed. Saunders College Publishing: 1992, ch. 22.
- [11] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 8<sup>th</sup> ed. Thomson: Toronto, 2004, ch. 21.
- [12] Israelachvili, J. *Intermolecular & Surface Forces*, 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press: London, 1992.
- [13] Hunter, R. J. *Zeta Potencial in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press: London, 1981.
- [14] Stumm, W., Morgan, J.J. *Aquatic Chemistry: Na Introduction Emphasizing Chemical Equilibria In Natural Waters*, 3<sup>rd</sup> ed. J. Willey & Sons: New York, 1981.
- [15] Campos, A.F.C., Tourinho, F.A., Silva, G.J., Lara, M.C.F.L. Aquino, R., Depeyrot, J. *Braz. J. Phys.* 2002, 32, 501.
- [16] Zuyi, T. Wenming, D. *J. Colloid Inter. Sci.* 1998, 208, 248.
- [17] Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press: Oxford, 1994.
- [18] Campos, A.F.C., Cotta, T.A.P.G., Tourinho, F.A., Depeyrot, J. *Progr. Colloid Polym. Sci.* 2004, 126, 86.
- [19] Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* 51(1929)1010.
- [20] Gran G., *Acta Chem. Scand.*, 4, 559 (1950)
- [21] Gran G., *Analyst*, 77, 661 (1952).
- [22] Pehrsson, L., Ingman, F., Johansson A. *Acid-Base Titrations by stepwise additions of equal volumes of titration with special reference to automatic titrations – I*. *Talanta*, vol. 23. Pp 769-780. Pergamon Press, 1976.
- [23] Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., Bolt G.H., *J. Colloid Inter. Sci.* 133(1989)91.
- [24] Ktaz, L. E., Hayes K. F., *J. Colloid Inter. Sci.* 170(1995) 477.
- [25] Gans P., Sabatini, A., Vacca A. *Talanta* 43 (1996) 1739.
- [26] Hayes, K.F., Roe, A.L., Brown, G.E, Hodgson, K.O., Leckie, J.O., Parks, G.A. *Science* 238(1987) 783.
- [27] Hayes, K.F., Redden, G., Ela, J.O., Leckie, J.O., Parks, G.A. *J. Colloid Inter. Sci.* 142(1991)448.
- [28] Davis, R.O., Parks, G.A. *Surf. Colloid Sci.* 12(1982)119.

- [29] Tourinho F.A., Franck R., Massart, R. *Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalto ferrites*. *J. Mater. Sci*, v. 25, p. 3249-3254, 1990.
- [30] J.A. Gomes, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, R. Aquino, G.J. Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski. *J. Phys Chem. C*. 112 (2008) 6220.
- [31] Hammond, C. *The basics of Crystallography and diffraction*. Oxford University Press: New York. USA, 1997
- [32] Klug, H.P., Alexander, L.E. *X-ray Diffraction Procedures*. J. Wiley & Sons Inc.: New York USA, 1962
- [33] Chromiak, E. *Analyst* 1995, 120, 149.
- [34] Dean, J. A. (Editor); *Lange's Handbook of Chemistry*, Mc-Graw-Hill Book Company: New York, 1973.
- [35] Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press: Oxford, 1994.
- [36] Campos, A.F.C, Aquino, R., Tourinho, F.A., Depeyrot, J. *Probing interface and finite size effects in magnetic ferrite nanoparticle by electrochemical measurements*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 2847-2849.
- [37] Campos, A.F.C, Aquino, R., Tourinho, F.A., Lara, M.C.F.L., Depeyrot, J. *Size dependence of the surface charge density in EDL-MF*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252 (2002) 29-31.
- [38] Campos, A.F.C, Aquino, R., Tourinho, F.A., Paula, F.L.O., Depeyrot, J. *Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids*. *Eur. Phys. J. E* (2013) 36:42
- [39] Campos, filho, F. F. *Algoritmos Numéricos*. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- [40] Franco, N. B. *Cálculo Numérico*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.
- [41] Burden, R. L., Faires, J. D. *Análise Numérica*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003.
- [42] Chapra, S. C, Canale, R. P. *Métodos Numéricos para Engenharia*. 5ª ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2008.
- [43] Linden, R. *Algoritmos Genéticos*. 2ª ed. Rio de Janeiro: Brasport, 2008.