

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

RONNY AMARILDO CAYTANO TERÁN

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR VIRTUAL PARA A
PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA FINAIS
EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.**

Florianópolis-SC

2009

RONNY AMARILDO CAYTANO TERÁN

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR VIRTUAL PARA A
PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA FINAIS
EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco
Machado
Orientador

Florianópolis-SC
2009

RONNY AMARILDO CAYTANO TERÁN

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR VIRTUAL PARA A
PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA FINAIS
EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós- Graduação em Engenharia Química.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco
Machado
Orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco
Machado

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

Dr. André Lourenço Nogueira

*Dedico este trabalho a
minha avó Rosa (In
Memoriam), pelo amor
incondicional, apoio e
exemplo na minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, ao Laboratório de Controle de Processos, à Termotécnica Ltda., pela disposição dos dados e pelos recursos que permitiram a realização deste trabalho.

Ao Professor Ricardo Antônio Francisco Machado pela orientação e diretrizes deste trabalho e pelo apoio constante.

Minha gratidão a minha família, que apesar da distância sempre estiveram me apoiando.

Agradeço aos colegas que participaram no desenvolvimento deste trabalho, Marcelo, Caio, Cristiane, Raquel, Thais e Dieizon.

A todos os colegas de laboratório, professores e funcionários que me acolheram, conviveram e contribuíram nestes anos. Aos amigos(as) Licínia, Ana Paula, Sinara, Gabriel, Rafael, Leandro, Joel, André e demais colegas do laboratório pela amizade e companheirismo durante esta jornada.

RESUMO

A possibilidade de se utilizar sensores virtuais para predição e monitoramento de algumas variáveis físico-químicas, são interessantes quando se tratam de sistemas heterogêneos de polimerização, como nas reações de polimerização em emulsão e suspensão. Apesar de existirem alguns equipamentos e técnicas bem estabelecidas para tais medidas *off-line e on-line*, o tempo de resposta é elevado para fins de controle de processos. Em outros casos, quando são utilizados sensores físicos “in situ”, estes podem influenciar nas condições operacionais ou então estarem sujeitos à formação de aglomerados em sua superfície resultando na degradação e confiabilidade da medida. Como exemplo típico, pode ser citado a aplicação de medidas de espectroscopia na região de infravermelho próximo (NIRS) em reações de polimerização em suspensão, em que as medidas iniciais são confiáveis devido à baixa viscosidade do meio reacional. Entretanto, a medida que o efeito gel se torna pronunciado, ocorre a formação de aglomerados na sonda o que pode degradar o sinal medido. Diante de tais dificuldades, associados ainda ao elevado custo na instalação, manutenção e operação da instrumentação, o uso de sensores virtuais têm se difundido na área de processos de polimerização. Neste trabalho foi desenvolvido um sensor virtual empregando técnicas baseadas em redes neurais artificiais (RNAs). O modelo gerado através de RNAs têm a vantagem de serem computacionalmente eficientes, de fácil construção e implementação e ainda capazes de incorporar as variações do processo que não são possíveis de serem incorporados num modelo fenomenológico convencional. As RNAs foram treinadas com um conjunto de dados obtidos de uma unidade industrial de produção de poliestireno

expansível em ciclos de batelada. As variáveis de entradas selecionadas foram: as temperaturas do reator, as temperaturas da camisa do reator e as pressões ao longo do ciclo da reação, e as variáveis de saída foram: o teor de pentano, o monômero residual, a massa molar média viscosimétrica, e as frações granulométricas no final de cada. A RNA com o algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt mostrou-se mais eficiente que *Backpropagation* padrão, pois apresentou um erro quadrático médio menor, além de precisar de menos épocas da etapa de treinamento, Porém, apresentou-se com uma boa capacidade de generalização para o novo conjunto de dados na etapa de validação. Desta forma, conclui-se que os resultados foram satisfatórios. O sensor virtual conseguiu bons resultados na predição das variáveis de interesse no final de cada reação através da utilização das variáveis secundárias do processo.

ABSTRACT

The possibility of using soft-sensors for monitoring and prediction of physico-chemical variables, are useful when dealing with heterogeneous polymerization systems, such as emulsion and suspension polymerization reactions. Although, there are some techniques and equipment well established for such off-line and on-line measures, the response time is high for purposes of processes control. In other cases, where physical sensors are used "in situ", it can be influenced on the operating conditions or be subject to the formation of agglomerates on the surface resulting in the degradation and reliability of the measures. As a typical example, may be mentioned the application of near infrared spectroscopy (NIRS) in polymerization reactions, where the initial measures are reliable due to low viscosity of the reaction medium. However, as the gel effect becomes pronounced, occurs the formation of agglomerates in the probe which can degrade the signal measured. Faced with such difficulties, even the high cost involved in installation, maintenance and operation of the instrumentation, the use of virtual sensors have been widely used in the polymerization reaction process. In this work was developed a soft-sensor employing techniques based on artificial neural networks (ANNs). The model generated by an ANNs have the advantage of being computationally efficient, easy construction and implementation and also be able to incorporate the changes of the process that are not possible to be incorporated into a conventional phenomenological model. The ANNs were trained with a dataset obtained from a plant for the production of expandable polystyrene in batch cycles. The input variables selected were: temperatures of the reactor, temperatures of the

jacket and the reactor pressures during the reaction cycle, and the output variables were the percentage of pentane, residual monomer, average molar mass and the size fractions in the final of each reaction. The ANN with the Levenberg-Marquardt algorithm was more efficient than the standard backpropagation algorithm; the Levenberg-Marquardt algorithm presented a lower mean square error, and need less time in the training step, however, showed a better generalization for the new dataset presented at the validation step. At this time, it is concluded that the results were satisfactory. The virtual sensor has good results predicting the variables of interest at the end of each reaction using secondary variables of the process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fluxograma do processo de polimerização em suspensão do estireno.	13
Figura 2.2 - Rede neural artificial com duas camadas intermediária. ..	29
Figura 2.3 - Modelo não linear de um neurônio artificial.	29
Figura 2.4 – Funções de ativação.	30
Figura 2.5 – Rede neural <i>feedforward</i>	33
Figura 3.1 - Fluxograma simplificado do processo produtivo.	40
Figura 3.2 - Reator, misturador e tanque pulmão.	41
Figura 3.3 - Viscosímetro Ubbelohde.	45
Figura 3.4 – Perfis de temperatura.	49
Figura 3.5 – Perfil de pressão.	50
Figura 3.6 – (a) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios na camada intermediária e um neurônio na camada de saída, (b) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios nas camadas intermediárias e um neurônio na camada de saída.	54
Figura 3.7 – (a) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios na camada intermediária e três neurônios na camada de saída, (b) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios nas camadas intermediárias e três neurônios na camada de saída.	56
Figura 3.8 – (a) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios na camada intermediária e seis neurônios na camada de saída, (b) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios nas camadas intermediárias e seis neurônios na camada de saída.	57
Figura 3.9 – (a) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios na camada intermediária e nove neurônios na camada de saída, (b) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios nas camadas intermediárias e nove neurônios na camada de saída.	59
Figura 4.1 – Erros quadráticos médios (MSEs) para a predição do teor de pentano, (a) Algoritmo de treinamento Levenberg – Marquardt, (b) Algoritmo treinamento por Gradiente Descendente.	65
Figura 4.2 – RNAs que apresentaram os melhores resultados em relação ao MSEs para a predição do teor de pentano.	66

Figura 4.3 – Erros quadráticos médios (MSEs) para a predição de monômero residual, (a) Algoritmo Levenberg–Marquardt, (b) Algoritmo Gradiente Descendente.....	67
Figura 4.4 – MSEs das RNAs para a previsão de monômero residual.	68
Figura 4.5 – Erros quadráticos médios (MSEs) para a predição de massa molar média viscosimétrica, (a) Algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt (LM), (b) Algoritmo de treinamento Gradiente Descendente (GD).....	69
Figura 4.6 - RNAs com melhores desempenhos para a predição da massa molar média viscosimétrica.....	70
Figura 4.7 – Erros quadráticos médios (MSEs) para a previsão do teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica, (a) Algoritmo Levenberg–Marquardt (LM), (b) Algoritmo Gradiente Descendente (GD).....	71
Figura 4.8 – MSEs para a predição do teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica.	72
Figura 4.9 – Erros quadráticos médios (MSE) para a predição das frações granulométricas no final da cada reação, (a) Algoritmo Levenberg–Marquardt (LM), (b) Algoritmo Gradiente Descendente (GD).....	74
Figura 4.10 - RNAs com melhores desempenhos para a predição das frações granulométricas.	75
Figura 4.11 – Erros quadráticos médios (MSEs) para a predição do teor de pentano, monômero residual, massa molar média viscosimétrica e as frações granulométricas, (a) Algoritmo de treinamento Levenberg – Marquardt, (b) Algoritmo Gradiente Descendente.	76
Figura 4.12 – RNAs para a predição do teor de pentano, o monômero residual, a massa molar média viscosimétrica e das frações granulométricas.....	77
Figura 4.13 – Predição para o teor de pentano.....	80
Figura 4.14 – Predição para o monômero residual.	81
Figura 4.15 – Previsão para a massa molar média viscosimétrica.	82
Figura 4.16 – Predição para o teor de pentano.....	83
Figura 4.17 – Predição para o monômero residual.	84
Figura 4.18 – Predição para a massa molar média viscosimétrica.....	84
Figura 4.19 - Desempenho das RNAs para a predição das frações granulométricas das reações, (a) Reação R-689, (b) Reação R-830, (c) Reação R-1013, (d) Reação R-1179 e (e) Reação R-1324.....	88
Figura 4.20 - Desempenho das RNAs para a predição do: (a) Teor de pentano, (b) Monômero residual, (c) Massa Molar Média	

Viscosimétrica, e as frações granulométricas para as reações, (d) R-689, (e) R-830, (f) R-1013, (g) R-1179 e (h) R-1324.	93
Figura 4.21 - Sensor virtual.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Variáveis que afetam a distribuição de tamanho de partícula.....	8
Tabela 2.2 - Sensores para medidas em reatores de polimerização.....	15
Tabela 3.1 - Frações granulométricas do EPS.....	46
Tabela 3.2 – Topologias das redes neurais artificiais selecionadas.....	53
Tabela 4.1 – Algoritmos de treinamento e funções de ativação.....	63
Tabela 4.2 - Número de neurônios nas camadas intermediárias e de saída.....	64
Tabela 4.3 – Redes neurais artificiais para a previsão do teor de pentano.....	67
Tabela 4.4 - RNAs para a predição do monômero residual.....	69
Tabela 4.5 – RNAs para a predição da massa molar média viscosimétrica.....	71
Tabela 4.6 – RNAs para a predição do teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica.....	73
Tabela 4.7 – RNAs para a predição das faixas granulométricas.....	75
Tabela 4.8 – RNAs para a predição de teor de pentano, monômero residual, massa molar média viscosimétrica e as frações granulométricas.....	78
Tabela 4.9 – Redes neurais artificiais treinadas com um neurônio na camada de saída.....	79
Tabela 4.10 – Redes neurais artificiais com três neurônios na camada de saída, para a predição do teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica.....	83
Tabela 4.11 – Redes neurais artificiais com seis neurônios na camada de saída, para a predição das frações granulométricas.....	86
Tabela 4.12 – Redes neurais artificiais treinadas com nove neurônios na camada de saída, para a predição do teor de pentano, o monômero residual, a massa molar média viscosimétrica e as faixas granulométricas.....	89
Tabela 4.13 – Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de treinamento gradiente descendente para a predição do teor de pentano.....	95
Tabela 4.14 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt para a predição do teor de pentano.....	96

Tabela 4.15 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de treinamento gradiente descendente para a predição do monômero residual.....	96
Tabela 4.16 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt para a predição do monômero residual.....	97
Tabela 4.17 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de gradiente descendente para a predição da massa molar média viscosimétrica.....	97
Tabela 4.18 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt para a predição da massa molar média viscosimétrica.....	98
Tabela 4.19 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais para a predição das frações granulométricas.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência nacional de vigilância sanitária
GD	Algoritmo de treinamento gradiente descendente
LM	Algoritmo de treinamento <i>Levenberg-Marquardt</i>
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
CSTR	Reator tanque de agitação contínua
STMMA	Copolímeros de estireno-metacrilato de metila
GPC	Cromatografia de permeação gel
GC	Cromatografia gasosa
HPLC	Cromatografia líquida de alto desempenho
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
MAE	Erro absoluto médio
ME	Erro médio
PE _t	Erro percentual
MPE	Erro percentual médio
MAPE	Erro percentual médio absoluto
MSE	Erro quadrático médio
MSEs	Erros quadráticos médios
UV	Espectroscopia de UV
ER	Espectroscopia Raman
SAN	Estireno-acrilonitrila
SMA	Estireno-anidrido maléico
GLP	Gás liquefeito de petróleo
MM	Massa molar média viscosimétrica
MI	Índice de fluidez
MR	Monômero residual
NIR	Espectrofotometria na região do infravermelho próximo
T	Número de neurônios das camadas de saída

N	Numero de neurônios das camadas intermediárias
PVP	Poli(cloreto de vinila)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
GPPS	Poliestireno de propósito geral
EPS	Poliestireno expansível
PIP	Ponto de identificação da partícula
PR	Pressão do reator
RNA	Rede neural artificial
RNAs	Redes neurais artificiais
T _C	Temperatura da camisa do reator
T _g	Temperatura de transição vítrea
TP	Teor de pentano
TR1	Temperaturas do reator
TR2	Temperaturas do reator

LISTA DE SIMBOLOS

φ	Função de ativação
$\underline{\delta}^M$	Regra delta generalizada
α	Taxa de aprendizado
μ	Parâmetro para o desempenho do algoritmo Leberverg-Marquardt
x_j	Entrada externa para o neurônio j
w_{kj}	Peso do neurônio j na camada k
b_k	Bias para o neurônio j na camada k
j	Neurônio j
k	Camada k
y_k	Saída do neurônio k
$n^{k+1}(i)$	Saída para o neurônio i
$w^{k+1}(i, j)$	Peso do neurônio j na camada k
$a^k(j)$	Variável de entrada para o neurônio k
$b^{k+1}(i)$	Bias para a camada $k + 1$
f^{k+1}	Função de ativação
M	Número de camadas intermediárias
\underline{p}	Vetor de variáveis na camada de entrada
\underline{a}^k	Vetor de entrada para o neurônio i na camada k
\underline{a}^{k+1}	Vetor de saída para o neurônio i na camada $k+1$
\underline{b}^{k+1}	Vetor de bias para o neurônio i na camada $k+1$
\underline{t}_q	Alvos para a correção da função objetivo

V	Função objetivo
I	Matriz identidade
$e(x)$	Função erro
J	Matriz Jacobiana
X_k	Peso do neurônio na camada k

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo	2
1.1.1. Objetivos específicos.....	2
1.2. Estrutura do trabalho	2
CAPÍTULO II	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Conceitos básicos sobre polímeros e reações de polimerização	4
2.1.1. Introdução às técnicas de polimerização	4
2.1.1.1 Polimerização em massa	5
2.1.1.2 Polimerização em suspensão.....	5
2.1.2. Poliestireno.....	10
2.2. Monitoramento de reatores de polimerização.....	14
2.2.1. Introdução	14
2.2.2. Sensores e equipamentos para monitoramento de reações	
de polimerização	16
2.2.2.1 Medidas de densidade	16
2.2.2.2 Medidas de viscosidade.....	16
2.2.2.3 Medidas calorimétricas	17
2.2.2.4 Métodos cromatográficos.....	17
2.2.2.5 Espectroscopia e fluorescência	18
2.2.2.6 Estimadores de estado / filtros	20
2.3. Sensores virtuais	20
2.3.1. Introdução	20
2.3.2. Vantagens dos sensores virtuais	21
2.3.3. Tipos de sensores virtuais	23

2.3.4.	Metodologia para desenvolvimento de sensores virtuais (soft-sensos)	26
2.3.4.1	Compreensão preliminar do processo	26
2.3.4.2	Qualidade dos dados experimentais	26
2.3.4.3	Determinação e validação do sensor virtual	26
2.4.	Redes neurais artificiais.....	27
2.4.1.	Importância da utilização das redes neurais artificiais.	27
2.4.2.	Conceitos básicos sobre redes neurais artificiais	28
2.4.3.	Topologias das redes neurais artificiais	31
2.4.4.	Algoritmos de treinamento.....	33
2.4.5.	Critérios de parada	37
2.4.6.	Coleta dos dados	38
CAPITULO III.....		39
MATERIAIS E MÉTODOS		39
3.1.	Descrição da unidade industrial	39
3.1.1.	Carregamento do reator.....	41
3.1.2.	Reação de polimerização em suspensão, impregnação e descarga do reator	42
3.2.	Caracterização do poliestireno	43
3.2.1.	Massa molar média	43
3.2.2.	Análise granulométrica	45
3.2.3.	Agente de expansão	46
3.2.4.	Monômero residual	47
3.3.	Seleção das variáveis.....	48
3.4.	Coleta de dados	50
3.4.1.	Tratamento dos dados coletados	51
3.5.	Desenvolvimento da rede neural artificial.....	51
3.5.1.	Determinação da estrutura da rede neural artificial	52
3.5.2.	Avaliação das redes neurais artificiais	60

CAPÍTULO IV	62
RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. Etapa de treinamento	62
4.1.1. Análise das redes neurais artificiais com um neurônio na camada de saída.....	64
4.1.1.1 Teor de pentano.....	65
4.1.1.2 Monômero residual	67
4.1.1.3 Massa molar média viscosimétrica	69
4.1.2. Análise das redes neurais artificiais com três neurônios na camada de saída.....	71
4.1.3. Análise das redes neurais artificiais com seis neurônios na camada de saída.....	73
4.1.4. Análise das redes neurais artificiais com nove neurônios na camada de saída.....	76
4.2. Etapa de validação	78
4.2.1. Validação das redes neurais artificiais com um neurônio na camada de saída.....	79
4.2.1.1 Redes neurais artificiais treinadas para a predição do teor de pentano	79
4.2.1.2 Redes neurais artificiais treinadas para a predição do monômero residual.....	80
4.2.1.3 Redes neurais artificiais treinadas para a predição da massa molar média viscosimétrica	81
4.2.2. Análise das redes neurais artificiais treinadas com três neurônios na camada de saída	82
4.2.3. Análise das redes neurais artificiais treinadas com seis neurônios na camada de saída	85
4.2.4. Análise das redes neurais artificiais com nove neurônios na camada de saída.....	89
4.3. Medidas de desempenho das redes neurais artificiais	95
4.3.1. Medidas de desempenho das RNAs para a predição do teor de pentano	95

4.3.2. Medidas de desempenho das RNAs para a predição do monômero residual.....	96
4.3.3. Medidas de desempenho das RNAs para a predição da massa molar média viscosimétrica.....	97
4.3.4. Medidas de desempenho das RNAs para a predição das frações granulométricas	98
CAPÍTULO V	104
CONCLUSÕES	104
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
APÊNDICE.....	116
Apêndice I.....	116
Apêndice II.....	122

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As variáveis de interesse em processos químicos são normalmente variáveis físicas, variáveis químicas e variáveis físico-químicas, sendo que as mais comuns de serem medidas são: a temperatura, a pressão, a vazão, etc. Para estas variáveis físicas, existe uma grande variedade de sensores e transdutores com boa precisão nas medições, disponíveis a custos bastante acessíveis para a indústria e que operam com tempos de resposta relativamente baixos.

Quando se trata de medir as variáveis químicas e físico-químicas, a situação, em termos de medidores, fica mais difícil. Na maior parte, as análises são feitas em laboratório, através da coleta de amostras, sendo que o tempo de resposta pode ser de minutos ou até mesmo horas. E mesmo que se disponha de um analisador em linha, o atraso na medição pode ser longo e o custo da instrumentação muito elevado. Infelizmente, tal tipo de analisador não está disponível em muitas situações práticas na indústria. Neste sentido, os sensores virtuais, podem ser considerados como uma possível opção para estimar as variáveis de interesse nestas situações.

A possibilidade de se utilizar sensores virtuais para a predição de algumas variáveis como, por exemplo: a conversão, massa molar, distribuição de tamanho de partícula, é interessante quando se tratam de sistemas heterogêneos de polimerização, como nas reações de polimerização em emulsão e suspensão. Apesar de existirem alguns equipamentos e técnicas bem estabelecidas para estas medidas, o tempo de resposta é elevado para fins de controle de processos. Diante de tais dificuldades, associados ainda ao elevado custo destes equipamentos, o uso de sensores virtuais têm se difundido na área de processos de polimerização.

Este trabalho propõe o desenvolvimento de um sensor virtual fazendo uso de técnicas de inteligência artificial, mais especificamente das redes neurais artificiais na predição das propriedades físico-químicas finais em reações de polimerização em suspensão em batelada.

Neste capítulo serão apresentados os objetivos para a realização deste trabalho.

1.1. Objetivo

Desenvolver um sensor virtual (*Soft-sensor*) para a predição das propriedades físico-químicas finais em reações de polimerização em suspensão em batelada, empregando técnicas baseadas em redes neurais artificiais.

1.1.1. Objetivos específicos

- Estudar as diferentes técnicas de polimerização, com ênfase no processo de polimerização em suspensão;
- Levantamento dos sensores e equipamentos para medidas *on-line* e *off-line* das propriedades físico-químicas em reações de polimerização;
- Coletar e utilizar dados industriais para o desenvolvimento do sensor virtual;
- Analisar os dados coletados para as diferentes etapas do desenvolvimento do sensor virtual;
- Selecionar as variáveis de entrada e as variáveis de saída, para a etapa de treinamento das redes neurais artificiais;
- Identificar as redes neurais artificiais utilizadas no desenvolvimento de sensores virtuais em processos químicos;
- Desenvolver e treinar diferentes redes neurais artificiais;
- Avaliar o desempenho do sensor virtual em um processo de polimerização operando em regime de batelada.

1.2. Estrutura do trabalho

Este trabalho de dissertação está estruturado em cinco capítulos. No Capítulo I, apresenta-se uma introdução referente ao assunto abordado e os objetivos do presente estudo.

O Capítulo II apresenta a revisão bibliográfica tratando dos principais conceitos relacionados a processo de polimerização, equipamentos e técnicas para a predição e monitoramento de reações de polimerização, sensores virtuais e, finalmente, as redes neurais artificiais.

O Capítulo III apresenta uma breve descrição da unidade industrial de onde foram coletados os dados para o desenvolvimento

deste trabalho, as técnicas analíticas utilizadas na caracterização do material polimérico sob estudo. Além disso, descrevem-se as variáveis de entrada e de saída empregadas para o desenvolvimento do sensor virtual, assim como, as ferramentas utilizadas para a construção da rede neural artificial, por fim, as medidas utilizadas no desempenho das redes neurais artificiais quando utilizado um novo conjunto de dados na etapa de validação.

No Capítulo IV são apresentados os resultados referentes às etapas de treinamento, teste e validação das redes neurais artificiais e finalmente validação do desempenho da rede neural artificial como sensor virtual.

E para finalizar, o Capítulo V apresenta as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Conceitos básicos sobre polímeros e reações de polimerização

Nesta seção será realizada uma breve introdução sobre as técnicas de polimerização empregadas industrialmente. Posteriormente, será apresentada de forma sucinta, a teoria associada à técnica da polimerização em massa e, mais detalhadamente, a da polimerização em suspensão. Finalmente será apresentada uma breve descrição sobre o poliestireno expansível (EPS - *Expandable Polystyrene*).

2.1.1. Introdução às técnicas de polimerização

Diferentes técnicas de polimerização são utilizadas industrialmente na obtenção de polímeros com diferentes características. Dentre as principais técnicas utilizadas na produção comercial de resinas poliméricas podem-se citar as polimerizações em massa, solução, emulsão e suspensão (MANO, 1985). Estas técnicas podem ser utilizadas de forma isolada ou combinadas a outras técnicas, como por exemplo, a associação da polimerização em massa com a suspensão nos processos em semi-suspensão (COAN, 2008), ou ainda a combinação da polimerização em suspensão com a emulsão na produção de partículas do tipo casca-núcleo, também conhecidas como core-shell (JÖNSSON *et al.*, 1991; LENZI *et al.*, 2003; LENZI *et al.*, 2004; GONÇALVES, 2008).

Dependendo da técnica empregada e o tipo de equipamento utilizado para conduzir uma reação de polimerização, um mesmo polímero pode ser obtido com propriedades e aplicações completamente diferentes. Portanto, na hora de se especificar um material polimérico não basta apenas especificar suas propriedades físico-químicas, deve-se também especificar o tipo de processo através do qual o material polimérico será manufaturado. Por este motivo, costuma-se dizer que os polímeros são produtos do processo (MCGREAVY, 1994).

Tendo em vista o foco do trabalho em questão e a ausência de relação com a técnica de polimerização em suspensão; as técnicas de polimerização em solução e emulsão não serão apresentadas neste trabalho.

2.1.1.1 Polimerização em massa

A técnica de polimerização em massa nada mais é do que uma reação homogênea onde o monômero é o próprio solvente do polímero formado. Estas reações podem ser iniciadas quimicamente (WALLIS *et al.*, 1975.a; WALLIS *et al.*, 1975.b), termicamente (HUSAIN e HAMIELEC, 1978; TIEN *et al.*, 1983; CHEN e NAUMAN, 1989; MAKAWANA *et al.*, 1997), ou ainda por meio de radiações ionizantes de alta ou baixa energia (ODIAN, 1970; BILLMEYER, 1984).

Uma polimerização em massa, iniciada quimicamente, apresenta como desvantagem a dificuldade de remoção dos vestígios de iniciador, além de fornecer um polímero com um grau de pureza um pouco inferior, se comparado com um polímero obtido com qualquer uma das outras formas de iniciação (térmica ou com radiação). Para estas outras formas de iniciação, tem-se no sistema apenas a presença do monômero e do polímero.

2.1.1.2 Polimerização em suspensão

A polimerização em suspensão é conduzida em um meio heterogêneo. Nestes sistemas, um ou mais monômeros são adicionados a um meio de baixa miscibilidade, geralmente água. Através de um sistema eficiente de agitação, a fase orgânica, se dispersa na fase aquosa contínua sob a forma de gotículas esféricas que podem variar de 100 a 5000 μm (ODIAN, 1970; BILLMEYER, 1984).

Durante uma polimerização em suspensão, as gotas individuais se submetem continuamente aos mecanismos de quebramento e coalescência. Como produto destas reações, tem-se partículas esféricas rígidas (pérolas), com um determinado tamanho médio e uma curva específica de distribuição dos tamanhos destas partículas (DTP).

Para que uma reação de polimerização em suspensão possa ser conduzida de forma estável, agentes estabilizantes, também conhecidos como agentes de suspensão, são empregados no sistema reacional. Portanto, a utilização de um ou mais agentes estabilizantes, juntamente com uma forte agitação, deve promover uma suspensão estável. Desta forma, evita-se uma aglomeração desastrosa das gotas de monômero-polímero durante a reação, o que poderia levar a separação das fases e, conseqüentemente, resultar na perda da reação.

Além do agente estabilizante, outros aditivos também podem ser adicionados em uma polimerização em suspensão, conferindo características específicas ao meio reacional. Neste caso, eletrólitos podem ser utilizados para modificar a tensão interfacial do sistema água-mônomo e, desta forma, melhorar a estabilidade da suspensão. Uma solução tampão ainda pode ser empregada para manter o pH da reação em um valor desejado, contribuindo para a estabilização da suspensão.

Assim como nas reações de polimerização em massa ou em solução, uma polimerização em suspensão pode ser iniciada quimicamente, termicamente ou utilizando-se radiações de baixa ou alta energia. A produção comercial de resinas em suspensão usualmente emprega iniciadores químicos, normalmente peróxidos ou compostos do tipo azo, que podem ser monofuncionais (MACHADO, 2000; GONÇALVES, 2003; NEVES, 2003) ou multifuncionais (ARIOLI, 2003; VILLALOBOS, 1989). Misturas destes iniciadores (coquetéis) também podem ser utilizadas para iniciar uma polimerização em suspensão (ARIOLI, 2003).

Independente do tipo de iniciador químico empregado, é imprescindível que o mesmo seja solúvel apenas na fase orgânica para evitar qualquer reação de polimerização na fase aquosa que leve à formação de uma fração de aglomerados poliméricos com massas molares e estruturas indesejáveis que possam inclusive afetar a estabilidade da suspensão.

Após o início de uma polimerização em suspensão, todas as reações químicas inerentes a este sistema ocorrem estritamente na fase orgânica, ou seja, nas gotas dispersas. Desta forma, considera-se que cada uma das gotas presentes no meio reacional comporta-se como se fossem pequenos reatores em batelada (DOWDING *et al.*, 2001), envoltos pela fase contínua que atua como um sistema de refrigeração (MCGREAVY, 1994). Além disso, é muito comum assumir que dentro destas gotas dispersas a cinética da reação se comporta como se fosse à de uma polimerização em massa (ODIAN, 1970; HATATE *et al.*, 1981.a; BILLMEYER, 1984; BROOKS, 1990; YUAN *et al.*, 1991; KRICHELDORF *et al.*, 1992; DOWDING *et al.*, 2001). Considera-se ainda que o comportamento global do reator é o somatório do comportamento de cada gotícula presente no sistema reacional (MACHADO, 2000).

Assim como nas outras técnicas de polimerização, o controle da massa molar média e da curva de distribuição dos tamanhos das cadeias

poliméricas é uma operação de fundamental importância para definição das propriedades, aplicação e qualidade final das resinas produzidas em suspensão. Porém, nestes sistemas reacionais, ainda é imprescindível que haja um rigoroso controle das características morfológicas das partículas produzidas, como o diâmetro médio e a curva de distribuição dos tamanhos das partículas.

Estas propriedades influenciam diretamente no armazenamento e no transporte das partículas, e nas condições de processamento do material e qualidade final das peças formadas. No caso do poliestireno expansível, o controle destas propriedades morfológicas ainda influencia a impregnabilidade do agente expansor pelas partículas, a morfologia após a expansão e a capacidade de isolamento do material expandido (YANG *et al.*, 2000).

O grande desafio da engenharia das reações de polimerização em suspensão é controlar, de maneira eficaz, além das propriedades moleculares, as propriedades morfológicas das partículas poliméricas. Na maioria das vezes, é desejável produzir partículas com tamanhos uniformes, ou seja, uma curva de distribuição de tamanho muito pouco estreita. Segundo Dowding e Vincent (2000), o controle das taxas de quebraamento e coalescência é uma operação crítica para a produção de partículas poliméricas com uniformidade de tamanhos.

Diferentes estratégias podem ser empregadas para controlar as propriedades moleculares e morfológicas das partículas dentro de uma faixa de interesse. Basicamente, o tamanho médio e a forma das curvas de distribuição de tamanho das partículas são afetados por fatores geométricos, parâmetros operacionais e características físicas do meio de suspensão (YUAN *et al.*, 1991).

Na Tabela 2.1 apresentam-se as variáveis que afetam a distribuição de tamanho das partículas de polímero.

Tabela 2.1 - Variáveis que afetam a distribuição de tamanho de partícula.

<p>Fatores geométricos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reator: tipo, tamanho, razão entre sua altura e diâmetro; • Agitador: tipo, localização, razão entre o diâmetro do agitador e do reator; • Chicanas: presença ou ausência, tipo, localização, tamanho e número.
<p>Parâmetros operacionais:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Processo batelada ou contínuo; • Tempo de polimerização, se for batelada; • Tempo de residência, se for contínuo; • Frequência de agitação; • Razão volumétrica entre a fase orgânica (monomérica) e aquosa, chamada de <i>holdup</i>; • Temperatura da polimerização; • Agente estabilizante: se for orgânico, peso molecular, grau de hidrólise, razão entre os componentes; inorgânico, razão entre os componentes, e entre o agente estabilizante e o surfactante; • Eletrólitos: tipo e concentração; • Íons metálicos: tipo e concentração.
<p>Características físicas:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tensão interfacial entre a fase dispersa (orgânica) e contínua (geralmente aquosa); • Densidade da fase dispersa e contínua; • Viscosidade da fase dispersa e contínua; • pH do sistema.

Na prática, os fatores geométricos do reator e do agitador são determinados pela produtividade requerida, enquanto que os parâmetros operacionais são determinados, a princípio, pela cinética da reação de polimerização. Conseqüentemente, os fatores remanescentes, como o tipo e a intensidade da agitação, além do tipo e concentração do agente estabilizante, são utilizados no controle das propriedades morfológicas das partículas.

Normalmente, uma polimerização em suspensão pode ser classificada segundo três diferentes processos: Polimerização em

Pérolas, Polimerização em Pó, Polimerização em Massa-Suspensão (YUAN *et al.*, 1991).

Na Polimerização em Pérolas, o polímero produzido no interior das gotas é solubilizado pelo próprio monômero. Ao longo de uma polimerização em suspensão em pérolas, as gotas de monômero-polímero, inicialmente pouco viscosas, se transformam em partículas esféricas rígidas, podendo ser transparentes ou não, dependendo do sistema. Quando isto acontece, costuma-se dizer que foi atingido o ponto de identificação da partícula (PIP). Neste momento, tanto o fenômeno de quebramento quanto o de coalescência são nulos. A partir do PIP, as gotas possuem uma viscosidade tão elevada que já podem ser chamadas de partículas. Alguns exemplos de aplicação do processo de polimerização em suspensão em pérolas são a produção do poliestireno expansível (EPS) e de propósito geral (GPPS), do poli(metacrilato de metila), do poli(acetato de vinila) e do copolímero de estireno-divinilbenzeno.

Além dos exemplos de polímeros obtidos por polimerizações em suspensão, citados anteriormente, outros polímeros também podem ser obtidos através desta técnica, como é o caso de alguns polímeros de compostos vinílicos fluorados, dos copolímeros de estireno-metacrilato de metila (STMMA), estireno-anidrido maléico (SMA) e estireno-acrilonitrila (SAN) (KRICHELDORF, 1992).

Reações de polimerização conduzidas em suspensão apresentam algumas importantes vantagens sobre as outras técnicas de polimerização. Comparando com as reações conduzidas em meio homogêneo (massa e solução), a viscosidade global de um sistema reacional em suspensão é relativamente baixa, o que permite um excelente grau de mistura do meio. Conseqüentemente, estes sistemas são capazes de transferir facilmente o calor gerado para a camisa de resfriamento do reator durante todo o curso da reação. Desta forma, é possível ter um eficiente controle da temperatura da reação e, conseqüentemente, das propriedades moleculares do polímero formado (BROOKS, 1990). Além disso, o produto final já apresenta a forma particulada, eliminando do processo as etapas de extrusão e pelletização.

Comparando com os sistemas reacionais em emulsão, as polimerizações em suspensão geram um polímero com menor índice de impurezas, e o custo para separação do polímero da fase aquosa é bastante inferior (YUAN *et al.*, 1991). Polímeros em suspensão que não apresentam porosidade podem ser facilmente separados com simples

operações de centrifugação, como é o caso do poliestireno e do poli(metacrilato de metila). Se o polímero apresentar porosidade, ainda é necessário passá-lo por secadores tipo leito-fluidizado, como é o caso do poli(cloreto de vinila), também dito PVC. Polímeros em emulsão, como o PVC, necessitam ser filtrados, secos em grandes secadores do tipo spray-dry (atomizadores) e, finalmente, britados para separação dos aglomerados de partículas, também chamados de cenosferas. De uma forma geral, o custo global de processo de um polímero obtido em suspensão é inferior ao de um polímero obtido em emulsão principalmente pelo custo do processo de secagem.

Sistemas reacionais de polimerização em suspensão também apresentam algumas desvantagens quando comparados às outras técnicas de polimerização. Quando comparados aos sistemas homogêneos, possuem produtividade inferior para a mesma capacidade de um determinado reator, pois cerca de 50% desta capacidade é composta pela fase aquosa. Além disso, ainda é necessário tratar a água residual da fase contínua e lidar com os constantes problemas de formação de incrustações nas paredes do reator, chicanas, agitadores e outras superfícies internas que por ventura estejam em contato com o meio reacional. Copolímeros produzidos em suspensão, em processos descontínuos, apresentam sérios problemas de controle da composição do material produzido, sendo necessário operar o reator de forma semi-contínua (LENZI *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2004.a; SILVA *et al.*, 2004.b). Ao contrário das polimerizações em massa, solução e emulsão, é extremamente difícil produzir polímeros em suspensão de forma contínua, razão pela qual não há nenhum relato de aplicação deste tipo de processo na produção comercial de resinas em suspensão (YUAN *et al.*, 1991). Portanto, as reações de polimerização em suspensão são industrialmente conduzidas em reatores tipo tanques agitados que operam de forma descontínua (reatores batelada).

2.1.2. Poliestireno

O estireno, em reações de polimerização em suspensão, destina-se principalmente à produção de Poliestireno Expansível (EPS – *Expandable Polystyrene*) e Poliestireno de Propósito Geral (GPPS - *General Purpose Polystyrene*), muito utilizado na confecção de matérias descartáveis, como copos, pratos, etc. O poliestireno é também usado na fabricação de brinquedos, calçados, equipamentos para flutuação, como pranchas, tampas de garrafa, indústria farmacêutica (permite a

impressão e é inquebrável), artigos domésticos, como cabides, pentes, escovas de dente, copo, jarras, etc.

Por ser resistente ao calor, é usado na fabricação de embalagens, onde o material pode ser colocado a quente. Com o poliestireno, fabricam-se também espumas rígidas utilizadas em construção e refrigeração com isolamento contra o calor e o som, por exemplo, revestimento de forros, e em ar condicionados para isolamento contra choque. Suas excelentes propriedades elétricas (baixo fator de potência e elevada constante dielétrica) permitem a sua utilização na indústria elétrica e eletrônica.

O EPS trata-se de um plástico celular rígido, polimerizado a partir do monômero estireno, em cuja matriz polimérica é impregnado um agente expensor, geralmente isômeros de pentano, o qual, quando submetido a aquecimento, proporcionará a expansão da matriz, fazendo com que as pérolas de poliestireno, inicialmente com tamanho de no máximo 3 mm., possam atingir até 50 vezes o tamanho original, podendo então ser moldadas nos mais diferentes formatos.

O EPS reúne uma série de características que o tornam imbatível, tais como sua acentuada capacidade isolante termo acústico, sua grande resistência mecânica, e sua estabilidade diante dos materiais normalmente aplicados em obras, como cimento, cal, areia e gesso. Além disso, o EPS não serve como alimento para insetos e microorganismos, não entra em decomposição (apodrecimento), não mofa e ainda apresenta uma baixíssima absorção de água quando submerso ou em contato direto com ela. Podem-se citar como principais aplicações para o EPS a confecção de embalagens técnicas para produtos eletro-eletrônicos e para a linha branca (refrigeradores, condicionadores de ar, freezers, etc.), embalagem para alimentos, aplicações como isolante termo-acústico, além de seu emprego na construção civil.

Tanto o EPS quanto o GPPS podem ser fabricados no mesmo tipo de reator, sendo o tanque agitado com chicanas internas, operando em regime de batelada, o mais utilizado industrialmente. O processo original de produção de EPS mudou muito pouco desde o início da sua produção, as mudanças mais significativas resultaram da sofisticação de equipamentos e do surgimento de técnicas de controle mais efetivas. A representação esquemática do fluxograma do processo de produção de EPS, utilizado pelos produtores na década de 1960 é ilustrada na Figura

2.1. Uma descrição mais detalhada dos processos envolvidos pode ser encontrada em Bishop (1971).

O reator deve ser encamisado, de modo a permitir o controle da temperatura de polimerização durante o curso da reação. Além de levar a massa reacional até a temperatura de polimerização, o sistema deve permitir um resfriamento eficiente, pois esta reação apresenta alta exotermicidade, o que é uma característica da grande maioria das reações de polimerização. Quando o objetivo é a produção de EPS a reação é realizada em duas etapas. Na primeira a reação ocorre a pressão atmosférica e a baixa temperatura, geralmente entre 80 e 90°C. Na segunda etapa, o reator é pressurizado, de 6 a 10 bar, sendo adicionado o agente de expansão, geralmente n-pentano ou n-butano, e aquecido entre 120 e 150°C, permanecendo nesta temperatura até que a reação seja completa e ocorra a impregnação das pérolas pelo agente de expansão. As etapas posteriores seguem no fluxograma da Figura 2.1.

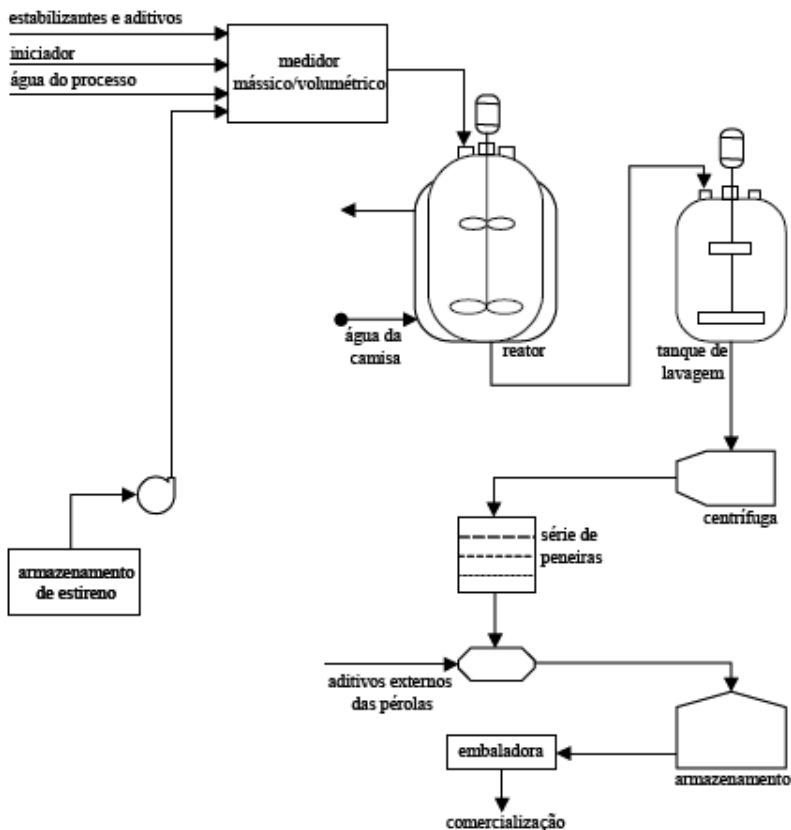


Figura 2.1 - Fluxograma do processo de polimerização em suspensão do estireno.

Fonte: VILLALOBOS (1989).

Como as polimerizações em suspensão são conduzidas geralmente em meio aquoso, a viscosidade da suspensão é relativamente baixa e impelidores tipo turbina podem ser utilizados para proporcionar a agitação necessária.

O processo de polimerização do estireno em suspensão, os mecanismos os efeitos que acontecem são descritos no Anexo I.

2.2. Monitoramento de reatores de polimerização

O objetivo desta seção é apresentar uma revisão dos trabalhos encontrados sobre as técnicas de predição e monitoramento on-line e off-line realizadas em reações de polimerização.

2.2.1. Introdução

Nas últimas décadas o monitoramento e o controle de reações de polimerização foram alvos de muita dedicação e de uma série de trabalhos. Este processo, porém, vem sendo retardado pela dificuldade no desenvolvimento de sensores robustos para realizar medidas em linha (on-line) das propriedades do polímero formado.

MacGregor *et al.* (1984) apontavam a instrumentação em linha como o elo mais fraco nos esquemas de controle de reatores de polimerização, impedindo o monitoramento adequado e o controle em malha fechada da qualidade do polímero. Estas dificuldades advêm, principalmente, da natureza físico-química dos processos de polimerização.

Sayer (1999) apontava que em sistemas de polimerização em emulsão, onde a baixa viscosidade do meio reacional (quando comparados com polimerizações em massa) poderia resultar em monitoramento em linha mais simples, a natureza coloidal e termodinamicamente instável destes sistemas promove a incrustação, e às vezes, até mesmo o entupimento de tubos, bombas e válvulas do sistema de amostragem, dificultando e muitas vezes até mesmo inviabilizando o monitoramento em linha.

Normalmente, a qualidade de um dado polímero está relacionada às propriedades finais, tais como a resistência mecânica, propriedades adesivas e dureza, que dificilmente são, ou podem ser, medidas em linha. Portanto, são medidas variáveis operacionais do reator (temperatura, pressão, nível, vazão) e outras propriedades (massa molar, composição, conversão, número e tamanho de partículas) que são relacionadas às propriedades finais do polímero através de modelos matemáticos.

Na revisão de Chien e Penlidis (1990) os sensores em linha para reatores de polimerização foram divididos em duas categorias: sensores para monitorar a operação do reator e sensores para monitorar as

propriedades do polímero formado conforme é apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Sensores para medidas em reatores de polimerização.

Operação do reator	Propriedades do polímero
Temperatura	Densidade
Pressão	Viscosidade
Vazão/Quantidade	Variáveis substitutas
Nível	Tensão superficial
	Índice de refração/constante dielétrica/concentração
	Balanço de energia do reator (Calorimetria)
	Composição
	Espalhamento de luz
	Métodos cromatográficos
	Estimadores de estados/filtros
	Espectroscopia/fluorescência
	Ultrassom
	Fibras óticas
	Robótica

Fonte: CHIEN e PENLIDIS (1990)

Segundo Chien e Penlidis (1990), a maioria das aplicações está centrada na primeira categoria da Tabela 2.2; porém, expectativas futuras se encontram na segunda categoria.

E considerando ainda que os sensores da primeira categoria sejam normalmente mais simples, embora muitas vezes não captem informações suficientes sobre o processo e no desenvolvimento das propriedades dos polímeros.

2.2.2. Sensores e equipamentos para monitoramento de reações de polimerização

A seguir, são apresentados trabalhos nos quais foram usados sensores on-line e off-line para acompanhar as propriedades de um polímero durante as reações de polimerização.

2.2.2.1 Medidas de densidade

A densidade dos líquidos é monitorada por densímetros de deslocamento ou do tipo flutuante, hidrômetros e densímetros hidrostáticos. Equipamentos mais avançados são densímetros do tipo radiação, vibração e ultra-sônicos. Muitos destes equipamentos podem ser conectados fotométricamente ou mecanicamente para produzir um sinal elétrico utilizável (LIPTÁK, 2003).

As medidas da densidade foram usadas para monitorar a conversão em reações de polimerização, já que, devido a diferenças de densidade entre o polímero e o monômero e outros possíveis componentes do sistema, a conversão pode ser calculada em função dessa propriedade (TZOUANAS e SHAH, 1989; CANEGALLO *et al.*, 1994; NOËL *et al.*, 1995; VEGA, 1997; CROWLEY *et al.*, 1998).

2.2.2.2 Medidas de viscosidade

A possibilidade de fazer uso da viscosidade de soluções poliméricas para determinação da massa molar tem sido reconhecida desde os primeiros trabalhos de STAUDINGER na década de 1930. Para cadeias lineares, a viscosidade da solução pode ser empiricamente relacionada com a massa molar. A simplicidade da medida e a extensa faixa de aplicação das correlações fazem desta técnica uma valiosa ferramenta de caracterização de polímeros.

Nos trabalhos de Tzouanas e Shah,(1989); Chiu *et al.*,(1997); Veja *et al.*,(2001) foram usadas as medidas em linha da viscosidade (viscosímetro de pistão) para monitorar indiretamente a massa molar. Os autores apresentaram diversas relações empíricas ou semi-empíricas correlacionando a massa molar do polímero à viscosidade e à conversão do polímero.

2.2.2.3 Medidas calorimétricas

As reações de polimerização são em sua maioria exotérmicas. Elas liberam certa quantidade de energia que uma vez quantificada, pode ser usada para inferir valiosas informações referentes ao avanço da reação. O papel da calorimetria de reatores químicos é, justamente, acompanhar a partir de medidas de temperatura, o valor das variáveis que caracterizam esse comportamento dinâmico. Assim, é possível acompanhar a taxa de polimerização do monômero a partir do conhecimento da taxa de geração de calor. Dentro desse cenário, se o calor específico de todas as substâncias presentes no reator e os coeficientes de troca térmica forem conhecidos, a quantidade de calor liberado pela reação química e, conseqüentemente, a taxa de reação pode ser calculada diretamente a partir das equações dos balanços de massa e energia do reator e das medidas de temperatura e vazão.

Uma das principais vantagens da calorimetria para o monitoramento de reações de polimerização é a sua simplicidade e baixo custo. A natureza é não invasiva, ou seja, as medidas não afetam a reação, são rápidas e contínuas, o que a torna muito útil para o controle de reatores de polimerização, especialmente quando tratamos de meio heterogêneo. Nos trabalhos de Schuler e Schmidt, (1992); Poersch-Panke *et al.*,(1993); Urretabizkaia *et al.*,(1993), Gugliotta *et al.*, (1995); Varela de la Rosa *et al.*,(1996); Févotte *et al.*, (1996); Tietze *et al.*,(1996); Sáenz de Buruaga, (1998); Vicente *et al.*, (2001); Espósito, (2006) foram usadas medidas calorimétricas para monitorar reatores de polimerização.

2.2.2.4 Métodos cromatográficos

Com exceção da cromatografia em fase gasosa (GC), os métodos cromatográficos como a Cromatografia de Permeação Gel (GPC) e a Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC), vêm sendo utilizados freqüentemente para a realização de medidas off-line em processos químicos.

Na análise de polímeros, a cromatografia gasosa tem sido usada na determinação de componentes gasosos dentro de estruturas poliméricas como resíduos de monômeros (notavelmente estireno, acrilonitrila, cloreto de vinila), substâncias vaporizadas de aditivos, etc.

Nos trabalhos de Dimitratos *et al.*, (1991); Doremaele *et al.*, (1992); Echevarria, (1997) usaram a cromatografia gasosa para medir

em linha (on-line) a concentração residual de monômeros em reatores de polimerização.

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) ocupa um lugar de destaque devido a sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas. A GPC é utilizada para a determinação da massa molar e a distribuição da massa molar dos polímeros.

2.2.2.5 Espectroscopia e fluorescência

Kim e Sung (1995) usaram técnicas de espectroscopia de UV e de fluorescência para acompanhar a conversão de reações de homopolimerização de estireno e de metacrilato de metila em solução e em massa. Verificando a sua capacidade de monitorar em linha este tipo de reação, principalmente nos estágios finais da polimerização (região em que muitas vezes se torna difícil monitorar a reação com outros instrumentos convencionais, devido a problemas causados pela elevada viscosidade do meio reacional). Não são muitos os monômeros vinílicos que exibem absorção ultra-violeta e/ou características fluorescentes para apresentarem mudanças espectrais suficientes durante a polimerização, como é o caso do estireno.

A espectroscopia Raman (ER) é uma técnica baseada no espalhamento de luz, sendo um método atrativo para o monitoramento de reações de polimerização de monômeros vinílicos. Visto que as bandas de dupla ligação $C = C$ dos monômeros vinílicos apresentam um forte sinal e desaparecem durante a reação. Desta forma, para reações utilizando apenas um monômero, a conversão poder ser estimada diretamente pela técnica ER desde que a intensidade do espalhamento do espectro seja linear com a concentração do monômero.

Fisher (2003), apresentou um estudo sobre o uso de espectroscopia Raman como uma ferramenta para o monitoramento em linha da massa molar e conversão de poli(metacrilato de metila) (PMMA) em processo de polimerização.

No trabalho de Reis *et al.* (2003), são apresentadas evidências de correlação entre o tamanho das partículas do polímero e a dispersão da medida de espectroscopia Raman obtida pela técnica, e mostra que é possível usar a dispersão para monitorar a evolução de tamanho médio das partículas durante reações de polimerização em emulsão de estireno.

Santos (2003) estudou a viabilidade de usar a espectroscopia Raman, para o monitoramento em linha de reações de polimerização em suspensão e a influência da distribuição de tamanho de partícula no espectro de Raman, foi observado que os espectros de Raman podem ser afetados pelo tamanho das partículas de polímero e pela DTP. Desta maneira, os dados obtidos para as reações provavelmente refletem mudanças na distribuição de tamanho de partícula do polímero.

A espectroscopia Raman tem provado ser muito eficiente para o monitoramento de sistemas de polimerização em emulsão. Contudo, para aplicação em sistemas de polimerização em suspensão devem ser consideradas várias diferenças relevantes, como o tamanho e concentração das partículas no interior do reator o aumento da heterogeneidade do meio reacional ao longo da reação.

Outra técnica que vem sendo utilizada na análise de propriedades físico-químicas é a espectrofotometria na região do infravermelho próximo (NIR, near-infrared). A consagração desta técnica se deu com a introdução de feixes de fibras óticas para a transmissão de luz. Isto foi possível, pois o quartzo, constituinte básico da fibra ótica, possui excelente capacidade de transmissão de radiação de comprimentos de onda na região NIR (SIESLER *et al.*, 1991). Desta maneira, abriu-se caminho para a construção de instrumentos remotos, onde o espectrofotômetro, munido de todas as suas partes essenciais (fonte de luz, monocromador, detector, etc.), poderia ser instalado fora do ambiente de processo e a luz seria transferida do espectrofotômetro - via feixe de fibras óticas - até a amostra, sendo transferida de volta para o instrumento após transmissão ou reflexão pela amostra.

Lima *et al.*, (1995) e Fontoura (1996) acompanharam a evolução da concentração de monômero no reator e, conseqüentemente, da conversão, na polimerização de estireno em solução, através da técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (1100 a 2500 nm).

Santos *et al.*, (1998, 2000), utilizaram a técnica de NIR para avaliar e controlar de forma contínua e em linha a evolução do tamanho médio de partícula em polimerizações de estireno em suspensão. Os autores concluíram que a espectrofotometria NIR pode ser efetivamente aplicada no controle em linha de tamanhos médios de partícula.

2.2.2.6 Estimadores de estado / filtros

Dos diversos métodos disponíveis para a estimação de estados, observadores em malha aberta ou fechada, filtros de Kalman e otimização através de programação não-linear, o filtro de Kalman é o método que mais está sendo usado no monitoramento de reatores de polimerização.

Segundo Chien e Penlidis (1990), o filtro de Kalman é um procedimento estatístico ótimo para combinar medidas em linha com modelos dinâmicos do processo, fazendo com que este acompanhe o processo real. O filtro de Kalman, que é uma espécie de observador em malha fechada estocástico (EMBIRUÇU, 1998), apresenta as vantagens de, além de estimar os estados, filtrar os dados medidos e estimar parâmetros desconhecidos simultaneamente com os estados.

Nos trabalhos de Ellis *et al.*, (1994); Crowley *et al.*, (1998); Sayer, (1995) utilizaram o filtro de Kalman estendido para estimar a distribuição da massa molar. Nos trabalhos de Wang *et al.*, (1995); Dimitratos *et al.*; (1989a,b,c), um filtro de Kalman estendido foi usado para estimar as concentrações de iniciador e monômero.

Finalmente Wilson *et al.*, (1998) chegaram a conclusões bastante pessimistas em relação à implementação de filtros de Kalman estendidos em reatores industriais. Os autores terminam o trabalho apontando diversas implicações da aplicação de estimadores a unidades industriais na área de processos químicos.

2.3. Sensores virtuais

O objetivo desta seção é apresentar uma revisão detalhada dos conceitos básicos, assim como, dos trabalhos publicados sobre sensores virtuais.

2.3.1. Introdução

Sensores virtuais (*Soft-sensors*) são algoritmos matemáticos (modelos inferenciais) capazes de estimar, em tempo real, variáveis de interesse não medidas, a partir de outras variáveis disponíveis medidas instantaneamente (JAMES *et al.*, 2000). O objetivo principal dos sensores virtuais é fornecer informações confiáveis, precisas, atualizadas

e concisas das variáveis, parâmetros ou índices que requerem ser monitorados e controlados.

A idéia da utilização de sensores virtuais já é bastante antiga e remonta à modelagem matemática de processos com enfoque na predição de propriedades a partir de dados de plantas industriais. Os primeiros sensores virtuais surgiram a partir de sistemas de controle indiretos, nas quais a variável a ser controlada (primária) era controlada através do comportamento de outras variáveis (secundárias). Um dos primeiros sensores desenvolvidos é o estimador inferencial de Brosilow, apresentado no final da década de 70, (JOSEPH e BROSILOW, 1978).

Com o passar do tempo, estes modelos inferenciais foram evoluindo com o objetivo de estimar variáveis difíceis de serem medidas. A partir de então, nota-se um grande esforço para se obterem estes estimadores com maior precisão e confiabilidade, através do emprego de uma grande variedade de técnicas. No entanto, apenas nas últimas décadas, sua utilização industrial tem crescido bastante.

A denominação *soft-sensor* é um termo recente cuja origem do nome está relacionada a uma das principais aplicações desta técnica que é a substituição de sensores físicos pelo análogo via software. Porém, são também encontrados sob diversos outros nomes, sendo que os mais comuns são: analisador virtual (bastante difundido principalmente no ambiente industrial), *soft-sensor* (cuja patente foi requerida pela Pavilion Technologies Inc.), estimador virtual ou (on-line), ou ainda medidor inferencial.

2.3.2. Vantagens dos sensores virtuais

A grande difusão que vem ocorrendo com os sensores virtuais em aplicações industriais é devido às vantagens que estes apresentam frente a alguns problemas de medição dos sensores físicos. A seguir, veremos mais detalhadamente algumas características que os têm valorizado.

Mejdell *et al.* (1991b), em seus trabalhos sobre controle de colunas de destilação, relatam que uma das maiores dificuldades que enfrentam é a de medir a composição dos produtos. Dentre as alternativas existentes de analisadores físicos, uma das mais empregadas é a cromatografia gasosa, porém, esta apresenta algumas desvantagens, como grandes atrasos na obtenção das medidas e alto custo operacional. O tempo necessário de resposta para estes cromatógrafos é da ordem de

10 a 20 minutos, o que impossibilita sua utilização para controle. Além disso, ressaltam também a desvantagem econômica, uma vez que exigem altos investimentos na aquisição e instalação (inclusive dos sistemas de backup), como também para a manutenção e operação, na qual afirmam ser comum a necessidade de um funcionário para cada três cromatógrafos.

Araújo *et al.* (2000), usaram redes neurais artificiais empilhadas (*Stacked Artificial Neural Network*) como um sensor virtual para o monitoramento em linha da conversão e evolução da distribuição de tamanho de partícula (DTP) em reações de polimerização em emulsão, obtendo bom resultados quando comparados com metodologias de caracterização off-line (Cromatografia Gasosa).

Choi *et al.* (2001), trabalhando com processos de tratamento de esgoto que necessitam de sensores para medir a concentração de nitrogênio e fósforo dissolvidos, apontam o sensor virtual como uma ferramenta capaz de solucionar o problema da carência de sensores no mercado para medir esse tipo de variável. E mesmo nos casos em que existam alternativas para estes sensores, normalmente estas apresentam baixa confiabilidade ou precisão, bem como seu alto custo torna desvantajoso o seu emprego quando comparados com a possibilidade de implantação do sensor virtual, mais acessíveis.

Esta opinião também é compartilhada por Jianxu *et al.* (2002), que preferem os sensores virtuais pela maior confiabilidade e precisão nas estimativas principalmente em faixas extremas de operação, como afirmam no trabalho de desenvolvimento de um sensor virtual para uma unidade de craqueamento catalítico de combustíveis para produção de diesel.

No trabalho de Zanata (2005) desenvolveram um sensor virtual utilizando uma rede neural artificial a partir de dados simulados para a medição inferencial da composição do produto de topo em colunas de destilação capaz de estimar, em tempo real, a composição dos produtos da mesma, a partir de informações do tipo temperaturas e pressões em diversos pontos da coluna e vazões de entrada, de saída e de reciclo, o autor conclui que os resultados obtidos foram bons, pois o sensor virtual apresentou um erro bastante pequeno para os padrões exigidos e ainda possibilitou um ajuste mais fino ao longo do tempo, com treinamentos sucessivos, que melhoraram o seu desempenho e permitiram acompanhar uma evolução temporal do processo.

Uma constatação local deste fato pode ser percebida pela crescente popularização da aplicação de sensores virtuais para medidas de índice de fluidez (MI - *Melt Index*) de polímeros em suas plantas produtoras. O que pode ser justificado pelo fato de que os modelos desenvolvidos para esta aplicação são bastante confiáveis e muito precisos, além de possuírem custos de desenvolvimento, instalação e manutenção mais baixos que a utilização de um reômetro em linha (MARTIN *et al.*, 1997).

Park *et al.* (2000), concluem que quando estão disponíveis sensores que superem as limitações de custo, confiabilidade e grandes atrasos de resposta, isto gera a possibilidade de implantação de sistemas mais eficientes de controle e monitoração das plantas industriais, o que acarreta redução nas perdas de produto e energia, além de produtos tóxicos e problemas de segurança.

Martin e Gerhard (1997), fornecem vários exemplos de áreas de aplicação de importância para estes sensores, como em refinarias ou unidades petroquímicas (em processos de destilação para inferir composição e ponto de fulgor de determinados produtos, e monitorar o intemperismo no GLP), polímeros (na medição do índice de fluidez (MI) dos mesmos), papel e celulose (medição da resistência e porosidade do papelão), mineração (para medidas de pH na neutralização da lama de extração de ouro), além de vários outros processos como: alimentício, farmacêutico, química fina, semicondutores, têxteis e fibras.

Finalmente, os sensores virtuais possuem uma grande área de aplicação, pois atuam auxiliando na monitoração, controle e otimização de processos em geral, fornecendo medições mais precisas, mais rápidas e mais confiáveis. Além disso, deve-se ressaltar que estes podem atuar substituindo vários sensores físicos ou trabalhando em conjunto com estes e auxiliando na monitoração e controle.

2.3.3. Tipos de sensores virtuais

James *et al.* (2000) após realizarem um estudo bastante abrangente sobre as tecnologias empregadas para desenvolvimento de sensores virtuais em processos bioquímicos, afirmam que são encontradas na literatura três classes de sensores de acordo com os modelos empregados.

A primeira classe é composta por sensores baseada em modelagem do tipo caixa branca ou em princípios fundamentais, obtidas através de equações que descrevem os fenômenos envolvidos no processo; a segunda classe é composta por sensores baseados em modelagem caixa preta ou modelagem empírica; e finalmente, a terceira classe é composta por sensores baseados em modelos híbridos, uma combinação das duas classes acima descritas.

Na primeira classe, um modelo matemático é obtido através de equações que descrevam a natureza do processo, como balanços de massa e energia. Esta abordagem exige que se esteja familiarizado e se conheça a fundo o sistema a ser modelado, bem como, conhecer as relações matemáticas que descrevam os fenômenos envolvidos, (AGUIRRE, 2004). Este tipo de estimador é bastante atraente quando se possui um modelo relativamente simples do processo e que apresente resultados realistas. Porém, para muitos processos, principalmente químicos e biológicos, o modelo necessário é muito complexo, pois envolve além de muitas variáveis, características não-lineares.

Na segunda classe, estão os modelos obtidos através de modelagem caixa preta ou modelagem empírica que fornecem uma descrição do processo através de um mapeamento de dados de entrada e saída. Nesta modelagem, a necessidade de conhecimentos detalhados do processo é eliminada, e podem-se conseguir bons resultados com pouco ou nenhum conhecimento prévio do sistema. Porém, os requisitos necessários são bastante distintos dos análogos na modelagem matemática (AGUIRRE, 2004).

Nesta abordagem, o algoritmo de estimação utiliza um modelo genérico para representar a dinâmica do sistema. Existem vários métodos de estimação comumente empregados para modelagem não-linear, dentre eles destacam-se: identificação estatística, redes neurais artificiais e sistemas neuro-fuzzy (PARK e HAN, 2000).

Algumas desvantagens desta segunda classe estão relacionadas às dificuldades para selecionar a estrutura mais apropriada para este tipo de modelo, as funções a serem utilizadas e a quantidade de termos necessários ao modelo. Além disso, os modelos da primeira classe podem ser utilizados para estimar coeficientes de crescimento ou de rendimento diretamente, uma vez que as variáveis aparecem explícitas, o que não é possível para os modelos caixa preta da segunda classe.

A terceira classe é composta pela modelagem híbrida que combina, em um mesmo modelo, abordagens das duas classes

anteriores. O objetivo dos modelos híbridos é estimar tanto parâmetros como estados, através da combinação do conhecimento do modelo do processo com a habilidade e poder do mapeamento dos dados de entrada-saída.

Na prática, os modelos obtidos pelo enfoque empírico (segunda classe) são os mais populares e serão preferidos neste trabalho. Independente de qual enfoque que se utilize, uma preocupação que deve haver ao desenvolver-se um sensor virtual é determinar as variáveis a serem consideradas no modelo inferencial.

Um último fato que deve ser mencionado é que os sensores virtuais que vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos empregam, em sua ampla maioria, a tecnologia baseada em redes neurais artificiais, conforme pode ser observado em muitas publicações (BHARTIYA *et al.*, 2001; CAMARGO e TAKESAKO, 2003; CHOI e PARK, 2001; FILETI *et al.*, 1999; PARK e HAN, 2000; MEJDELL e SKOGESTAD, 1991b; ZAMPROGNA, BAROLO e SEBORG, 2001).

Este fato pode ser explicado devido aos resultados superiores apresentados pelas redes neurais artificiais, tanto na maior precisão e acuidade na estimação dos valores, como pela capacidade superior no reconhecimento de padrões em sistemas complexos, não-lineares e com atrasos. Comparativamente com outras tecnologias como “fuzzy” e “neuro-fuzzy”, as redes neurais apresentam resultados melhores e com um custo computacional equivalente, conforme trabalhos citados a seguir.

Murakami *et al.*, (2002), desenvolveram um sensor virtual para medição do pH de uma solução em uma planta de neutralização (CSTR - *Continuous Stirred Tank Reactor*). O objetivo era analisar comparativamente diferentes abordagens para o desenvolvimento do sensor virtual e definir as vantagens e desvantagens que cada tecnologia apresentava para a solução do problema. Durante o desenvolvimento do sensor foram empregadas 3 tecnologias diferentes: fuzzy, neuro-fuzzy e redes neurais artificiais. Para todos os conjuntos de teste apresentados, as redes neurais apresentaram sempre menor erro, o que os autores afirmam ser devido à sua “maior capacidade de generalização e uma maior imunidade ao ruído”.

Em outro trabalho, Camargo e Takesako (2003) desenvolveram um sensor virtual empregando redes neurais para determinação da concentração de oxigênio dissolvido em um processo de tratamento de águas residuais. Durante o projeto foram utilizadas duas abordagens

diferentes para a implementação do sensor: lógica fuzzy e redes neurais artificiais, porém as redes neurais mostraram-se melhores, tanto na abordagem inicial (geração dos dados de treinamento com distribuição normal), quanto na solução encontrada para reduzir o erro percentual máximo (misturar dados de distribuição normal com uniforme).

2.3.4. Metodologia para desenvolvimento de sensores virtuais (soft-sensos)

Os procedimentos gerais para construir um sensor virtual empírico serão discutidos a seguir.

2.3.4.1 Compreensão preliminar do processo

Deve-se considerar, neste caso, tanto as análises teóricas quanto a experiência dos operadores da planta industrial para determinar quais são as variáveis de entrada do modelo, as relações entre as variáveis de entrada e as variáveis inferidas, as correlações aproximadas, etc.

2.3.4.2 Qualidade dos dados experimentais

Sendo que um modelo empírico é baseado em dados experimentais, seu sucesso depende totalmente da qualidade dos dados coletados. Portanto, aspectos como intervalo de amostragem, atenuação de ruído devem ser levados em conta.

A ausência de ruídos nos dados são um dos fatores mais importantes para o bom funcionamento do sensor, o que justifica o emprego de filtros e proteções dos sinais processados.

2.3.4.3 Determinação e validação do sensor virtual

A estrutura do modelo é de fundamental importância, bem como sua validação, na qual se verificam sua precisão e robustez, através da utilização de um novo conjunto de dados.

2.4. Redes neurais artificiais

O desenvolvimento das redes neurais artificiais (RNAs) tem inspiração nos neurônios biológicos e no sistema nervoso. O cérebro é um computador (sistema de processamento de informação) altamente complexo, não-linear e paralelo. Ele tem a capacidade de organizar seus constituintes estruturais, conhecidos por neurônios, de forma a realizar certos processamentos muito mais rapidamente que o mais rápido computador digital hoje existente (HAYKIN, 1999).

É evidente que as RNAs extraírem seu poder computacional através de sua estrutura maciça paralelamente distribuída e de sua habilidade de aprender e, por tanto generalizar. Estas capacidades de processamento de informação tornam possível para a rede neural artificial resolver problemas complexos que são atualmente intratáveis.

2.4.1. Importância da utilização das redes neurais artificiais

As RNAs estão sendo designadas como uma possibilidade para a geração de modelos de processo. Os modelos gerados têm a vantagem de serem computacionalmente eficientes, de fácil construção e implementação e ainda, capazes de incorporar as variações no processamento que não são possíveis de serem incorporadas num modelo matemático convencional. Além disso, podem ser utilizadas em linha como um modelo preditivo. São modelos tipo caixa preta “*Black Box*” sendo que a principal função é aproximar funções não-lineares em espaços multidimensionais (OLIVEIRA, 1999).

A capacidade de aprender através de exemplos e de generalizar a informação aprendida são, sem dúvida, os atrativos principais da solução de problemas através de RNAs. A generalização, que está associada à capacidade da RNA aprender através de um conjunto reduzido de exemplos e posteriormente dar respostas coerentes para dados não conhecidos, é uma demonstração de que a capacidade das RNAs vai muito além do que simplesmente mapear relações de entrada e saída. Elas são capazes de extrair informações não-apresentadas de forma explícita através dos exemplos.

Outras características importantes são a capacidade de auto-organização e de processamento temporal que, aliadas àquelas citadas anteriormente, fazem das RNAs uma ferramenta computacional

extremamente poderosa e atrativa para a solução de problemas complexos (BRAGA *et al.*, 1998).

As principais propriedades e capacidades que as tem tornado tão difundidas são: não-linearidade (a rede neural é inerentemente não-linear e esta característica é distribuída por toda a rede), tolerância a falhas (devido a sua natureza redundante e distribuída a rede pode sofrer perdas de neurônios locais que o comportamento geral é pouco afetado), adaptabilidade (uma rede neural pode facilmente adaptar seus pesos sinápticos para uma situação e assim acompanhar alterações do ambiente em que foi treinada) e mapeamento de entradas e saídas (através dos exemplos de entrada-saída a rede é capaz de aprender a reconhecer padrões, em um processo que lembra a inferência estatística não-paramétrica).

A abordagem mais comum adotada para o desenvolvimento de modelos não-lineares de um processo é baseada no conhecimento e emprego das equações que descrevem a física do sistema. Porém, para processos mais complexos é necessário um tempo maior para a modelagem, além de que muitas vezes as simplificações introduzidas em algumas etapas para tornar a modelagem do problema mais tratável, acabam por introduzir imprecisões nos resultados. Quando a relação entre medida de qualidade e variações do processo pode ser obtida on-line, então o modelo resultante pode ser utilizado dentro de um sistema de controle digital para regular o processo. A habilidade de representar efetivamente sistemas não-lineares complexos é um dos aspectos mais atraentes da utilização de RNAs em sistemas de sensoriamento virtual (FILETI *et al.*, 1999).

2.4.2. Conceitos básicos sobre redes neurais artificiais

A topologia de uma RNA consiste em um conjunto de neurônios em camadas e na conexão entre eles (sinapses) através de funções de ativação. A primeira camada recebe as variáveis de entrada e a última camada fornece as respostas da RNA. As camadas internas são chamadas de camadas intermediárias ou ocultas (*hidden*). A função dos neurônios da camada intermediária é intervir entre a entrada externa e a saída da RNA de maneira útil. Adicionando-se uma ou mais camadas intermediárias, tornamos a RNA capaz de extrair estatísticas de ordem elevada.

A Figura 2.2 apresenta um esquema da estrutura de uma RNA com duas camadas intermediárias.

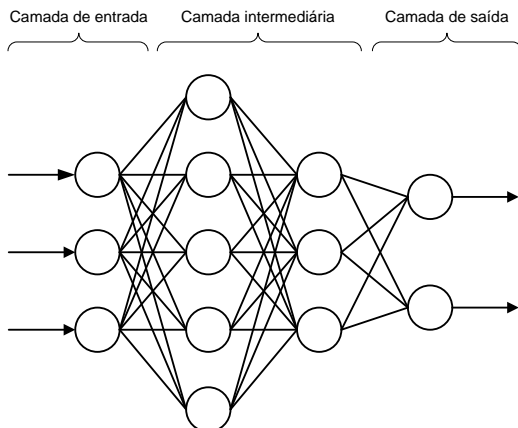


Figura 2.2 - Rede neural artificial com duas camadas intermediária.

Na Figura 2.3 é apresentado o modelo não linear para um neurônio artificial.

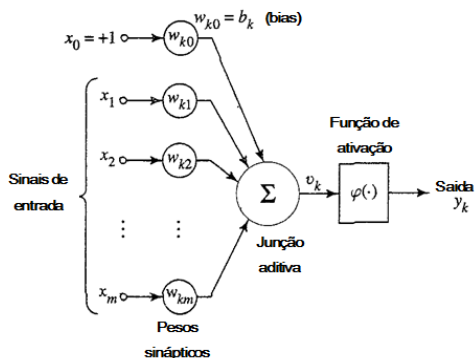


Figura 2.3 - Modelo não linear de um neurônio artificial.

Fonte: HAYKIN (2001).

Cada neurônio artificial é uma unidade de processamento de informação que é fundamental para a RNA. O neurônio recebe um valor

de entrada x_j que é multiplicado por um peso w_{kj} . O somatório desse produto com o bias b_k forma o argumento da função de ativação φ o que gerar a saída y_k . As equações 2.1 e 2.2 apresentam o modelo de um neurônio artificial.

$$v_k = \sum_{j=0}^m w_{kj} x_j \quad (2.1)$$

$$y_k = \varphi(v_k) \quad (2.2)$$

Sendo que o valor do bias é:

$$x_j = +1$$

$$w_{k0} = b_k$$

O bias é um parâmetro externo do neurônio k , que tem o efeito de aumentar ou diminuir a entrada líquida da função de ativação, dependendo se ele for positivo ou negativo (HAYKIN, 2001).

A função de ativação φ determina o valor de saída de cada neurônio em função do valor local induzido. Pode ser também ser referida como função restritiva já que limita o intervalo permissível de amplitude de sinal de saída a um valor finito.

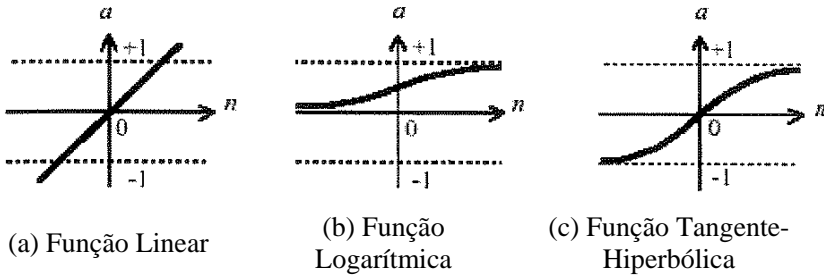


Figura 2.4 – Funções de ativação.

O comportamento da função linear está representado na Figura 2.4 (a) e na equação 2.3. Esta função de ativação gera a saída como a entrada. A função logarítmica gera saídas entre 0 e 1, e é definida como uma função estritamente crescente que exibe um balanceamento adequado entre comportamento linear e não linear. Seu comportamento está representado na Figura 2.4 (b) e na equação 2.4. Algumas vezes é interessante que a função de transferência se estenda da -1 a +1,

assumindo neste caso uma forma anti-simétrica em relação à origem. Neste caso, a função de ativação mais adequada é a tangente hiperbólica. Seu comportamento está representado na Figura 2.4 (c) e na equação 2.5.

$$y_k(v_k) = v_k \quad (2.3)$$

$$y_k(v_k) = \frac{1}{1 + \exp(-v_k)} \quad (2.4)$$

$$y_k(v_k) = \tanh(y_k) = \frac{1 - \exp(-2v_k)}{1 + \exp(-2v_k)} \quad (2.5)$$

A aplicação de algoritmo de treinamento às RNAs ajusta os pesos e os bias entre as conexões dos neurônios, podendo assim estabelecer as relações existentes entre variáveis de entrada e variáveis de saída, associadas a processos ou funções sob estudo.

2.4.3. Topologias das redes neurais artificiais

Segundo Haykin (2001), a maneira pela qual os neurônios estão estruturados está intimamente ligada com o algoritmo de aprendizagem usado para treinar a RNA. Em geral, podem-se identificar três classes de topologias de rede fundamentalmente diferentes:

Redes Feedforward com Camada Única: tem-se uma camada de nós de fonte que se projeta sobre uma camada de saídas de neurônios, mas não vice-versa. Em outras palavras, esta RNA é estritamente do tipo alimentação adiante ou acíclica.

Redes Feedforward com Camadas Múltiplas: Se distinguem pela presença de uma ou mais camadas intermediárias, cujos nós computacionais são chamados correspondentemente de neurônios ocultos ou unidades intermediárias.

Os neurônios da camada de entrada da RNA fornecem os respectivos elementos do padrão de ativação, que constituem os sinais de entrada aplicados aos neurônios na segunda camada. Os sinais de saída da segunda camada são utilizados como entradas na terceira camada, e assim por diante para o resto da RNA. Tipicamente, os neurônios em cada camada da RNA têm como suas entradas apenas os

sinais de saída da camada precedente. O conjunto de sinais de saída dos neurônios da camada final da RNA constitui a resposta global da RNA para o padrão de ativação fornecidos pelos neurônios da camada de entrada.

Redes Recorrentes: Uma RNA recorrente se distingue de uma RNA feedforward por um laço de realimentação. Este laço tem um impacto profundo na capacidade de aprendizagem da RNA e no seu desempenho. Além disso, os laços de realimentação envolvem o uso de ramos particulares compostos de elementos de atraso unitário, o que resulta em um comportamento dinâmico.

A propriedade que é de importância primordial para uma RNA é a sua habilidade de aprender a partir de exemplos. Para um determinado conjunto de dados, o algoritmo de treinamento deve ser responsável pela adaptação dos parâmetros da RNA, de maneira que, em um número finito de iterações do algoritmo, haja convergência para uma solução. O critério de convergência varia de acordo com o algoritmo e com o paradigma de treinamento, mas pode envolver, por exemplo, a minimização de uma função objetivo, a variação do erro de saída ou mesmo a variação das magnitudes dos pesos da RNA. Basicamente, considera-se que o processo de aprendizado tem como característica a ocorrência de estímulos da RNA pelo meio externo através de apresentação de conjunto de dados. Como consequência deste estímulo, o algoritmo de treinamento provoca mudanças nos parâmetros da RNA, e finalmente, a mudança nos parâmetros acarreta em uma mudança nos comportamentos da RNA. Espera-se que a mudança gradual no comportamento da RNA resulte em uma melhoria gradativa do seu desempenho.

O objetivo do processo de aprendizado é então encontrar o ajuste dos pesos para que o objetivo do treinamento que visa a convergência seja atingido. Os algoritmos de treinamento se diferem então pela maneira de obter o ajuste dos pesos. Podem existir classificados basicamente três paradigmas distintos classificados: aprendizado supervisionado, aprendizado não supervisionado e aprendizado por reforço.

O aprendizado supervisionado caracteriza-se pela existência de um professor, ou supervisor externo a RNA que tem a função de monitorar a resposta da mesma para cada valor de entrada.

Há muitos algoritmos de treinamento das RNAs *feedforward* com aprendizado supervisionado, mas alguns são mais utilizados, como os descritos abaixo.

2.4.4. Algoritmos de treinamento

O algoritmo de treinamento *feedforward* por retro-propagação “*backpropagation*” é um algoritmo básico de treinamento. Trata-se de uma técnica de gradiente e não de otimização. Sendo que, consiste de dois passos através das diferentes camadas da RNA: um passo para frente, a propagação, e um passo para trás, a retropropagação. No passo para frente, um vetor de entrada é aplicado aos neurônios da RNA e seu efeito se propaga através da rede, camada por camada. Finalmente, um conjunto de saídas é produzido como resposta real da RNA. Durante o passo para trás, por outro lado, os pesos sinápticos são todos ajustados de acordo com uma regra de correção de erro. Especificamente, a resposta real da RNA é subtraída de uma resposta desejada (alvo) para produzir um sinal de erro. Esta sinal de erro é então propagada para trás através da RNA, contra a direção das conexões sinápticas. Os pesos sinápticos são ajustados para fazer com que a resposta real da RNA se mova para mais perto da resposta desejada, em um sentido estatístico (HAYKIN, 2001).

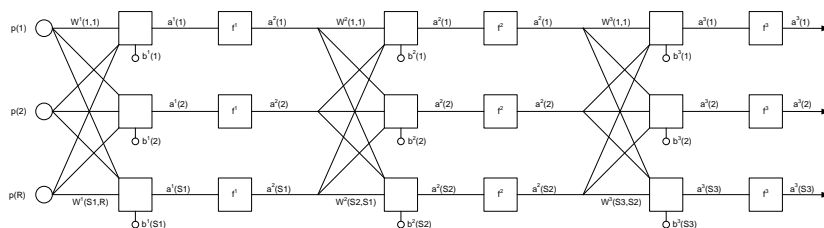


Figura 2.5 – Rede neural *feedforward*.

Fonte - HAGAN *et al.*, (1994).

Considere uma rede neural artificial *feedforward* multicamadas, conforme a Figura 2.5, a entrada para o neurônio i na camada $k+1$ é:

$$n^{k+1}(i) = \sum_{j=1}^{Sk} w^{k+1}(i,j) a^k(j) + b^{k+1}(i) \quad (2.6)$$

A saída para o neurônio i será:

$$a^{k+1}(i) = f^{k+1}(n^{k+1}(i)) \quad (2.7)$$

Para M camadas o sistema de equações na forma de matrizes está dada pelas equações 2.8 e 2.9:

$$\underline{a}^0 = \underline{p} \quad (2.8)$$

$$\underline{a}^{k+1} = \underline{f}^{k+1}(\underline{w}^{k+1} \underline{a}^k + \underline{b}^{k+1}) \quad (2.9)$$

$$k = 0, 1, \dots, M - 1.$$

Onde:

\underline{a}^0 - é o vetor de dados da camada de entrada;

\underline{a}^k - é o vetor de entrada para o neurônio i ;

\underline{a}^{k+1} - é o vetor de saída para o neurônio i ;

\underline{b}^{k+1} - vetor bias para o neurônio i .

Sendo que o principal objetivo da rede é aprender as associações entre as entradas e saídas $\{(\underline{p}_1, \underline{t}_1), (\underline{p}_2, \underline{t}_2), \dots, (\underline{p}_Q, \underline{t}_Q)\}$.

O índice de desempenho para a rede é representada pela equação (2.10):

$$V = \frac{1}{2} \sum_{q=1}^Q (\underline{t}_q - \underline{a}_q^M)^T (\underline{t}_q - \underline{a}_q^M) = \frac{1}{2} \sum_{q=1}^Q \underline{e}_q^T \underline{e}_q \quad (2.10)$$

Onde \underline{a}_q^M é a vetor de saída para a rede quando é apresentado qth \underline{p}_Q , o \underline{e}_q é o erro para o qth entrada. Para o algoritmo *backpropagation* básico é usado a um aproximado da regra de gradiente descendente:

$$\underline{e}_q = (\underline{t}_q - \underline{a}_q^M) \quad (2.11)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \underline{e}_q^T \underline{e}_q \quad (2.12)$$

$$\Delta w^k(i, j) = -\alpha \frac{\partial \hat{V}}{\partial w^k(i, j)} \quad (2.13)$$

$$\Delta b^k(i) = -\alpha \frac{\partial \hat{V}}{\partial b^k(i)} \quad (2.14)$$

Onde α é a taxa de aprendizado e \underline{t}_q representa o alvo para a saída \underline{a}_q^M .

$$\frac{\partial \hat{V}}{\partial w^k(i, j)} = \frac{\partial \hat{V}}{\partial n^k(i)} \frac{\partial n^k(i)}{\partial w^k(i, j)} = \delta^k(i) a^{k-1}(j) \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial \hat{V}}{\partial b^k(i)} = \frac{\partial \hat{V}}{\partial n^k(i)} \frac{\partial n^k(i)}{\partial b^k(i)} = \delta^k(i) \quad (2.16)$$

$$\underline{\delta}^k = \dot{F}(\underline{n}^k) W^{k+1T} \underline{\delta}^k \quad (2.17)$$

Onde δ (regra delta) define a sensibilidade parândice de desempenho na entrada da rede no neurônio i na camada k .

$$\dot{F}(\underline{n}^k) = \begin{bmatrix} f^k(n^k(1)) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f^k(n^k(2)) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & f^k(n^k(Sk)) \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

$$J^k(n) = \frac{\partial f^k(n)}{\partial n} \quad (2.19)$$

Esta relação recorrente é inicializada na última camada.

$$\underline{\delta}^M = -F^M(\underline{n}^M)(\underline{t}_q - \underline{a}_q) \quad (2.20)$$

Enquanto o algoritmo *backpropagation* padrão utiliza a descida de gradiente como método de aproximação da função objetivo, o algoritmo de Levenberg-Marquardt utiliza uma aproximação do método de Newton. Esta aproximação é obtida a partir da modificação do método de Gauss-Newton introduzindo-se o parâmetro μ , conforme a equação:

$$X_{k+1} = X_k - \Delta X \quad (2.21)$$

$$\Delta X = [J^T(X)J(X) + \mu I]^{-1} J^T(x)e(x) \quad (2.22)$$

Onde:

- I – é a matriz identidade;
- J – é a matriz Jacobiana, contém as derivadas primeiras dos erros da RNA com respeito aos pesos e bias;
- $e(x)$ – é o erro (função objetivo);
- μ – é o fator de desempenho.

Quando o escalar μ , é zero, o método de Levenberg -Marquardt é apenas o método de Newton, usando a aproximação da função Hessiana. Quando μ é grande, o método se torna o de gradiente descendente com um pequeno passo. O método de Newton é mais rápido e mais exato, próxima um erro mínimo. Assim, o objetivo é deslocar para o método de Newton o mais rápido quando possível. Dessa forma, o valor de μ , é diminuído depois de cada etapa bem sucedida (redução da função objetivo) e é aumentado apenas quando um passo de tentativa iria aumentar a função objetivo. Dessa forma, a função objetivo será sempre reduzida em cada iteração do algoritmo (HAGAN e MENHAJ, 1994).

Este algoritmo geralmente é o mais rápido para treinamentos de RNA *feedforward* de tamanho moderado (DEMUTH e BAELE, 2002).

Um dos problemas que acontece durante o treinamento de uma RNA é denominado sobre ajuste (*Overtraining*). Isto significa que a RNA memorizou os exemplos de treinamento, mas não aprendeu a generalizar em situações novas (DEMUTH e BAELE, 2002).

Um método para melhorar a generalização é usar uma RNA que seja grande o suficiente para garantir um ajuste adequado. Quanto maior for a RNA usada, mais complexas são as funções que a RNA pode criar. Se esta for suficientemente pequena, ela não será capaz de fazer um bom ajuste dos dados (DEMUTH e BAELE, 2002). O objetivo do treinamento deve ser a de encontrar o número de parâmetros ideal. No entanto, estimar o número de parâmetros é uma tarefa árdua que requer conhecimento sobre a complexidade do problema. Este conhecimento normalmente não está disponível, principalmente tratando-se de problemas multidimensionais, pois muitas vezes é este conhecimento que se deseja obter por meio do processo de modelagem (BRAGA *et al.*, 2003).

2.4.5. Critérios de parada

Em geral não se pode demonstrar que o algoritmo de treinamento convergiu e não existem critérios bem definidos para encerrar a sua operação. Em vez disso, há alguns critérios razoáveis, que podem ser usados para encerrar o ajuste dos pesos.

Cada apresentação de todo o conjunto de dados de treinamento durante o processo de aprendizagem é chamada de época. O processo de aprendizagem é repetitivo época por época, até que ocorra qualquer destas condições:

- O conjunto de pesos e bias estabilize e a função objetivo convirja para um valor mínimo;
- O número máximo de épocas seja atingido;
- E no caso do toolbox do Matlab 2008b, exista uma divergência entre as etapas treinamento e validação em tempo real no treinamento.

No caso dos algoritmos Levenberg-Marquardt e Regularização Bayesiana há um critério de parada adicional:

- O parâmetro μ exceda a um valor máximo (este é um bom indicativo de que o algoritmo tenha verdadeiramente convergido).

2.4.6. Coleta dos dados

Destaca-se a seleção das variáveis de entrada e saída, ou seja, a coleta dos dados da planta industrial. Deve-se considerar também como condicionar os sinais antes de amostrá-los, através de filtros de pré-amostragem e como (eventualmente) refinar os dados coletados, por exemplo, removendo tendências (LJUNG, 1999).

CAPITULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo foi dividido em quatro seções distintas. Na primeira seção se apresenta uma breve descrição da unidade industrial de onde foram coletados os dados. Na segunda seção são apresentadas as rotinas analíticas que foram utilizadas na caracterização do material sob estudo. Na terceira seção se faz uma descrição das variáveis de entrada e das variáveis de saída. Na quarta seção definem-se as topologias, os algoritmos de treinamento, as funções de transferência e demais parâmetros que foram usadas no desenvolvimento das RNAs. Apresentam-se também as ferramentas utilizadas para a construção das RNAs. Finalmente são apresentadas as medidas aplicadas para a validação do sensor virtual.

3.1. Descrição da unidade industrial

A unidade industrial Termocell está localizada dentro do parque fabril da Termotécnica Ltda. localizada em Joinville, SC, ocupa uma área de aproximadamente 4.340m² e conta com a colaboração de aproximadamente trinta funcionários repartidos em diferentes turnos.

A unidade Termocell é responsável pela produção do poliestireno expansível (EPS), e possui uma capacidade produtiva de aproximadamente 1.300 toneladas/mês. A Termocell conta com dois reatores construídos em aço inox (A-516 Gr. 60 / Clad: A-240-304), encamisados, com um volume 20 m³ em cada reator.

Para se proceder a uma reação (batelada), realiza-se a seguinte seqüência de operações: carregamento do reator, reação de polimerização, injeção e impregnação do agente expensor, resfriamento e descarregamento do reator. Na Figura 3.1 pode-se observar o fluxograma simplificado do processo produtivo da Termocell.

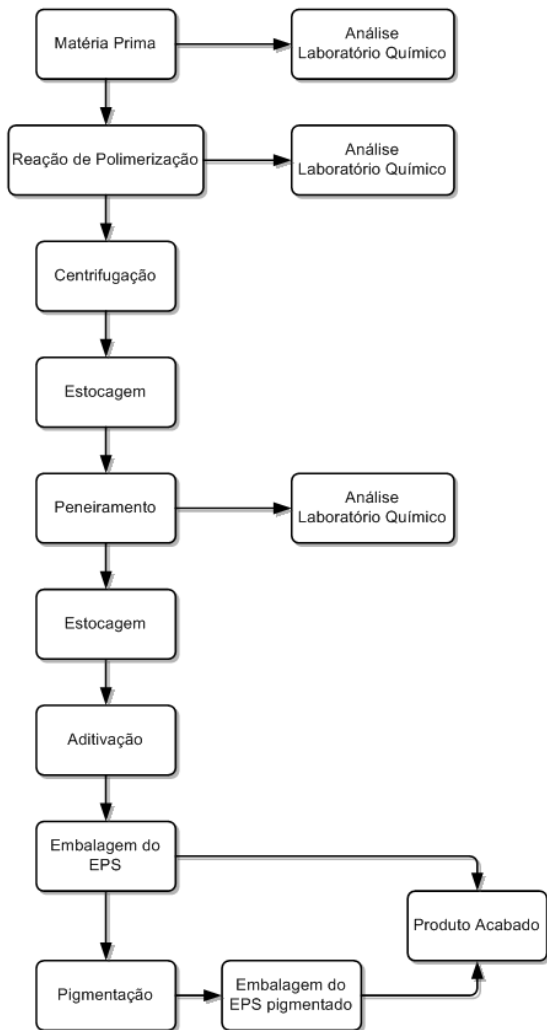


Figura 3.1 - Fluxograma simplificado do processo produtivo.

Na Figura 3.2, observa-se um dos reatores utilizados no processo produtivo, bem como o tanque misturador utilizado para a preparação da fase orgânica e o tanque-pulmão utilizado no descarregamento do EPS no final da reação.

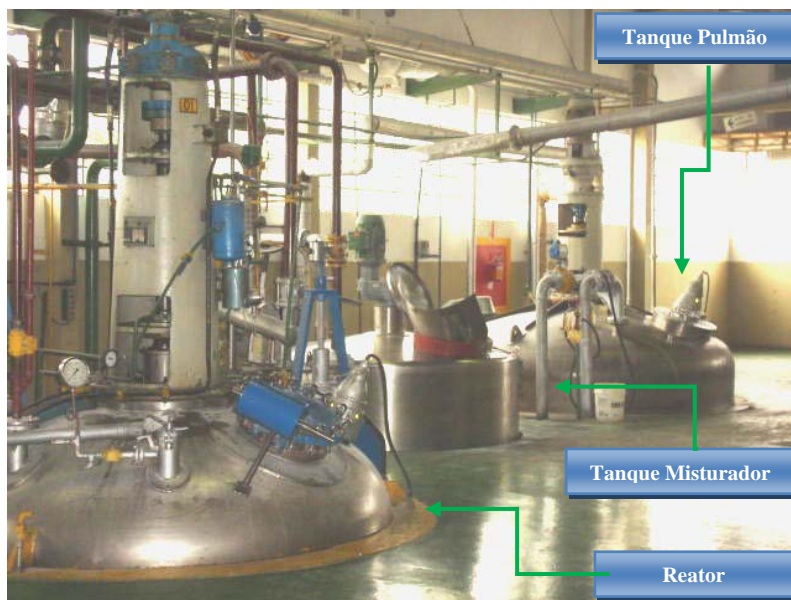


Figura 3.2 - Reator, misturador e tanque pulmão.

O processo é iniciado com o carregamento do reator com água e aditivos, enquanto a fase orgânica (estireno, iniciadores) é preparada em um tanque misturador de 15 m³ de capacidade. Finalmente, a fase orgânica é transferida para o reator e é iniciado o aquecimento do sistema para início da reação. Podem ser identificadas duas fases bem diferenciadas na produção de EPS, as quais serão discutidas nos itens seguintes.

3.1.1. Carregamento do reator

Inicialmente carrega-se o reator com uma quantidade pré-determinada de água (fase aquosa), que serve como meio de suspensão, agente de troca térmica e homogeneizador do meio. Essa quantidade de água é controlada por um medidor de vazão mássica tipo Coriolis.

No misturador é preparada à fase orgânica, onde são dissolvidos no estireno os iniciadores e aditivos. O estireno é dosado pelo mesmo medidor mássico utilizado para a água.

Os iniciadores são do tipo peróxidos: o primeiro atua como iniciador da reação entre 80 e 100 °C, sendo responsável pela obtenção de polímero com conversão de cerca de 80%, o segundo possui pouco influência durante esta fase da reação, tendo a sua decomposição efetiva a partir de 100 °C, levando a reação próxima a 100% de conversão.

A fase orgânica é transferida para o reator já sob agitação. O reator é fechado e a sua atmosfera é inertizada com nitrogênio, para eliminar o oxigênio presente no reator. Isso é necessário para evitar que o oxigênio atue como inibidor da reação, além de reduzir riscos de incêndio e explosão quanto for adicionado o agente expensor ao reator, à alta temperatura e pressão.

Em seguida é iniciado o aquecimento do reator. O aquecimento é realizado com a passagem de água quente pela camisa do reator. Esta água é aquecida em um trocador de calor a placas com vapor saturado a 8 kgf/cm². Como essa reação é altamente exotérmica, uma vez iniciada a polimerização, é necessário ter um bom controle da temperatura do reator a fim de evitar uma sobre elevação da temperatura e, posteriormente, a perda da carga.

3.1.2. Reação de polimerização em suspensão, impregnação e descarga do reator

A reação de polimerização é iniciada a uma temperatura de 90°C, nesta temperatura ocorre a decomposição do primeiro iniciador, os radicais livres formados da decomposição, iniciam as cadeias poliméricas. Após cerca de três horas do início do aquecimento é adicionado o agente de suspensão que tem como função impedir uma coalescência desastrosa das gotículas. Neste período entre 30-70% da conversão a reação começa uma fase altamente exotérmica, nesta fase a temperatura da massa reacional pode variar em até +4°C em relação ao perfil de temperatura ideal de reação, até ponto de identificação das pérolas (PIP) acima de 70% da conversão.

Quando a reação atinge o estágio em que as pérolas estão o suficientemente rígidas é feita a injeção do agente expensor. A fase de impregnação leva aproximadamente 5 horas. Nesta fase, o agente expensor que se encontra no estado líquido, é incorporado no interior das partículas de poliestireno através de mecanismos de difusão. Finalmente, o segundo iniciador atua com efetividade, reduzindo a quantidade de monômero residual nas partículas formadas.

Terminada a fase de impregnação, inicia-se o resfriamento do reator até uma temperatura desejada. Em seguida é aberta a válvula de fundo do reator, e a transferência da carga do reator para o tanque pulmão é conduzida pela pressão interna do reator ao fim da reação. Na entrada do tanque pulmão, retira-se uma amostra da batelada que está sendo descarregada para realizar as análises necessárias para a caracterização do EPS produzido.

3.2. Caracterização do poliestireno

Com o objetivo de avaliar as características do polímero obtido, certas análises de rotina são feitas no laboratório químico da Termocell. As metodologias utilizadas em cada análise serão descritas a seguir.

3.2.1. Massa molar média

Durante a produção de um polímero são formadas cadeias com diversos tamanhos, desde pequenas até muito grandes. Desta forma, não tem sentido falar em massa molar do polímero. Os polímeros apresentam, na realidade, uma distribuição da massa molar. Assim, quando se diz massa molar do polímero, estamos na realidade falando de um valor médio.

A massa molar de um polímero é a principal propriedade que confere a um material polimérico, propriedades mecânicas interessantes, úteis e muitas vezes únicas. Muitas propriedades mecânicas importantes dependem consideravelmente da massa molar da cadeia polimérica. Muitas vezes, há uma faixa da massa molar na qual uma determinada propriedade do polímero terá uma aplicação ótima. Por este motivo, o controle da massa molar de um polímero é essencial para a aplicação prática de um processo de polimerização.

Para a análise da massa molar média do polímero utilizou-se a técnica de viscosimetria, ou seja, uma medida indireta. A viscosimetria de soluções pode ser descrita como a medida do tamanho ou da extensão no espaço das moléculas do polímero para cadeias lineares. A viscosidade da solução pode ser empiricamente relacionada com a massa molar. A simplicidade da medição e a extensa faixa de aplicação das correlações fazem desta técnica uma valiosa ferramenta para a caracterização de polímeros. A possibilidade de fazer uso da viscosidade de soluções poliméricas para determinação da massa molar tem sido

reconhecida desde os primeiros trabalhos de Staudinger na década de 1930 (BILLMEYER, 1984).

As medidas de viscosidade das soluções são feitas pela determinação do tempo requerido para que certa quantidade da solução polimérica escoe através de um tubo capilar e a comparação deste valor com o tempo de escoamento de uma mesma quantidade do solvente puro. Dos valores de tempo de escoamento da solução, do solvente puro e da concentração da solução são derivadas diversas relações que levam à determinação da viscosidade intrínseca. A viscosidade intrínseca é uma quantidade abstrata que informa a viscosidade da solução quando sua concentração tende a zero. É encontrada extrapolando-se a curva da viscosidade reduzida versus concentração da solução. Seu valor é independente da concentração em virtude da extrapolação de c a zero, mas é função do solvente utilizado. A Equação de Staudinger, Equação (3.1), relaciona a viscosidade intrínseca com a massa molar média ponderal do polímero.

$$[\eta] = K. (MW_v)^a \quad (3.1)$$

Onde:

- η - Viscosidade intrínseca;
- MW_v - Massa molar média viscosimétrica.
-

Os valores de K e a podem ser encontrados na literatura. Para as condições das análises realizadas os valores utilizados forma de $K = 0,0092$ e $a = 0,72$ para uma temperatura de 30°C (CANCELIER, 2004).

O equipamento utilizado foi um viscosímetro capilar tipo Ubbelohde no 1 (diâmetro do capilar de 0,58 mm), esquematizado na Figura 3.3. As medidas foram realizadas com o viscosímetro imerso em um banho termostático, com temperatura controlada em $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$. O procedimento de análise utilizado encontra-se descrito por (BISHOP, 1971 e BILLMEYER, 1984). O tempo de escoamento tanto do solvente quanto da solução foi considerado como sendo a média dos tempos de três medidas consecutivas.

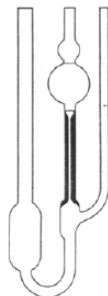


Figura 3.3 - Viscosímetro Ubbelohde.

3.2.2. Análise granulométrica

A análise granulométrica de um polímero fornece dados sobre o diâmetro médio e a distribuição de tamanho das partículas, (DTP). Estes dados são considerados importantes em uma polimerização em suspensão, determinando a aplicação final do material produzido. Como o produto final é obtido na forma de partículas esféricas com larga faixa de distribuição de tamanhos (50 – 2000 μm), estas devem ser classificadas em frações com dimensões específicas, conforme sua aplicação final (GONÇALVES, 2003). Para o caso do poliestireno expansível, as partículas com diâmetros abaixo de 400 μm não possuem aplicação direta, necessitando de reprocessamento para que possam ser utilizadas (MASCIOLI, 2001).

Para a determinação da distribuição do tamanho de partícula (DTP) do polímero produzido foi utilizado um conjunto de peneiras da série Tyler, marca Bertel, classificando o produto em diferentes frações granulométricas, as quais têm aplicações diferenciadas. As frações granulométricas obtidas são descritas na Tabela 3.1, As frações T570 e T710 são destinadas preferencialmente para a moldagem de peças técnicas e embalagens para eletrodomésticos, enquanto as frações T1013 e T 1325 são direcionadas para a produção de blocos. Depois de separadas, essas frações granulométricas são armazenadas separadamente em silos para posterior aditivação. As frações T2500 e T100 são frações menos nobres e são geradas em pequenas quantidades. A fração T2500 é destinada a confecção de blocos especiais ou reprocesso. A fração T100 é reprocessada.

Tabela 3.1 - Frações granulométricas do EPS.

Denominação Comercial	Variação Granulométrica
T2500	> 2,5 mm
T1325	2,5 mm - 1,3 mm
T1013	1,3 mm - 1,0 mm
T710	1,0 mm - 0,7 mm
T570	0,7 mm - 0,4 mm
T100	< 0,4 mm

3.2.3. Agente de expansão

A produção de EPS convencional contém entre 7% e 10% de hidrocarbonetos orgânicos voláteis como agente de expansão, geralmente butano, hexano ou isômeros de pentano (o agente mais utilizado industrialmente). Devido à solubilidade desses hidrocarbonetos no poliestireno eles se distribuem de forma uniforme por toda a matriz polimérica. O aquecimento das pérolas de EPS aumenta a pressão do pentano, forçando a expansão da matriz de poliestireno. A matriz polimérica encontra-se em uma forma altamente viscosa, pois a temperatura de transição vítrea (T_g) do poliestireno se situa aproximadamente em 100°C (BILLMEYER, 1984).

A expansão tem como resultado a formação de uma estrutura celular poliédrica fechada e irregular. A distribuição de tamanhos é regulada entre 50 e 750 micrômetros pelo tempo de expansão e pelo uso de agentes de nucleação, geralmente oligômeros olefínicos dissolvidos na matriz de poliestireno. Industrialmente, utiliza-se exclusivamente vapor saturado como meio de aquecimento para a expansão do EPS, que fornece uma grande quantidade de calor latente à temperatura constante.

Para que o EPS atinja a densidade esperada durante a pré-expansão e durante a conformação, é necessário que exista um teor mínimo de pentano impregnado nas partículas (pérolas). Caso contrário podem ocorrer sérios problemas na conformação como má soldabilidade e peças murchas.

A determinação do teor de pentano é feito através de cromatografia gasosa. Dissolve-se uma amostra de EPS em solventes adequados, promovendo em seguida a precipitação do polímero. Retira-

se uma amostra do líquido sobrenadante e injeta-se no cromatógrafo, calculando-se o percentual de pentano através de uma correlação matemática entre os valores dos picos de pentano e dos solventes, contido no cromatograma. O equipamento utilizado para a determinação do teor de pentano foi:

- Cromatógrafo Thermo Quest – CE Instruments, modelo Trace GC 2000 Series;
- Coluna empacotada, modelo CG 2444, suporte Chromosorb PWAW, fase 15% FFAP, diâmetro 1/8”, comprimento 15 pés;
- Microseringa Hamilton, 10ml;
- Equipamentos padrões de laboratório: balança analítica, pipetas, erlenmeyer, béquer, etc.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas no Laboratório Químico da Termotécnica Ltda., localizado em Joinville, SC.

3.2.4. Monômero residual

A determinação de monômero de estireno residual se faz necessária para o cumprimento da legislação específica da área, de acordo com diretrizes do Ministério da Saúde através da Resolução nº105 – Regulamento Técnico: Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos, de 19 de maio de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), publicada no Diário Oficial da União (DOU) de 20/05/1999. A técnica encontra-se descrita na Norma NBR11934 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a qual prescreve o método para a determinação da porcentagem de monômero de estireno residual em poliestireno ou em polímeros à base de estireno.

Na análise de polímeros, a cromatografia gasosa tem sido usada na determinação de componentes gasosos dentro de estruturas poliméricas, tais como resíduos de monômeros (notavelmente estireno, acrilonitrila, cloreto de vinila), e substâncias vaporizadas de aditivos (GONÇALVES, 2003).

A determinação do monômero residual consiste em um método de separação em que componentes gasosos ou vaporizados são injetados numa coluna composta de uma fase estacionária, líquida ou sólida, e

uma fase móvel gasosa. A amostra, após a injeção, é arrastada através da coluna pela fase móvel e o tempo necessário para atravessar a coluna depende da afinidade dos componentes da amostra com as fases estacionária e móvel. Como substâncias diferentes apresentam afinidades distintas, os tempos em que estarão retidos na coluna não serão os mesmos. O tempo de retenção pode, então, ser utilizado para a identificação de diversos compostos. O equipamento para fazer esta análise foi:

- Cromatógrafo Thermo Quest – CE Instruments, modelo Trace GC 2000 Series;
- Coluna empacotada, modelo CG 2444, suporte Chromosorb PWAW, fase 15% FFAP, diâmetro 1/8”, comprimento 15 pés;
- Microseringa Hamilton, 10ml;
- Equipamentos padrões de laboratório: balança analítica, pipetas, erlenmeyer, béquer, etc.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas no Laboratório da Termotécnica Ltda., localizado em Joinville, SC.

3.3. Seleção das variáveis

Há dois tipos de variáveis de entrada para o desenvolvimento de sensores virtuais, Aquelas diretamente manipuláveis como vazões de aquecimento e resfriamento, e aquelas que são consequência da manipulação (variáveis de estado), mas que afetam as variáveis de saída e que são medidas e empregadas como variáveis de entrada do sensor virtual.

Conforme discutido no Capítulo II existem diferentes estratégias para controlar as propriedades finais de um polímero. Na produção do EPS os parâmetros operacionais como o tempo de polimerização e temperatura da reação são determinadas pela cinética da reação. Porém, o controle da temperatura é de muita importância para obter um polímero com as características desejadas. Outros parâmetros como intensidade de agitação, tipo, quantidade e o tempo de adição do estabilizante está diretamente relacionada ao controle das propriedades morfológicas das partículas.

Para o desenvolvimento do sensor virtual neste trabalho as variáveis de entrada serão:

Temperatura da reação: a temperatura tem influência direta sobre as propriedades como a taxa de conversão (monômero residual), massa molar, DTP e teor de pentano;

Temperatura de aquecimentos ou resfriamento: no decorrer do trabalho esta variável mostrou-se de importância para obter um melhor desempenho na predição das variáveis de saída;

Pressão do reator: esta variável está diretamente relacionada como o tempo e quantidade de adição de agente estabilizante e do agente expansor, tendo influencia nas propriedades como a DTP e o teor de pentano.

Na Figura 3.4 observam-se os perfis de temperatura da reação do reator e o perfil de temperatura na camisa do reator (TC) em uma reação em batelada na produção de EPS.

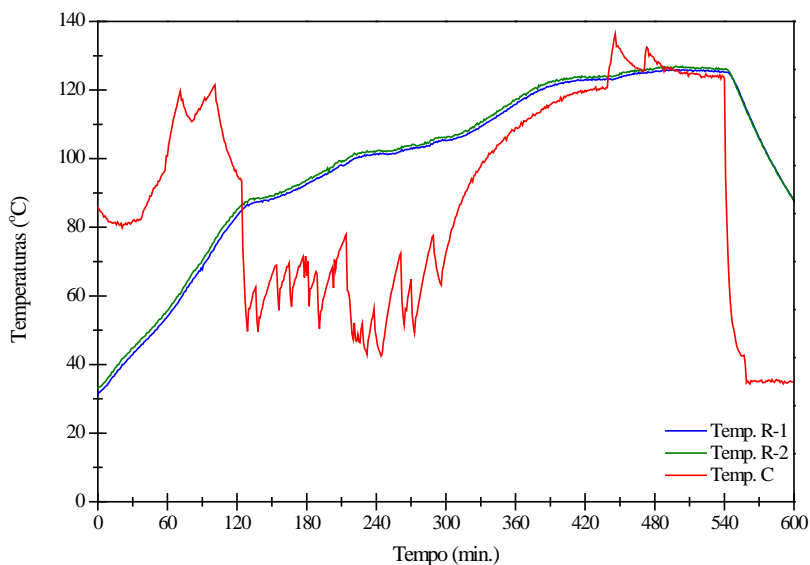


Figura 3.4 – Perfis de temperatura.

Na Figura 3.5 observa-se o perfil da pressão ao longo de uma reação de polimerização, nesta Figura podemos observar a adição do agente estabilizante e do agente expensor.

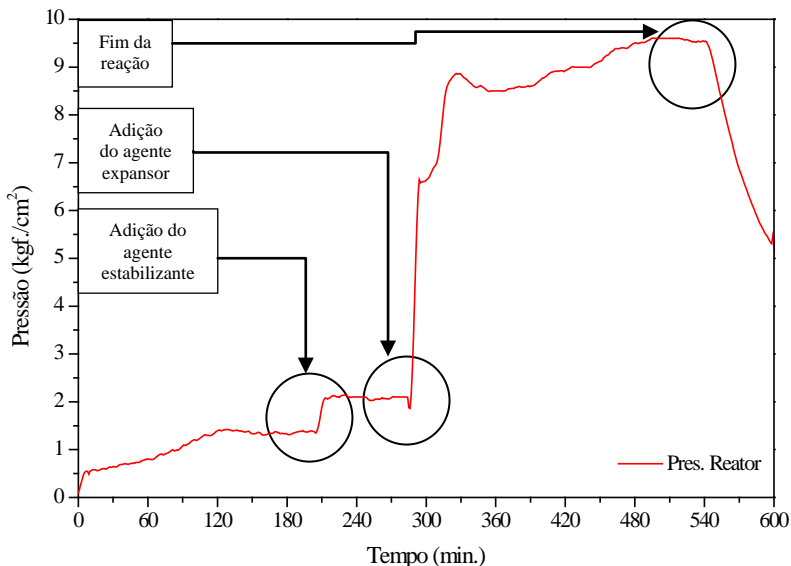


Figura 3.5 – Perfil de pressão.

As características e a importância das propriedades físico-químicas finais do poliestireno expansível foram descritas na seção anterior. Dessa forma, podemos concluir que as variáveis de saída para o sensor virtual são: o teor de pentano; o monômero residual; a massa molar média viscosimétrica e as faixas granulométricas.

Estas variáveis são os valores fornecidos como resposta do comportamento dinâmico do reator.

3.4. Coleta de dados

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram coletados dados de reações em bateladas referentes ao Reator I da Termocell ao longo de um ano de operação (2007), os dados foram providenciadas pela Termotécnica Ltda.

As variáveis de entrada foram dados coletados pelo software 4CTRL empregado na supervisão dos reatores de polimerização:

- Temperaturas do reator ($^{\circ}\text{C}$);
- Temperatura da camisa do reator ($^{\circ}\text{C}$);
- Pressão do reator (kgf/cm^2).

As variáveis de saída são dados coletados no laboratório químico da Termocell:

- Teor de pentano (%);
- Monômero residual (%);
- Massa molar média viscosimétrica (gr/grmol);
- Faixas granulométricas [T2500, T1325, T1013, T710, T570, T100], (%);

Os dados coletados foram separados em duas categorias: dados de treinamento (80%), que foram utilizados para o treinamento da RNA e dados de validação (20%), que foram utilizados para avaliar o desempenho do sensor sob condições reais de utilização.

Além dessa divisão nos dados, foi feita uma subdivisão do conjunto dados de treinamento, criando além dos dados para treinamento propriamente dito, outros subconjuntos de teste e de validação, utilizado para melhorar a capacidade de generalização da rede neural artificial durante a etapa de treinamento.

3.4.1. Tratamento dos dados coletados

No tratamento dos dados utilizou-se o software ORIGIN 8.0, Na análise das respostas das simulações e na etapa da verificação do desempenho da RNA o referido software também foi utilizado para elaboração dos gráficos.

3.5. Desenvolvimento da rede neural artificial

Visando testar diversas estruturas, topologias, algoritmos de treinamento, foram utilizados as facilidades do ambiente do pacote MATLAB 7.7, versão R2008b, que é um ambiente computacional para visualização e computação numérica de alto desempenho.

Foi utilizada a biblioteca Neural Network Toolbox 6.0.1. Essa biblioteca utiliza programação orientada a objeto e interage diretamente

com o ambiente MS-Windows. O MATLAB integra análise numérica, processamento de sinais e gráficos, em que o problema e as soluções são expressos tal como são formulados matematicamente, sem a programação tradicional (VEIGA *et al.*, 2005).

3.5.1. Determinação da estrutura da rede neural artificial

Esta etapa consta de três passos:

- I. Seleção do paradigma de aprendizagem apropriado à aplicação,
- II. Determinação da topologia da RNA ou RNAs utilizadas,
- III. Número de camadas, número de neurônios por camada, a escolha das funções de ativação ou transferência e a determinação de parâmetros do algoritmo de treinamento.

Esta etapa possui um grande impacto nas capacidades e limitações do desempenho do sistema resultante, a seguir é detalhado todos estes critérios para a construção da RNA.

Existem vários tipos de algoritmos para treinamento por *backpropagation*. Em geral, eles diferem entre si e possuem uma grande variedade de requisitos computacionais e de memória disponível e não há um algoritmo que possa ser considerado superior aos demais para todas as situações conforme foi discutido no Capítulo II.

Os algoritmos de treinamento existentes no software MATLAB podem ser divididos em três grupos:

- I. Aprendizagem pelo gradiente conjugado,
- II. Aprendizagem pelo gradiente descendente;
- III. Algoritmos quasi-Newton;

Dar-se-á maior ênfase aos algoritmos de gradiente descendente (*Gradient descent with momentum*, *Variable learning rate* e *Resilient backpropagation*) e quasi-Newton (BFGS e Levenberg-Marquardt). Cada um destes algoritmos difere entre si, basicamente pela estratégia de otimização utilizada para realizar os ajustes nos pesos da rede neural.

A função de transferência ou de ativação determina o valor de saída de cada neurônio em função do valor local induzido. As funções de ativação são contínuas em todo o intervalo e apresentam sempre valores diferentes para o espectro de entrada do neurônio.

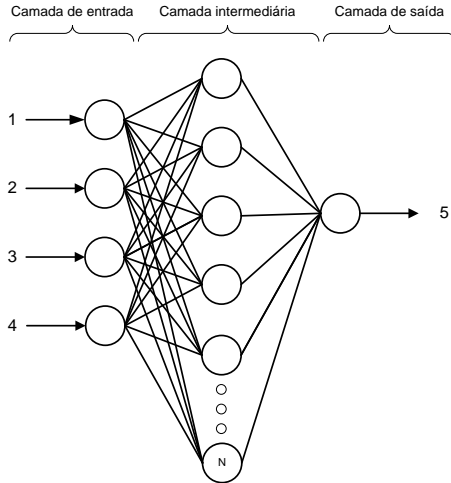
No presente trabalho serão empregadas as RNAs com uma e duas camadas intermediárias com N neurônios das camadas intermediárias, as funções de ativação serão a tangente-hiperbólica e a logarítmica.

Em relação às topologias pretende-se usar quatro topologias diferentes conforme podemos observar na Tabela 3.2

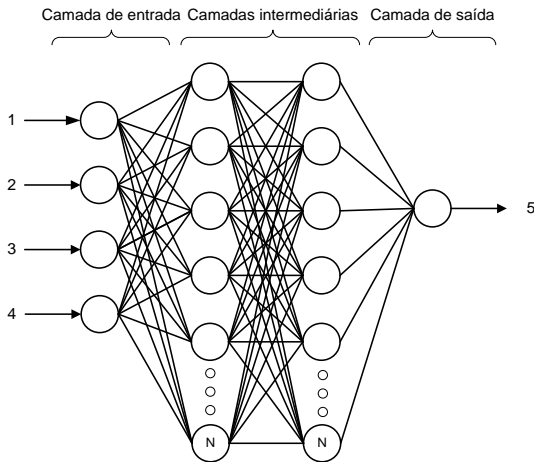
Tabela 3.2 – Topologias das redes neurais artificiais selecionadas.

Topologias	Variáveis de entrada	Número de camadas	Número de neurônios por camadas	Variáveis de saída
I	4	1	[N]	1
	4	2	[N N]	1
II	4	1	[N]	3
	4	2	[N N]	3
III	4	1	[N]	6
	4	2	[N N]	6
IV	4	1	[N]	9
	4	2	[N N]	9

Na Figura 3.6, Figura 3.7, Figura 3.8 e Figura 3.9 apresentam-se as topologias das RNA que serão utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.



(a) Topologia [4]-[N]-[1]



(b) Topologia [4]-[N N]-[1]

Figura 3.6 – (a) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios na camada intermediária e um neurônio na camada de saída, (b) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios nas camadas intermediárias e um neurônio na camada de saída.

Onde:

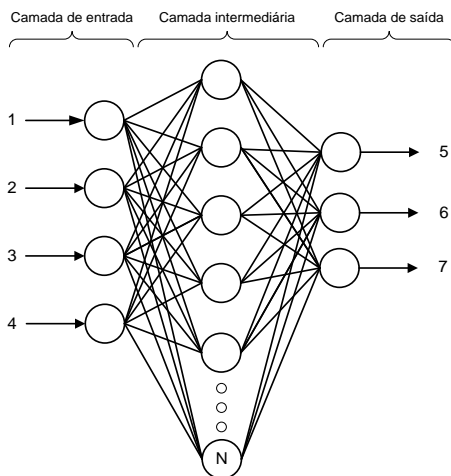
As variáveis de entrada são:

1. Temperaturas do reator (TR1);
2. Temperaturas do reator (TR2);
3. Temperaturas da camisa do reator (TC);
4. Pressões do reator (PR).

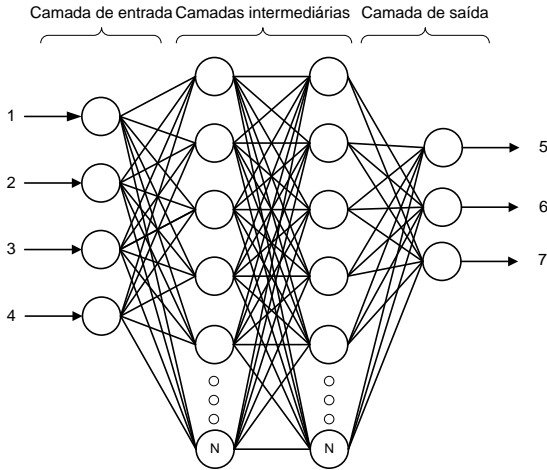
A variável de saída pode ser:

Teor de Pentano (TP);

5. Monômero Residual (MR);
Massa Molar Média Viscosimétrica (MM).



(a) Topologia [4]-[N]-[3]



(b) Topologia [4]-[N N]-[3]

Figura 3.7 – (a) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios na camada intermediária e três neurônios na camada de saída, (b) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios nas camadas intermediárias e três neurônios na camada de saída

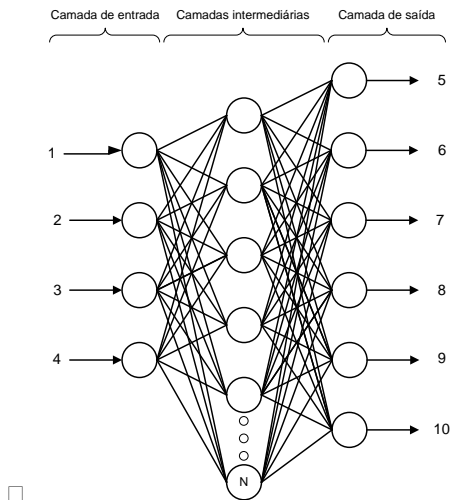
Onde:

As variáveis de entrada:

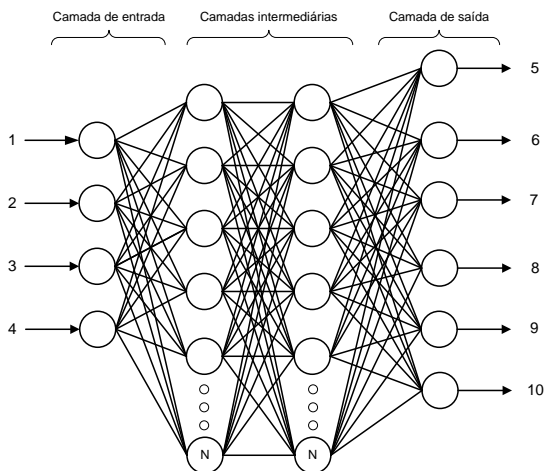
1. Temperaturas do reator (TR1);
2. Temperaturas do reator (TR2);
3. Temperaturas da camisa do reator (TC);
4. Pressões do reator (PR).

As variáveis de saída são:

5. Teor de Pentano (TP);
6. Monômero Residual (MR);
7. Massa Molar Média Viscosimétrica (MM);



(a) Topologia [4]-[N]-[6]



(b) Topologia [4]-[N N]-[6]

Figura 3.8 – (a) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios na camada intermediária e seis neurônios na camada de saída, (b) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios nas camadas intermediárias e seis neurônios na camada de saída.

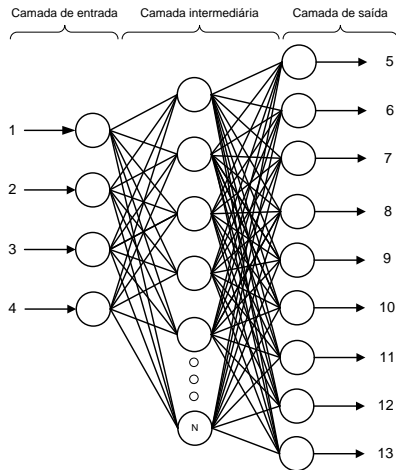
Onde:

As variáveis de entrada são:

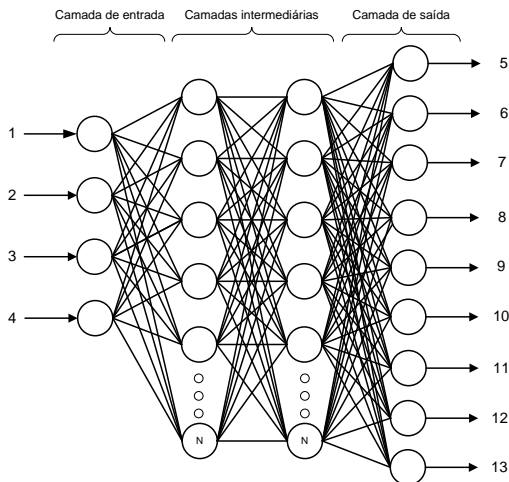
1. Temperaturas do reator (TR1);
2. Temperaturas do reator (TR2);
3. Temperaturas da camisa do reator (TC);
4. Pressões do reator (PR).

As variáveis de saída são as frações granulométricas:

5. T2500;
6. T1325;
7. T1013;
8. T710;
9. T570;
10. T100.



(a) Topologia [4]-[N]-[9]



(b) Topologia [4]-[N N]-[9]

Figura 3.9 – (a) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios na camada intermediária e nove neurônios na camada de saída, (b) RNA com quatro neurônios na camada de entrada, N neurônios nas camadas intermediárias e nove neurônios na camada de saída.

Onde:

As variáveis de entrada:

1. Temperaturas do reator (TR1);
2. Temperaturas do reator (TR2);
3. Temperaturas da camisa do reator (TC);
4. Pressões do reator (PR).

As variáveis de saída:

5. Teor de Pentano (TP);
6. Monômero Residual (MR);
7. Massa Molar Media Viscosimétrica (MM);
8. T2500;
9. T1325;
10. T1013;
11. T710;

12. T570;
13. T100.

Para a camada de saída da RNA será utilizada a função de transferência linear, pois apresenta saída para o intervalo 0 e 1.

Não existe um critério geral que permita definir o número de camadas ou o número de neurônios nas camadas intermediárias. Porém, redes neurais artificiais com poucos neurônios escondidos nestas camadas são preferidos, visto que elas tendem a possuir um melhor poder de generalização, reduzindo o problema de sobre treinamento ou excesso de treinamento (*overfitting*). Entretanto, RNA com poucos neurônios intermediários podem não possuir a habilidade suficiente para modelar e aprender os dados em problemas complexos podendo ocorrer *underfitting*, ou seja, a RNA não treinou o suficiente para representar o conjunto de dados.

3.5.2. Avaliação das redes neurais artificiais

O critério que foi empregado para a escolha das RNAs com melhores resultados, foi feito através do valor do erro médio quadrático (MSE) no final de cada treinamento.

Finalmente, a medida de desempenho do sensor virtual consiste na verificação das previsões das propriedades finais de uma reação (batelada). Dessa forma, foi utilizado um novo conjunto de dados de entrada para a RNA. Os valores de saída da RNA foram comparados com os valores reais obtidos na planta industrial (nesta etapa se considera uma validação off-line).

As medidas mais utilizadas na validação dos métodos de previsão são citadas a seguir:

$$\text{Erro Médio (ME)} \quad ME = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (Y_t - F_t) \quad (3.1)$$

$$\text{Erro Absoluto Médio (MAE)} \quad MAE = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (|Y_t - F_t|) \quad (3.2)$$

$$\text{Erro Quadrático Médio (MSE)} \quad \text{MSE} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (Y_t - F_t)^2 \quad (3.3)$$

$$\text{Erro Percentual (PE}_t\text{)} \quad \text{PE}_t = \left(\frac{Y_t - F_t}{Y_t} \right) * 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Erro Percentual Médio (MPE)} \quad \text{MPE} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \text{PE}_t \quad (3.5)$$

$$\text{Erro Percentual Absoluto (MAPE)} \quad \text{Médio} \quad \text{MAPE} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n |\text{PE}_t| \quad (3.6)$$

Onde:

n : número de pontos (condições) do grupo de dados;

Y_t : valores de saída experimental para os pontos do grupo de dados;

F_t : valores de saída inferidos pela RNA para os pontos do grupo de dados.

Dos trabalhos encontrados na literatura, onde a maioria tem por objetivo avaliar a capacidade preditiva de dois ou mais métodos, as mais utilizadas são as medidas MAPE, MAE, MPE e MSE (PIAIA, 2005).

A medida MAPE, segundo Armstrong e Collopy (1992), atribui uma penalidade muito maior aos valores previstos que excedem o valor desejado, do que aos valores previstos que são menores que o desejado. Sendo assim, a medida MAPE é desaconselhada.

Segundo Taylor (1992), para validação de diferentes métodos para previsão de uma única série, o MSE poderá ser usado. Porém, quando se aplica o mesmo método para um grupo de séries, o uso do MSE pode levar a resultados desastrosos.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da etapa de treinamento para as diferentes topologias, algoritmos de treinamento e funções de ativação propostas neste trabalho. Em seguida são avaliadas as redes neurais que apresentaram resultados favoráveis quando apresentado um novo conjunto de dados (etapa de validação). Na seqüência são avaliadas as medidas de desempenhos para as redes neurais artificiais selecionadas das etapas anteriores. Finalmente, após fazer as avaliações necessárias, se fez a seleção da rede neural que atuará como o sensor virtual na predição das propriedades físico-químicas finais em reações de polimerização em suspensão.

4.1. Etapa de treinamento

Para o treinamento das redes neurais foi utilizado um conjunto de dados constituídos de quatro variáveis de entradas contendo 17853 pontos correspondentes a 33 reações em batelada, estes dados geraram uma matriz de entrada $P = \langle 4 \times 17853 \rangle$ sendo que o primeiro número corresponde a linhas (variáveis) e o segundo ao número de colunas (ponto coletado).

A matriz contendo as variáveis de saída dependeu das topologias propostas neste trabalho, conforme foi discutido no capítulo III, as matrizes foram $T = \langle 1 \times 17853 \rangle$, $T = \langle 3 \times 17853 \rangle$, $T = \langle 6 \times 17853 \rangle$, $T = \langle 9 \times 17853 \rangle$. Onde cada linha corresponde a uma variável e a cada ponto na coluna corresponde a um ponto ao longo da reação.

Os algoritmos de treinamento Levenberg–Marquardt e gradiente descendente, as funções de ativação logarítmica e Tangente-Hiperbólica, foram utilizados no desenvolvimento das redes neurais conforme se discutiu no capítulo III. As RNAs treinadas foram com uma e duas camadas intermediárias. No apêndice II apresentam-se os códigos que foram gerados no Matlab 2008b.

Na Tabela 4.1 são apresentados os algoritmos de treinamento e as funções de ativação utilizadas no desenvolvimento destas redes neurais artificiais.

Tabela 4.1 – Algoritmos de treinamento e funções de ativação.

Algoritmo de treinamento		Número de neurônios na camada intermediária	Função de ativação
LM-L	Levenberg – Marquardt	[4] - [N] - [TO]	Logarítmica
LM-T			Tangente-Hiperbólica
LM-LL		[4] - [N N] - [TO]	Logarítmica
LM-TT			Tangente-Hiperbólica
GD-L	Gradiente Descendente	[4] - [N] - [TO]	Logarítmica
GD-T			Tangente-Hiperbólica
GD-LL		[4] - [N N] - [TO]	Logarítmica
GD-TT			Tangente-Hiperbólica

Onde:

- LM: Algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt;
- GD: Algoritmo de treinamento por Gradiente Descendente;
- L: Função de ativação Logarítmica;
- T: Função de ativação Tangente-Hiperbólica;
- N: Número de neurônios nas camadas intermediárias;
- TO: Número de neurônios na camada de saída.

Dessa forma, da Tabela 4.1 pode-se identificar que LM-TT representa uma rede neural com algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt, com duas camadas intermediárias, com N neurônios em cada camada, sendo que a funções de ativação nas camadas intermediárias utilizada é a tangente-hiperbólica.

Na Tabela 4.2 apresentam-se as topologias das redes neurais (uma ou duas camadas intermediárias), o número de neurônios por camada e finalmente, o número de neurônios na camada de saída.

Tabela 4.2 - Número de neurônios nas camadas intermediárias e de saída.

Rede Neural Artificial	Topologias ([4] – [N] – [TO])	Topologias ([4] – [N N] – [TO])
RNA 1	[5]	[3 3]
RNA 2	[8]	[5 5]
RNA 3	[10]	[10 5]
RNA 4	[12]	[5 10]
RNA 5	[15]	[10 10]
RNA 6	[18]	[10 15]
RNA 7	[20]	[15 10]
RNA 8	[25]	[15 15]
RNA 9	[30]	[20 15]
RNA 10	[35]	[15 20]
RNA 11	[40]	[20 20]

Onde:

- N - Número de neurônios em cada camada intermediária;
- TO – Número de neurônios na camada de saída, onde TO pode ser 1, 3, 6 ou 9.

Da Tabela 4.2 pode-se identificar a que a RNA1 ([4] – [20 15] – [TO]) contem quatro neurônios na cada de entrada, 20 neurônios na primeira camada intermediária, 15 neurônios na segunda camada intermediária e N neurônios na camada de saída, onde TO pode ser 1, 3, 6 ou 9.

4.1.1. Análise das redes neurais artificiais com um neurônio na camada de saída

Nesta seção são apresentados os resultados das redes neurais com as topologias ([4] – [N] – [1]) e ([4] – [N N] – [1]), o neurônio da camada de saída pode representar o teor de pentano, monômero residual ou massa molar média viscosimétrica, conforme foi apresentado no Capítulo III.

4.1.1.1 Teor de pentano

Na Figura 4.1 apresentam-se os erros quadráticos médios (MSEs) das RNAs para a predição de teor de pentano como variável de saída no neurônio de última camada. Dessa forma, cada ponto na figura representa o erro quadrático médio (MSE) para cada rede neural treinada.

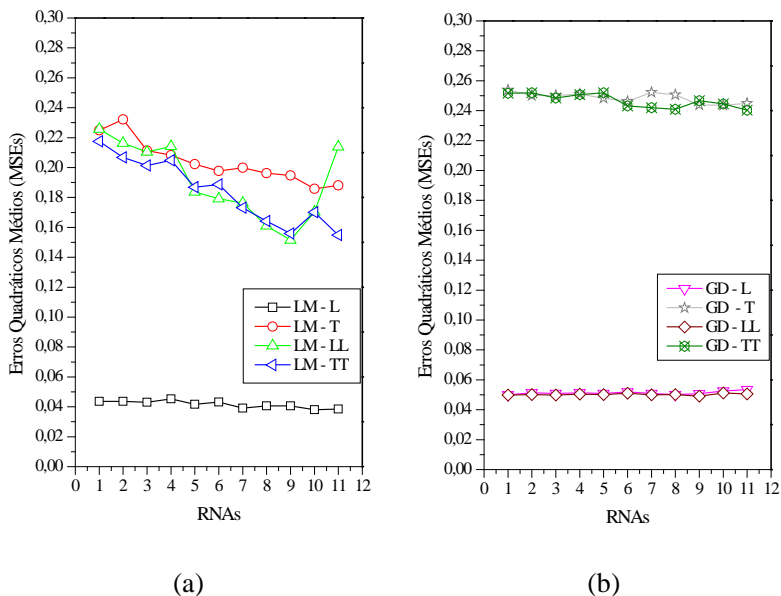


Figura 4.1 – Erros quadráticos médios (MSEs) para a predição do teor de pentano, **(a)** Algoritmo de treinamento Levenberg – Marquardt, **(b)** Algoritmo treinamento por Gradiente Descendente.

Analisando a Figura 4.1 (a) pode-se observar que nas topologias onde o algoritmo de treinamento foi o Levenberg – Marquardt, as RNAs que apresentaram os menores MSEs são as que possuem uma cada intermediária e a função de ativação foi a logarítmica (LM-L). Da Figura 4.1 (b) concluí-se que os melhores resultados foram encontrados com a função de ativação logarítmica nas camadas intermediárias (GD-L) e (GD-LL).

Na Figura 4.2 podem-se observar as RNAs (LM-L), (GD-L) e (GD-LL) da Figura 4.1 que apresentam os menores MSEs para a predição do teor de pentano.

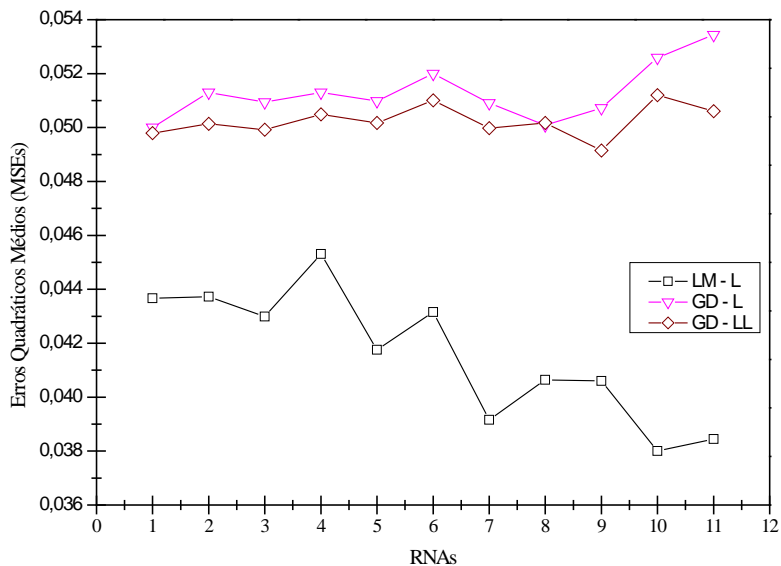


Figura 4.2 – RNAs que apresentaram os melhores resultados em relação ao MSEs para a predição do teor de pentano.

Analisando a Figura 4.2, pode-se concluir, que as RNAs com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentaram os melhores resultados em relação aos MSEs se comprado com o algoritmo por gradiente descendente. O algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt com 35 neurônios na camada intermediária RNA10 = ([4] – [35] – [1]) apresentou o menor MSE. Em relação ao algoritmo por gradiente descendente, a topologia que apresentou o menor MSE foi com 20 neurônios na primeira camada intermediária e 15 neurônios na segunda camada intermediária RNA9 = ([4] – [20 15] – [1]).

Na Tabela 4.3 são apresentadas as topologias com os menores MSEs na predição do teor de pentano.

Tabela 4.3 – Redes neurais artificiais para a previsão do teor de pentano.

RNA	Algoritmo de Treinamento	Número de Camadas Intermediárias	Número de Neurônios	Função de Ativação	MSE	
RNA 10	LM-L	Levenberg – Marquardt	1	[35]	Logarítmica	0,03800
RNA 9	GD-LL	Gradiente Descendente	2	[20 15]	Logarítmica	0,04915

4.1.1.2 Monômero residual

Na Figura 4.3 apresentam-se os erros quadráticos médio das RNAs para a predição de monômero residual como variável na camada de saída.

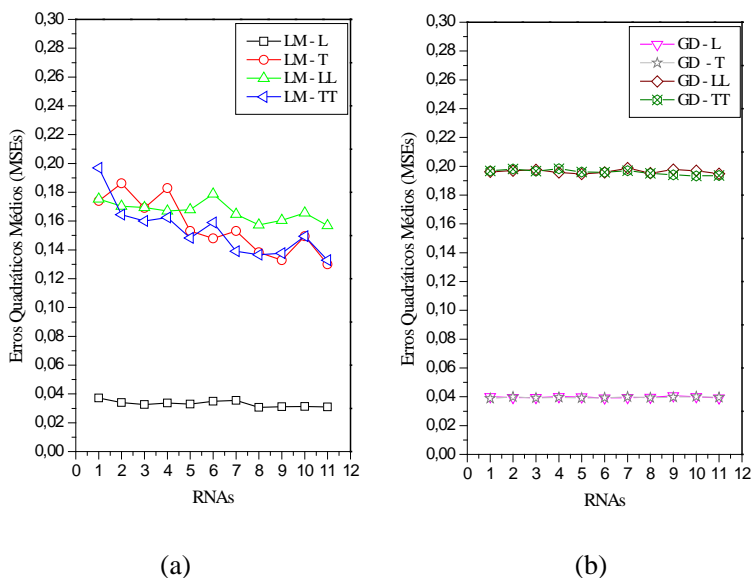


Figura 4.3 – Erros quadráticos médios (MSEs) para a predição de monômero residual, (a) Algoritmo Levenberg–Marquardt, (b) Algoritmo Gradiente Descendente.

Observando a Figura 4.3 (a) onde o algoritmo de treinamento foi o Levenberg–Marquardt, as RNAs que apresentaram o menor MSE

são as que possuem uma camada intermediária e a função de ativação foi a logarítmica (LM-L). Em relação ao algoritmo por Gradiente Descendente os melhores resultados são observados nas RNAs que possuem uma camada intermediária e as funções de ativação logarítmica (GD-L) e tangente-hiperbólica (GD-T).

Na Figura 4.4 são apresentados os MSEs das RNAs selecionadas da Figura 4.3 na previsão do monômero residual como neurônio na camada de saída.

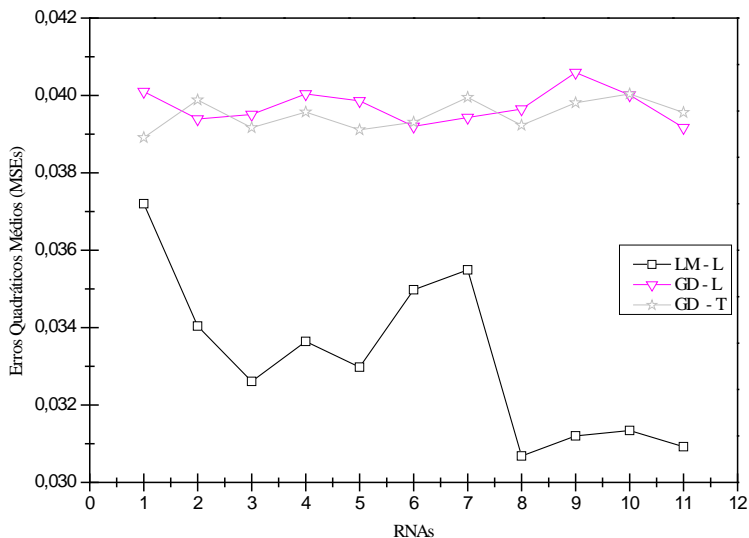


Figura 4.4 – MSEs das RNAs para a previsão de monômero residual.

Da Figura 4.4, pode-se concluir que o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt com 25 neurônios na camada intermediária RNA8 = ([4] - [25] - [1]) apresentou o menor MSE quando comparado com as demais topologias que empregaram o algoritmo Levenberg–Marquardt. Em relação ao algoritmo de treinamento por gradiente descendente, as RNAs que possuem um MSE muito parecido para as duas funções de ativação, Porém, o critério de seleção da RNA foi a que apresentou o menor MSE. Dessa forma, a RNA que apresentou o melhor desempenho foi com 5 neurônios na camada intermediária RNA1 = ([4] - [5] - [1]) e com a função de ativação tangente-hiperbólica.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as RNAs com melhores resultados na predição do monômero residual como variável na camada de saída.

Tabela 4.4 - RNAs para a predição do monômero residual.

RNA	Algoritmo de Treinamento	Número de Camadas Intermediárias	Número de Neurônios	Função de Ativação	MSE
RNA 8	LM-L	Levenberg – Marquardt	1	Logarítmica	0,03068
RNA 1	GD-T	Gradiente Descendente	5	Tangente-Hiperbólica	0,03891

4.1.1.3 Massa molar média viscosimétrica

Os erros quadráticos médios das RNAs treinadas para a predição de massa molar média viscosimétrica como variável de saída são apresentados na Figura 4.5.

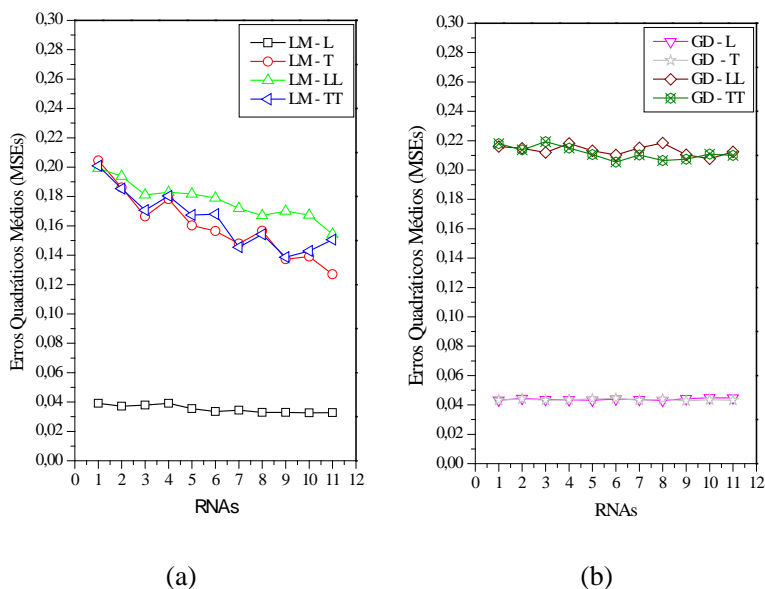


Figura 4.5 – Erros quadráticos médios (MSEs) para a predição de massa molar média viscosimétrica, **(a)** Algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt (LM), **(b)** Algoritmo de treinamento Gradiente Descendente (GD).

Na Figura 4.5 (a) observa-se que nas topologias onde o algoritmo de treinamento foi o Levenberg – Marquardt, as RNAs que apresentaram melhores resultados são as que possuem uma camada intermediária com a função de ativação logarítmica (LM-L). Em relação ao algoritmo de treinamento por gradiente descendente Figura 4.5 (b) os melhores desempenhos são observados nas RNAs que possuem uma camada intermediária e as funções de ativação foram a logarítmica (GD-L) e a tangente-hiperbólica (GD-T).

Na Figura 4.6 apresentam-se de forma comparativa os MSEs das RNAs com as melhores topologias na predição da massa molar média viscosimétrica.

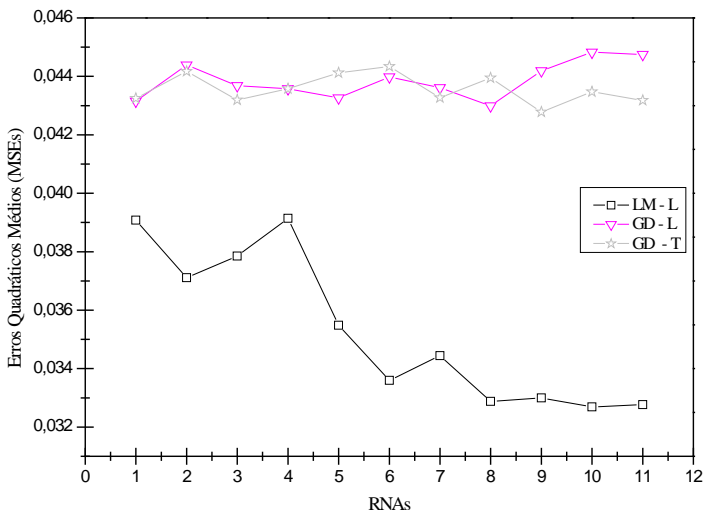


Figura 4.6 - RNAs com melhores desempenhos para a predição da massa molar média viscosimétrica.

Da Figura 4.6 pode-se concluir que o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt com 35 neurônios na camada intermediária RNA10 = ([4] - [35] - [1]) apresentou o menor MSE se comparado com as demais RNAs. Com relação ao algoritmo por gradiente descendente a topologia que apresentou o menor MSE foi com 30 neurônios na camada intermediária RNA9 = ([4] - [30] - [1]), sendo que a função de ativação foi a tangente-hiperbólica.

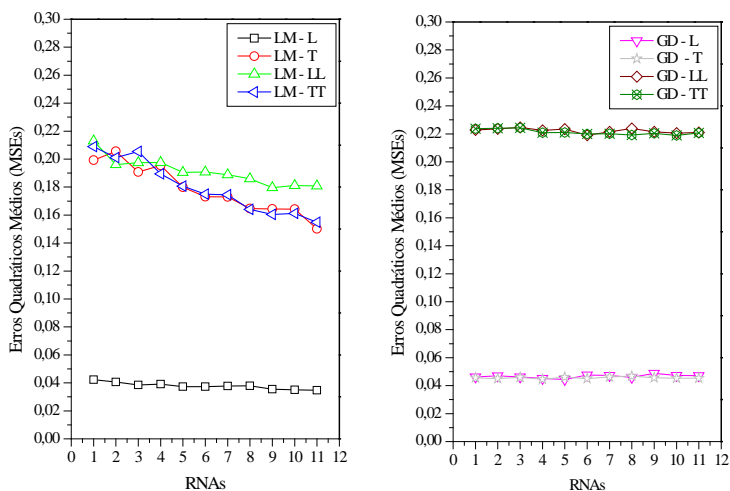
Na Tabela 4.5 são apresentadas as RNAs selecionadas na predição da massa molar média viscosimétrica.

Tabela 4.5 – RNAs para a predição da massa molar média viscosimétrica.

RNA	Algoritmo de Treinamento	Número de Camadas Intermediárias	Número de Neurônios	Função de Ativação	MSE
RNA 10	LM-L	Levenberg – Marquardt	1	Logarítmica	0,03269
RNA 9	GD-T	Gradiente Descendente	1	Tangente-Hiperbólica	0,04278

4.1.2. Análise das redes neurais artificiais com três neurônios na camada de saída

Nesta seção são apresentados os resultados das RNAs com as topologias $([4] - [N] - [3])$ e $([4] - [N N] - [3])$ com três neurônios na camada de saída, sendo que cada neurônio serve para a predição do teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica.



(a)

(b)

Figura 4.7 – Erros quadráticos médios (MSEs) para a previsão do teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica, (a) Algoritmo Levenberg–Marquardt (LM), (b) Algoritmo Gradiente Descendente (GD).

Da Figura 4.7 (a) observamos que as RNAs com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt com uma cada intermediária e a função de ativação logarítmica (LM-L) apresenta o menor MSE se comparado com as demais redes neurais. Em relação ao algoritmo gradiente descendente Figura 4.7 (b) os melhores desempenhos foram observados nas RNAs que possuem uma única camada intermediária e as funções de ativação logarítmica (GD-L) e tangente-hiperbólica (GD-T).

Na Figura 4.8 apresentam-se de forma comparativa os MSEs das RNAs selecionadas da Figura 4.7 para a predição de teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica.

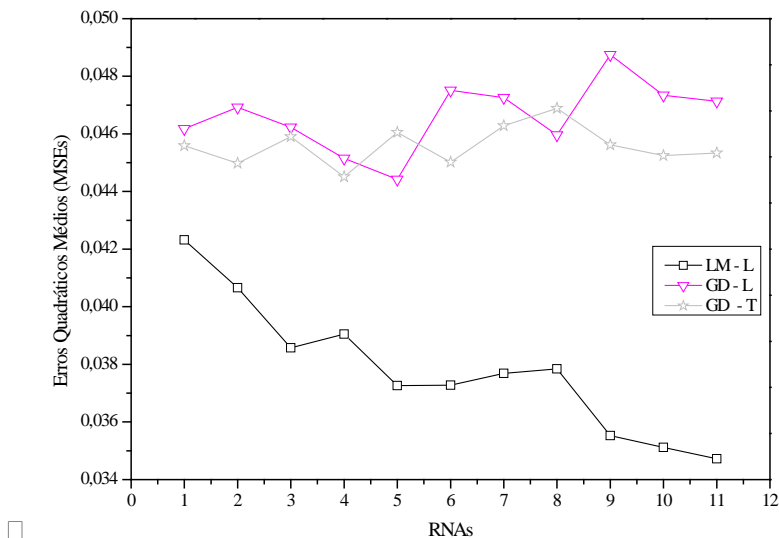


Figura 4.8 – MSEs para a predição do teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica.

Observando-se a Figura 4.8 pode-se concluir que a RNA com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt com 40 neurônios na camada intermediária RNA11 = ([4] - [40] - [3]) apresenta o menor MSE em relação as demais topologias, com relação ao algoritmo de treinamento por gradiente descendente a topologia que apresentou o menor MSE é com 15 neurônios na camada intermediária RNA5 = ([4] - [15] - [3]) com a função de ativação logarítmica. Na Tabela 4.6

podemos observar as topologias com os melhores resultados na predição do teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica.

Tabela 4.6 – RNAs para a predição do teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica.

RNA		Algoritmo de Treinamento	Número de Camadas Intermediárias	Número de Neurônios	Função de Ativação	MSE
RNA 11	LM-L	Levenberg – Marquardt	1	40	Logarítmica	0,03472
RNA 5	GD-L	Gradiente Descendente	1	15	Logarítmica	0,04442

4.1.3. Análise das redes neurais artificiais com seis neurônios na camada de saída

Nesta seção são apresentados os resultados referentes às RNAs com as topologias ([4] – [N] – [6]) e ([4] – [N N] – [6]), sendo que, cada neurônio na camada de saída representa a fração granulométrica T2500, T1325, T1013, T710, T570, T100.

Na Figura 4.9 são apresentados os erros quadráticos médios (MSEs) das RNAs para a predição das frações granulométricas.

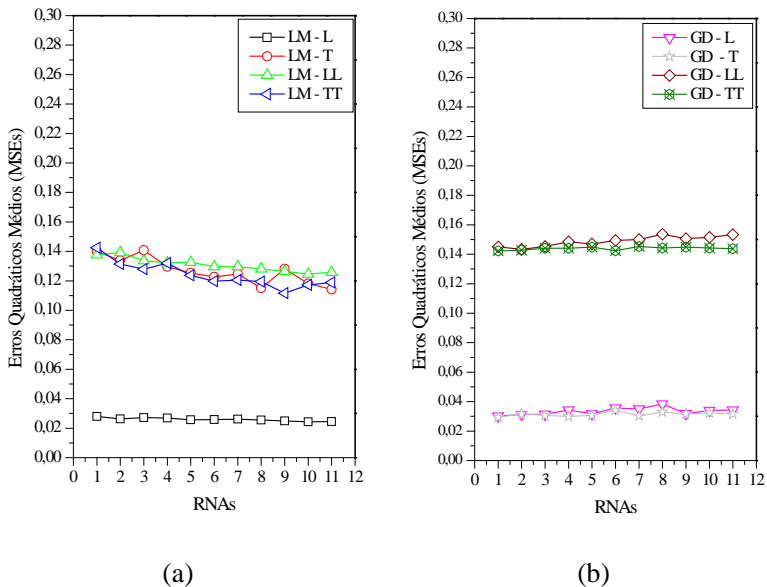


Figura 4.9 – Erros quadráticos médios (MSE) para a predição das frações granulométricas no final da cada reação, **(a)** Algoritmo Levenberg–Marquardt (LM), **(b)** Algoritmo Gradiente Descendente (GD).

Da Figura 4.9 (a) pode concluir que as RNAs com o algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt com a função de ativação logarítmica (LM-L) apresentam os menores MSEs. Em relação ao algoritmo por gradiente descendente, Figura 4.9 (b) os melhores desempenhos foram observados nas RNAs que possuem uma única camada intermediária com as funções de ativação logarítmica (GD-L) e tangente-hiperbólica (GD-T).

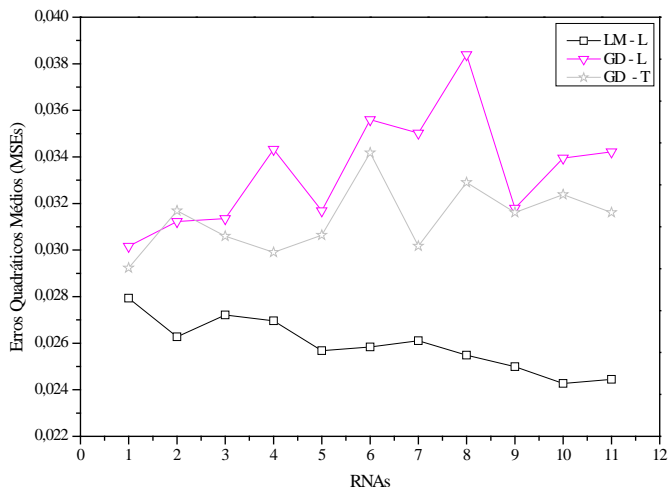


Figura 4.10 - RNAs com melhores desempenhos para a predição das frações granulométricas.

A fim de avaliar as RNAs com os menores MSEs, a Figura 4.10 apresenta as RNAs com os melhores resultados na predição das faixas granulométricas. Dessa forma, pode-se concluir que o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt com 35 neurônios na camada intermediária RNA10 = ([4] - [35] - [6]) e função de ativação logarítmica apresenta o menor MSE se comparado com as demais topologias. Com relação ao algoritmo por gradiente descendente, a RNA que apresentou o menor MSE é com 5 neurônios na camada intermediária RNA1 = ([4] - [5] - [6]) e a função de ativação tangente-hiperbólica. Finalizando os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – RNAs para a predição das faixas granulométricas.

RNA	Algoritmo de Treinamento	Número de Camadas Intermediárias	Número de Neurônios	Função de Ativação	MSE	
RNA 10	LM-L	Levenberg – Marquardt	1	35	Logarítmica	0,02427
RNA 1	GD-T	Gradiente Descendente	1	5	Tangente-Hiperbólica	0,02923

4.1.4. Análise das redes neurais artificiais com nove neurônios na camada de saída

Finalmente, para identificar as melhores RNAs com as topologias ([4] – [N] – [9]) e ([4] – [N N] – [9]) nesta seção é apresentado os resultados do treinamento para as redes neurais com nove neurônios na camada de saída. Sendo que cada neurônio na camada de saída são: o teor de pentano, o monômero residual, a massa molar média viscosimétrica e cada uma das frações granulométricas (T2500, T1325, T1013, T710, T570, T100) no final da ração.

Na Figura 4.11 apresentam-se os erros quadráticos médios (MSE) para a predição de todas as propriedades físico-químicas acima descritas.

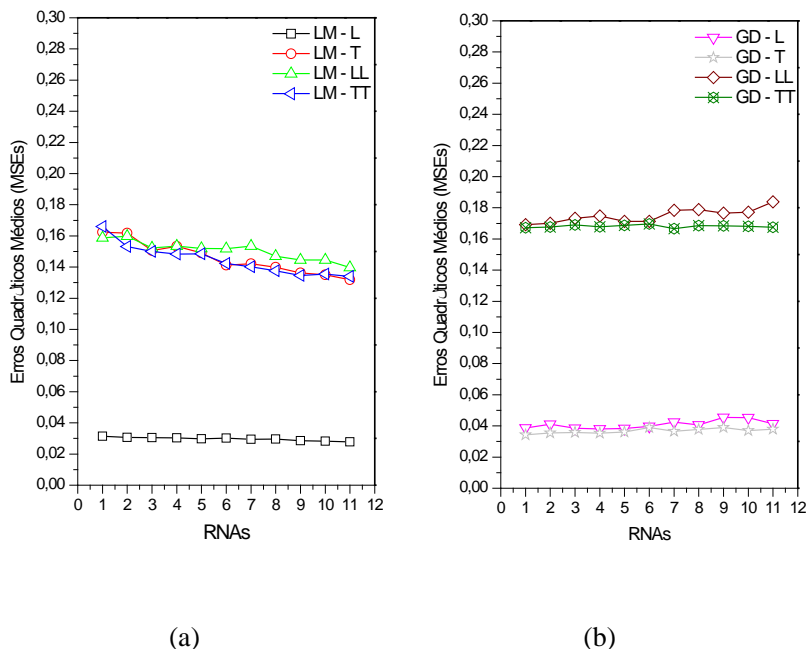


Figura 4.11 – Erros quadráticos médios (MSEs) para a predição do teor de pentano, monômero residual, massa molar média viscosimétrica e as frações granulométricas, **(a)** Algoritmo de treinamento Levenberg – Marquardt, **(b)** Algoritmo Gradiente Descendente.

Seguindo a tendência das redes neurais anteriormente descritas, as RNAs com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt com a função de ativação logarítmica (LM-L) apresentaram os menores MSEs, Figura 4.11 (a). Em relação ao algoritmo por gradiente descendente Figura 4.11 (b), os menores MSEs são observados nas RNAs que possuem uma única camada intermediária e as funções de ativação foram a logarítmica (GD-L) e tangente-hiperbólica (GD-T).

Na Figura 4.12 são apresentados os erros quadráticos médios (MSEs) das RNAs para a predição do teor de pentano, o monômero residual, a massa molar média viscosimétrica e das frações granulométricas.

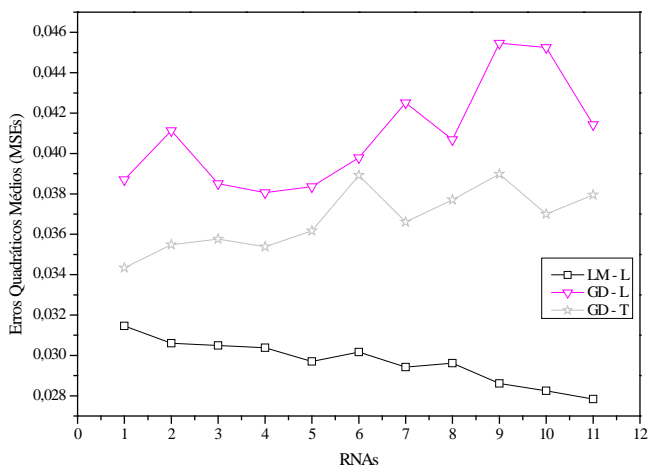


Figura 4.12 – RNAs para a predição do teor de pentano, o monômero residual, a massa molar média viscosimétrica e das frações granulométricas.

Observando-se a Figura 4.12, as RNAs com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt o menor MSE foi com 40 neurônios na camada intermediária RNA11 = ([4] – [40] – [9]) e com função de ativação logarítmica (LM-L). Para o algoritmo gradiente descendente, a topologia que apresentou o menor MSE foi com 5 neurônios na camada intermediária RNA1 = ([4] – [5] – [6]) com a função de ativação tangente-hiperbólica. Na Tabela 4.8 são apresentadas as RNAs com as melhores topologias para a predição do teor de pentano, o monômero

residual, a massa molar média viscosimétrica e das frações granulométricas.

Tabela 4.8 – RNAs para a predição de teor de pentano, monômero residual, massa molar média viscosimétrica e as frações granulométricas.

RNA	Algoritmo de Treinamento	Número de Camadas Intermediárias	Número de Neurônios	Função de Ativação	MSEs	
RNA 11	LM-L	Levenberg – Marquardt	1	40	Logarítmica	0,02784
RNA 1	GD-T	Gradiente Descendente	1	5	Tangente-Hiperbólica	0,03434

Desta seção pode-se concluir que independentemente das topologias propostas, as redes neurais com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentaram os menores MSEs se comparado com o algoritmo de treinamento por gradiente descendente. Em relação à função de ativação a função logarítmica teve um melhor desempenho que a função de ativação tangente-hiperbólica. Para o algoritmo de treinamento por gradiente descendente os menores MSEs foram com as funções de ativação tangente-hiperbólica e logarítmica.

Na próxima seção foram testadas as RNAs selecionadas desta etapa. Dessa forma, pretende-se identificar a RNA com possua uma boa capacidade de generalização quando apresentados um novo conjunto de dados.

4.2. Etapa de validação

Nesta seção, são avaliadas as RNAs selecionadas da etapa de treinamento. Para a validação das redes neurais foi utilizado um novo conjunto de dados constituídos de quatro variáveis de entradas contendo 2700 pontos correspondentes a 5 reações em batelada. Estes dados geraram uma matriz de entrada $P = \langle 4 \times 2700 \rangle$. As matrizes contendo as variáveis de saída dependeram das topologias propostas neste trabalho. Dessa forma, as matrizes de saída foram $T = \langle 1 \times 2700 \rangle$, $T = \langle 3 \times 2700 \rangle$, $T = \langle 6 \times 2700 \rangle$, $T = \langle 9 \times 2700 \rangle$. Onde cada linha corresponde a uma variável e a cada ponto na coluna corresponde a um ponto coletado ao longo da reação.

4.2.1. Validação das redes neurais artificiais com um neurônio na camada de saída

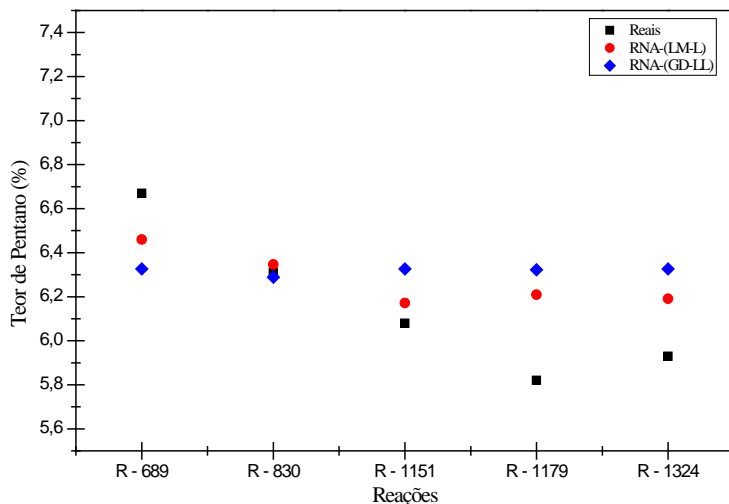
Os resultados obtidos da etapa de treinamento para as redes neurais com um neurônio na camada de saída são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Redes neurais artificiais treinadas com um neurônio na camada de saída.

RNA	Algoritmo de Treinamento	Número de Camadas Intermediárias	Número de Neurônios	Função de Ativação
Redes neurais artificiais treinadas para a predição de teor de pentano				
RNA 10 LM-L	Levenberg – Marquardt	1	35	Logarítmica
RNA 9 GD-LL	Gradiente Descendente	2	20 15	Logarítmica
Redes neurais artificiais treinadas para a predição de monômero residual				
RNA 11 LM-L	Levenberg – Marquardt	1	40	Logarítmica
RNA 5 LM-L	Gradiente Descendente	1	15	Logarítmica
Redes neurais artificiais treinadas para a predição da massa molar média viscosimétrica				
RNA 10 LM-L	Levenberg – Marquardt	1	35	Logarítmica
RNA 9 LM-T	Gradiente Descendente	1	30	Tangente-Hiperbólica

4.2.1.1 Redes neurais artificiais treinadas para a predição do teor de pentano

Na Figura 4.13 observam-se os resultados das duas redes neurais para a predição do teor de pentano.



□ □

Figura 4.13 – Predição para o teor de pentano.

Analisando a Figura 4.13, pode-se concluir que a rede neural com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt obteve um resultado razoável na predição do teor de pentano. A rede neural com o algoritmo de treinamento por gradiente descendente a predição foi relativamente inferior ao resultado apresentado pelo algoritmo Levenberg–Marquardt.

4.2.1.2 Redes neurais artificiais treinadas para a predição do monômero residual

Na Figura 4.14 observam-se os resultados das duas redes neurais para a predição do monômero residual.

□

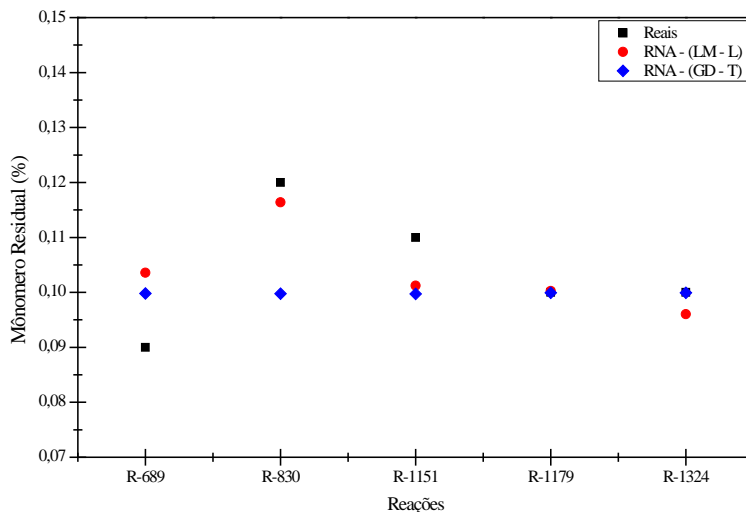


Figura 4.14 – Predição para o monômero residual.

Da Figura 4.14 pode-se concluir que as duas redes neurais selecionadas apresentaram uma boa capacidade de predição do monômero residual para novos dados. Porém, o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt conseguiu uma maior capacidade de predição quando comparado com o algoritmo de treinamento por gradiente descendente.

4.2.1.3 Redes neurais artificiais treinadas para a predição da massa molar média viscosimétrica

Na Figura 4.15 observam-se os resultados das redes neurais para a predição da massa molar média viscosimétrica.

□

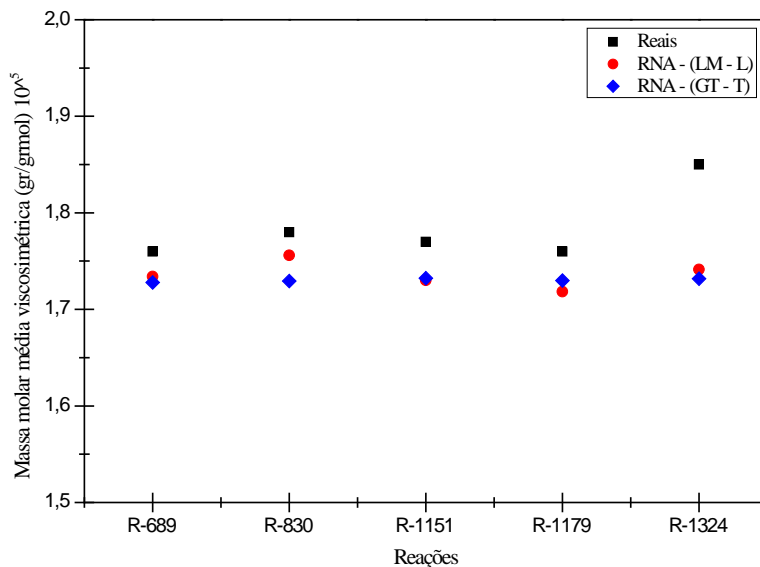


Figura 4.15 – Previsão para a massa molar média viscosimétrica.

Observando a Figura 4.15, pode-se concluir que as duas redes neurais possuem habilidades similares para a predição das massas molares. Contudo, o algoritmo Levenberg–Marquardt consegue uma leve superioridade frente ao algoritmo de treinamento por gradiente descendente.

Dessa forma, pode-se concluir que as RNAs contendo um único neurônio na camada de saída, as redes neurais com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt consegue uma melhor capacidade de predição para grande parte do conjunto de dados. Porém para os outros dados o algoritmo por gradiente descendente apresentou-se com capacidade similar na predição.

4.2.2. Análise das redes neurais artificiais treinadas com três neurônios na camada de saída

Na Tabela 4.10 apresenta-se um resumo dos resultados das redes neurais treinadas para a predição do: teor de pentano, monômero residual e a massa molar média viscosimétrica.

Tabela 4.10 – Redes neurais artificiais com três neurônios na camada de saída, para a predição do teor de pentano, monômero residual e massa molar média viscosimétrica.

RNA	Algoritmo de Treinamento	Número de Camadas Intermediárias	Número de Neurônios	Função de Ativação
RNA 11 LM-L	Levenberg – Marquardt	1	40	Logarítmica
RNA 5 GD-L	Gradiente Descendente	1	15	Logarítmica

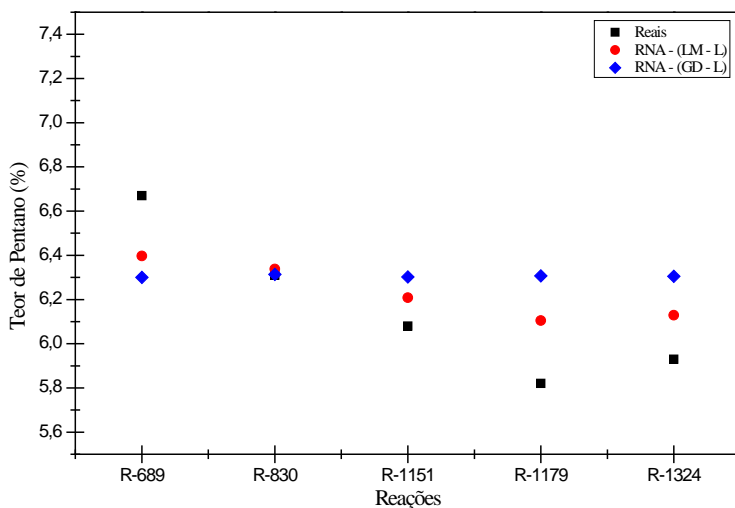


Figura 4.16 – Predição para o teor de pentano.

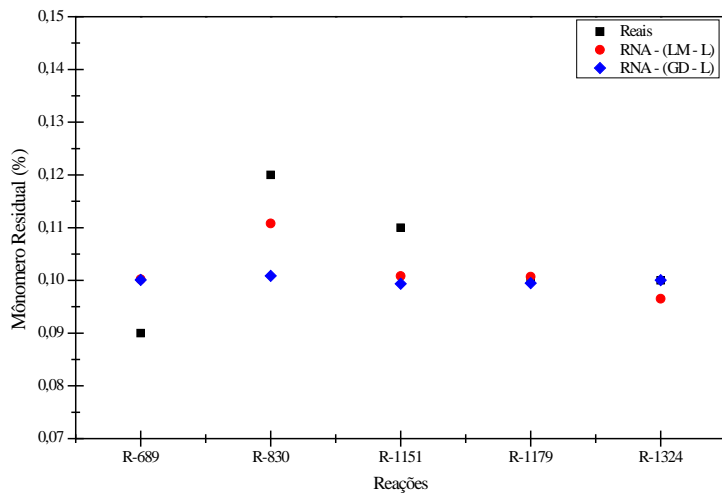


Figura 4.17 – Predição para o monômero residual.

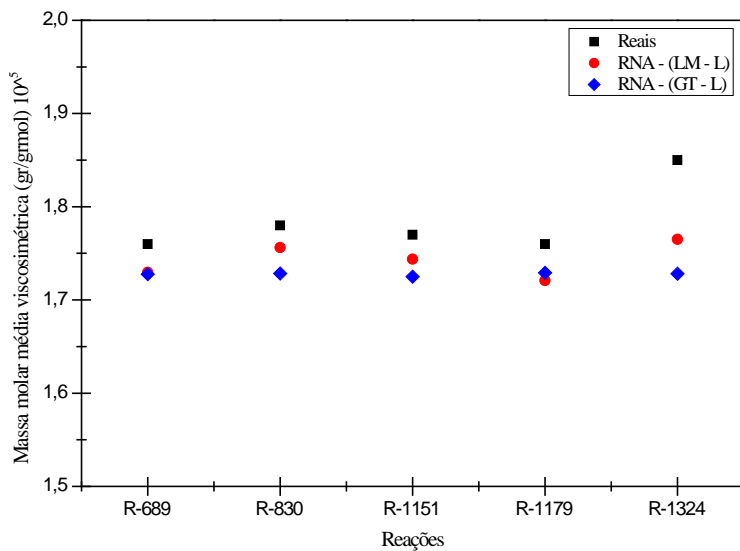


Figura 4.18 – Predição para a massa molar média viscosimétrica.

Analisando a Figura 4.16, pode-se concluir que a RNA com o algoritmo Levenberg–Marquardt apresentou uma boa capacidade de predição para novos valores se comparado com o algoritmo por gradiente descendente. Porém, se comparado com os resultados das RNAs com um neurônio na camada de saída para a predição do teor de pentano (Figura 4.13), os resultados obtidos foram muito próximos para as duas redes neurais.

Na Figura 4.17 observam-se os resultados para a predição do monômero residual. Dessa forma, pode-se concluir que as duas redes neurais apresentaram resultados próximos para a predição desta variável. Contudo, quando comparado com as RNAs com um neurônio na camada de saída para a predição do monômero residual (Figura 4.14), os resultados preditos foram semelhantes para a maior parte dos dados.

Da Figura 4.18, pode-se concluir que as redes neurais para a predição da massa molar média viscosimétrica apresentaram uma boa capacidade de predição para novos dados. Porém, quando comparado com os resultados das RNAs com um neurônio na última camada para a predição da massa molar média viscosimétrica (Figura 4.15), a capacidade destas últimas redes foi superior para a maior parte dos dados. Contudo a rede neural com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentou a melhor capacidade de predição se comparado com as demais RNAs.

Por fim, após fazer uma avaliação de todas as redes neurais com três neurônios na camada de saída, pode-se concluir que as RNAs com o algoritmo Levenberg–Marquardt apresentaram uma capacidade de predição superior as RNAs com o algoritmo por gradiente descendente.

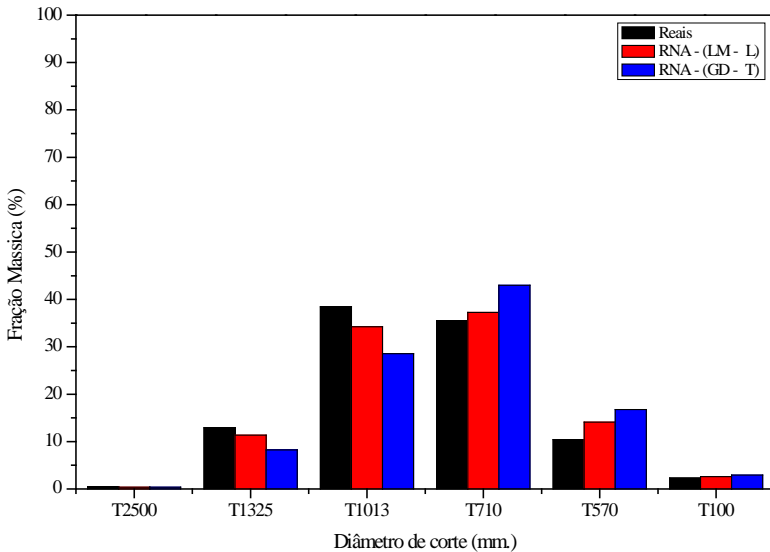
4.2.3. Análise das redes neurais artificiais treinadas com seis neurônios na camada de saída

Na Tabela 4.11 são apresentados os resultados das redes neurais artificiais com seis neurônios na camada de saída da etapa de treinamento.

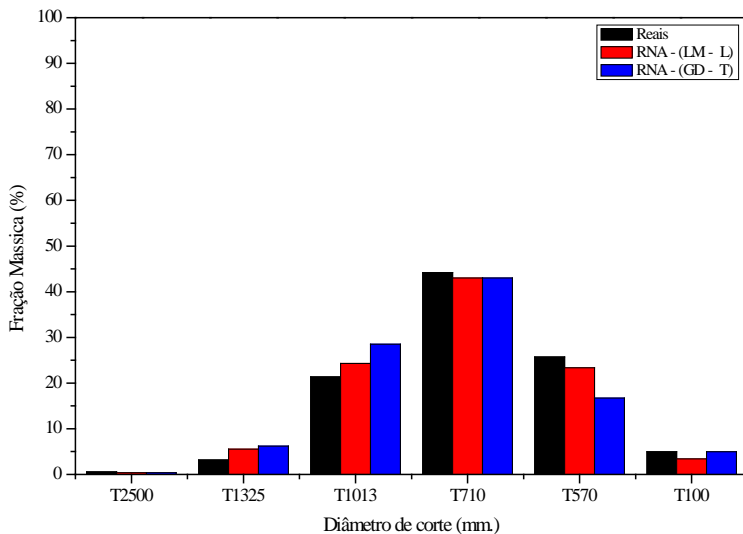
Tabela 4.11 – Redes neurais artificiais com seis neurônios na camada de saída, para a predição das frações granulométricas.

RNA	Algoritmo de Treinamento	Número de Camadas Intermediárias	Número de Neurônios	Função de Ativação
RNA 10 (LM-L)	Levenberg – Marquardt	1	35	Logarítmica
RNA 1 (GD-T)	Gradiente Descendente	1	5	Tangente-Hiperbólica

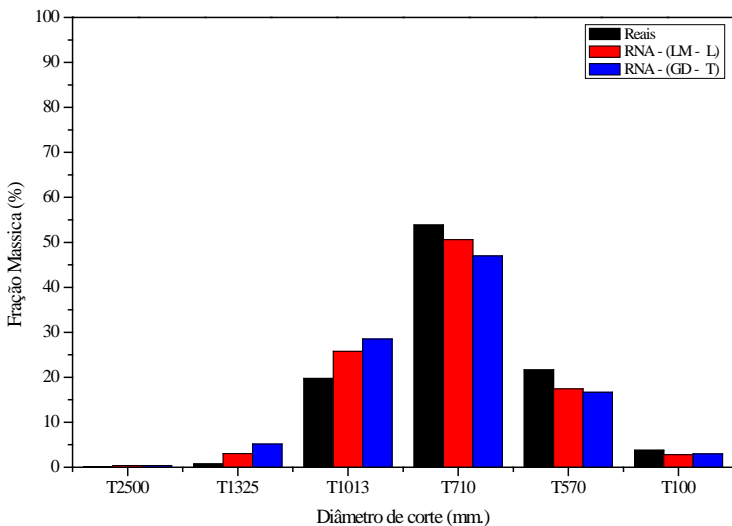
Na Figura 4.19 apresentam-se os resultados para a predição das faixas granulométricas no final de cada reação. Para um melhor entendimento dos resultados, as Figuras serão apresentadas para cada uma das reações que compõem a validação das redes neurais.



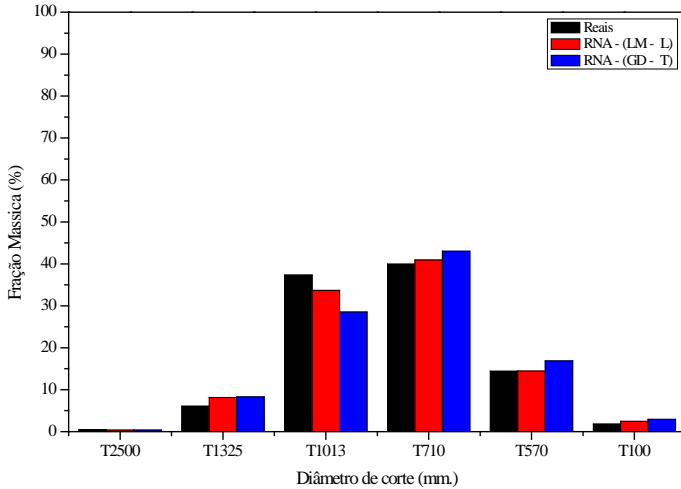
(a) Frações granulométricas: Reação R-689.



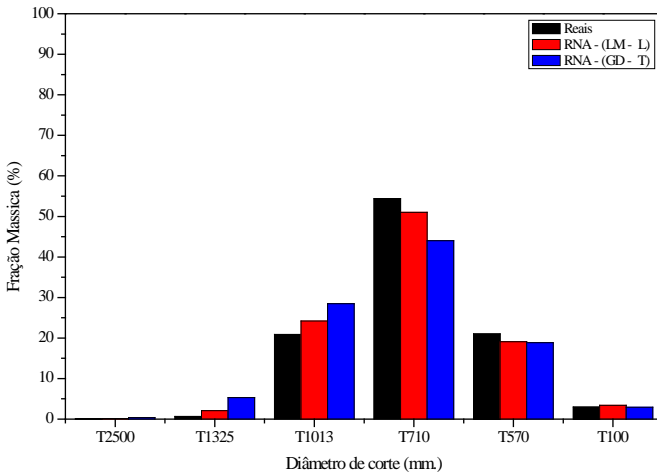
(b) Frações granulométricas: Reação R-830.



(c) Frações granulométricas: Reação R-1013.



(d) Frações granulométricas: Reação R-1179.



(e) Frações granulométricas: Reação R-1324.

Figura 4.19 - Desempenho das RNAs para a predição das frações granulométricas das reações, (a) Reação R-689, (b) Reação R-830, (c) Reação R-1013, (d) Reação R-1179 e (e) Reação R-1324

Analisando a Figura 4.19, pode-se concluir que as RNAs com os dois algoritmos de treinamento, apresentaram uma boa capacidade de predição para todas as reações. Nas faixas granulométricas consideradas nobres comercialmente T710 e T570, as RNAs apresentaram um bom desempenho na predição. Porém, a RNA com o algoritmo Levenberg–Marquardt teve um resultado superior na maioria das frações granulométricas em relação ao algoritmo de treinamento por gradiente descendente.

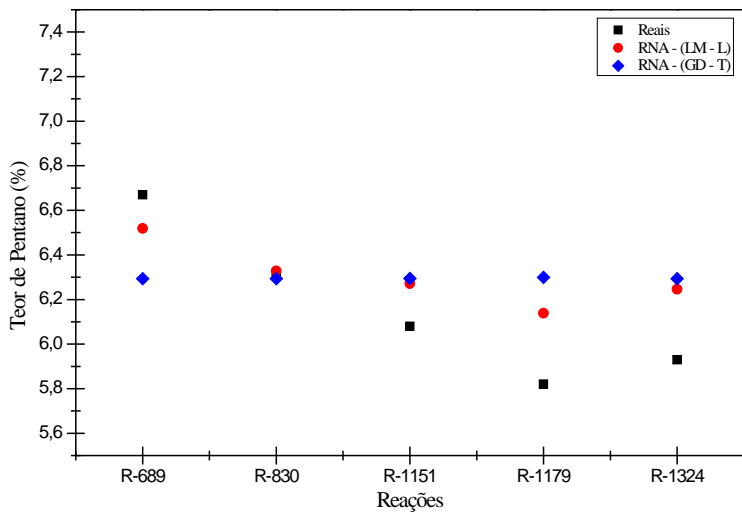
4.2.4. Análise das redes neurais artificiais com nove neurônios na camada de saída

Na Tabela 4.12 apresentam-se as redes neurais artificiais que obtiveram os melhores resultados na etapa de treinamento para a predição de todas as propriedades físico-químicas no final de cada reação em batelada.

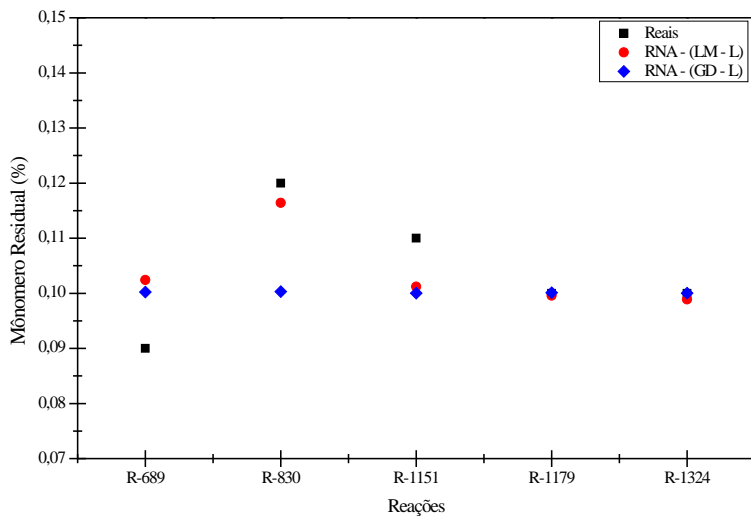
Tabela 4.12 – Redes neurais artificiais treinadas com nove neurônios na camada de saída, para a predição do teor de pentano, o monômero residual, a massa molar média viscosimétrica e as faixas granulométricas.

RNA	Algoritmo de Treinamento	Número de Camadas Intermediárias	Número de Neurônios	Função de Ativação
RNA 11 (LM-L)	Levenberg – Marquardt	1	40	Logarítmica
RNA 1 (GD-T)	Gradiente Descendente	1	5	Tangente-Hiperbólica

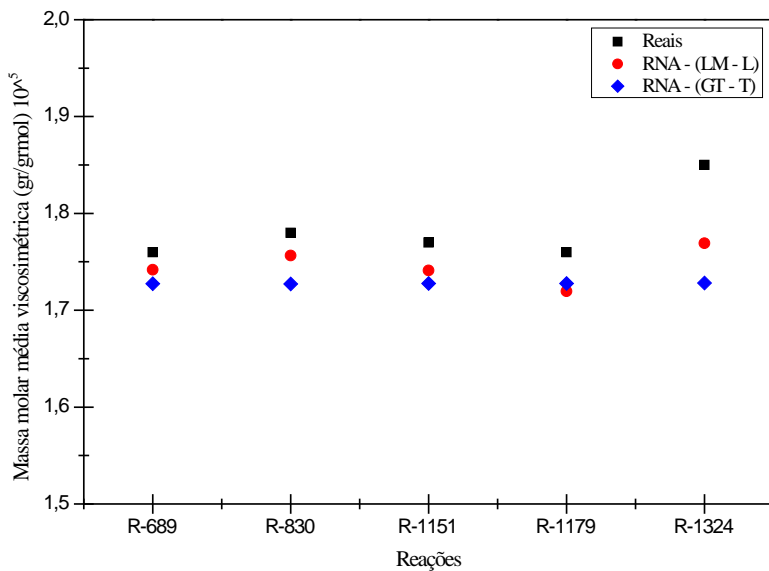
Na Figura 4.20 são apresentadas as predições para um novo conjunto de dados.



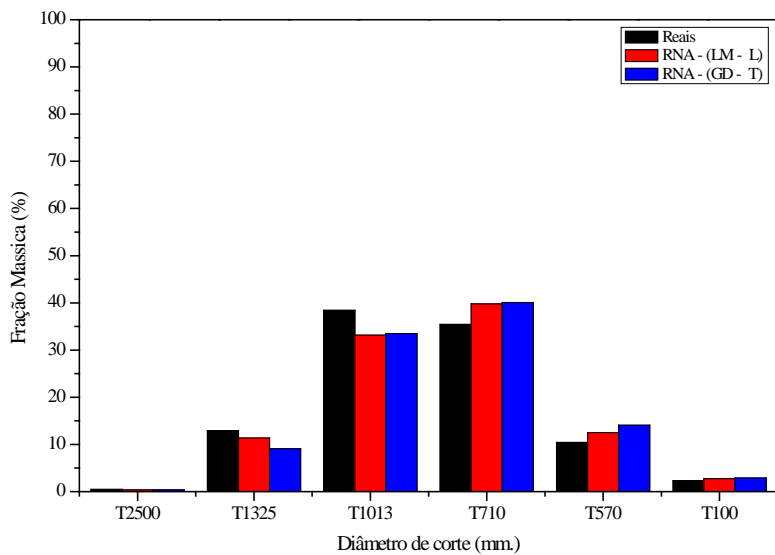
(a) Predição de teor de pentano.



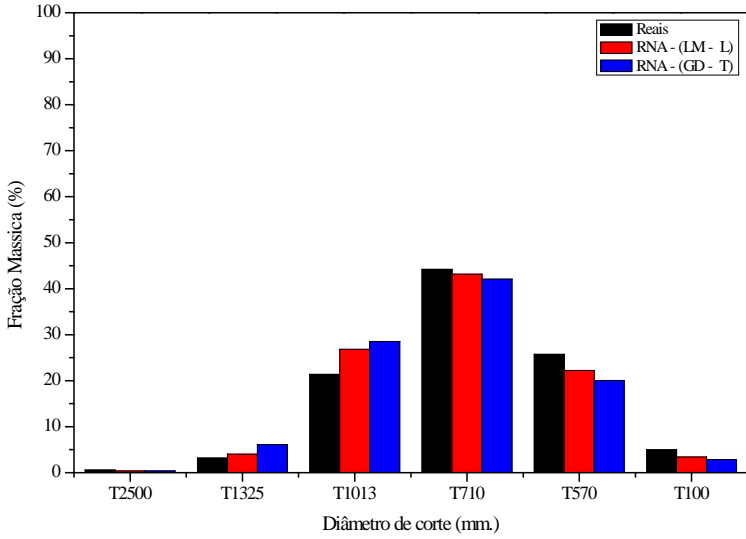
(b) Predição de monômero residual.



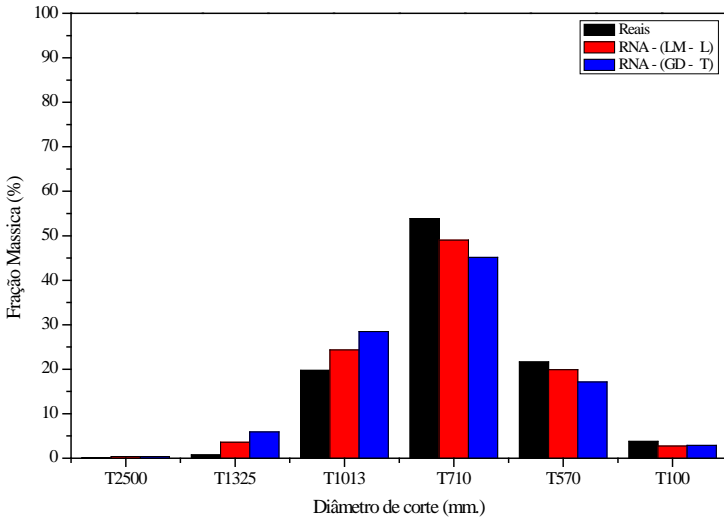
(c) Predição da massa molar média viscosimétrica.



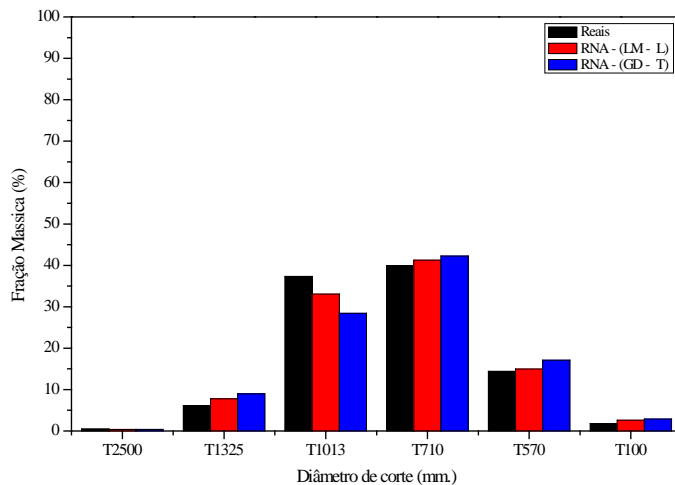
(d) Frações granulométricas: Reação R-689.



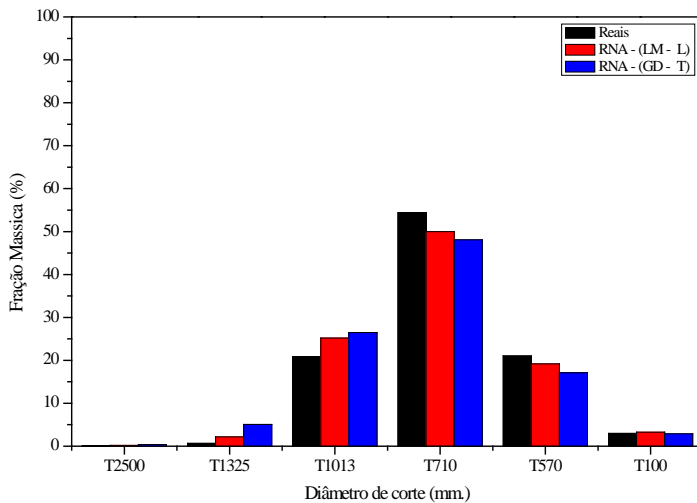
(e) Frações granulométricas: Reação R-830.



(f) Frações granulométricas: Reação R-1013.



(g) Frações granulométricas: Reação R-1179.



(h) Frações granulométricas: Reação R-1324.

Figura 4.20 - Desempenho das RNAs para a predição do: (a) Teor de pentano, (b) Monômero residual, (c) Massa Molar Média Viscosimétrica, e as frações granulométricas para as reações, (d) R-689, (e) R-830, (f) R-1013, (g) R-1179 e (h) R-1324.

Analisando a Figura 4.20 (a), observa-se que as RNAs apresentaram uma boa capacidade na predição do teor de pentano. Quando se compara os resultados desta com as outras redes neurais na predição desta variável (Figura 4.13 e Figura 4.16), observou-se que a rede neural com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentou-se com capacidade superior na predição do teor de pentano. Em relação ao algoritmo de treinamento por gradiente descendente, pode-se concluir que não se obteve uma diferença significativa na predição desta variável.

A Figura 4.20 (b) apresenta os resultados das RNAs para a predição do monômero residual. Pode-se observar que a RNA com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentou-se com capacidade superior na predição se comparado com algoritmo por gradiente descendente. Quando comparado com as estimações das outras redes neurais para a predição do monômero residual, pode-se concluir que esta última rede neural possui capacidade superior nas predições.

Da Figura 4.20 (c), pode-se concluir que as duas redes neurais possuem uma boa capacidade de predição da massa molar média viscosimétrica. Quando comparadas estas RNAs com as demais redes neurais para a predição desta variável (Figuras 4.15 e Figura 4.18), pode-se concluir as RNAs possuem capacidades quase similares nas predições. Porém, as redes neurais com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentaram uma capacidade superior de predição.

As Figuras 4.20 (d), Figura 4.20 (e) Figura 4.20 (f), Figura 4.20 (g) e Figura 4.20 (h) apresentam os resultados das redes neurais para a predição das frações mássicas para as faixas granulométricas de cada reação. Das Figuras acima podemos concluir que as duas RNAs conseguiram uma boa capacidade de predição. Porém, a RNA com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentaram uma capacidade superior de predição. Quando comparado com as demais redes neurais para a predição das faixas granulométricas (Figuras 4.19 (a), Figura 4.19 (b) Figura 4.19 (c), Figura 4.19 (d) e Figura 4.19 (e)), observa-se uma capacidade similar nas predições. Contudo, as redes neurais com o algoritmo de treinamento por gradiente descendente apresentaram uma capacidade inferior para a maior parte do conjunto de dados.

Finalmente, desta seção pode-se concluir que as redes neurais com topologias onde o número de neurônios na última camada foi maior, apresentaram uma capacidade similar ou até superior na predição das variáveis de interesse se comparadas às demais topologias com menor número de neurônios na última camada. Contudo, as redes neurais com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentaram uma capacidade superior quando comparados ao algoritmo por gradiente descendente.

4.3. Medidas de desempenho das redes neurais artificiais

Nesta seção são apresentados os resultados das medidas de desempenho das redes neurais na predição quando apresentados um novo conjunto de dados. Dessa forma, foram comparadas as redes neurais com o algoritmo de treinamento por gradiente descendente e o algoritmo Levenberg–Marquardt respectivamente, as medidas indicadoras utilizadas conforme descritos no capítulo III foram: o erro médio (ME), o erro absoluto médio (MAE) e o erro quadrático médio (MSE).

Desta etapa pretende-se determinar a RNA (Sensor Virtual) que apresente uma boa capacidade de predição das propriedades físico-químicas do poliestireno expansível no final de cada reação em batelada.

4.3.1. Medidas de desempenho das RNAs para a predição do teor de pentano

Na Tabela 4.13 e Tabela 4.14 são apresentadas as medidas de desempenho das RNAs selecionadas para a predição do teor de pentano.

Tabela 4.13 – Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de treinamento gradiente descendente para a predição do teor de pentano.

Medidas de desempenho	[4] - [20 15] – [1]	[4] - [15] – [3]	[4] - [5] – [9]
ME	-0,0871	-0,0803	-0,0742
MAE	0,1688	0,1630	0,1621
MSE	0,0368	0,0352	0,0343

Tabela 4.14 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt para a predição do teor de pentano.

Medidas de desempenho	[4] - [35] – [1]	[4] - [40] – [3]	[4] - [40] – [9]
ME	-0,0635	-0,0412	-0,0774
MAE	0,1105	0,1021	0,1112
MSE	0,0171	0,0133	0,0163

Como podemos observar na Tabela 4.13, a rede neural que apresentou boas medidas de desempenho foi a rede ([4] – [5] – [9]). Analisando a Tabela 4.14, a RNA que apresentou o menor ME, MAE e MSE é a topologia ([4] - [40] – [3]). Porém, quando comparados as medidas de desempenho destas duas redes neurais pode-se concluir que a rede com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresenta os menores erros.

4.3.2. Medidas de desempenho das RNAs para a predição do monômero residual

A Tabela 4.15 e a Tabela 4.16 apresentam-se as medidas de desempenho das RNAs com as melhores topologias para a predição de monômero residual.

Tabela 4.15 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de treinamento gradiente descendente para a predição do monômero residual.

Medidas de desempenho	[4] - [15] – [1]	[4] - [15] – [3]	[4] - [5] – [9]
ME	0,0523	0,0500	0,0485
MAE	0,1013	0,1010	0,1000
MSE	0,0191	0,0181	0,0185

Tabela 4.16 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt para a predição do monômero residual.

Medidas de desempenho	[4] - [40] – [1]	[4] - [40] – [3]	[04] - [40] – [9]
ME	0,00620	0,02750	0,00380
MAE	0,07580	0,08200	0,06580
MSE	0,00910	0,00890	0,00770

Analisando a Tabela 4.15, a rede neural que apresentou boas medidas de desempenho foi a RNA com a topologia ([4] – [5] – [9]). Da Tabela 4.16, observa-se que a RNA que apresentou os menores: ME, MAE e MSE é a topologia ([4] - [40] – [9]).

Analisando estas duas redes neurais a ([4] – [5] – [9]) com o algoritmo de treinamento por gradiente descendente e a RNA com a topologia ([4] - [40] – [9]) com o algoritmo de treinamento Levenberg – Marquardt. Pode-se concluir que a RNA que apresenta os menores erros e com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt (Tabela 4.16).

4.3.3. Medidas de desempenho das RNAs para a predição da massa molar média viscosimétrica

A Tabela 4.17 e a Tabela 4.18 apresentam-se os resultados das medidas de desempenho das RNAs com as melhores topologias para a predição da massa molar média viscosimétrica.

Tabela 4.17 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de gradiente descendente para a predição da massa molar média viscosimétrica.

Medidas de desempenho	[4] - [30] – [1]	[4] - [15] – [3]	[4] - [5] – [9]
ME	0,1630	0,1709	0,1710
MAE	0,1630	0,1709	0,1710
MSE	0,0365	0,0396	0,0400

Tabela 4.18 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt para a predição da massa molar média viscosimétrica.

Medidas de desempenho	[4] - [35] – [1]	[4] - [40] – [3]	[4] - [40] – [9]
ME	0,14560	0,12410	0,11600
MAE	0,14560	0,12410	0,11600
MSE	0,03010	0,02010	0,01800

Comparando os valores do: ME, MAE e MSE das três topologias com o algoritmo por gradiente descendente da Tabela 4.17, observa-se que a RNA ([4] - [30] - [1]) apresenta os menores erros. Da Tabela 4.18, pode-se observar que a rede neural com a topologia ([4] - [30] - [9]) apresentou os menores erros se comparados as demais topologias. Dessa forma, conclui-se que a topologia ([4] - [40] – [9]) com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentou os menores erros nas medidas de desempenho, estas medidas corroboraram a superioridade da referida rede frente a rede neural com algoritmo de treinamento por gradiente descendente.

4.3.4. Medidas de desempenho das RNAs para a predição das frações granulométricas

Na Tabela 4.19, são apresentadas as medidas de desempenho das RNAs selecionadas da etapa de treinamento para a predição das frações granulométricas.

Tabela 4.19 - Medidas de desempenho das redes neurais artificiais para a predição das frações granulométricas.

(a) Fração granulométrica T2500				
Medidas de desempenho	Algoritmo		Algoritmo	
	Gradiente Descendente		Levenberg – Marquardt	
	[4] - [5] – [6]	[4] - [5] –[9]	[4] - [35] – [6]	[4] - [40] – [9]
ME	-0,0095	-0,0162	0,0203	0,0135
MAE	0,1284	0,127	0,1014	0,1054
MSE	0,0184	0,0186	0,0125	0,0124
(b) Fração granulométrica T1325				
Medidas de desempenho	Algoritmo		Algoritmo	
	Gradiente Descendente		Levenberg – Marquardt	
	[4] - [5] – [6]	[4] - [5] –[9]	[4] - [35] – [6]	[4] - [40] – [9]
ME	-0,0318	-0,0385	-0,0217	-0,0178
MAE	0,0627	0,0637	0,0321	0,0279
MSE	0,0042	0,0043	0,0011	0,0009
(c) Fração granulométrica T1013				
Medidas de desempenho	Algoritmo		Algoritmo	
	Gradiente Descendente		Levenberg – Marquardt	
	[4] - [5] – [6]	[4] - [5] –[9]	[4] - [35] – [6]	[4] - [40] – [9]
ME	-0,0095	-0,0232	-0,0215	-0,0234
MAE	0,1284	0,2039	0,0971	0,1149
MSE	0,0184	0,0421	0,0101	0,0133

(d) Fração granulométrica T710				
Medidas de desempenho	Algoritmo		Algoritmo	
	Gradiente Descendente		Levenberg – Marquardt	
	[4] - [5] – [6]	[4] - [5] – [9]	[4] - [35] – [6]	[4] - [40] – [9]
ME	0,0324	0,0424	0,0209	0,0192
MAE	0,121	0,1003	0,0443	0,0663
MSE	0,0193	0,0128	0,0024	0,0056

(e) Fração granulométrica T570				
Medidas de desempenho	Algoritmo		Algoritmo	
	Gradiente Descendente		Levenberg – Marquardt	
	[4] - [5] – [6]	[4] - [5] – [9]	[4] - [35] – [6]	[4] - [40] – [9]
ME	0,0341	0,0357	0,0219	0,0204
MAE	0,1144	0,0937	0,0563	0,0449
MSE	0,0165	0,0093	0,0043	0,0025

(f) Fração granulométrica T100				
Medidas de desempenho	Algoritmo		Algoritmo	
	Gradiente Descendente		Levenberg – Marquardt	
	[4] - [5] – [6]	[4] - [5] – [9]	[4] - [35] – [6]	[4] - [40] – [9]
ME	-0,0245	0,039	0,0304	0,0282
MAE	0,0712	0,1277	0,1067	0,1116
MSE	0,0086	0,0244	0,0150	0,0160

Analisando os resultados do: ME, MAE e MSE da Tabela acima, observa-se que para a maioria das frações granulométricas, as topologias com o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt apresentou os menores erros nas medidas do desempenho se comparado com o algoritmo de treinamento por gradiente descendente. Porém, quando comparado as topologias com o algoritmo de treinamento Levenberg – Marquardt, topologia ([4] - [35] – [9]) e ([4] - [40] – [9]) apresentaram resultados muito próximos cada para a predição das frações granulométricas.

Após fazer uma avaliação das diferentes redes neurais artificiais selecionadas da etapa de treinamento, da etapa de validação (da Figura

4.13 até a Figura 4.20) e posteriormente da etapa de medidas de desempenho (da Tabela 4.13 até a Tabela 4.19), pode-se concluir que não existe uma rede neural única para a predição das variáveis de interesse no final de cada reação em batelada. Observou-se que todas as RNAs apresentaram boa capacidade de predição. Porém, quando se comparou o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt e o o algoritmo de treinamento por gradiente descendente, os resultados apontaram que as RNAs com o algoritmo Levenberg–Marquardt apresentaram uma melhor capacidade de predição.

Finalmente, após avaliar e comparar as RNAs através das medidas de desempenho pode-se concluir que, a rede neural artificial composta por quatro neurônios na camada de entrada, quarenta neurônios na camada intermediária e nove neurônios na camada de saída ([4] - [40] - [9]), tendo o algoritmo de treinamento Levenberg–Marquardt e a função de ativação logarítmica, foi a mais indicada para a predição das propriedades físico-químicas no final de cada reação. Na Figura 4.21 são apresentados as variáveis e a tipologia do sensor virtual.

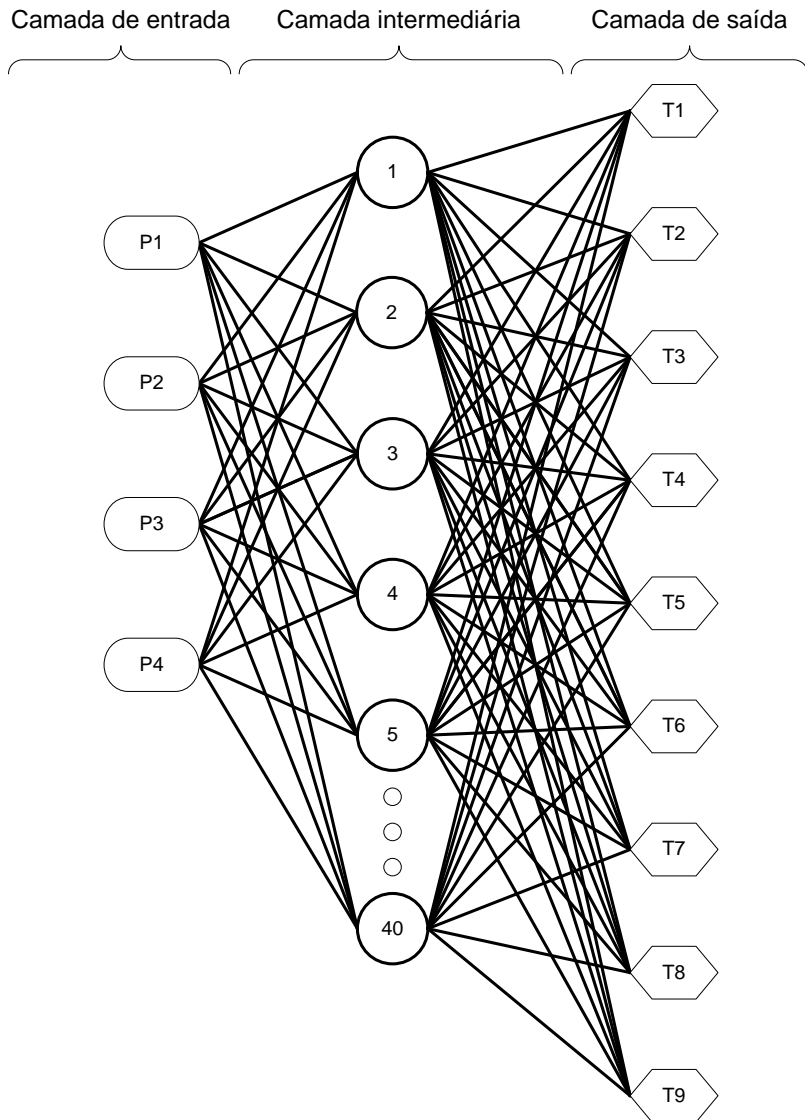


Figura 4.21 - Sensor virtual.

Onde:

- P1 – Temperaturas do reator (TR1);
- P2 – Temperaturas do reator (TR2);
- P3 – Temperaturas da camisa do reator;
- P4 – Pressões do reator;
- T1 – Teor de Pentano;
- T2 – Monômero Residual;
- T3 – Massa molar média Viscosimétrica;
- T4 – Fração Granulométrica T2500;
- T5 – Fração Granulométrica T1325;
- T6 – Fração Granulométrica T1013;
- T7 – Fração Granulométrica T710;
- T8 – Faixa Granulométrica T570;
- T9 – Fração Granulométrica T100.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O presente trabalho foi motivado por uma necessidade industrial na medição de forma confiável e precisa, com custo de implantação e manutenção baixo na predição e monitoramento das propriedades do poliestireno expansível em reatores de polimerização em batelada. Dessa forma, foi proposto o desenvolvimento de um sensor virtual empregando técnicas baseadas em redes neurais artificiais.

Um dos objetivos foi familiarizar-se com o processo de polimerização em suspensão, mais especificamente a polimerização de poliestireno expansível, e seus problemas na carência de equipamentos e sensores para tais medidas, bem como, aprofundar-se no conhecimento sobre redes neurais e suas capacidades e suas possibilidades de serem utilizados como sensores virtuais.

Após fazer uma análise criteriosa dos dados coletados da unidade industrial, foi feita uma seleção das variáveis de entrada e variáveis de saída para o desenvolvimento do sensor virtual. As variáveis de entrada (operação do reator) foram: as temperaturas internas, temperatura da camisa e as pressões do reator ao longo de reações em batelada. As variáveis de saída foram: o teor de pentano, o monômero residual, a massa molar média viscosimétrica e as frações granulométricas. Embora as variáveis de entrada não captem informações suficientes sobre o processo de polimerização, tais variáveis foram suficientes para representar o sistema sobre estudo e conseqüentemente desenvolver o sensor virtual.

A parte do trabalho referente às etapas de treinamento e validação das redes neurais foi sem dúvida a mais exaustiva e prolongada no desenvolvimento deste trabalho. Embora já conhecidas as variáveis a serem utilizadas no sensor virtual, foi realizado um trabalho criterioso no desenvolvimento e construção das redes neurais. Embora tenham sido utilizadas as mais variadas topologias nas redes neurais, tendo em vista melhorar a predição das variáveis de interesse, a rede neural mais indicada a ser usada como sensor virtual foi com quatro neurônios na camada de entrada, quarenta neurônios na camada intermediária e nove neurônios na camada de saída, ([4] – [40] – [9]). O algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt apresentou uma boa generalização se comparado com o algoritmo de treinamento por gradiente descendente, e

conseqüentemente, os melhores resultados na predição das variáveis de interesse.

Dessa forma, conclui-se que os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, pois o sensor apresentou-se com um erro relativamente baixo na etapa de validação quando utilizado um novo conjunto de dados.

Há uma série de pontos neste trabalho que dão margem para desenvolvimentos posteriores, avanços e melhorias que poderiam ser realizadas.

Uma primeira proposta seria realizar a validação dos resultados obtidos (off-line) com a implementação em linha (on-line) a nível industrial e verificar a comportamento e a evolução do sensor virtual, dessa forma, adequar-lo às condições da unidade industrial.

Uma segunda proposta seria coletar um conjunto de dados maior e fazer novos treinamentos, tendo como objetivo, melhorar a capacidade de predição do sensor virtual para novas condições da unidade industrial.

Finalmente, desenvolver modelos híbridos entre modelos que descrevam a fenomenologia do sistema e modelos neurais. Dessa forma, se poderia obter um sensor virtual mais robusto no monitoramento das propriedades em reações de polimerização.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C., DE LA CAL, J. C., ASUA, J. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., **Utilization of Neural Networks as Soft Sensors to Monitor Emulsion Polymerization Reactions (Average Particle Diameter and Conversion)**, Latin American Applied Research, Vol. 31, pp. 525-531, 2001.

AGUIRRE, L. A., **Introdução à identificação de sistemas: técnicas lineares e não-lineares aplicadas a sistemas reais**. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2004.

ARIOLI, R., **Utilização de Iniciadores Multifuncionais no Processo de Polimerização em Suspensão do Estireno**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2004.

ARMSTRONG, J.S.; COLLOPY, F., **Error measures for generalizing about forecasting methods: Empirical Comparisons**. International Journal of Forecasting .v.08, p. 69-80. 1992.

BHARTIYA, S.; WHITELEY, J. R., **Development of inferential measurements using neural networks**. ISA Transactions, v.40, n.4, p.307-323, 2001.

BILLMEYER, F. W., **Textbook of Polymer Science**, John Willey & Sons, Inc., Third Edition, New York, 1984.

BISHOP, R. B., **Practical Polymerization for Polystyrene**, Cahners Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1971.

BRAGA, A. P.; CARVALHO, A. C. P. L. F.; LUDERMIR, T. B., **Fundamentos de Redes Neurais Artificiais**. 11^a Escola de Computação, Rio de Janeiro, 246p.,1998.

BROOKS, B. W., **Basic Aspects and Recent Developments in Suspension Polymerization**, Makromol. Chem. Macromol. Symp., Vol. 35/36, pp. 121-140, 1990.

CAMARGO, L. T.; TAKESAKO, R. T., **Desenvolvimento de um sensor virtual baseado em redes neurais da concentração de oxigênio dissolvido em um processo de tratamento de águas residuais**. Trabalho de conclusão do curso de Engenharia Elétrica (Automação e Controle), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo., 2003.

CANCELIER, A., **Otimização e Controle do Processo de Produção do Poliestireno em Suspensão**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2004.

CANEGALLO, S., CANU, P., MORBIDELLI, M. & STORTI, G., **Composition Control in Emulsion Copolymerization II. Application to Binary and Ternary Systems**. J. ppl. Pol. Sci. v. 54, pp. 1919-1935,1994.

CHEN, C. C., NAUMAN, E. B., **Verification of a Complex, Variable Viscosity Model for a Tubular Polymerization Reactor**, Chemical Engineering Science, Vol. 44, no 1, pp. 179-188, 1989.

CHIEN, D.C.H & PENLIDIS, A., **On-Line Sensors for Reactors**. JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys. C30, pp. 1-42, 1990.

CHIU, S.H., YIU, H.C. & PONG, S.H., **Development of an On-Line Viscosimeter in an Extrusion Molding Process.** J. Appl. Pol. Sci. v.63, pp. 919-924, 1997.

CHOI, D. J.; PARK, H., **A hybrid artificial neural network as a software sensor for optimal control of a wastewater treatment process.** Water Research, v.35, n.16, p.3959-3967, 2001.

COAN T., **Manipulação da Distribuição do Tamanho de Partículas do Poliestireno Produzido em Semi-Suspensão,** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

DIMITRATOS, J., GEORGAKIS, C., EL-AASSER, M.S. & KLEIN, A., **An Experimental Study of Adaptive Kalman Filtering in Emulsion Copolymerization,** Chem. Eng. Sci. v. 46, pp. 3203-3218, 1991.

DIMITRATOS, J., GEORGAKIS, C., EL-AASSER, M.S. & KLEIN, A., **Dynamic modeling and State Estimation for an Emulsion Copolymerization Reactor,** Comp. Chem. Engng. v. 13, pp. 21-33, 1989a.

DIMITRATOS, J., GEORGAKIS, C., EL-AASSER, M.S. & KLEIN, A., **Digital Monitoring, Estimation and Control of Emulsion Copolymerization,** American Control Conference, Pittsburgh PA, 1989b.

DIMITRATOS, J., GEORGAKIS, C., EL-AASSER, M.S. & KLEIN, A., **Control of Product Composition in Emulsion Copolymerization,** Proc. 3rd Int. Workshop on Polymer Reaction Engineering, Berlin, 1989c.

DOREMAELE, G.H.J., SCHOONBROOD, H.A.S., KURJA, J. & GERMAN, A.L., **Copolymer Composition Control by Means of Semicontinuous Emulsion Copolymerization**, J. Appl. Pol. Sci. v. 45, pp. 957-966, 1992.

DOWDING, P.J., VINCENT, B., **Suspension Polymerization to Form Polymer Beads**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 161, pp. 259-269, 2000.

DOWDING, P.J., GOODWIN, J. W., VINCENT, B., **Production of Porous Suspension Polymer Beads with Narrow Size Distribution Using a Cross-Flow Membrane and a Continuous Tubular Reactor**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 180, pp. 301-309, 2001.

ECHEVARRÍA, A., LEIZA, J.R., DE LA CAL, J.C. & ASUA, J.M., **Molecular Weight Distribution Control in Emulsion Polymerization**, AIChE J. v. 44, 1667-1679, 1998.

ELLIS, M.F., TAYLOR, T.W., GONZALEZ, V. & JENSEN, K.F., **Estimation of the Molecular Weight Distribution in Batch Polymerization**. AIChE J. v. 34, pp. 1341-1353 1988.

ELLIS, M.F., TAYLOR, T.W. & JENSEN, K.F., **On-Line Molecular Weight Distribution Estimation and Control in Batch Polymerization**. AIChE J. v. 40, pp. 445-462, 1994.

EMBIRUÇU, M., LIMA, E.L. & PINTO, J.C., **A Survey on Advanced Control of Polymerization Reactors**, Pol. Eng. Sci. v. 36, pp. 433-447, 1996.

ESPOSITO, M., **Monitoramento de reações de homopolimerização em emulsão através de técnicas calorimétricas**, Dissertação de mestrado, PEQ/CTC/UFSC, 2006.

FÉVOTTE, G.; BARUDIO, I.; GUILLOT, J., **An adaptive inferential measurement strategy for on-line monitoring of conversion in polymerization processes**, *Thermochimica Acta*, vol. 289, 223-242, 1996.

FILETI, A. M. F.; PEDROSA, L. S.; PEREIRA, J. A. F. R., **A self tuning controller for multicomponent batch distillation with soft sensor inference based on a neural network**. *Computers & Chemical Engineering Supplement*, v.23, p.S261-S264, 1999.

FONTOURA, J. M. R., **Controle de um Reator de Polimerização Descontínuo**, **Dissertação** de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 1996.

GONÇALVES, O. H., **Síntese e Caracterização do Poliestireno Expansível: Emprego de Água como Agente de Expansão**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2003.

MARTIN T. HAGAN and MOHAMMAD B. MENHAJ, **Training Feedforward Networks with the Marquardt Algorithm**. *IEEE Trans. Neural Networks* 5(6):989-993, 1994.

HATATE, Y., IKEURA, T., SHINONOME, M., KONDO, K, NAKASHIO, F., **Suspension Polymerization of styrene under ultrasonic Irradiation**, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 14, no 1, pp. 38-43, 1981.a.

HAYKIN, S., **Redes neurais: Princípios e prática**. 2ª ed. Editora Bookman, 2000.

HUSAIN, A., HAMIELEC, A. E., **Thermal Polymerization of Styrene**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, pp. 1207-1233, 1978.

JAMES, S. C.; LEGGE, R. L., BUDMAN, H., **On-line estimation in bioreactors: A review**. Reviews in Chemical Engineering, v.16, n.4, p.311-340, 2000.

JIANXU, L.; HUIHE, S., **Soft sensing modeling using neurofuzzy system based on Rought set Theory**. Proceedings of the American Control Conference, Anchorage: USA, v.1, p.543-548, 2002.

JÖNSSON, J.-E., L., HASSANDER, H., JANSSON, L. H., TÖRNELL, B., **Morphology of Two-Phase Polystyrene / Poly(methyl methacrylate) Latex Particles Prepared under Different Polymerization Conditions**, Macromolecules, Vol. 24, pp. 126 – 131, 1991.

JOSEPH, B.; BROSILOW, C. B., **Inferential Control of Processes: Part I, II e III**. AIChE Journal, v.24, n.3, p.485-509, 1978.

KRICHELDORF, H. R., **Handobook of Polymer Synthesis**, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.

LENZI, M. K., SILVA, F. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., **Semibatch Styrene Suspension Poltmerization Processes**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, pp. 3021-3038, 2003.

LIMA, E.L., PINTO, J.C. & FONTOURA, J.M., **Estratégias Ótimas de Controle de um Reator Descontínuo de Polimerização Via**

Radicais Livres. Anais do 3o Congresso Brasileiro de Polímeros, Rio de Janeiro, v. 2, pp. 964-967, 1995.

LIPTÁK, B. G., - **Instrument engineers' handbook**, 4th edition: Process measurement and analysis, I. New York: CRC Press, 2003.

LJUNG, L., **System Identification: theory for the user.** 2^a ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1999.

MCGREGOR, J., **On-line reactor energy balances via Kalman Filtering.** Proceedings IFAC-PRP-6 conf. Akron, USA, 1986.

MACHADO, R. A. F., **Modelagem e Simulação da Distribuição de Tamanho de Partícula em Sistemas de Polimerização em Suspensão,** Tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2000.

MAKWANA, Y., MOUDGALYA, K. M., KHAKHAR, D. V., **Modeling of Industrial Styrene Polymerization Reactors,** Polymer Engineering and Science, Vol. 37, no 6, pp. 1073-1081, 1997.

MANO, E. B., **Introdução aos Polímeros,** Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo – SP, 1985.

MARLIN, T. E., **Process Control - Designing processes and control system for dynamic performance.** New York: McGraw-Hill, 640p, 1995.

MASCIOLI C. M., **Otimização do Processo de Polimerização do Estireno A Distribuição de Tamanho das Partículas do Poliestireno,** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2001.

McGREAVY, C., **Polymer Reaction Engineering**, First Edition, VCH Publishers, New York, 1994.

MEJDELL, T.; SKOGESTAD, S.; **Composition estimator in a pilot-plant distillation column using multiple temperatures**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.30, n.12, p.2555-2564, 1991b.

NEVES, C. H., **Estudo do Processo Produtivo de Poliestireno Utilizando Água como Agente de Expansão Física – Controle da Granulometria e Morfologia do Polímero**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2002.

NOËL, L.F.J., BROUWER, E.C.P., HERK, A.M. & GERMAN, A.L., **On-Line Gas Chromatography and Densimetry to Obtain Partial Conversions of Both Monomers in Emulsion Copolymerization**. *J. Appl. Pol. Sci.* v. 57, pp. 245-254, 1995.

ODIAN, G., **Principles of Polymerization**, McGraw Hill, Inc., New York, 1970.

PARK, S.; HAN, C., **A nonlinear soft sensor based on multivariate smoothing procedure for quality estimation in distillation columns**. *Computers & Chemical Engineering*, v.24, n.2, p.871-877, 2000.

PIAIA Z. J. C. **Aplicação da inteligência artificial no monitoramento de processos de incubação**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, (2005).

REIS, M. M., ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C., E GIUDICI, R., **Comparing near infrared and Raman spectroscopy for on-line monitoring of emulsion copolymerization reactions**, *Polymer*, (2004).

SAENZ DE BURUAGA, I.; ECHEVARRIA, A.; ARMITAGE, P.; de la CAL, J.; LEIZA, J.; ASUA, J., **On-line control of a semi-batch emulsion polymerization reactor based on calorimetry**, AICHE, vol. 43, no. 4, 1997.

SANTOS J. C., **Estudo cinéticos e de distribuição de tamanho das partículas em reações de polimerização em suspensão**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, (2004).

SANTOS, A. F., LIMA, E. L.; E PINTO, J. C., **Control and Design of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerizations Using NIRS**, Journal of Applied Polymer Science, 1999.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L. E PINTO, J. C., **In-line Evaluation of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerizations Using Near- Infrared Spectroscopy**, Journal of Applied Polymer Science, 70, pp. 1737 – 1745, 1998.

SAYER, CLAUDIA, **Modelagem e Controle de Sistemas de Copolimerização em Emulsão**, Programa de Engenharia Química/COPPE, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro 300 p., 1999.

SAYER, C., **Controle Em-Linha de Sistemas de Polimerização**, exame de qualificação para o doutorado, Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1995.

SIESLER, H.W., - Near Infrared Spectroscopy of Polymers, Makromol. Chem. Macromol. Symp., 52, pp. 113 – 129, (1991).

TAYLOR, S. J., **Comparing forecasts in finance. In: A commentary on error measures.** *International Journal of Forecasting*, North-Holland , v. 08, p.99-111, 1992.

URRETABIZKAIA, A., LEIZA, J.R. & ASUA, J.M., **On-Line Terpolymer Composition Control in Semicontinuous Emulsion Polymerization.** *AIChE J.* v. 40, pp. 1850-1864, 1994.

VEGA, M. P., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “Modeling and Control of Tubular Solution Polymerization Reactors”, *Computers Chemical Engineering*, Vol. 21, Suppl., pp. S1049-S1054 (1997);

VICENTE, M.; BENAMOR, S.; GUGLIOTTA, L. M.; LEIZA J. R.; ASUA, J. M., **Control of molecular weight distribution in emulsion polymerization using on-Line reaction calorimetry**, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, 218-227, 2001.

VILLALOBOS, M. A., **Suspension Polymerization of Styrene Through Bifunctional Initiators**, M. Sc. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 1989.

WALLIS, J. P. A., RITTER, R. A., ANDRE, H., **Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reactor: Part II**, *AIChE Journal*, Vol. 21, no 4, pp. 691-698, 1975.

WALLIS, J. P. A., RITTER, R. A., ANDRE, H., **Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reactor: Part I** – *AIChE Journal*, Vol. 21, no 4, pp. 686-691, 1975.

YANG, B., KAMIDATE, Y., TAKAHASHI, K., TAKEISHI, M., **Unsteady Stirring Method Used in Suspension Polymerization of**

Styrene, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, pp. 1431-1438, 2000.

YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H., **Suspension Polymerization**, JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C31, (2&3), pp. 215 – 299, 1991.

ZAMPROGNA, E.; BAROLO, M.; SEBORG, D. E., **Composition estimations in a middle-vessel batch distillation column using artificial neural networks**. Chemical Engineering Research and Design, v.79, n.6, pp.689-696, 2001.

ZAMPROGNA, E.; BAROLO, M.; SEBORG, D. E., **Optimal selection of soft-sensor inputs for batch distillation column using artificial neural networks**, Chemical Engineering Research and Design, 2005.

ZANATA, D. R. P., **Desenvolvimento de sensor virtual empregando redes neurais para medição da composição em uma coluna de destilação**, Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Controle, pp. 229, 2005.

APÊNDICE

Apêndice I

1. Polimerização do estireno em suspensão

Conforme mencionado anteriormente, a polimerização é iniciada pela combinação de um ou mais iniciadores, juntamente com o fornecimento de calor para o meio. A combinação de agitação e agentes de suspensão garantem o equilíbrio entre o quebramento e a coalescência, que são os fenômenos que competem ao longo de uma polimerização em suspensão.

Embora a literatura que aborde a polimerização em suspensão seja vasta, é de domínio comum que este processo ainda não apresenta seu entendimento totalmente explicitado. Muito conhecimento empírico é ainda empregado no scale up e no desenvolvimento de novos materiais. Ainda se fazem necessários maiores esclarecimentos do comportamento reológico da massa reacional ao longo do curso da reação, bem como a influência da não-homogeneidade da dissipação de temperatura ao longo do reator com a cinética de polimerização e os fenômenos de coalescência e quebraimento, VIVALDO-LIMA (1997), MACHADO, (2000).

2. Reações de polimerização em cadeia

Como o próprio nome sugere reações de polimerização em cadeia, apresentam fases distintas, alcançadas por reações em cadeia. Apresentam por característica marcante a presença de três etapas reacionais distintas e bem definidas: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com características, mecanismos e velocidades diferentes. Além do estireno, este tipo de mecanismo é característico em polimerizações de monômeros insaturados, também conhecidos como monômeros vinílicos.

2.1. Etapa de iniciação

Na etapa de iniciação, espécies químicas reativas são formadas a partir do monômero, as quais são responsáveis pela origem das moléculas de polímero. Para formação destas espécies reativas, é necessária a atuação de um agente iniciador, que pode ser o calor, radiações eletromagnéticas ou um agente químico.

As radiações eletromagnéticas podem ser de baixa, como radiações ultravioletas e calor, ou de alta energia, como os elétrons e raios gama. Em ambos os casos, a iniciação ocorre pela quebra (homólise) da dupla ligação do monômero, formando radicais livres no sistema. Deste tipo de iniciação pode-se obter um produto de alto grau de pureza, livre de aditivos e cargas, qualidade bastante desejada para produtos que venham a ter aplicações na indústria eletro-eletrônica. Porém, este tipo de iniciação ainda não possui larga aplicação industrial.

Quando apenas calor é empregado na iniciação (iniciação puramente térmica), ocorre também homólise do monômero em radicais livres, o que aparentemente ocorre devido a colisões bimoleculares. Devido às altas temperaturas exigidas, este processo não apresenta viabilidade para aplicações indústrias.

A iniciação que apresenta maior utilização industrial é a iniciação química. Este tipo de iniciação se dá pela adição ao monômero de um agente químico que fornece ao sistema radicais livres (iniciadores radicalares) ou íons (iniciadores iônicos), de acordo com o tipo de colisão dos iniciadores. Esta colisão pode ser homolítica (quando radicais livres são formados) ou heterolítica (quando íons de carga oposta são formados). As iniciações iônicas podem ainda ser subdivididas em iniciação catiônica, quando o iniciador é um cátion, e iniciação aniônica, quando o iniciador é um ânion.

2.2. Etapa de propagação

Nesta etapa, o composto reativo resultante da etapa de iniciação sofre a adição de uma molécula de monômero, dando origem assim a um novo centro reativo com uma cadeia um pouco maior, e assim sucessivamente, caracterizando o crescimento da molécula de polímero. Esta propagação irá se estender até que ocorra a extinção deste centro ativo, através de uma reação de terminação.

2.3. Etapa de terminação

Nesta etapa, ocorre a desativação do núcleo ativo da molécula, resultando no final do crescimento da molécula. Esta interrupção pode ser efetivada de diferentes maneiras, como a reação com outra cadeia em crescimento, outro radical livre ou íon, um monômero inativo, um polímero inativo, uma molécula de solvente (polimerizações em solução), uma impureza ou agente externo a reação.

Quando a reação é extinta pela reação entre duas cadeias poliméricas ativas (vivas) em crescimento, o processo é conhecido por combinação. Quando ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra, saturando uma extremidade e transferindo uma ligação dupla para extremidade da outra cadeia, este tipo de interrupção é conhecido por desproporcionamento. Quando a

reação acontece com uma molécula inativa, o processo chama-se transferência de cadeia.

3. Fenômenos cinéticos das reações de polimerização relacionados à difusão

3.1. Efeito gaiola

Este efeito diz respeito diretamente à eficiência do iniciador utilizado em uma reação de polimerização. Ao se realizar um balanço de massa para a quantidade de iniciador que se decompõe ao longo de uma polimerização e se comparar com a quantidade que efetivamente iniciou cadeias de polímero, percebe-se que o iniciador teve um desempenho ineficiente. Isto se deve, principalmente, pela presença de reações laterais, como as reações de decomposição induzida, onde ocorre transferência de cadeia para o iniciador devido ao ataque às moléculas do mesmo por radicais em propagação.

Imediatamente após se decompor, uma molécula de iniciador se transforma em dois radicais ativos. Antes de se difundirem separadamente, estes radicais encontram-se presos em uma espécie de gaiola formada pelas moléculas que o envolvem. Presos nesta gaiola, os radicais podem se recombinar, formando novamente a molécula de iniciador (o que não afeta a eficiência), ou se decompor em radicais secundários, ou ainda reagir entre si, formando uma espécie estável incapaz de originar uma nova cadeia polimérica. Ainda dentro da gaiola, os radicais primários podem iniciar uma molécula de polímero, reagindo com uma molécula de monômero, ou apenas se difundirem para fora da gaiola.

A decomposição de radicais primários em secundários, com uma reação entre si posterior, gerando moléculas inativas no interior da gaiola, é normalmente muito mais significativa dentre as reações que afetam o fator de eficiência. Este fator de eficiência depende ainda da concentração de monômero e de solvente no meio, devido à competição entre as moléculas destas espécies com os radicais primários. Com o aumento da concentração de monômero, o fator de eficiência aumenta até um valor constante e menor que 1,0.

3.2. Efeito Gel

Em polimerizações homogêneas, onde o produto polimérico é solúvel em seu próprio monômero (polimerização em massa) ou em um solvente (polimerização em solução), o aumento da viscosidade da mistura reacional pode prejudicar a terminação dos radicais livres intermediários, tornando esta reação uma etapa controlada pela difusão molecular Huang e Lee, (1989). Este efeito trata-se, portanto, de um processo físico ao invés de químico. A temperatura do sistema pode aumentar repentinamente, provocando instabilidade e os chamados pontos quentes (Hot Spots), que podem ocorrer nas reações em massa, onde o controle de temperatura é mais complicado. Este efeito também ocorre na polimerização realizada em suspensão em pérola, porém neste caso o controle da temperatura é mais eficiente e problemas graves como hot Spots podem ser evitados.

Resumidamente pode-se dizer que o efeito ocorre porque durante o transcorrer da reação se tem um grande aumento da viscosidade da mistura reacional, provocando a redução da mobilidade das macromoléculas “vivas”, o que reduz a taxa de terminação. Este fenômeno de terminação retardada leva ao aumento da taxa de polimerização, aumentando ainda mais a viscosidade da suspensão e, conseqüentemente, agravando as condições que deram origem ao efeito gel (Gel Effect). Este fenômeno também é descrito na literatura como Efeito Tromsdorff ou Norrish-Smith, ODIAN, (1991); CHIU et al., (1983); BIESENBERGER E SEBASTIAN,(1983).

2.3. Efeito Vítreo

Quando se conduz uma reação de polimerização com temperatura do meio reacional abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g), tem-se a probabilidade de acontecer o fenômeno conhecido como efeito vítreo. Este fenômeno ocorre quando, com o aumento da conversão, acontece um aumento da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero. Poderá existir então, uma conversão crítica na qual a T_g da mistura será a temperatura de polimerização. A esta altura, devido ao grande emaranhamento das

cadeias, a mobilidade das moléculas de monômero e dos radicais poliméricos cessa por completo, fazendo com que a taxa de propagação sofra uma queda brusca, MARTIN e HAMIELEC (1982), TEFERA (1996). Como resultado disto, as cadeias ainda vivas só conseguem ser terminadas por difusão reacional, conhecida também por terminação residual.

Apêndice II

1. Algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt

```
% ----- Rede Neural Artificial ----- %

% ----- Dados ----- %

load XRI.mat;
load YRI.mat;
X = XRI';
Y = YRI';

% ----- Normalização X, Y (Tan[-1,1], Log[0,1], Lin[-1,1]) ----- %

[P,ps1] = mapminmax(X,0.1,0.9); %X
[T,ts1] = mapminmax(Y,0.1,0.9); %Y

% ----- Rede Neural Artificial [5] ----- %

net10= newff(P,T,[5],{'logsig'},'trainlm','learnqdm');

% -- Distribuição do numero de dados para o treinamento em tempo real --- %

net10.divideParam.trainRatio = 70/100; % Adjust as desired
net10.divideParam.valRatio = 15/100; % Adjust as desired
net10.divideParam.testRatio = 15/100; % Adjust as desired

% ----- Parâmetros da Rede Neural Artificial ----- %

net10.trainParam.epochs = 10000; % Maximum number of epochs to train
net10.trainParam.goal = 0.0001; % Performance goal
net10.trainParam.max_fail = 6; % Maximum validation failures
net10.trainParam.mem_reduc = 1; % Factor to use for memory
net10.trainParam.min_grad = 1e-10; % Minimum performance gradient
net10.trainParam.mu = 0.001; % Initial mu
net10.trainParam.mu_dec = 0.1; % mu decrease factor
net10.trainParam.mu_inc = 10; % mu increase factor
net10.trainParam.mu_max = 1e10; % Maximum mu
net10.trainParam.show = 2; % Epochs between displays
net10.trainParam.showCommandLine = 0; % Generate command-line output
net10.trainParam.showWindow = 1; % Show training GUI
net10.trainParam.time = inf; % Maximum time to train in seconds

% ----- Treinamento da Rede Neural Artificial ----- %
```

```

net10 = init(net10);
[net10,tr10]=train(net10,P,T);
save net10;
save tr10;

```

2. Algoritmo de treinamento gradiente descendente

```

% ----- Rede Neural Artificial ----- %

net10 = newff(P,T,[20 20],{'tansig' 'tansig'},'traingd','learngd');

% Distribuição do numero de dados para o treinamento em tempo real --- %

net10.divideParam.trainRatio = 70/100; % Adjust as desired
net10.divideParam.valRatio = 15/100; % Adjust as desired
net10.divideParam.testRatio = 15/100; % Adjust as desired

% ----- Parâmetros da Rede Neural Artificial ----- %

net10.trainParam.epochs = 10000; % Maximum number of epochs to
train
net10.trainParam.goal = 0.0001; % Performance goal
net10.trainParam.showCommandLine = 0; % Generate command-line output
net10.trainParam.showWindow = 1; % Show training GUI
net10.trainParam.lr = 0.01; % Learning rate
net10.trainParam.max_fail = 5; % Maximum validation failures
net10.trainParam.min_grad = 1e-10; % Minimum performance gradient
net10.trainParam.show = 5; % Epochs between displays
net10.trainParam.time = inf; % Maximum time to train in seconds

% ----- Parâmetros da Rede Neural Artificial ----- %

net10 = init(net10);
[net10,tr10]=train(net10,P,T);
save net10;
save tr10;
% ***** %

```