# MODELOS PARA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES FINAIS DE POLÍMEROS A PARTIR DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS

Fernando Reis da Cunha

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientadores: Maurício Bezerra de Souza Júnior
Rossana Odette Mattos Folly

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

31 de março de 2010

FERNANDO REIS DA CUNHA

Mestre em Engenharia Química pelo Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002

# MODELOS PARA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES FINAIS DE POLÍMEROS A PARTIR DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências

**Orientador**: Dr. Maurício Bezerra de Souza Júnior
Professor do Departamento de Engenharia Química – EQ/UFRJ
**Orientadora**: Drª. Rossana Odette Mattos Folly
Professora do Departamento de Engenharia Química – EQ/UFRJ

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

31 de março de 2010

C 972m Cunha, Fernando Reis.

Modelos para predição de propriedades finais de polímeros a partir de variáveis operacionais/ Fernando Reis da Cunha. – 2010.
xxxi, 380 f.: il.

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

Orientadores: Maurício Bezerra de Souza Júnior e Rossana Odette Mattos Folly

1. Sensores virtuais. 2. *Soft sensors*. 3. Monitoramento. 4. Redes Neuronais. 5. Planejamento de experimentos. 6. Polipropileno. 7. Poliestireno. 8. Polímero – Teses. I. Souza Júnior, Maurício Bezerra de. (Orient.). II. Folly, Rossana Odette Mattos (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 668.4234

MODELOS PARA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES FINAIS DE POLÍMEROS A PARTIR DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS

Fernando Reis da Cunha

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS (D. SC.)

Aprovada por:

_____
Prof. Maurício Bezerra de Souza Júnior, D. Sc.
(Orientador)

_____
Profª. Rossana Odette Mattos Folly, D. Sc.
(Orientadora)

_____
Profª. Belkis Valdman, Ph.D.

_____
Profª. Erika Christina Asthon Nunes Chrisman, D. Sc.

_____
Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, D. Sc.

_____
Prof. Luiz Augusto da Cruz Meleiro, D. Sc.

_____
Drª. Daniela Emília Bastos Lopes

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
31 de março de 2010

*Em memória de minha mãe, Esther Reis da Cunha*

**Para Sempre**

*Por que Deus permite*
*que as mães vão-se embora?*
*Mãe não tem limite,*
*é tempo sem hora,*
*luz que não apaga*
*quando sopra o vento*
*e chuva desaba,*
*veludo escondido*
*na pele enrugada,*
*água pura, ar puro,*
*puro pensamento.*

*Morrer acontece*
*com o que é breve e passa*
*sem deixar vestígio.*
*Mãe, na sua graça,*
*é eternidade.*
*Por que Deus se lembra*
*- mistério profundo –*
*de tirá-la um dia?*
*Fosse eu Rei do Mundo,*
*baixava uma lei:*
*Mãe não morre nunca,*
*mãe ficará sempre*
*junto de seu filho*
*e ele, velho embora,*
*será pequenino*
*feito grão de milho.*

*(Carlos Drummond de Andrade)*

**Cânticos**

*O vento do meu espírito soprou sobre a vida. E tudo que era efêmero se desfez. E ficaste só tu, que és eterna...*

*(Cecília Meireles)*

Dedicatória

*Aos meus pais, Roberto e Esther (em memória) que são meus maiores exemplos de amor, dedicação, simplicidade, honestidade*

*Aos meus dois heróis, meu pai e meu irmão, Carlos Henrique, que apesar de compartilharem da minha dor, estão sempre me incentivando, apoiando, lutando, compreendendo e a quem não tenho retribuído de maneira devida. Obrigado!*

A Noiseless, Patient Spider

A noiseless, patient spider,
I mark'd, where, on a little promontory, it stood, isolated;
Mark'd how, to explore the vacant, vast surrounding,
It launch'd forth filament, filament, filament, out of itself;
Ever unreeling them – ever tirelessly speeding them.

And you, O my Soul, where you stand,
Surrounded, surrounded in measureless oceans of space,
Ceaselessly musing, venturing, thowing, - seeking the spheres,
To connect them;
Till the bridge you will need, be form'd – till the ductile anchor hold;
Till the gossamer thread you fling, catch somewhere,
O my Soul.

*(Walt Whitman)*

*Aos meus orientadores, Maurício Bezerra de Souza Júnior e Rossana Odette Mattos Folly. Obrigado pela paciência, compreensão, ensinamentos, incentivo e pela amizade*

## AGRADECIMENTOS

Contando ninguém acredita... A vida toma rumos inesperados, toma de assalto o nosso livre arbítrio e age impiedosa, inexorável, num só golpe. Apesar dos espinhos e amarguras do caminho não posso deixar de sublinhar as passagens mais agradáveis da caminhada, conseguidas principalmente pelos amigos citados aqui.

- Agradeço sempre e em primeiro lugar a Deus.
- A meus pais, Roberto e Esther (em memória e sempre no coração), Amores da minha vida! Atribuo e ofereço todo o meu sucesso a vocês!
- Ao meu irmão, Carlos Henrique Reis da Cunha. Sempre me surpreendendo!
- Ao amigo Rodrigo Rebuzzi, conselheiro e sempre companheiro.
- Leda Maria da Costa, irmã por escolha; A Carolina Monte - foi chegando e ficou. Idéias fabulosas!
- A Adriana e Alexandre Carvalhar Marins. Como vou ganhando irmãos!
- As minhas avós Guiomar e Arminda (em memória); A tia Alice (em memória), tia Arlinda (em memória), tia Marli, tio Zeca, tia Belinha, tio Aníbal, tia Marlene, tio Dico e tia Marilza e aos seus cônjuges. Aos primos e primas;
- Aos amigos espirituais e carnais que parecem anjos, dentre eles, Roberta, Geisa, Eduard e Leo;
- A Jussanã Cristina de Abreu, ainda vamos conseguir aquela reunião.
- Aos amigos Érica Gervasoni e João Manoel da Costa. Além do amparo nas horas difíceis (e nas fáceis também), devo a eles a revisão detalhada do manuscrito e a formatação das figuras.
- Não posso deixar de agradecer a meus gerentes, João Carlos Frederico de Matos, por ter permitido o ingresso no doutorado, e Oscar René Chamberlain Pravia, por tê-lo incentivado;
- A Dora Coe por ter facilitado o contato com o pessoal da Quattor;
- Aos amigos do CENPES, em especial, Cristiane Xavier da Silva, uma flor de pessoa, obrigado pelas palavras doces, quando eu experimentava o amargo! Aos colegas que dividem os projetos na área de polipropileno, Rafael Silva Dias e Luciana Ramis Bortolin; ao grande grupo da Tecnologia Petroquímica, Noemi Tatizawa, Ana Paula Pacheco, Aline Pinde, Dellyo Alvares, Marly Grinapel, Sylvia Teixeira, Maria Margareth Moreira, Ana Lúcia Nazareth, Jaime Correia, Augusto Peres, Maria Cristina Brum, Lizabeth Grace e aos amigos da área de petroquímicos básicos e fertilizantes. Agradeço o incentivo e o grande carinho;
- A Natália Dantas, Katia Simone, Mylena Araújo, Edenilson, Claudio Marques, Danielle Pinto Freitas, Renível do Nascimento, Carlos Vinicius, Luciene dos Santos, Flávio Henrique Mangea, Walter Camilo, Edson dos Santos, Jackson Oliveira, Jonilda Mathias, Ulisses, Ruben e João Laranjeira.
- Aos amigos da Quattor, na pessoa do Engenheiro Rogério Maesi, sempre pronto a atender e a Claudio Marcondes, por ter sido tão solícito. Aos amigos da Innova, em especial, Marcus Dal Pizzol, Vinicius Grassi e sua equipe, muito atenciosos;
- Ao prof. José Carlos Pinto, por ajudar nas dúvidas técnicas e ao prof. Marcelo Lenzi, pelo simulador utilizado em parte do trabalho
- A Petrobras por incentivar os seus funcionários à educação continuada, provando ser possível a aproximação indústria – academia.

Resumo da Tese apresentada ao programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências (D. Sc.).

MODELOS PARA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES FINAIS DE POLÍMEROS A PARTIR DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS

CUNHA, FERNANDO REIS DA Rio de Janeiro, 31 de março de 2010

**Orientadores:** MAURÍCIO BEZERRA DE SOUZA JR. E ROSSANA ODETTE MATTOS FOLLY

RESUMO

No controle de qualidade de processos de produção de resinas poliméricas, variáveis de desempenho não são facilmente medidas por sensores físicos em tempo real (medições *on-line*). Entretanto, elas são correlacionadas a condições operacionais tais como temperaturas, pressões e concentrações (catalisadores, iniciadores, monômeros, etc.), variáveis normalmente registradas e armazenadas em histórico. A complexidade de fenômenos físico-químicos que regem as reações de obtenção de polímeros torna difícil a predição de propriedades a partir de relações fenomenológicas. O presente trabalho mostra o desenvolvimento e aplicação de sensores virtuais baseados em modelos heurísticos para predição de propriedades finais de polímeros. Foram construídos modelos derivados de planejamento experimental, baseados em dados de laboratório obtidos neste trabalho durante a síntese de poliestireno de alto impacto (HIPS), para inferência de massa molar média, polidispersão, diâmetro de partícula e resistência ao impacto, com $R^2$ acima de 0,98. Numa outra abordagem, empregando dados industriais de produção de homopolímeros e copolímeros de polipropileno em planta Spheripol, foram construídos e avaliados 370 modelos heurísticos, onde ficou comprovada a eficácia de sensores para inferência do índice de fluidez e do teor de solúveis em xileno ($R^2$ entre 0,80 e 0,97 durante a fase de teste). Redes neuronais artificiais multicamadas se mostram excelentes paradigmas para tratamento de dados históricos devido à sua capacidade em lidar com dados não-lineares e adaptabilidade. Os sensores para determinação do índice de fluidez e teor de solúveis em xileno foram testados com sucesso em dados reais obtidos durante um período de 10 meses, mostrando-se ferramenta promissora para implementação em controle e otimização de processo.

Abstract of the Thesis presented to the Chemical and Biochemical Processes Technology Program of Chemical School of UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.).

PRIMARY VARIABLES BASED MODELS FOR POLYMER END USE PROPERTIES PREDICTION

CUNHA, FERNANDO REIS DA Rio de Janeiro, March 31st, 2010

**Advisors:** MAURÍCIO BEZERRA DE SOUZA JÚNIOR E ROSSANA ODETTE MATTOS FOLLY

ABSTRACT

Online quality control of polymeric processes is not easily feasible by means of common sensors. But performance may be correlated to basic primary variables, such as temperature, pressure and concentrations (catalysts, initiators, monomers, etc.), for they are usually stored at historical databases. Complex physicochemical events make quality variables prediction by means of phenomenological models a difficult and arduous task. The development of this work deals with the construction and application of polymer end use properties soft sensors based on heuristic modeling. First, laboratory data obtained in this work were used to infer high impact polystyrene (HIPS) properties during a batch polymerization. Models derived from experimental design were used to predict the average molar mass, polydispersity, particle diameter and impact resistance from operational conditions of laboratory scale reactions. Determination coefficients were as higher as 0.99. Afterwards 370 heuristic models were used to successfully estimate melt flow index and xylene soluble content ($R^2$ ranged from 0.80 to 0.97 during test phase) in a Spheripol polypropylene industrial plant. To reach that result, artificial neural networks proved to be adequate paradigms for historical data description, due to their capacity to deal with non-linearities and their adaptability characteristics. These sensors were used in a real data application, turning out to be useful tools for quality control and optimization applications.

## ABREVIAÇÕES, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ag – velocidade de agitação

$AlCl_3$ – Tricloreto de alumínio

ANOVA – análise de variância

Comperj – Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro

Copene – Companhia Petroquímica do Nordeste

Copesul – Companhia Petroquímica do Sul

CSTR – reator contínuo agitado

DEAC ou $AlEt_2Cl$– Cloreto de dietilalumínio

DMTA – Análise térmica mecânico-dinâmica

DSC – Calorimetria de varredura diferencial

EPDM – copolímero de etileno e propileno e componente vinílico

EPR – Elastômero de etileno e propileno

EPS – poliestireno expandido

ESCR – Resistência química sob tensionamento

$E_{Tprocesso}$ - Teor de etileno incorporado no processo (percentagem mássica)

EVA – copolímero de etileno e acetato de vinila

f(x) – função dependente da variável x

GPC – Cromatografia de permeação em gel

GPPS – poliestireno de propósitos gerais (*General Purppose Polystyrene*)

HIPS – Poliestireno de alto impacto

I – concentração de iniciador

$\bar{M}_n$ - massa molar numérica média

$\bar{M}_v$ - massa molar viscosimétrica média

$\bar{M}_w$ - massa molar ponderal média

$\bar{M}_z$ - Massa molar zeta

MANOVA – análise de variância multivariável

MFI – Índice de fluidez

$MgCl_2$ – Cloreto de magnésio

MLP – perceptron de camadas múltiplas (multi layer perceptron)

MLP – perceptron de múltipla camada

MSE – erro médio quadrático

MVC – Monocloreto de vinila

MZCR – Reator multizona com circulação (*Multizone circulating reactor*)

NFS – sistema neuro-nebuloso (*neuro-fuzzy system*)

PB – polibutadieno

PC – policarbonato

PCA – análise de componentes principais (*principal component analysis*)

PD – polidispersão

PE - Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEAPM – Polietileno de altíssimo peso molecular

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PEMD – polietileno de média densidade

PET – poli(tereftalato de etileno)

PI – Informação da planta (*plant information*)

PLS – mínimos quadrados principais (*partial least squares*)

PMMA – poli(metacrilato de metila)

PP - Polipropileno

PQU – Petroquímica União

PVC – poli(cloreto de vinila)

r – coeficiente de correlação

R – teor de borracha

$R^2$ – coeficiente de determinação

RBF – função de base radial

RBFN – rede neuronal com função de base radial (*radial basis function network*)

RMN – Ressonância magnética nuclear

RNN – rede neuronal recorrente (*recurrent neural network*)

SEC – Cromatografia por exclusão de tamanho

SOM – mapas auto-organizáveis (*self organizing maps*)

SVM – máquina de vetor de suporte

SVM – máquina de vetor de suporte (*support vector machine*)

T – bias associado a um neurônio

TEAL ou $AlEt_3$ – Trietilalumínio

$TiCl_3$ – Tricloreto de titânio

$TiCl_4$ – Tetracloreto de titânio

TNT – tecido não tecido

TS – resistência à tração

$w_{ij}$ – neurônio j vindo da camada i

XS – teor de solúveis em xileno

## LETRAS GREGAS

($\alpha$, $\beta$ e $\gamma$) – Polipropileno – Formas cristalinas do polipropileno

($\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$) – $TiCl_3$ – formas cristalinas do tricloreto de titânio

$\Delta H_a$ – entalpia de fusão de uma amostra de polímero

$\Delta H_{100\%}$ - entalpia de uma amostra de polímero com 100% de cristalinidade (teórico)

$\varepsilon$ – deformação

$\eta$ – taxa de aprendizagem

$\sigma$ – tensão

$\chi$ – grau de cristalinidade

ÍNDICE DE FIGURAS

***Figura 1*** *– Estruturas isoméricas do polipropileno. (a) Polipropileno atático. (b) Polipropileno isotático. (c) Polipropileno sindiotático* 4
***Figura 2*** *– Estrutura de um polo Petroquímico* 7
***Figura 3*** *– Participação acionária da Copene em 2002, antes do leilão de venda.* 11
***Figura 4*** *– Classificação dos processos de produção de polipropileno* 13
***Figura 5*** *– Esquema simplificado do processo Novolen* 14
***Figura 6*** *– Processo Innovene, da INEOS* 14
***Figura 7*** *– Esquema do processo UNIPOL, da Dow chemicals* 15
***Figura 8*** *– Esquema do processo Spherizone* 16
***Figura 9*** *– Processo Spheripol. Esquema simplificado* 17
***Figura 10*** *– Processo HYPOL, da Mitsui. Esquema simplificado* 19
***Figura 11*** *– Processo Borstar, da Borealis* 19
***Figura 12*** *– Interconversão entre estruturas cristalinas do* $TiCl_3$ 22
***Figura 13*** *– Fenômeno de réplica do catalisador* 24
***Figura 14*** *– Modelo do fluxo polimérico* 27
***Figura 15*** *– Tríades que caracterizam o polipropileno atático, isotático e sindiotático* 31
***Figura 16*** *– Comparação entre espectros de RMN para polipropilenos isotáticos obtidos (a) via catálise Ziegler-Natta e (b) via catálise metalocênica* 31
***Figura 17*** *– Difratograma de amostra de polipropileno isotático. Notar a presença de cristais tipo α, β e γ* 32
***Figura 18*** *– Defeitos na cadeia de polipropileno: inserção 1,1 ou inserção 2,2* 33
***Figura 19*** *– Modelos de agregados cristalinos. (a) Lamela de cadeia dobrada com reentrada adjacente, (b) micela franjada, (c) lamela de cadeia dobrada com reentrada não-adjacente* 33
***Figura 20*** *– Curvas típicas tensão-deformação para polímeros* 40
***Figura 21*** *– Influência da temperatura e da velocidade de realização de ensaio mecânico sobre a curva tensão-deformação* 41
***Figura 22*** *– Influência da velocidade de realização de ensaio mecânico em corpo de prova de copolímero randômico de polipropileno* 41
***Figura 23*** *– Processo de produção de poliestireno em massa* 46
***Figura 24*** *– Cinquenta principais autores na área de Soft sensors* 50
***Figura 25*** *– Tipos de documentos pesquisados contendo o termo soft sensor* 51
***Figura 26*** *– Idiomas das publicações mapeadas segundo a estratégia de busca para Soft sensor* 51
***Figura 27*** *– Evolução do número de publicações sobre soft sensors ao longo do tempo* 52
***Figura 28*** *– Periódicos utilizados para divulgação de trabalhos relacionados a Soft sensors* 54
***Figura 29*** *– Países com desenvolvimento de pesquisas na área de soft sensors* 55
***Figura 30*** *– Periódicos utilizados para divulgação de trabalhos sobre Soft sensors e polímeros* 55
***Figura 31*** *– Produção científica dos autores com trabalhos na área de Soft sensors aplicados a polímeros* 56
***Figura 32*** *– Evolução do número de publicações ao longo do tempo* 57
***Figura 33*** *- Produção científica dos autores com trabalhos na área de Soft sensors e redes neuronais* 58
***Figura 34*** *- Países com maiores produções na área de soft sensors utilizando redes neuronais* 58
***Figura 35*** *– Tipos de documentos encontrados contendo os termos soft sensors e neural networks* 59
***Figura 36*** *– Principais institutos de pesquisa envolvidos na aplicação de redes neuronais no desenvolvimento de sensores virtuais* 59
***Figura 37*** *– Evolução do número de publicações ao longo do tempo* 60
***Figura 38*** *- Produção científica dos autores com trabalhos na área de Soft sensors e dados industriais* 60
***Figura 39*** *– Evolução do número de publicações ao longo do tempo contendo os termos soft sensors e industrial data* 61
***Figura 40*** *- Periódicos utilizados para divulgação de trabalhos sobre Soft sensors e dados industriais* 61
***Figura 41*** *– Evolução do número de publicações ao longo do tempo para trabalhos contendo o termo neural network* 62
***Figura 42*** *– Autores com mais de 100 publicações na área de redes neuronais* 63
***Figura 43*** *- Países com maiores produções na área de redes neuronais* 63
***Figura 44*** *– Evolução do número de publicações sobre redes neuronais no Brasil* 64
***Figura 45*** *– Principais autores brasileiros na área de redes neuronais* 65

***Figura 46*** *– Principais instituições de pesquisa no Brasil na área de redes neuronais* 66
***Figura 47*** *– Autores com cinco ou mais artigos publicados na área de redes neuronais relacionados a polímeros* 66
***Figura 48*** *– 10 países com o maior número de publicações na área de redes neuronais associadas ao termo "polímero"* 67
***Figura 49*** *– Evolução do número de publicações ao longo do tempo contendo o termo polímero associado a redes neuronais* 67
***Figura 50*** *– Periódicos utilizados para divulgação de trabalhos sobre redes neuronais e polímeros* 68
***Figura 51*** *– principais países com pesquisa na área de análise multivariada* 69
***Figura 52*** *– Principais áreas de aplicação da análise multivariada. Universo de 18.368 publicações* 69
***Figura 53*** *– Principais autores nas áreas de análise multivariada e redes neuronais* 70
***Figura 54*** *– Principais áreas de ocorrência de trabalhos considerando os termos "análise multivariada" e "redes neuronais"* 71
***Figura 55*** *– Evolução do número de publicações ao longo do tempo para o termo redes neuronais associadas à análise multivariada* 71
***Figura 56*** *– Evolução do número de publicações ao longo do tempo para o termo polímero associado à análise multivariada* 72
***Figura 57*** *– Principais autores na área de análise multivariada e polímeros* 72
***Figura 58*** *– Principais áreas de conhecimento* 73
***Figura 59*** *– Evolução do número de publicações ao longo do ano para o termo análise de componentes principais* 73
***Figura 60*** *– Principais autores de publicações abordando Análise de componentes principais e sensores virtuais. Autores com 2 ou mais publicações na área* 74
***Figura 61*** *– Principais áreas de conhecimento com trabalhos na área de PCA e soft sensors* 75
***Figura 62*** *– Evolução do número de publicações ao longo do tempo para pesquisa contendo os termos "análise de componentes principais" e "sensores virtuais"* 75
***Figura 63*** *– Principais autores envolvidos em trabalhos com PCA, redes neuronais e polímeros* 76
***Figura 64*** *– Evolução do número de publicações ao longo do tempo para os termos "análise de componentes principais", "redes neuronais" e "polímeros"* 77
***Figura 65*** *– Periódicos utilizados para divulgação dos trabalhos relacionados a PCA, redes neuronais e polímeros* 77
***Figura 66*** *– Tipos de publicação contendo os termos "propriedades finais" e polímeros* 78
***Figura 67*** *– Evolução do número de publicações considerando os termos "propriedades finais" e "polímeros"* 79
***Figura 68*** *– Principais áreas de conhecimento no desenvolvimento com trabalhos nas áreas de propriedades finais de polímeros* 79
***Figura 69*** *– Principais autores com trabalhos na área de propriedades finais de polímeros* 80
***Figura 70*** *– Esquema de um neurônio artificial* 97
***Figura 71*** *– Representação de uma rede simples com duas variáveis de entrada, dois neurônios na camada escondida e um neurônio na camada de saída* 98
***Figura 72*** *– Sistema para polimerização do Poliestireno de alto impacto (HIPS). (a) Reator de pré-polimerização. (b) Reator de desvolatilização* 122
***Figura 73*** *– Desenho do reator de desvolatilização. (a) Vista superior. (b) Vista frontal. $D_c$ = Diâmetro da cavidade para receber o liner. $D_r$ = Diâmetro do reator* 123
***Figura 74*** *– Esquema de curva para evolução da viscosidade do meio reacional em função do tempo para a fase de pré-polimerização* 127
***Figura 75*** *– Espécies coexistentes no poliestireno de alto impacto* 128
*Fonte: GRASSI ET AL, 2001* 128
***Figura 76*** *– Diagrama de Pareto para a massa molar ponderal média ($M_w$) obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central* 131
***Figura 77*** *– Comparação entre valores observados e valores preditos para o massa molar ponderal médio ($M_w$) pelo modelo ajustado no planejamento experimental fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central* 132
***Figura 78*** *– Valores preditos versus valores observados para o modelo não linear de $M_w$* 133
***Figura 79*** *– Diagrama de Pareto para a polidispersão ($M_w/M_n$) obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central* 135

***Figura 80*** *– Comparação entre valores observados e valores preditos para a polidispersão ($M_w/M_n$) pelo modelo ajustado no planejamento experimental fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central* 135
***Figura 81*** *– valores preditos versus valores observados para modelo não linear de PD* 136
***Figura 82*** *– Diagrama de Pareto para o diâmetro médio da partícula obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central* 137
***Figura 83*** *– Comparação entre valores observados e valores preditos para o diâmetro médio da partícula pelo modelo ajustado no planejamento experimental fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central.* 138
***Figura 84*** *– Dados preditos versus observados para modelo não linear para D(4,3)* 139
***Figura 85*** *– Diagrama de Pareto para a tração na ruptura obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central* 141
***Figura 86*** *– Comparação entre valores observados e valores preditos para a tração na ruptura pelo modelo ajustado no planejamento experimental fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central.* 142
***Figura 87*** *– Diagrama de Pareto para o peso alongamento na ruptura obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central* 143
***Figura 88*** *– Diagrama de Pareto para o módulo de Young obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central* 145
***Figura 89*** *– Quadro qualitativo com as relações entre propriedades mecânicas e características físico-químicas e estruturais do Poliestireno de alto impacto (HIPS)* 145
*Fonte: (GRASSI ET AL, 2001)* 145
***Figura 90*** *– Diagrama de Pareto para a resistência ao impacto obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central* 146
***Figura 91*** *– Comparação entre valores observados e valores preditos para a resistência ao impacto pelo modelo ajustado no planejamento experimental fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central.* 147
***Figura 92*** *– Dados preditos pelo modelo não-linear versus observados para resistência ao impacto Izod.* 148
***Figura 93*** *– vista do reator loop utilizado na produção de polipropileno no processo Spheripol* 153
***Figura 94*** *– Esquema resumido do processo Spheripol para produção de homopolímero, copolímero randômico e copolímero heterofásico* 156
***Figura 95*** *– Histograma para os dados normalizados de índice de fluidez* 173
***Figura 96*** *– Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e biases para a rede com uma camada escondida para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto* 176
***Figura 97*** *– Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto* 176
***Figura 98*** *– Desempenho da rede com uma camada escondida para estimação do índice de na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados são apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)* 177
***Figura 99*** *- Representação da rede neuronal artificial Perceptron de Múltipla Camada (MLP) contendo quatro variáveis de entrada, dez neurônios na camada escondida e um neurônio na camada de saída para estimação do índice de fluidez para homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto* 178
***Figura 100*** *– Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e biases para a rede com duas camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto* 180
***Figura 101*** *– Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto* 180
***Figura 102*** *– Desempenho da rede com duas camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (com todos os dados)* 181
***Figura 103*** *– Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo quatro variáveis de entrada, cinco neurônios na camada escondida 1, um neurônio na camada escondida 2 e um*

*neurônio na camada de saída para estimação do índice de fluidez para homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto* 182
***Figura 104** – Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e biases para a rede com três camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto* 184
***Figura 105** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto* 184
***Figura 106** – Desempenho da rede com três camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)* 185
***Figura 107** – Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 3 camadas escondidas com quatro variáveis de entrada, três neurônios na camada escondida 1, um neurônio na camada escondida 2, um neurônio na camada escondida 3 e um neurônio na camada de saída para estimação do índice de fluidez para homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros heterofásicos* 187
***Figura 108** – Histograma para os dados normalizados de teor de solúveis em xileno para homopolímeros e copolímeros randômicos* 189
***Figura 109** - Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e biases para a rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* 191
***Figura 110** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* 191
***Figura 111** – Desempenho da rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)* 192
***Figura 112** – Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 1 neurônio na camada escondida com e 1 neurônio na camada de saída para estimação do teor de solúveis em xileno para homopolímeros e copolímeros randômicos* 193
***Figura 113** - Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e biases para a rede com duas camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* 195
***Figura 114** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* 195
***Figura 115** - Desempenho da rede com duas camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)* 196
***Figura 116** – Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 3 variáveis de entrada, 4 neurônios na camada escondida 1, 5 neurônios na camada escondida 2 e 1 neurônio na camada de saída para estimação do teor de solúveis em xileno para homopolímeros e copolímeros randômicos* 197
***Figura 117** - Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e biases para a rede com três camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* 199
***Figura 118** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* 199
***Figura 119** - Desempenho da rede com três camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)* 200
***Figura 120** - Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 3 variáveis de entrada, 3 neurônios na camada escondida 1, 3 neurônios na camada escondida 2, 1 neurônio na camada escondida 3 e 1 neurônio na camada de saída para estimação do teor de solúveis em xileno para homopolímeros e copolímeros randômicos* 203

***Figura 121*** *- Histograma para os dados normalizados de teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto. 204*
***Figura 122*** *- Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e biases para a rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto 206*
***Figura 123*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto 207*
***Figura 124*** *- Desempenho da rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos) 208*
***Figura 125*** *- Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 3 variáveis de entrada, 8 neurônios na camada escondida e 1 neurônio na camada de saída para estimação do teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto 209*
***Figura 126*** *- Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e biases para a rede com duas camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto 210*
***Figura 127*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto 211*
***Figura 128*** *- desempenho da rede com duas camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados. São apresentados coeficientes para a fase de treinamento, seleção, teste e global, que inclui todos os pontos. 212*
***Figura 129*** *- Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 3 variáveis de entrada, 2 neurônios na camada escondida1, 3 neurônios na camada escondida 2 e 1 neurônio na camada de saída para estimação do teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto 213*
***Figura 130*** *- Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e biases para a rede com três camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímero de impacto 215*
***Figura 131*** *– Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímero de impacto 215*
***Figura 132*** *– desempenho da rede com três camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímero de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados são apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e global, que inclui todos os pontos. 216*
***Figura 133*** *– Distribuição de erros de predição obtidos. (a) rede com uma camada escondida. (b) rede com duas camadas escondidas. (c) rede com três camadas escondidas. Predição do teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto. 218*
***Figura 134*** *- Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo três variáveis de entrada, dois neurônios na camada escondida 1, dois neurônios na camada escondida 2, três neurônios na camada escondida 3 e 1 neurônio na camada de saída para inferência do teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto 219*
***Figura 135*** *– Percentagem de variância explicada para os 22 componentes principais no caso de homopolímeros e copolímeros randômicos 220*
***Figura 136*** *– Percentagem de variância explicada para os 22 componentes principais no caso de copolímeros de impacto 221*
***Figura 137 -*** *Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na saída do filtro F-300 226*
***Figura 138*** *- Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do índice de fluidez após a saída do filtro manga F-300. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais 227*
***Figura 139*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na saída do filtro F-300 228*
***Figura 140*** *- Desempenho da rede com duas camadas escondidas na predição do índice de fluidez após a saída do filtro manga F-300. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais 229*

***Figura 141*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na saída do filtro F-300* _____ *230*
***Figura 142*** *- Desempenho da rede com três camadas escondidas na predição do índice de fluidez após a saída do filtro manga F-300. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *231*
***Figura 143*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* _____ *233*
***Figura 144*** *– Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do índice de fluidez para homopolímeros e copolímeros randômicos após a saída do secador D502. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *234*
***Figura 145*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* _____ *235*
***Figura 146*** *– Desempenho da rede com duas camadas escondidas na predição do índice de fluidez após a saída do secador D502 pra homopolímeros e copolímeros randômicos. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *236*
***Figura 147*** *– Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Inferência de índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* _____ *237*
***Figura 148*** *– Desempenho da rede com três camadas escondidas na predição do índice de fluidez após a saída do secador D502. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *238*
***Figura 149*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto* _____ *240*
***Figura 150*** *- Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do índice de fluidez no secador D-502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *241*
***Figura 151*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto* _____ *242*
***Figura 152*** *- Desempenho da rede com duas camadas escondidas na predição do índice de fluidez no secador D-502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *243*
***Figura 153*** *– Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto* _____ *244*
***Figura 154*** *– Desempenho da rede com três camadas escondidas na predição do índice de fluidez no secador D-502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *245*
***Figura 155*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de XS na saída do filtro F-300* _____ *248*
***Figura 156*** *- Desempenho da rede com uma camada escondida. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *249*
***Figura 157*** *- Desempenho da rede MLP 5:5 – 2 – 1:1 com uma camada escondida. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *253*

***Figura 158*** *– Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de XS na produção de copolímeros de impacto* _____ *256*
***Figura 159*** *– Desempenho da rede com uma camada escondida. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *257*
***Figura 160*** *– Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de XS na produção de copolímeros de impacto* _____ *258*
***Figura 161*** *– Desempenho da rede com duas camadas escondidas. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *259*
***Figura 162*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de XS na produção de copolímeros randômicos* _____ *260*
***Figura 163*** *- Desempenho da rede com três camadas escondidas. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais* _____ *261*
***Figura 164*** *- Desempenho da rede com duas camadas escondidas na predição do índice de fluidez após a saída do filtro F300. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais* _____ *268*
***Figura 165*** *- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 10 componentes principais. Estimação do índice de fluidez no secador D502 durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* _____ *270*
***Figura 166*** *- Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do índice de fluidez após a saída do secador D502 durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais* _____ *271*
***Figura 167*** *- Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do índice de fluidez após a saída do secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais* _____ *275*
***Figura 168****- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 10 componentes principais. Estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto* _____ *283*
***Figura 169*** *- Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do teor de solúveis em xileno após a saída do secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais* _____ *284*
***Figura 170*** *– Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas. Variáveis de entrada: 10 componentes principais. Estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto* _____ *286*
***Figura 171*** *– Desempenho da rede com duas camadas escondidas na predição do teor de solúveis em xileno após a saída do secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais* _____ *287*
***Figura 172*** *– Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas. Variáveis de entrada: 10 componentes principais. Estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto* _____ *288*
***Figura 173*** *– Desempenho da rede com três camadas escondidas na predição do teor de solúveis em xileno após a saída do secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais* _____ *289*
***Figura 174*** *– Desempenho da rede neuronal com uma camada escondida MLP 4:4 – 10 – 1:1, com função logística na camada escondida e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período*

*aproximado de 10 meses (203 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal* _____ *293*
***Figura 175*** *– Desempenho da rede neuronal com duas camadas escondidas MLP 4:4 – 5 – 1 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 10 meses (203 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal* _____ *294*
***Figura 176*** *– Desempenho da rede neuronal com três camadas escondidas MLP 4:4 – 3 – 1 – 1 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 10 meses (203 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal* _____ *295*
***Figura 177*** *– Comparação entre dados preditos pelo modelo estatístico da produção e pela rede neuronal com 1 camada escondida* _____ *296*
***Figura 178*** *- Desempenho da rede neuronal com uma camada escondida MLP 3:3 – 1 – 1:1, com função logística na camada escondida e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (336 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal* _____ *297*
***Figura 179*** *– Desempenho da rede neuronal com duas camadas escondidas MLP 3:3 – 4 – 5 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (336 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal* _____ *298*
***Figura 180*** *– Desempenho da rede neuronal com três camadas escondidas MLP 3:3 – 3 – 3 – 1 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (336 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal* _____ *299*
***Figura 181*** *– Desempenho da rede neuronal com uma camada escondida MLP 3:3 – 8 – 1:1, com função logística simétrica na camada escondida e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (59 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal* _____ *301*
***Figura 182*** *– Desempenho da rede neuronal com duas camadas escondidas MLP 3:3 – 2 – 3 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (59 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal* _____ *302*
***Figura 183*** *– Desempenho da rede neuronal com três camadas escondidas MLP 3:3 – 2 – 2 – 3 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (59 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal* _____ *303*

ÍNDICE DE TABELAS

***Tabela 1** – Relação Inglês/Português das siglas de PE* 3
***Tabela 2** – Capacidades instaladas das centrais petroquímicas brasileiras.* 9
***Tabela 3** – Grupos atuantes na indústria petroquímica brasileira em 1994* 10
***Tabela 4** – Dados fornecidos pelo licenciador da Tecnologia Spheripol* 18
***Tabela 5** – Condições de saturação do propileno* 20
***Tabela 6** – Características de catalisadores do tipo Ziegler-Natta de diversas gerações* 25
***Tabela 7** – Condições reacionais encontradas na literatura* 28
***Tabela 8** – Dados de mercado para Polipropileno no Brasil em 1.000 toneladas. Os valores para vendas internas incluem vendas internas para exportação de artefatos de plástico* 29
***Tabela 9** – comparação entre resistência ao impacto para poliestireno comum (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), homopolímero de propileno (PP) e co-polímero randômico propileno-co-etileno (cPP)* 44
***Tabela 10** - Dados de mercado para poliestireno no Brasil em 1.000 toneladas. Os valores para vendas internas incluem vendas internas para exportação de artefatos de plástico* 46
***Tabela 11** – Expressões utilizadas para foco da pesquisa* 53
***Tabela 12** – Participação das técnicas de inferência utilizadas na construção de soft sensors desde o início da década de 1990* 89
***Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros* 109
***Tabela 14** – Planejamento experimental completo para o sistema de produção de Poliestireno de alto impacto* 125
***Tabela 15** – valores dos níveis máximos e mínimos para as variáveis independentes do planejamento experimental* 126
***Tabela 16** – Confundimento entre efeitos do planejamento fatorial fracionário de resolução III* 127
***Tabela 17** – Planejamento experimental fatorial fracionado. Os valores dos níveis máximos e mínimos encontram-se na Tabela 15* 129
***Tabela 18** – Correlação entre as variáveis de resposta* 129
***Tabela 19** – Dados da ANOVA para $M_w$* 130
***Tabela 20** – Estimativas para os parâmetros do modelo não linear para $M_W$. R = teor de borracha, I = teor de iniciador. a, b, c são parâmetros a ser ajustados* 133
***Tabela 21** – Dados da ANOVA para o polidispersão* 134
***Tabela 22** – Parâmetros do modelo não linear para polidispersão. R = teor de borracha, Ag = velocidade de agitação e I = teor de iniciador* 136
***Tabela 23** – Dados da ANOVA para o diâmetro de partícula* 138
***Tabela 24** – Parâmetros de ajuste do modelo não linear para a predição e D(4,3)* 139
***Tabela 25** – Resultados da ANOVA para tração na ruptura* 140
***Tabela 26** – Dados da ANOVA para Alongamento na ruptura* 143
***Tabela 27** – Resultados da ANOVA para Módulo de Young* 144
***Tabela 28** – Resultados da ANOVA para Módulo de Young* 146
***Tabela 29** – Parâmetros do modelo não linear ajustado para predição da resistência ao impacto* 148
***Tabela 30** – Variáveis independentes com influência sobre as variáveis de resposta e faixas das variáveis a serem inferidas, MI e XS* 163
***Tabela 31** – Variáveis de entrada das redes medidas no processo* 165
***Tabela 32** – Variáveis de saída das redes medidas off-line no processo* 165
***Tabela 33** – Número máximo de parâmetros das redes* 169
***Tabela 34** – Parâmetros de treinamento utilizados para todas as redes neuronais artificiais (padrão do Matlab)* 170
***Tabela 35** – 10 melhores redes neuronais artificiais com uma camada escondida para inferência de índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto* 174
***Tabela 36** – Funções de ativação utilizadas nas redes neuronais com apenas uma camada escondida na estimação de índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto* 174

***Tabela 37** – 5 melhores redes neuronais artificiais com duas camadas escondidas para inferência de índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto_____179*
***Tabela 38** – 5 melhores redes neuronais artificiais com três camadas escondidas para inferência de índice de fluidez de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto _____183*
***Tabela 39** - Comparação entre as redes obtidas nas diferentes estratégias utilizadas na estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto_____186*
***Tabela 40** – Número de parâmetros das redes obtidas_____186*
***Tabela 41** – 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida treinadas a partir de dados expandidos para inferência do teor de solúveis em xileno em homopolímeros e copolímeros randômicos _____189*
***Tabela 42** - Funções de ativação dos neurônios das redes com uma camada escondida para inferência do teor de solúveis em xileno em homopolímeros e copolímeros randômicos _____190*
***Tabela 43** - 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas treinadas a partir de dados expandidos para inferência do teor de solúveis em xileno em homopolímeros e copolímeros randômicos _____194*
***Tabela 44** - 5 melhores resultados para redes neuronais com três camadas escondidas treinadas a partir de dados expandidos para inferência do teor de solúveis em xileno em homopolímeros e copolímeros randômicos _____198*
***Tabela 45** - Comparação entre as redes obtidas através das diferentes arquiteturas utilizadas no treinamento das redes neuronais artificiais para inferência do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros_____201*
***Tabela 46** – Número de parâmetros das redes obtidas_____201*
***Tabela 47** - 10 melhores resultados para redes neuronais com uma camada escondida treinadas a partir de dados expandidos para inferência do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto ___205*
***Tabela 48** – Funções de ativação dos neurônios das redes com uma camada escondida para inferência do teor de solúveis em xileno em copolímeros de impacto _____206*
***Tabela 49** - 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas treinadas a partir de dados expandidos para inferência de teor de solúveis em xileno em copolímeros de impacto _____210*
***Tabela 50** - 5 melhores resultados para redes neuronais com três camadas escondidas treinadas a partir de dados expandidos para inferência do teor de solúveis em xileno em copolímeros de impacto _____214*
***Tabela 51** – Comparação entre as redes obtidas nas diferentes estratégias utilizadas na estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto_____217*
***Tabela 52** – Número de parâmetros das redes _____217*
***Tabela 53** - 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do reator R201. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos _____222*
***Tabela 54**- Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtida na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no secador R201 _____223*
***Tabela 55** - 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos._____223*
***Tabela 56** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos _____223*
***Tabela 57** - 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos _____224*
***Tabela 58** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes de uma camada escondida obtida na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no filtro F-300._____225*
***Tabela 59** - 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na saída do filtro F-300. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos _____228*
***Tabela 60** - 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na saída do filtro F-300. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos _____230*

***Tabela 61*** *- 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a inferência do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *232*
***Tabela 62*** *- Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes de uma camada escondida obtidas na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no secador D502* _____ *233*
***Tabela 63*** *- 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *235*
***Tabela 64 –*** *5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *237*
***Tabela 65*** *- 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *239*
***Tabela 66*** *- Funções de ativação utilizadas no treinamento das redes apresentadas na Tabela 64* _____ *240*
***Tabela 67*** *- 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *242*
***Tabela 68 –*** *5 melhores redes neuronais com 3 camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *244*
***Tabela 69*** *- 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na saída do F-300. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *247*
***Tabela 70 –*** *Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes de uma camada escondida obtida na descrição do teor de solúveis em xileno de amostras coletadas no filtro F-300* _____ *248*
***Tabela 71 –*** *5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na saída do filtro F-300. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *250*
***Tabela 72*** *- 5 melhores redes neuronais com 3 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na saída do filtro F-300. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *251*
***Tabela 73*** *- 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *251*
***Tabela 74*** *- Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes de uma camada escondida obtida na descrição do teor de solúveis em xileno de amostras coletadas no secador D-502* _____ *252*
***Tabela 75*** *- 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *254*
***Tabela 76 –*** *5 melhores redes neuronais com 3 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *254*
***Tabela 77 –*** *10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *255*
***Tabela 78 –*** *Funções de ativação utilizadas no treinamento das redes apresentadas na Tabela 77* _____ *256*
***Tabela 79*** *- 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *258*
***Tabela 80*** *- 5 melhores redes neuronais com 3 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *260*
***Tabela 81 –*** *10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do reator R201. Foram utilizados 10*

*componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *263*
***Tabela 82** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no reator R201 durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* _____ *264*
***Tabela 83** – 10 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do reator R201. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *264*
***Tabela 84** – 10 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do reator R201. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *265*
***Tabela 85** – 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do índice de fluidez na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *266*
***Tabela 86** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no filtro F300* _____ *266*
***Tabela 87** – 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *267*
***Tabela 88** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *269*
***Tabela 89** – 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *269*
***Tabela 90** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no secador D502 durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* _____ *270*
***Tabela 91** – 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *272*
***Tabela 92** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *273*
***Tabela 93** – 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *274*
***Tabela 94** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto* _____ *274*
***Tabela 95** – 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *276*
***Tabela 96** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *276*
***Tabela 97** - 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* _____ *277*

***Tabela 98** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do teor de solúveis em xileno de amostras coletadas no filtro F300 durante a produção de copolímeros de impacto* ____ *278*
***Tabela 99** - 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* ____ *278*
***Tabela 100** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros heterofásicos na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* ____ *279*
***Tabela 101** - 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* ____ *280*
***Tabela 102** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do teor de solúveis em xileno de amostras coletadas no secador D502 durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos* ____ *280*
***Tabela 103** – 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* ____ *281*
***Tabela 104** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* ____ *281*
***Tabela 105** - 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* ____ *282*
***Tabela 106** - Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtida na descrição do teor de solúveis em xileno de amostras coletadas no secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto* ____ *283*
***Tabela 107** - 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* ____ *285*
***Tabela 108** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos* ____ *288*
***Tabela 109** – Análise de sensibilidade baseada em estatística t de Student para a rede com uma camada escondida. Variáveis em ordem decrescente de importância* ____ *291*
***Tabela 110** – Coeficientes de correlação entre dados preditos e observados* ____ *296*
***Tabela 111** - Coeficientes de correlação entre dados preditos e observados* ____ *300*
***Tabela 112** – Análise de sensibilidade para a rede com uma camada escondida. Variáveis em ordem decrescente de importância* ____ *300*
***Tabela 113** – Coeficientes de correlação entre dados preditos e observados* ____ *303*
***Tabela 114** – Análise de sensibilidade para a rede com uma camada escondida* ____ *304*

ÍNDICE GERAL

# Capítulo 1

Introdução

*1.1. Apresentação* ____ *1*

# Capítulo 2

Polímeros - Fundamentos

*2.1. Introdução* ____ *6*

*2.2. Indústria petroquímica no Brasil: Breve histórico* ____ *6*

*2.3. Processos de produção de polipropileno* ____ *12*

**2.3.1. Processos em fase gasosa** ____ **13**

**2.3.2. Processos bulk** ____ **16**

**2.3.3. Processos suspensão-lama** ____ **20**

*2.4. Catalisadores Ziegler-Natta* ____ *21*

*2.5. Produção nacional de polipropileno* ____ *28*

*2.6. Caracterização e propriedades do polipropileno* ____ *29*

**2.6.1. Propriedades microestruturais** ____ **30**

**2.6.2. Propriedades físico-químicas** ____ **35**

**2.6.3. Propriedades mecânicas** ____ **38**

2.6.3.1. Resistência à tração ____ 39

2.6.3.2. Resistência ao impacto ____ 43

*2.7. Processos de produção de poliestireno* ____ *44*

*2.8. Produção nacional de poliestireno* ____ *46*

*2.9. Caracterização e propriedades do poliestireno* ____ *46*

## Capítulo 3

Ferramentas para inferência – Fundamentos e revisão bibliográfica


***3.1. Introdução*** ***48***

***3.2. Bibliometria*** ***48***

**3.2.1. Soft sensor** **49**

**3.2.2. Redes neuronais** **62**

**3.2.3. Análise multivariada** **68**

**3.2.4. Análise de componentes principais** **73**

**3.2.5. Propriedades finais** **78**

***3.3. Soft sensors*** ***80***

**3.3.1. Tratamento de dados** **83**

**3.3.2. Seleção de variáveis** **85**

**3.3.3. Obtenção do modelo** **88**

**3.3.4. Validação** **91**

**3.3.5. Recalibração** **92**

***3.4. Redes neuronais artificiais*** ***93***

**3.4.1. Conceitos e Histórico** **93**

**3.4.2. Funcionamento das redes neuronais** **97**

**3.4.3. Treinamento das redes neuronais** **101**

***3.5. Inferência de propriedades finais de polímeros*** ***108***


## Capítulo 4

Modelos para predição de propriedades finais de poliestireno de alto impacto (HIPS)


***4.1. Introdução*** ***119***

***4.2. Metodologia*** ***120***

***4.3. Resultados preliminares e discussão*** ***127***

**4.3.1. Massa molar** **130**

**4.3.2. Polidispersão** **134**

**4.3.3. Diâmetro de partícula** **137**

**4.3.4. Resistência à tração na ruptura** 140

**4.3.5. Alongamento na ruptura** 142

**4.3.6. Módulo de Young** 144

**4.3.7. Resistência ao impacto** 146

# Capítulo 5

Sensores virtuais para inferência de índice de fluidez (MFI) e teor de solúveis em xileno (XS) para a produção de polipropileno

***5.1. Introdução*** *149*

***5.2. Processo Spheripol*** *151*

***5.3. Metodologia*** *155*

**5.3.1. Conjuntos de dados utilizados na obtenção de modelos de predição de índice de fluidez e teor de solúveis em xileno** 157

**5.3.2. Tratamento de dados** 159

5.3.2.1. Passos para expansão de dados 160

**5.3.3. Seleção de variáveis** 162

5.3.3.1. Conjunto de dados A 162

5.3.3.2. Conjunto de dados B 164

**5.3.4. Estrutura das redes** 167

***5.4. Resultados e discussão*** *172*

**5.4.1. Grupo de dados A** 172

5.4.1.1. Índice de fluidez - Homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto 172

5.4.1.2. Solúveis em xileno (XS) – Homopolímeros e copolímeros randômicos 188

5.4.1.3. Teor de solúveis em xileno – Copolímeros de impacto 204

**5.4.2. Grupo de dados B** 220

5.4.2.1. 5 componentes principais 221

5.4.2.2. 10 componentes principais 262

**5.4.3. Validação dos modelos obtidos** 290

5.4.3.1. MFI 290

5.4.3.2. XS - homopolímeros e copolímeros randômicos 297

5.4.3.3. XS - copolímeros de impacto 301

# Capítulo 6

Conclusões e sugestões

***6.1. Apresentação*** _____ ***305***

***6.2. Conclusões*** _____ ***305***

***6.3. Sugestões*** _____ ***308***

# Capítulo 7

Referências bibliográficas

***7.1 Referências*** _____ ***310***

# Apêndice

***Apêndice*** _____ ***327***

Durante o desenvolvimento desta pesquisa, houve oportunidade de publicação e apresentação dos seguintes trabalhos:

Artigos em periódicos

CUNHA, F.R., DE SOUZA JR., M.B., FOLLY, R.O.M., *Búsqueda Tecnológica sobre procesos de polimerización en Brasil*, Revista Iberoamericana de Polímeros, V9, 2009;

CUNHA, F.R., DE SOUZA JR., M.B., FOLLY, R.O.M., *Inferência por Redes Neuronais de Propriedades Finais de Poliestireno Produzido Via Polimerização Radicalar "Viva"*, Revista Petro & Química, v 32, 2009;

CUNHA, F.R., COSTA, J.M., NELE, M., PINTO, J.C., DE SOUZA JR., M.B., FOLLY, R.O.M., *Influence of Process Variables in High Impact Polystyrene Properties*, submetido para análise de publicação em periódico internacional;

Congressos

CUNHA, F.R., DE SOUZA JR., M.B., FOLLY, R.O.M., *Neural network-based prediction of polystyrene product quality from free radical reaction conditions*, XIX Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, PB, 7 – 11 de setembro de 2007;

CUNHA, F.R., DE SOUZA JR., M.B., FOLLY, R.O.M., *Inference of polymer end-use properties by neural network*, 4° Congresso da Indústria Química do MERCOSUL e 8° Congresso Brasileiro de Petroquímica, Rio de Janeiro, RJ, 18 – 20 de maio de 2008;

CUNHA, F.R., DE SOUZA JR., M.B., FOLLY, R.O.M., *Estimação do índice de fluidez e teor de solúveis em xileno na produção industrial de polipropileno*, Trabalho submetido ao VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, a ser realizado em Foz do Iguaçu, PR, entre 19 e de setembro de 2010.

# Capítulo 1

# Introdução

Apresentação, motivação e objetivo

## 1.1. Apresentação

O mercado consumidor de polímeros vem ganhando ares globais com a produção intensa de resinas por regiões como China e Oriente Médio. Desta maneira, mercados locais como a América Latina sofrem concorrência acirrada, com a chegada de produtos com preços competitivos.

A produção de polímeros pode ser subdividida entre *commodities* e produtos especiais, onde se encaixam os plásticos de engenharia. No primeiro grupo são considerados os polímeros produzidos em larga escala e vendidos maciçamente ao redor do mundo. A capacidade de indústrias produtoras de *commodities* está relacionada ao índice de crescimento dos países (SOARES, 2008).

Poliolefina é o nome genérico que se dá a polímeros com estruturas provenientes de monômeros contendo apenas carbonos com pelo menos uma dupla ou tripla ligação. Estão incluídos nesse grupo polímeros como polietileno (PE), polipropileno (PP), poli-(1-buteno), poli-(1-octeno), poli-(4-metil-1-penteno), elastômero de etileno-propileno (EPR) e borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) (DONG & HU, 2006).

As resinas poliméricas com maior capacidade instalada no mundo são o polietileno (PE), o policloreto de vinila (PVC) e o polipropileno (PP) (MONTENEGRO ET AL., PÁGINA DA INTERNET). Em cada um desses grupos existem diversas especificações, que estão relacionadas com a aplicação à qual o material se destina. Por exemplo, como as cadeias poliméricas são bastante extensas em relação a uma molécula orgânica de substância simples, existe grande probabilidade de serem encontrados isômeros configuracionais (ODIAN, 2004). Além disso, as cadeias podem estar dispostas de maneira linear ou em ramos, o que altera profundamente suas propriedades finais.

A comercialização de polímeros está baseada nas propriedades finais que podem ser obtidas variando-se as condições operacionais, como concentração de iniciador, atividade de catalisador, temperatura de reação, tipo de catalisador, concentração de monômero, concentração de agente de transferência de cadeia, etc.

A existência de ramificações nas resinas de PE dá origem a uma classificação diversificada, pois altera sobremaneira as propriedades finais dessa resina. Se forem detectadas algumas ramificações longas (MARK ET AL, 2004) fala-se do PEBD, ou polietileno de baixa densidade, bastante utilizado em sacolas plásticas. Já no caso de algumas ramificações curtas, pode-se obter o polietileno de alta densidade (PEAD), utilizado em frascos de xampu, por exemplo. Variantes desses dois casos extremos podem ser sintetizados, como o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) ou o polietileno de altíssimo peso molecular (PEAPM). Essas siglas são bastante conhecidas em inglês também, conforme mostra a Tabela 1.

**Tabela 1 –** Relação Inglês/Português das siglas de PE

| INGLÊS | PORTUGUÊS |
|---|---|
| LDPE | PEBD |
| HDPE | PEAD |
| LLDPE | PELBD |
| UHMWPE | PEAPM |

A produção de um ou outro *grade* de polímero é dependente do processo de fabricação (alta pressão, configuração de reatores, sistemas catalíticos, etc.). Da mesma maneira, são observadas variações nas resinas obtidas a partir do propileno, o polipropileno (PP). A depender da estereoespecificidade do sistema catalítico empregado, pode-se obter diferentes estereorregularidades das moléculas de PP. Os isômeros que podem ser produzidos são o PP atático, onde grupos metila alternam de forma aleatória o plano longitudinal da molécula; o PP isotático, onde todos os radicais metila se encontram em um mesmo plano; e o PP sindiotático, que mostra os grupos metila ordenados sucessivamente em planos opostos. A Figura 1 mostra representações esquemáticas dos três isômeros estruturais do PP.

Baseado nas exigências do mercado consumidor, pequenas margens de lucro do setor e variabilidade operacional, o controle de qualidade da produção é peça-chave para aumento de rentabilidade. Entretanto, variáveis importantes de desempenho dos polímeros não são passíveis de medição em tempo real, devendo, portanto, ser realizadas *off-line*. Uma maneira de solucionar a questão é a utilização de operadores matemáticos para estimação de propriedades finais baseado em variáveis disponíveis.

A modelagem fenomenológica de processos de polimerização com vistas à inferência de desempenho é dificultada pela complexidade dos fenômenos físico-químicos inerentes.

Modelos estatísticos, heurísticos e híbridos podem ser utilizados para contornar as dificuldades da abordagem matemática. Entretanto, existe a necessidade de uma base de informações, geralmente, conseguida através de numerosos experimentos em laboratório ou através de dados históricos de processo.

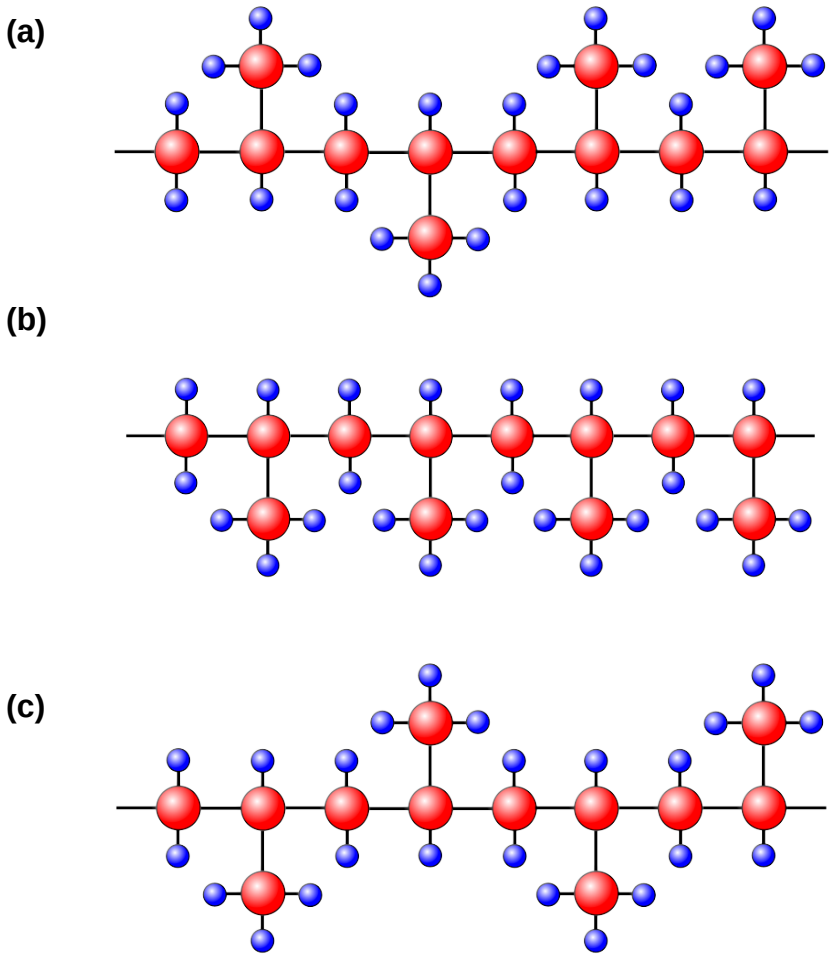



**Figura 1** – Estruturas isoméricas do polipropileno. (a) Polipropileno atático. (b) Polipropileno isotático. (c) Polipropileno sindiotático

O objetivo deste trabalho é investigar e implementar uma série de metodologias para estimativa de propriedades finais de polímeros baseadas em fontes distintas de dados de processos, sendo elas constituídas de estudo experimental da síntese de poliestireno de alto impacto em laboratório, simulação computacional para produção de poliestireno via polimerização radicalar controlada e coleta e tratamento de dados de histórico de processo industrial na produção de polipropileno.

As atividades em laboratório permitem maior autonomia de decisão sobre as variáveis de operação, desta forma, o planejamento de experimentos fatorial pode ser aplicado para verificar a influência dos fatores selecionados sobre as variáveis de resposta desejadas. Embora a metodologia de fracionamento do planejamento fatorial seja preferencialmente aplicada em casos onde o número de variáveis é consideravelmente grande, no presente

estudo a técnica é utilizada como forma preliminar de avaliar quais variáveis deveriam participar dos modelos a serem ajustados na predição de propriedades finais do poliestireno de alto impacto.

A aplicabilidade das redes neuronais artificiais de camadas múltiplas é avaliada em um sistema de polimerização radicalar controlada descrito por simulador matemático. Os resultados são apresentados no apêndice desta tese e servem como base para o desenvolvimento de sensores virtuais obtidos a partir de dados do histórico de produção de uma planta de polipropileno, a qual não permite plena autonomia para planejamento de experimentos. Os dados constituem, entretanto, fonte rica de informações para a compreensão do processo.

São inferidas propriedades físico-mecânicas, como resistência ao impacto e resistência à tração e propriedades físico-químicas como distribuição de massa molar, polidispersão, índice de fluidez e teor de polipropileno solúvel em xileno. Para conhecimento do autor, a inferência de propriedades de HIPS em processo batelada em escala de laboratório e de homopolímeros e copolímeros de polipropileno produzidos através do processo Spheripol são inéditos na literatura especializada.

A apresentação do trabalho está estruturada da seguinte forma: o capítulo 2 contém um breve histórico da indústria petroquímica brasileira e os fundamentos envolvendo os polímeros em estudo, com foco na produção de polipropileno. Em seguida, no capítulo 3, a análise bibliométrica apresentada e a revisão bibliográfica sobre a construção de sensores virtuais enfatizam o grau de inovação do trabalho executado. No capítulo 4 são desenvolvidos modelos estatísticos para predição de propriedades finais de poliestireno de alto impacto (HIPS) baseados em um planejamento experimental fatorial. No capítulo 5, ampliando a abordagem do tema, são desenvolvidos sensores virtuais aplicados na inferência de índice de fluidez e teor de solúveis em xileno na produção de polipropileno a partir de dados industriais do processo Spheripol. Ao final, as referências bibliográficas utilizadas ao longo do desenvolvimento da pesquisa e um apêndice contendo um trabalho relacionado à aplicação de redes neuronais a partir de dados de simulação como preditores de propriedades finais de poliestireno via polimerização radicalar controlada. São apresentados também os códigos desenvolvidos para tratamento de dados e implementação de sensor virtual.

# Capítulo

# 2

# Polímeros - Fundamentos

## 2.1. Introdução

Este capítulo tem como objetivo fazer uma revisão sobre os polímeros estudados neste trabalho. Inicialmente, será mostrada a trajetória de formação da indústria petroquímica brasileira, sem, no entanto, ter a pretensão de abordagem político-econômica, tampouco de comparação com o cenário mundial. Em seguida, são mostrados aspectos da produção do polipropileno, passando pelos processos industriais, produção nacional e propriedades finais. A última parte traz uma breve consideração sobre a produção do poliestireno.

## 2.2. Indústria petroquímica no Brasil: Breve histórico

MOREIRA ET AL (2007) mostram a estrutura de um polo petroquímico, onde a partir de correntes da destilação do petróleo, basicamente, gás natural e nafta, são gerados os insumos petroquímicos básicos ou de primeira geração. A cadeia produtiva segue na segunda geração de insumos, cujos produtos fabricados são polímeros e intermediários

como o acetato de vinila, o estireno, o fenol, o ácido acrílico, o monocloreto de vinila (MVC) e etc. As resinas poliméricas alimentam, por sua vez, uma estrutura mais distribuída, a indústria de transformação, também conhecida como terceira geração de produtos petroquímicos, que, constituída por um grande número de empresas de pequeno porte, se localizam mais próximas do mercado consumidor. O quadro da Figura 2 deixa claras as inter-relações complexas de todo o setor, que possui pequena margem de lucro e depende diretamente do preço do petróleo.

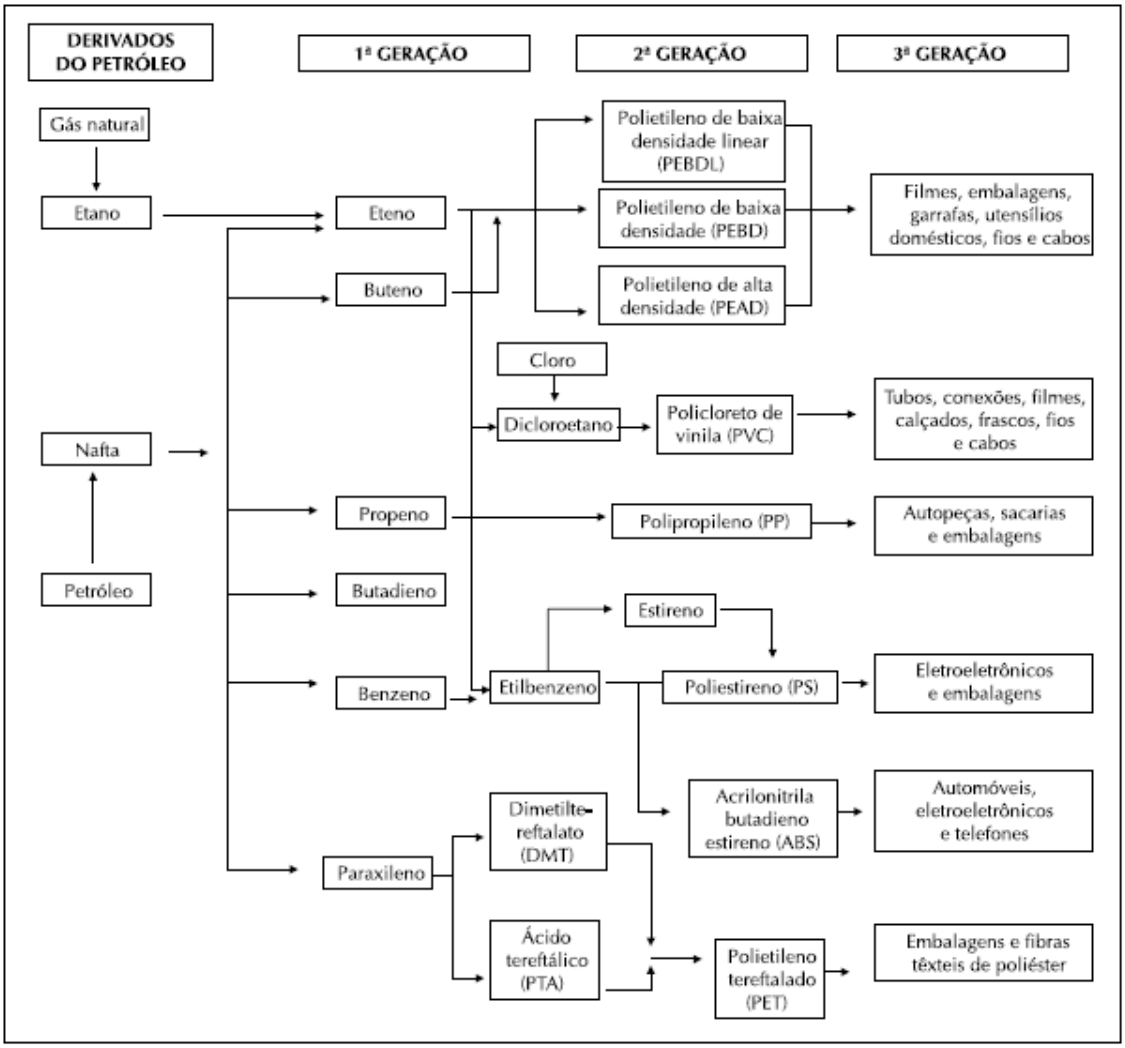



**Figura 2**– Estrutura de um polo Petroquímico

**Fonte:** Abiquim (Modificado em MOREIRA ET AL, 2006)

O parque petroquímico brasileiro teve origem no final da década de 1960, em Capuava (SP), com a instalação da primeira central petroquímica brasileira pela Petroquímica União (PQU), formada de uma relação tripartite entre capital estrangeiro e capital nacional público e

privado (Grupo União), que se tornou o modelo adotado para as demais centrais do país. A instalação do Polo Petroquímico de São Paulo data de 1968 (início da construção).

Ainda no início da década de 70 foi criada a Companhia Petroquímica do Nordeste Ltda., conhecida como Copene. Em 1978, o polo petroquímico de Camaçari foi inaugurado, tendo a Copene como fornecedora de produtos petroquímicos básicos.

A construção do Polo Petroquímico de Triunfo, RS, foi a mais estruturada dos três complexos, tendo autorização para construção no final da década de 70, e entrada em operação da sua central petroquímica (Copesul) no início da década de 80.

Em meados dos anos 2000, em Duque de Caxias (RJ) entrou em operação a Rio Polímeros, empreendimento que, de maneira diversa às centrais originais, utiliza etano e propano de gás natural (originário da Bacia de Campos) e correntes gasosas de refinaria para produção de eteno, propeno e polietilenos.

A participação estrangeira no modelo tripartite, aplicada nos polos de SãoPaulo, Bahia e Rio Grande do Sul, estava atrelada às tecnologias necessárias para a implantação das fábricas no país, uma vez que não dispúnhamos de tecnologia própria para tal.

As capacidades instaladas das três centrais petroquímicas no ano de 2005 estão resumidas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Capacidades instaladas das centrais petroquímicas brasileiras.

| | **Camaçari** | | **Triunfo** | | **PQU** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **t/ano** | **Participação (%)** | **t/ano** | **Participação (%)** | **t/ano** | **Participação (%)** |
| Eteno | 1.280.000 | 44 | 1.135.000 | 39 | 500.000 | 17 |
| Propeno | 530.000 | 39 | 581.000 | 43 | 250.000 | 18 |
| Butadieno | 170.000 | 48 | 105.000 | 30 | 80.000 | 23 |
| Benzeno | 438.000 | 49 | 265.000 | 29 | 200.000 | 22 |
| Tolueno | 40.000 | 19 | 91.000 | 44 | 75.000 | 36 |
| Xilenos | 270.000 | 58 | 66.000 | 14 | 130.000 | 28 |
| **Total** | **2.728.000** | **44** | **2.243.000** | **36** | **1.235.000** | **20** |

**Fonte:** (GOMES ET AL, 2005).

A indústria brasileira de segunda geração conta com um número maior de empresas em relação a de primeira geração e desde suas origens, possui características monoprodutoras, em sua grande maioria (GOMES ET AL, 2005; MOREIRA ET AL, 2007). Entretanto, devido ao modelo de implantação do parque petroquímico, elas não eram integradas, conforme as maiores empresas mundiais do ramo, como Exxon Mobil, BP Amoco, Shell, Total Fina Elf, etc. (GOMES ET AL, 2005).

A participação do governo brasileiro nas centrais e empresas petroquímicas ocorre através da Petroquisa, empresa subsidiária da Petrobras criada em 1967 com o objetivo de 'consolidar a indústria química e petroquímica no Brasil'. De maneira similar, as empresas de capital privado nacional se associam em grupos com participação acionária nos polos (empresas de primeira e segunda gerações), muitas delas em mais de um polo.

Em 1994, os principais grupos privados atuantes na área petroquímica e as empresas as quais possuíam participação eram os apresentados na Tabela 3 (ANDRADE ET AL, 1995).

Muitas das empresas listadas não existem mais, foram incorporadas por outras ou compradas por grupos estrangeiros, provocando uma mudança na estrutura da indústria brasileira. Os movimentos de fusões e aquisições tomaram impulso na década de 90 com a saída da Petroquisa da maioria das empresas e em 2000 com a retomada desta ao cenário

petroquímico brasileiro (MOREIRA ET AL, 2006). Todos esses movimentos resultaram na formação da Nova Braskem, atualmente considerada uma gigante na área de poliolefinas.

**Tabela 3** – Grupos atuantes na indústria petroquímica brasileira em 1994

| Odebrecht | | Econômico (Conepar) | | Ultra | | Suzano | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PPH | 100,0 | Ciquine | 60,8 | Oxiteno | 66,0 | Petroflex | 18,6 |
| Poliolefinas | 59,2 | Polialden | 42,6 | Copene | 1,2 | Politeno | 30,4 |
| Copesul | 15,1 | Politeno | 30,6 | FCC | 13,2 | Polibrasil | 15,9 |
| CPC | 23,0 | Politeno Linear | 27,5 | Química da Bahia | 26,4 | Politeno Linear | 27,3 |
| Salgema | 26,0 | Copene | 2,4 | | | Copene | 1,5 |
| PQU | 10,4 | Copesul | 3,9 | | | Coperbo | 15,0 |
| Unipar | 13,8 | Metacril | 50,0 | | | Braspol | 15,3 |
| Carbocloro | 6,9 | | | | | | |
| Copene | 1,0 | | | | | | |
| CQR | 26,0 | | | | | | |
| Deten | 4,9 | | | | | | |
| Petroflex | 1,4 | | | | | | |
| Oxypar | 5,1 | | | | | | |
| Coperbo | 1,1 | | | | | | |
| **Vila Velha (Geyer)** | | **Ipiranga** | | **Mariani** | | **Peixoto de Castro** | |
| Poliolefinas | 8,1 | Polisul | 30,9 | Engepack | 50,0 | Synteko | 100,0 |
| Unipar | 17,3 | Copesul | 2,8 | Pronor | 21,0 | Prosint | 100,0 |
| PQU | 5,2 | Braspol | 30,0 | Nitrocarbono | 8,6 | Metanor | 31,2 |
| Carbocloro | 8,7 | Polibrasil | 1,1 | Copene | 0,5 | Copenor | 31,2 |
| Petroflex | 1,7 | | | CBP | 14,9 | | |
| Oxypar | 8,8 | | | Policarbonatos | 6,9 | | |
| Deten | 6,2 | | | | | | |
| Coperbo | 1,4 | | | | | | |
| Polibutenos | 5,7 | | | | | | |

(os números na Tabela representam a % de participação dos grupos nas empresas)

Como um organismo vivo, as empresas petroquímicas brasileiras vêm se modificando desde a origem dos polos petroquímicos. Um dos movimentos a ser sublinhado foi a compra dos ativos da companhia argentina PeCom Energía pela Petrobras no ano de 2003. Como parte da aquisição, a Innova, produtora de etilbenzeno, estireno, poliestireno e poliestireno de alto impacto (HIPS), com plantas no polo petroquímico de Triunfo, foi incorporada ao conjunto de indústrias nacionais.

Em 2001 os grupos Odebrecht e Mariani juntaram seus ativos e foram os vencedores do leilão de venda da Copene, dando origem, em 2002, à Braskem. Na época, a participação acionária da central petroquímica era a mostrada no gráfico da Figura 3. Atualmente, a central petroquímica do nordeste tem participação 100% Braskem.

A Petroquímica Ipiranga, localizada no polo petroquímico de Triunfo, com plantas de polietileno e EVA foi adquirida por um consórcio formado pela Petrobras, grupo Ultra e Braskem em 2007, empresa esta à qual coube o controle em 2008.

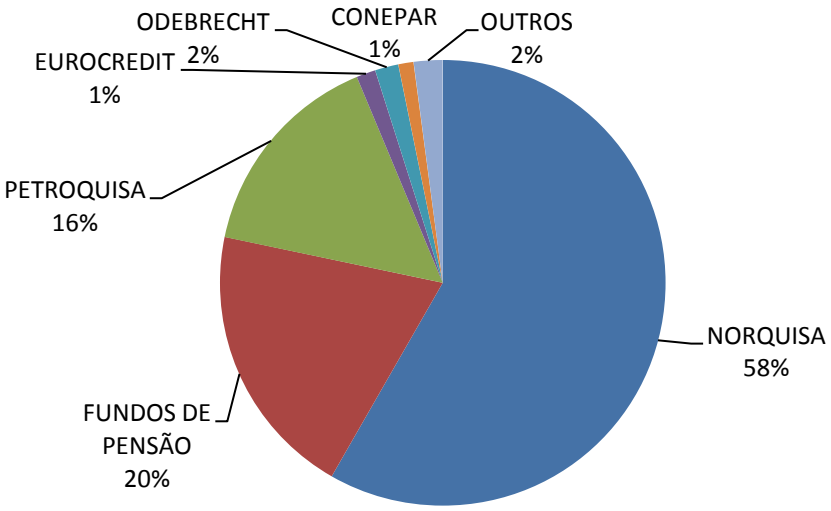



**Figura 3** – Participação acionária da Copene em 2002, antes do leilão de venda.

**Fonte**: Modificado de (FUTEMA, 2002)

Ainda em 2008, Petrobras e o grupo Unipar fundiram seus ativos, dando origem à Petroquímica Quattor, com quatro empresas: Quattor Química, Quattor Participações, Quattor Petroquímica e Rio Polímeros, com 13 unidades dividas entre a produção de petroquímicos básicos (eteno e propeno), polietileno e polipropileno em São Paulo, Rio de Janeiro e Bahia (BARBOSA, 2010).

A empresa Petroquímica Paulínia S.A. foi concebida em 2005 com participação de 40% da Petrobras e 60% da Braskem. A empresa foi incorporada pela Braskem em 2008, em troca de aumento de participação da Petrobras na Braskem.

A Petroquímica Triunfo, produtora de polietilenos de baixa densidade e copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA), até então controlada pela Petrobras e Petroplastic (controlada pela família Gorentzvaig), foi incorporada em 2009 pela Braskem, após a resolução de alguns conflitos judiciais.

Os movimentos da indústria petroquímica brasileira nos últimos anos com a descoberta de novas jazidas de petróleo no país (Pré-sal) e os investimentos para criação de um polo petroquímico no Rio de Janeiro – Comperj – com capacidade para absorver produtos da destilação de petróleo pesado, apontam para uma maior integração, economia de escala, disponibilidade de matérias-primas e proximidade com o mercado consumidor, parte expressiva dos requisitos necessários para a competitividade da área, conforme sugerido por GOMES ET AL. (2005).

### 2.3. Processos de produção de polipropileno

Existem atualmente cerca de uma dezena de processos para a produção de polipropileno. Cada tecnologia segue as exigências de catalisadores específicos. Desta maneira, a engenharia do processo de polimerização evolui com o avanço da química dos catalisadores (GALLI E VECELLIO, 2001).

Os processos podem ser divididos em termos da fase em que o monômero se encontra no meio reacional. Desta maneira, os três grupos mais importantes são:

1. Fase gasosa
2. Suspensão - Lama
3. Massa

Os três tipos de processo são conduzidos, atualmente, seguindo os preceitos da catálise heterogênea, ou seja, um catalisador suportado, não solúvel, que forma uma segunda fase no meio reacional.

O Quadro da Figura 4 mostra alguns processos industriais para produção de polipropileno, classificados de acordo com a fase do meio reacional.

É importante salientar que alguns desses processos conjugam reatores em fase líquida (*bulk*) e fase gasosa, como é o caso do Spheripol e Hypol. Essa configuração é principalmente utilizada quando da introdução de comonômeros, como o etileno ou qualquer outra alfa-olefina de maior peso molecular, para a produção de copolímeros de impacto.

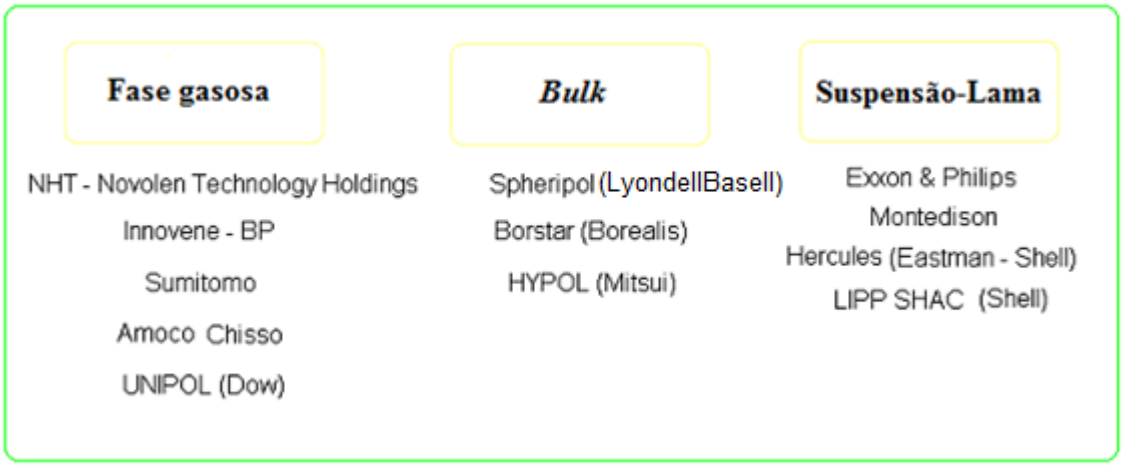



**Figura 4** – Classificação dos processos de produção de polipropileno

A seguir um resumo de alguns dos processos utilizados na produção de polipropileno.

### 2.3.1. Processos em fase gasosa

A Novolen é a Licenciadora do processo de mesmo nome que pode ser visualizado no esquema simplificado da Figura 5.

Podem ser utilizados um ou dois reatores verticais de leito agitado. Os homopolímeros e os copolímeros randômicos podem ser produzidos em um único reator ou em dois reatores num esquema tipo cascata, com os reatores em série. Copolímeros de alto impacto são necessariamente produzidos em dois reatores conectados em série: no primeiro reator é polimerizado homopolímero ou copolímero randômico, no segundo, é adicionada a fase elastomérica, através da relação etileno/propileno.

Catalisadores metalocênicos podem ser utilizados neste processo. Segundo a página da internet do licenciador, o pequeno volume dos reatores diminui o tempo de residência.

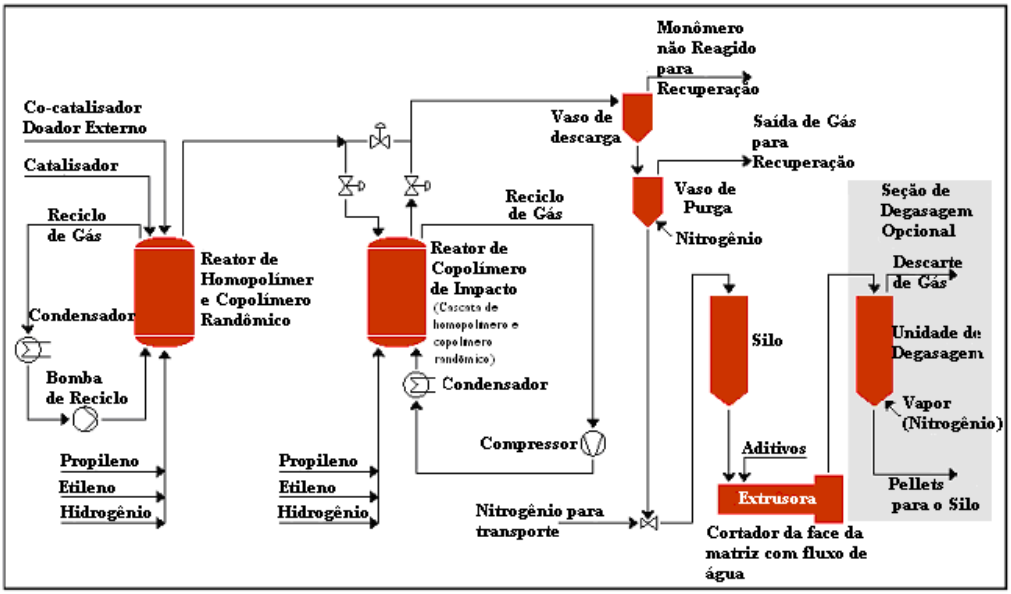



**Figura 5** – Esquema simplificado do processo Novolen

**Fonte**:(http://www02.abb.com/GLOBAL/NOOFS/noofs187.nsf/viewunid/43C3C7F93C53DAAD85256AEF00655E4A/$file/Polypro.pdf)

O processo **Innovene**, da INEOS emprega um ou dois reatores do tipo *plug-flow* (PFR) horizontal e utiliza catalisador do tipo Ziegler -Natta, produzido pela Innovene, desenvolvido também pela INEOS. Essa configuração de processo está presente em 26 plantas em todo o mundo: 3 na Ásia, 13 na Europa e 10 na América do Norte. A Figura 6 mostra um esquema deste processo.

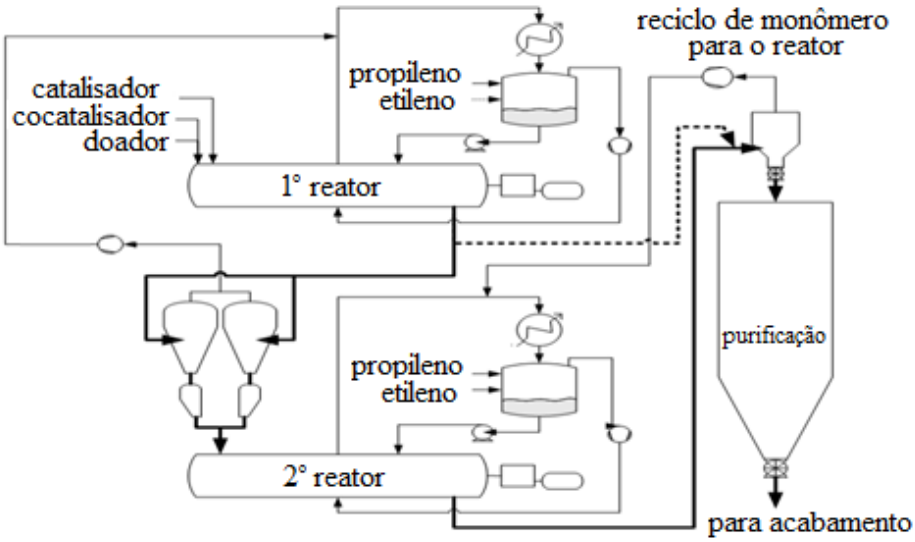



**Figura 6** – Processo Innovene, da INEOS

**Fonte**: (AMORIM, 2009)

A Figura 7 mostra um esquema simplificado do processo UNIPOL, da Dow Chemicals.

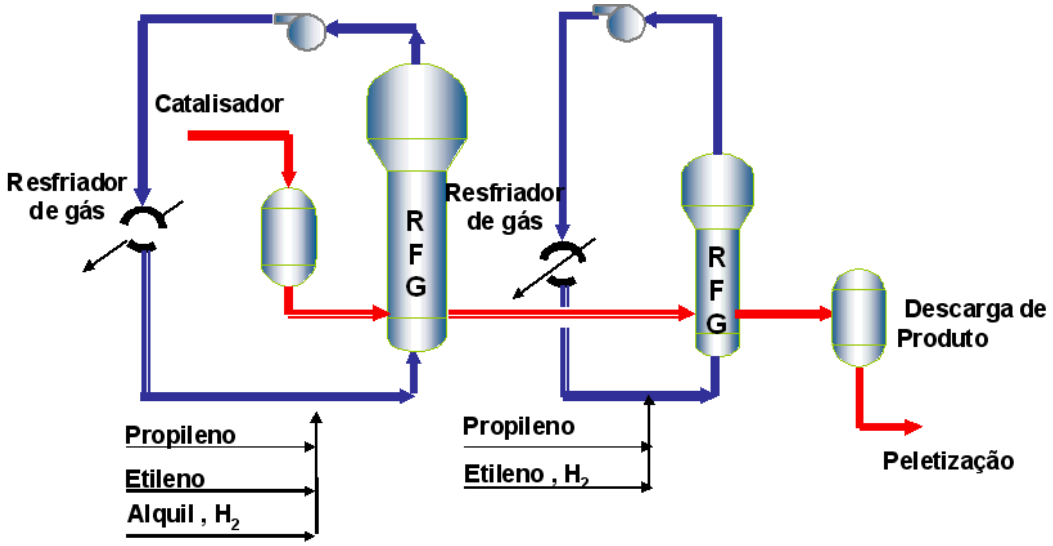



**Figura 7** – Esquema do processo UNIPOL, da Dow chemicals

**Fonte**: (AMORIM, 2009)

O processo **UNIPOL** para produção de polipropileno é uma modificação do processo de leito fluidizado para produção de polietileno. O alargamento da parte superior do reator diminui a velocidade dos gases e leva a um menor arraste de partículas sólidas (catalisador e polímero). As reações de polimerização são conduzidas abaixo de 90ºC e 4Mpa. O segundo reator entra em operação no caso de produção de copolímeros de impacto.

O catalisador é alimentado continuamente, assim como o monômero e o agente de transferência de cadeia (hidrogênio). O calor de reação é retirado nos trocadores de calor localizados na linha de reciclo.

O processo **Spherizone** (Figura 8), desenvolvido pela LyondellBasell, promove a produção de polipropileno com distribuição de composição bimodal em um único reator. Para alcançar tal resultado, existem zonas com diferentes condições operacionais neste reator que opera em fase gasosa.

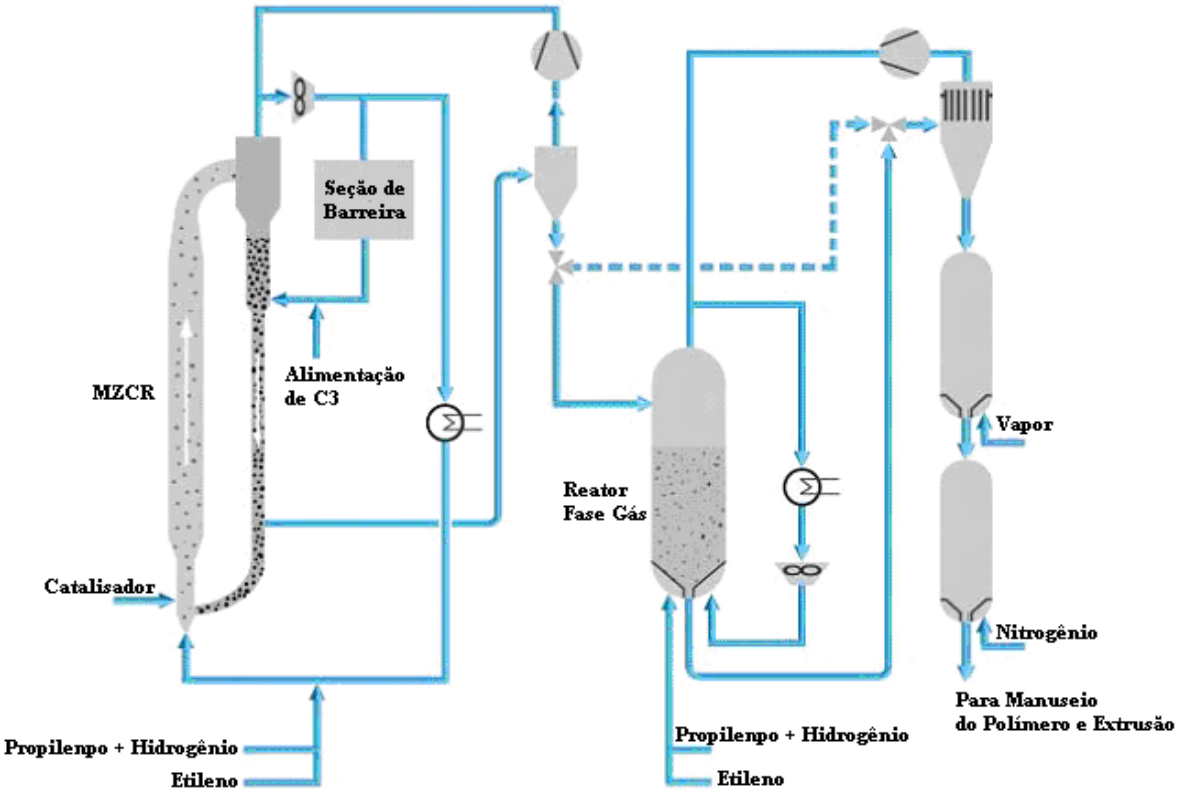



**Figura 8** – Esquema do processo Spherizone

**Fonte**: (Página do licenciador na internet)

Este processo é resultado da implantação de um reator multizona no esquema do processo Spheripol. Sua primeira corrida industrial é bastante recente, datado de 2002 na planta de Brindisi, Itália. Atualmente, outras duas plantas estão em operação, na Korea e na África do Sul.

O reator multizona (MZCR – Multizone Circulating Reactor) substitui dois reatores *bulk*, em *loop*, e uma corrente de *flash*. A LyondellBasell sugere que é possível a produção de todos os *grades* da tecnologia Spheripol e ainda outras especialidades.

### 2.3.2. Processos bulk

O processo **Spheripol**, também da LyondellBasell, pode ser observado no esquema da Figura 9. Este processo foi implantado em 1982. Segundo seus licenciadores, esta

configuração é capaz de produzir partículas esféricas que facilitam seu manuseio pós-produção (aditivação, *pelletização*, etc.)

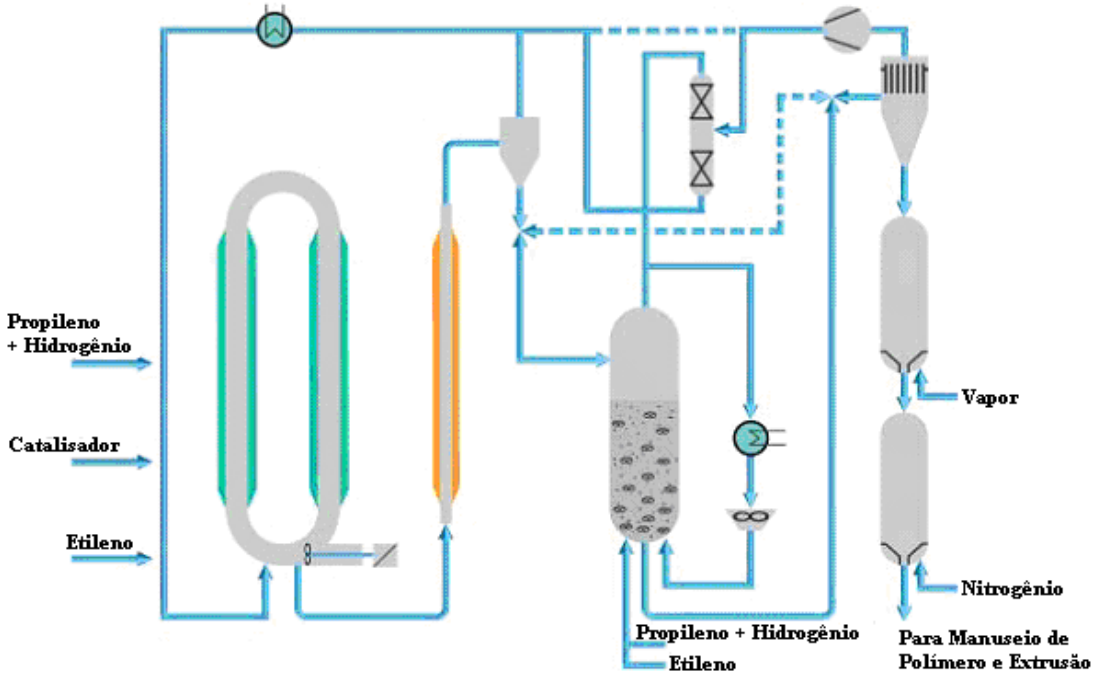



**Figura 9** – Processo Spheripol. Esquema simplificado

**Fonte:** (Página do licenciador na internet)

Este é o processo mais utilizado pelos produtores de polipropileno em todo o mundo. Os desenvolvedores da tecnologia também dizem que em comparação com os processos em fase gasosa, o Spheripol fornece maior faixa de *grades* de homopolímeros, copolímeros randômicos e terpolímeros (propileno, etileno e butileno), além de copolímeros heterofásicos resistentes ao impacto.

O reator em *loop* produz homopolímeros, copolímeros randômicos e terpolímeros em massa, ou seja, utilizando monômero propileno como solvente. No caso da produção de copolímeros de alto impacto, há necessidade de utilização de um ou dois reatores em fase gasosa.

O tempo de residência no reator *loop* é menor que em outros reatores mais convencionais, devido à elevada densidade do monômero e à elevada atividade dos catalisadores utilizados.

As distribuições de pressão, de temperatura e da concentração de catalisadores, além da transferência de calor, são uniformes, o que promove elevada eficiência do reator *loop*.

Em termos de dinâmica da partícula de catalisador e do polímero formado, há uma preocupação em se manter a morfologia. Para tal, há uma etapa de pré-polimerização, onde condições mais brandas permitem a formação de uma "capa" de polímero, o que prepara as partículas para enfrentar condições mais drásticas e fornecer maior atividade catalítica. (SAMSON ET AL, 1999; SEVERN ET AL, 2005)

A Tabela 4 mostra faixas de algumas propriedades alcançadas pelos polímeros produzidos pelo processo Spheripol.

**Tabela 4** – Dados fornecidos pelo licenciador da Tecnologia Spheripol

| ***Capacidade do Processo Spheripol*** | |
|---|---|
| MFI (g/10') | 0,3 a > 1600 |
| Insolúveis em xileno (%) | 90 a 99 % |
| Tamanho de partícula (mm) | 0,3 a 5,0 |
| Ponto de fusão (˚C) | 130 a 165 |
| Módulo de flexão (MPa) | 600 a > 2400 |
| Impacto IZOD a 23˚C (J/m) | 30 a 1000 |

A Mitsui desenvolveu o processo **HYPOL**, devidamente esquematizado na Figura 10.

Neste processo também existem reatores em fase líquida e reatores em fase gasosa. A produção de copolímeros requer a introdução de etileno ou outra alfa-olefina no quarto reator (WEI Et al, 2002).

Uma evolução do processo HYPOL, é o HYPOL II, muito semelhante ao processo Spheripol, descrito anteriormente.

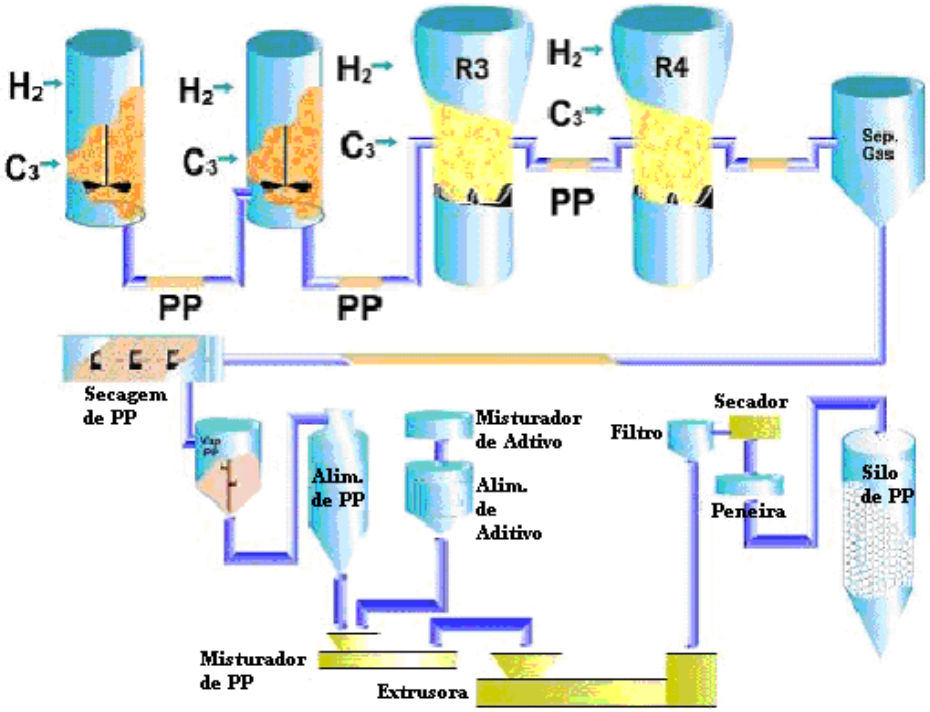



**Figura 10** – Processo HYPOL, da Mitsui. Esquema simplificado

**Fonte:** (www.propilven.com/sitio_ingles/pro_proceso.asp)

O processo **Borstar**, da Borealis, é representado na Figura 11. No caso de obtenção de homopolímero ou copolímero randômico, são utilizados o reator *loop* e o primeiro reator em fase gasosa.

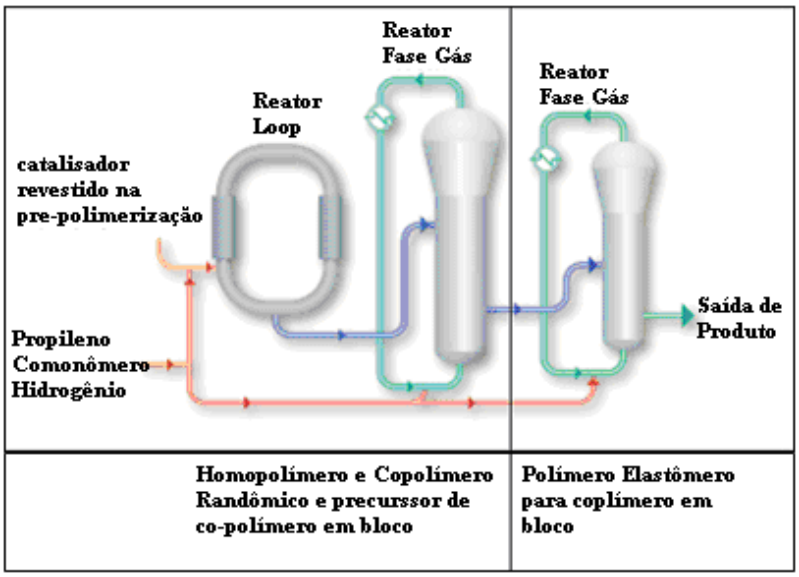



**Figura 11** – Processo Borstar, da Borealis

**Fonte:** (Chaves, 2005)

No caso da produção de copolímeros de alto impacto, é utilizado o segundo reator em fase gasosa.

Os processos de polimerização com monômero em fase líquida (*bulk*) são diferenciados pela utilização do monômero constituinte da cadeia polimérica como solvente da reação.

A polimerização *bulk* do propileno exige temperaturas abaixo de 100°C, dependentes das características do sistema catalítico empregado, e pressões moderadamente elevadas. A Tabela 5 mostra condições de saturação do polipropileno.

**Tabela 5** – Condições de saturação do propileno

| Temperatura (˚C) | Pressão (atm) |
|---|---|
| -3,15 | 5,38 |
| 6,85 | 7,22 |
| 16,85 | 9,50 |
| 26,85 | 12,27 |
| 36,85 | 15,57 |
| 46,85 | 19,46 |
| 56,85 | 24,04 |
| 66,85 | 30,00 |
| 76,85 | 35,55 |
| 81,85 | 39,00 |
| 86,85 | 42,70 |
| 91,85* | 47,02 |

**Fonte**: Adaptado de Perry's Chemical Handbook, 6 edição, página 3-218.

* Ponto crítico

### 2.3.3. Processos suspensão-lama

Neste tipo de processo, utiliza-se um solvente onde o polímero formado permanece em suspensão. Ao final do processo o produto deve ser separado do solvente, gerando uma espécie de lama. Os maiores problemas encontrados neste tipo de processo é a remoção de

calor, a remoção de produtos (polímeros) e a separação do diluente (hexano, heptano, isopentano). As condições de operação variam entre temperaturas de 70 e 90°C e pressões de 2 a 24 bar Os tempos de residência são menores que os encontrados nos processos em fase gasosa, entre 0,5 e 1,0 h (SEVERN ET AL., 2005).

## 2.4. Catalisadores Ziegler-Natta

Até a década de 50, a polimerização de olefinas só era possível em condições extremamente drásticas de pressão (2000 atm) e temperatura (200-300°C). A descoberta de sistemas catalíticos baseados em elementos de transição foi resultado de pesquisas paralelas de dois grupos independentes: o de Karl Ziegler, na Alemanha e o de Giulio Natta, na Itália. Os dois pesquisadores dividiram o prêmio Nobel de química de 1963 e deram início a uma área ainda hoje desafiadora, a dos sistemas catalíticos estereoespecíficos para produção de poliolefinas em condições brandas, popularmente conhecidos como catalisadores Ziegler-Natta.

Em primeira instância, Ziegler havia descoberto que a adição de um metal de transição, no caso níquel, sob pressões moderadas e temperaturas relativamente baixas, mostrava certo grau de polimerização quando se utilizava o monômero etileno. Até aquela época, só se podia produzir o polietileno de baixa densidade (PEBD), via processos em alta pressão e temperatura.

Na Itália, o grupo de Natta utilizou catalisadores do tipo Ziegler com o propileno, 1-buteno, estireno, etc., chegando a estereoisômeros cristalinos (KAROL, 1985). Os primeiros resultados com o propileno mostraram uma goma, não muito útil para as finalidades dos plásticos tais como conhecemos atualmente. O fato se deveu à obtenção de grande teor de cadeias atáticas.

Os catalisadores foram evoluindo ao longo do tempo, o que deu origem a uma taxonomia que os diferencia. Desta maneira, são conhecidos os catalisadores de primeira, segunda, terceira e quarta gerações. Essa denominação não é oficial, uma vez que alguns autores subdividem alguns dos grupos.

Os catalisadores de primeira geração eram baseados em cristais de $TiCl_3$ e o cloreto de dietilalumínio, DEAC, ($AlEt_2Cl$) ou trietilalumínio, TEAL, ($AlEt_3$) como cocatalisador. Os polímeros resultantes possuíam resíduo catalítico elevado e também alto teor de cadeias atáticas, no caso do polipropileno, ou seja, os catalisadores mostravam baixas atividades e esteroespecificidade.

COUTINHO E OLIVEIRA (2006) citam as principais rotas para a obtenção de $TiCl_3$, reproduzidas a seguir.

$$TiCl_4 + H_2 \xrightarrow{400-800\,°C} \alpha - TiCl_3\ (1^a\, forma\ obtida) \qquad \textbf{(2.59)}$$

$$TiCl_4 + Al \longrightarrow \beta - TiCl_3 \cdot xAlCl_3 \qquad \textbf{(2.60)}$$

$$\beta - TiCl_3 \cdot xAlCl_3 \xrightarrow{140-160\,°C} \delta - TiCl_3 \cdot xAlCl_3 \qquad \textbf{(2.61)}$$

$$TiCl_4 + AlR_2Cl \longrightarrow \beta - TiCl_3 \cdot xAlCl_3 \qquad \textbf{(2.62)}$$

As autoras mostram um esquema de interconversão das possíveis formas cristalinas (α, β, γ e δ) do $TiCl_3$, apresentado na Figura 12, onde as formas α, γ e δ são de cor violeta, enquanto a forma β, menos estereosseletiva, é marrom.

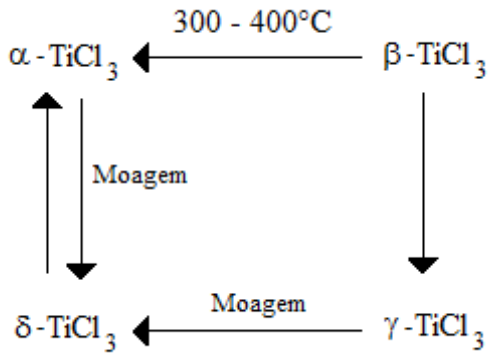



**Figura 12** – Interconversão entre estruturas cristalinas do $TiCl_3$

É possível utilizar um terceiro elemento além do catalisador e cocatalisador. Por se tratar de uma base de Lewis, e, portanto, apresentar características de um doador de elétrons, este

terceiro elemento é conhecido como **doador externo de elétrons**. A designação 'externo' refere-se à adição do doador após a síntese do catalisador.

A segunda geração de catalisadores envolve a adição de um doador interno de elétrons, ou seja, uma base de Lewis durante o preparo do catalisador. Esta modificação foi responsável por um aumento na atividade do catalisador e em sua estereoespecificidade, gerando polímeros com baixos teores de atáticos.

À época, diésteres eram utilizados como doadores internos de elétrons. Durante as reações de polimerizações havia remoção destes por meio de reações com o cocatalisador. Os doadores externos de elétrons continuaram, então, a exercer um papel fundamental, pois eram reinseridos nos sítios não-estereoespecíficos antes bloqueados pelos doadores internos removidos.

De forma a elevar a atividade do sistema catalítico, a terceira geração de catalisadores avançou para a utilização de sítios ativos suportados em cloreto de magnésio ($MgCl_2$). À impregnação dos sítios na estrutura cristalina do $MgCl_2$ denomina-se ativação do suporte, que pode ser física (moagem) ou química (precipitação). O resultado obtido foi a maior estereorregularidade das cadeias poliméricas, ou seja, menor teor de polímeros atáticos e elevada atividade catalítica (TATIZAWA, 1989).

Na geração anterior de catalisadores, a incorporação dos doadores internos de elétrons era principalmente realizada de forma mecânica, através de moinhos (FORTE E COUTINHO, 1996B). Os avanços técnicos permitiram que a incorporação dessas bases fosse realizada quimicamente, o que proporcionou o controle da morfologia das partículas catalíticas e, consequentemente, a morfologia das partículas de polímero pelo fenômeno de réplica (PATER ET AL., 2001), conforme Figura 13. Com este controle, foi permitida a produção de esferas de polímeros, teoricamente prontas para ser ensacadas e vendidas. Entretanto, alguns problemas encontrados nas plantas de produção de polímeros não permitem dispersão estreita para os diâmetros de partículas produzidos, o que gera mau funcionamento dos equipamentos para processamento, em uma etapa posterior de transformação do plástico.

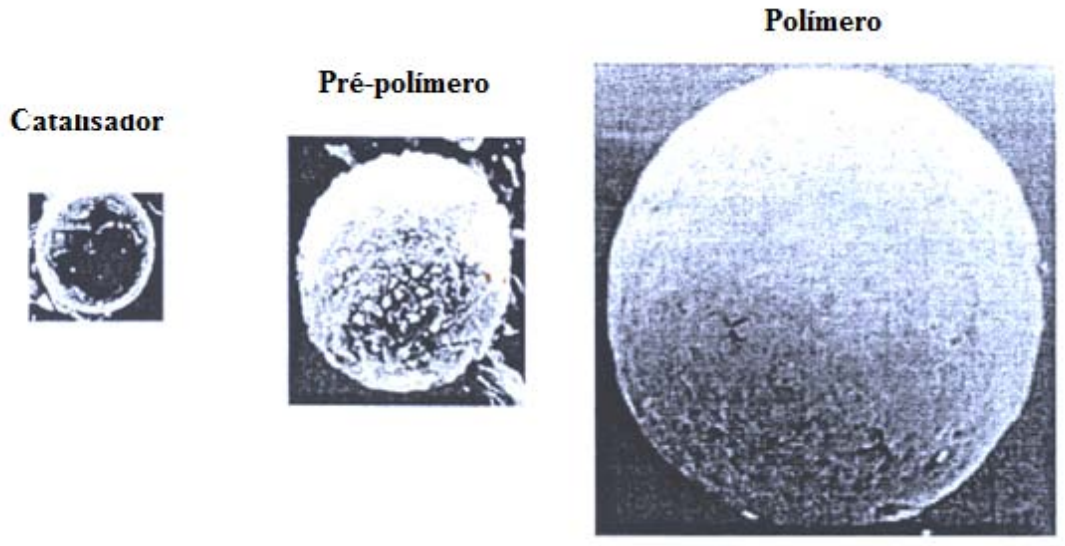



**Figura 13** – Fenômeno de réplica do catalisador

SACCHI ET AL (1992) e FORTE E COUTINHO (1996B) pesquisaram a influência de diferentes doadores externos sobre as propriedades dos polímeros, como por exemplo, massa molar e a distribuição de massas molares, além do teor de insolúveis em xileno, que está associado às cadeias não-atáticas.

Em geral, os doadores internos de elétrons são diésteres de alquila, enquanto os doadores externos de elétrons são alquil alcóxi silanos. Essas estruturas, por possuírem certa polaridade, devido aos grupos alcóxi, se ligam aos sítios ativos, em substituição aos doadores internos (bases de Lewis mais fracas). A Tabela 6 mostra a evolução dos catalisadores Ziegler-Natta, de acordo com avanços em sua composição e estrutura.

Enquanto os doadores internos são adicionados no preparo do catalisador, os doadores externos formam complexos com o cocatalisador. Alguns autores (PATER ET AL., 2001), (PATER ET AL., 2002), (PATER ET AL., 2003) e (SOARES E HAMIELEC, 1996 [A, B]), adicionam o cocatalisador e o doador externo ao meio reacional e, após um período para formação do complexo, caracterizando uma etapa de pré-contato antes da adição do catalisador.

Algumas pesquisas retratam que a concentração de hidrogênio acelera as taxas iniciais de reação de polimerização até um determinado patamar, uma vez que suas moléculas ativam

centros ativos dormentes (PATER ET AL., 2002), (PATER ET AL., 2003) e (SOARES E HAMIELEC, 1996 [A, B]).

**Tabela 6** – Características de catalisadores do tipo Ziegler-Natta de diversas gerações

| Geração | Período | Composição e estrutura | Atividade (KgPP/gcat) | Índice de isotaticidade (%) |
|---|---|---|---|---|
| **1ª** | 1957-70 | $3TiCl_3 \cdot AlCl_3/AlEt_2Cl$ | 0,8 – 1,0 | 88-91 |
| **2ª** | 1970-78 | $TiCl_3/AlEt_2Cl$ + diéster | 3 - 5 | 95 |
| **3ª** | 1978-80 | $TiCl_4$/éster/$MgCl_2$ + $AlEt_3$/éster | 5 - 15 | 98 |
| **4ª** | 1980 | $TiCl_4$/diéster/$MgCl_2$ + $AlEt_3$/silano | 20 - 60 | 99 |
| | | $TiCl_4$/éter/$MgCl_2$ + $AlEt_3$ | 50 - 120 | |
| **5ª** | 1980 – dias atuais | Zirconoceno + MAO<br>Ziegler-Natta + catalisadores de sítio único | $5 - 9 \cdot 10^3$ | 90 - 99 |

**Fonte**: (CUNHA, 2009)

PATER ET AL. (2002) desenvolveram uma relação para definir a concentração de sítios dormentes (D):

$$D = \frac{C^*}{1 + \frac{K_1}{K_3}} \qquad \textbf{(2.1)}$$

Tal que C* é a concentração de sítios ativos, $K_1$ é uma constante para reações de inserção errônea de monômero e $K_3$ é a constante de reação de ativação do sítio dormente.

$K_1$ está diretamente relacionada à produção de sítios dormentes. Nota-se que *D* nunca será igual a *C**, caso contrário, não ocorreria reação.

Os autores ainda sugeriram a Equação 2.2 para modelar a dependência das taxas inicias de reação com a concentração de hidrogênio.

$$R_{p,0} = A \cdot (1 - B \cdot e^{-cH_2}) \qquad \textbf{(2.2)}$$

SOARES E HAMIELEC (1996 [B]) mostraram uma característica já levantada por (NATTA, 1959): a influência do hidrogênio sobre os catalisadores pode ser revertida, caso o mesmo seja suprimido do meio reacional, ou incluído no mesmo.

Ainda neste trabalho, os autores sugerem a existência de vários tipos de sítios ativos. Cada um dos quais possuem atividade e estereoespecificidades diferentes, o que dá origem a grande dispersão de massas molares e, no caso de copolímeros, também de composição.

A maioria dos autores, entretanto, concorda que muito ainda há a se descobrir sobre a relação entre sítios ativos, morfologia do catalisador e a estrutura química dos doadores internos e externos de elétrons e, em âmbito mais amplo, como essas variáveis atuariam nas propriedades finais dos polímeros.

A morfologia das partículas de catalisadores pode ser controlada através da formação de adutos no suporte utilizado. O mais comumente citado em literatura é o cloreto de magnésio ($MgCl_2$) (FORTE E COUTINHO, 1996[A]), (PATER, ET AL., 2002), (SACCHI ET AL., 1992), (PATER ET AL., 2003) e (NETO E PINTO, 2001), que pode ser preparado na presença de etanol anidro, posteriormente evaporado, dando origem a micro-canais nos cristais de $MgCl_2$. Estes são cuidadosamente formados geralmente em precipitação em algum solvente orgânico apolar (hexano, isoparafinas, etc.) (FORTE E COUTINHO, 1996A).

Vários modelos para crescimento de partículas de polímeros são propostos. Os mais comuns são o modelo de centro sólido, onde o catalisador oferece somente sua superfície externa para localização dos centros ativos; o modelo do centro polimérico, onde o polímero fragmenta o catalisador; o modelo do fluxo polimérico (Figura 14), em que o polímero conduz radialmente os fragmentos de catalisador e o modelo multigranular, que transforma cada

fragmento do catalisador em um pequeno representante do modelo de centro sólido (PATER ET AL, 2001).

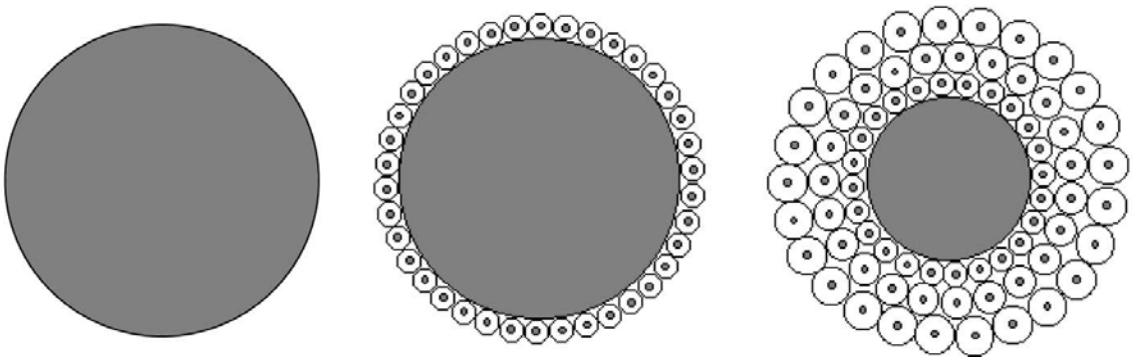


**Figura 14** – Modelo do fluxo polimérico

**Fonte:** (PATER ET AL, 2001)

As características desejáveis para os candidatos a suporte de catalisador são: elevada porosidade, resistência mecânica nas condições operacionais dos reatores de polimerização e friabilidade (resistência à abrasão), devido às características hidrodinâmicas das cadeias poliméricas em formação.

Em resumo, os principais componentes de um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta são o suporte, o componente ativo (metal de transição), o co-catalisador, o doador interno de elétrons e o doador externo de elétrons. A Tabela 7 mostra algumas condições reacionais utilizadas na literatura técnica.

**Tabela 7** – Condições reacionais encontradas na literatura

| Al/Ti* | Al/Si** | Cat | T (˚C) | Tempo (min) | [M] | $H_2$ | Fase | Referência |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 735 | 45 | | 70 | 75 | 31,6 mol | | Líquida | Pater et al, (2002) |
| 12 mol/mol | 3,4 | 88 – 600 mg | 20 | 75 - 180 | 192 – 3136 mg | | Lama | Pater et al, (2001) |
| 735 | 45 | 10 | 40 - 80 | 75 | 31,6 mol | 0 mol<br>0,069 mol<br>0,21 mol<br>0,66 mol | Líquida | Pater; Weickert; Von Swaaij, (2003) |
| 170 | 0<br>1<br>15<br>20<br>50<br>85 | 0,04 g (0,016 mmol de Ti) | 60 | 120 | 1 atm | | Lama | Forte e Coutinho, (1996) |
| 50<br>85<br>125<br>170<br>340 | 10 | 0,006 g (0,003 mmol de Ti) | 70 | 120 | 30 atm | 0 mol<br>0,14 mol<br>0,305 mol<br>0,39 mol<br>0,45 mol<br>0,60 mol | Líquida | |
| 100 | 100 | 25 – 35 mg | 60 | 60 | | | Lama | Sacchi et al., (1992) |

*Al/Ti é a razão molar entre o alquilalimínio e o teor de titânio do catalisador.

**Al/Si é a razão molar entre o alquilalumínio e o doador externo de elétrons.

### 2.5. Produção nacional de polipropileno

A Tabela 8 mostra a evolução da produção, importação e exportação no Brasil entre 1999 e 2007. A capacidade instalada teve um aumento de cerca de 300.000 t/ano em 6 anos.

**Tabela 8** – Dados de mercado para Polipropileno no Brasil em 1.000 toneladas. Os valores para vendas internas incluem vendas internas para exportação de artefatos de plástico

| PP | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Capacidade Instalada** | 1.130 | 1.130 | 1.150 | 1.325 | 1.325 | 1.425 | 1.425 | 1.425 | 1.425 | 1.915 |
| **Produção** | 787 | 848 | 832 | 891 | 1.011 | 1.130 | 1.212 | 1.235 | 1.293 | 1.262 |
| **Importação** | 47 | 67 | 82 | 81 | 83 | 64 | 86 | 105 | 166 | 186 |
| **Exportação** | 125 | 137 | 97 | 62 | 156 | 158 | 228 | 223 | 245 | 175 |
| **Vendas Internas** | 624 | 663 | 729 | 847 | 849 | 976 | 905 | 1.009 | 1.065 | 1.042 |
| **Consumo aparente** | 709 | 778 | 817 | 910 | 938 | 1.036 | 1.070 | 1.117 | 1.214 | 1.273 |

**Fonte**: Plásticos em Revista, *O Plástico no Brasil*, Agosto 2005, nº 507, Ano 43, 10ª edição, p. 78 e Guia ABIQUIM 2000 a 2009

As plantas montadas no Brasil seguem licenciamento basicamente da LyondellBasell, com a conhecida tecnologia Spheripol. Entretanto, a Quattor, atualmente Nova Braskem, mantém uma de suas plantas, a da Bahia, com produção de 125.000 toneladas ao ano, operando sob o sistema aprimorado da Hercules, já extinta, e uma planta no Rio de Janeiro, com capacidade de 200.000 toneladas (ampliada para 300.000 t, em 2008), com o processo *Lipp Shac*. (PLÁSTICOS EM REVISTA, 2005)

## 2.6. Caracterização e propriedades do polipropileno

Existe uma faixa de aplicação muito ampla para o polipropileno. Suas características são indicadas para utilização em fibras, filmes, objetos injetados e termoformados. Entretanto, a utilização adequada depende das propriedades físico-químicas e mecânicas do produto em questão.

Dependendo dos processos de produção descritos anteriormente nesta revisão bibliográfica é possível produzir vários *grades* próprios para obtenção das aplicações (fibras, filmes, etc.) da relação supra mencionada.

A seguir estão listadas as principais propriedades dos polipropilenos. É importante observar que copolímeros randômicos e copolímeros de alto impacto ou heterofásico (copolímeros em bloco) possuem características diferenciadas dos homopolímeros, como propriedades ópticas (elevadas transparência e brilho) e resistências mecânicas e ao impacto, respectivamente. (MAIER E CALAFUT, 1998; VASILE, 2000)

### 2.6.1. Propriedades microestruturais

Devido às características estruturais do propileno, é possível a formação de isômeros estruturais de polipropileno. Estas formações estereorregulares são função da forma e do tipo dos sítios catalíticos utilizados nas reações. Desta maneira, catalisadores Ziegler-Natta podem fornecer polipropilenos atático e isotático, em variação bastante elevada de pesos moleculares, enquanto catalisadores metalocênicos podem formar também polímeros sindiotáticos, todos com baixa polidispersão.

Através de análises de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) podem-se identificar seqüências monoméricas de até nove unidades, dependendo da resolução do equipamento utilizado, neste caso de 600 MHz (GALLAND E TAVARES, 2004).

A Figura 15 mostra a representação de tríades (sequência de três unidades monoméricas) atáticas, isotáticas e sindiotáticas. As identificações *m (meso)* e *r (rac)* representam, respectivamente, grupos metila de um mesmo lado do plano da cadeia principal e grupos metila invertidos em relação a esse mesmo plano (GALLAND E TAVARES, 2004). Essas estruturas originam cristais que conferem propriedades diversas aos polímeros (ODIAN, 2004).

A Figura 16 mostra um exemplo de espectro de RMN para polipropilenos isotáticos a partir de análise a 125ºC em $d_2$-tetracloroetano. Os espectros comparam a taticidade de polipropilenos obtidos via catálise Ziegler-Natta e via catálise metalocênica (HOYOS ET AL., 2007).

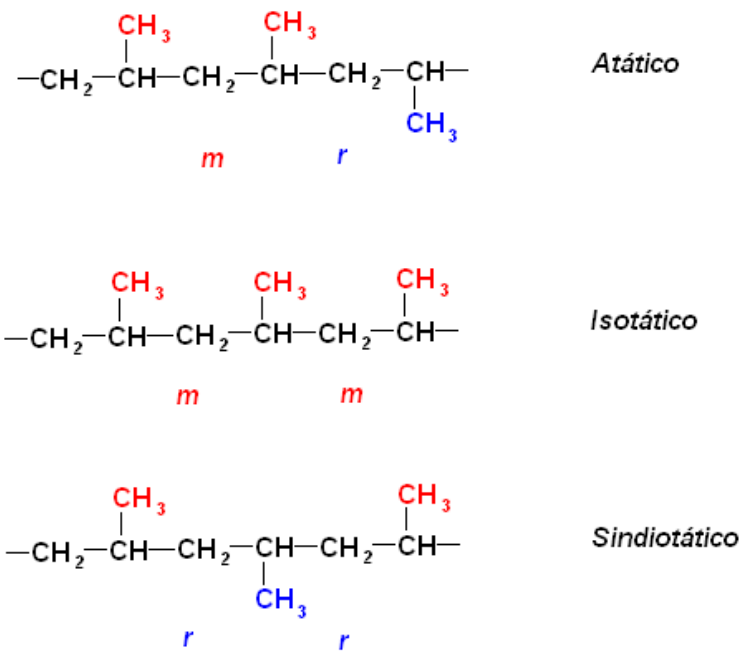



**Figura 15** – Tríades que caracterizam o polipropileno atático, isotático e sindiotático

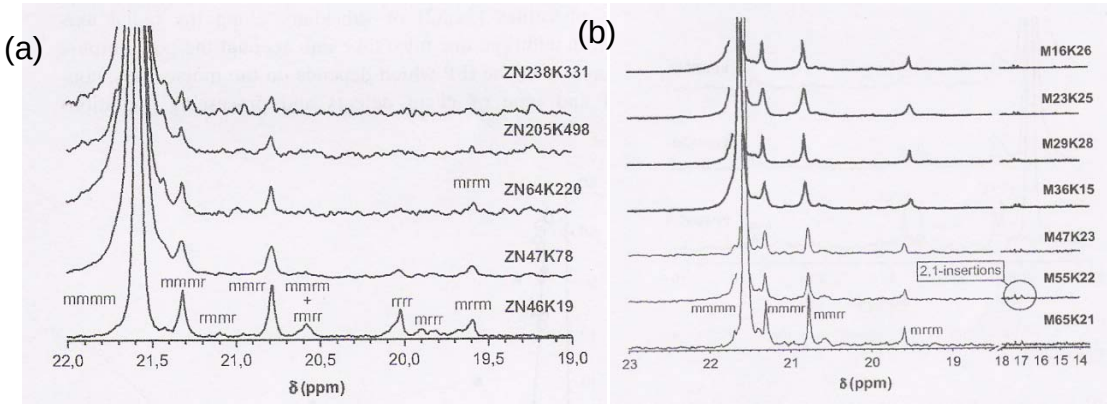



**Figura 16** – Comparação entre espectros de RMN para polipropilenos isotáticos obtidos (a) via catálise Ziegler-Natta e (b) via catálise metalocênica

**Fonte:** (HOYOS ET AL., 2007)

Nota-se a existência de mais espécies de pentades nos polímeros obtidos via catálise Ziegler-Natta, o que é natural, devido à existência de diferentes sítios ativos e de estereosseletividade mais baixa que na catálise metalocênica.

As massas molares médias das amostras crescem na direção de cima para baixo nos espectros de RMN. Desta maneira, as amostras ZN 238K331 e M16K26 possuem massas

molares menores, enquanto as amostras ZN46K19 e M65K21 possuem massas molares maiores.

O teor de cristalinidade das amostras pode ser calculado através de DSC (*Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria de Varredura Diferencial), onde se considera normalmente o valor de entalpia para a fusão teórica de uma amostra de polipropileno isotático 100% cristalina como 209 J/g (HOYOS ET AL, 2007) e (MACHADO E MATOS, 2004).

Desta maneira, a partir da razão entre a entalpia para fusão da amostra de interesse e a entalpia para fusão de uma amostra 100% cristalina, obtém-se o teor de cristalinidade, $\chi$ (2.3) (LUCAS ET AL, 2001).

$$\chi = \frac{\Delta H_a}{\Delta H_{100\%}} \cdot 100\% \qquad \textbf{(2.3)}$$

O polipropileno isotático pode apresentar-se em três formas cristalinas: monoclínico (forma α), pseudohexagonal (forma β) e ortorrômbica (forma γ). Todas elas podem ser caracterizadas por difração de raios-X. A Figura 17 mostra as formas cristalinas conhecidas.

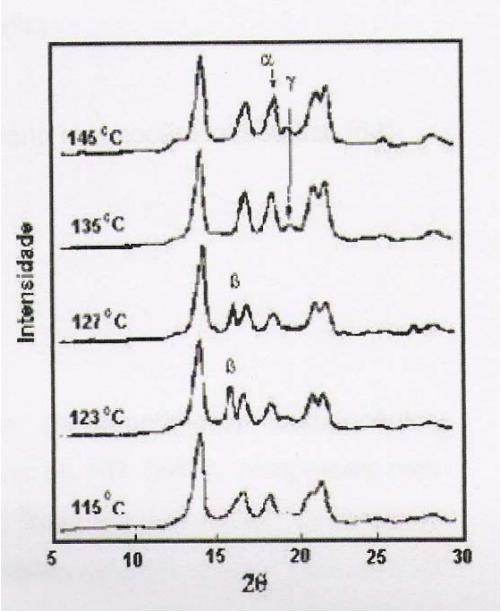



**Figura 17** – Difratograma de amostra de polipropileno isotático. Notar a presença de cristais tipo α, β e γ

A forma γ (ortorrômbica) pode ser correlacionada à presença de defeitos de regiosseletividade (defeitos de inserção de monômero - inserção 1,1 ou 2,2 - Figura 18) e/ou defeitos de estereorregularidade (aparecimento de díades sindiotáticas, ou atáticas).

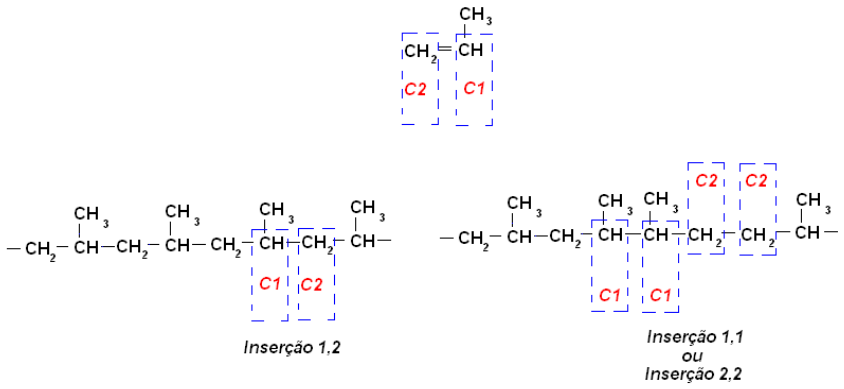



**Figura 18** – Defeitos na cadeia de polipropileno: inserção 1,1 ou inserção 2,2

A forma β está relacionada à presença de algum tipo de agente nucleante ou a uma determinada metodologia para cristalização com gradiente de temperatura (BOND ET AL., 1999 *APUD* CHAVES, 2005)

A Figura 19 mostra alguns modelos de agregados cristalinos para polímeros.

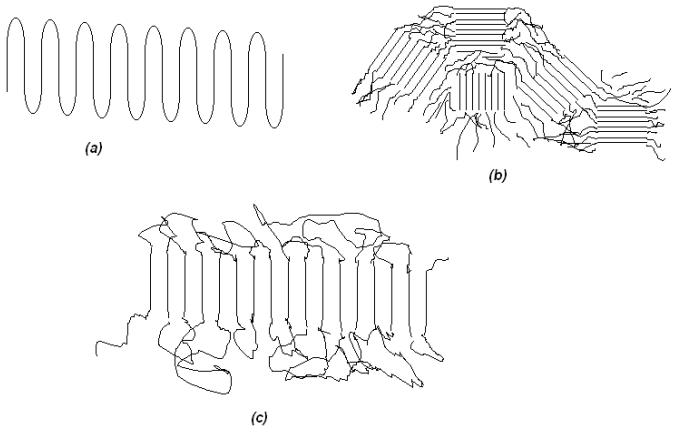



**Figura 19** – Modelos de agregados cristalinos. (a) Lamela de cadeia dobrada com reentrada adjacente, (b) micela franjada, (c) lamela de cadeia dobrada com reentrada não-adjacente

Quando as macromoléculas são agrupadas, elas não possuem o formato das células unitárias, mas de agregados cristalinos. A micela franjada foi o primeiro modelo sugerido para explicar a cristalização das macromoléculas. O modelo subsequente foi o lamelar com reentrada na lamela adjacente proposto por Keller. Mais tarde, Flory desenvolveu o modelo das lamelas sem reentrada adjacente.

Segundo BAUMHARDT NETO (2004), o modelo de Keller representa cristais de polímeros formados a partir de soluções poliméricas.

A solubilidade de polímeros em xileno é uma metodologia para determinação do teor de cadeias atáticas. É encontrada em literatura a extração em pentano, hexano, heptano, octano e xileno (CHAVES, 2005) e (VIRKKUNEN ET AL., 2004). A fração insolúvel é separada, seca e pesada para fornecer o teor de polímero não-atático. Por outro lado, a fração solúvel diz respeito ao polímero atático e frações de baixa massa molar. O ensaio de solubilidade em xileno é padronizado pela norma ASTM 5492. As frações obtidas devem ser analisadas por técnica de RMN

VIRKKUNEN ET AL. (2004) montaram uma distribuição de taticidade através do fracionamento de polipropileno preparado com catalisador Ziegler-Natta suportado (fase heterogênea). A técnica baseou-se no percntual de díades /tríades em função das frações de massa molar.

É também possível a utilização da técnica de TREF (*Temperature Rising Elution Fractionation* – Fracionamento por eluição em temperaturas crescentes). Essa metodologia se baseia na cristalização de diferentes frações em uma coluna e posteriormente eluídas com um solvente e com o aumento de temperatura. Cada fração é dissolvida em uma temperatura diferente (VIRKKUNEN ET AL., 2004), (COSTEAUX ET AL., 2002), (BEIGZADEH ET. AL, 2001) e (XU ET AL., 1998).

Segundo VIRKKUNEN ET AL. (2004), na introdução de seu trabalho, as técnicas de CRYSTAF (*Crystallization Analysis Fractionation* – Fracionamento para análise de cristalização), SIST (*Stepwise Isothermal Segregation Technique* – Técnica de Segregação Isotérmica em etapas) e SSA (*Successive Self-Nucleation and Annealing* – auto-nucleação e

congelamento sucessivos) possuem vantagens em relação ao TREF devido ao elevado consumo de solvente e ao tempo de análise necessários nesta última. As técnicas calorimétricas, excluindo CRYSTAF, podem informar sobre a existência de defeitos nas cadeias de polipropileno e não somente nas diferenças de taticidade intermoleculares, como é o caso da TREF e CRYSTAF.

### 2.6.2. Propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas dos plásticos dependem bastante das propriedades microestruturais dos mesmos. Desta maneira, plásticos não-cristalinos, como o poliestireno atático, não possuem temperatura de fusão, apenas temperatura de transição vítrea. Esta se caracteriza como sendo a temperatura em que as moléculas começam a ter um determinado grau de liberdade, ou seja, possuem energia suficiente para pequenos movimentos.

A técnica mais empregada para caracterização de temperatura de fusão, cristalização e temperatura de transição vítrea é a calorimetria de varredura diferencial (DSC).

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA – *Dinamical-mechanical thermal analysis*) também pode ser utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea.

Devido ao perfil probabilístico das reações de polimerização e das cadeias extensas dos polímeros, não se pode caracterizá-los apenas por um valor de massa molar. Portanto, são necessários outros conceitos além dos que são correntes na química de moléculas pequenas.

A massa molar numérica média ($\overline{M_n}$) é baseada no número de moléculas da espécie i, $N_i$, com massa molecular $M_i$, Equação (2.4) (LUCAS ET AL., 2001).

$$\overline{M_n} = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Esse parâmetro pode ser calculado pelas propriedades coligativas de soluções de polímeros (pressão osmótica, abaixamento da pressão de vapor, abaixamento do ponto de congelamento, elevação do ponto de ebulição) ou por determinação dos grupos terminais, além de

cromatografia de exclusão por tamanho (SEC – *Size Exclusion Cromatography*), que também é conhecida como cromatografia de permeação em gel (GPC – *Gel Permeation Cromatography*).

A massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$) leva em consideração a fração mássica das espécies presentes na amostra. Desta maneira, têm mais representatividade as amostras com maior massa molar, Equação 2.5.

$$\overline{M_w} = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \qquad \textbf{(2.5)}$$

As técnicas utilizadas para determinação do $\overline{M_w}$ são espalhamento de luz (*Light Scattering*), espalhamento de raios-X a baixos ângulos, ultracentrifugação e cromatografia de permeação em gel (GPC) (LUCAS ET AL., 2001)

Em geral, esses são os dois parâmetros utilizados na caracterização do polímero. A relação entre essas duas medidas ($\frac{M_w}{M_n}$) é conhecida como a polidispersão do polímero (PD), e traz informações sobre a forma da curva de distribuição de massa molar.

Também são conhecidas e bastante utilizados outros dois tipos de massa molar: a massa molar viscosimétrica ($M_v$) e a massa molar zeta ($M_z$). A primeira é obtida através de uma relação entre a massa molar e a viscosidade de uma solução ($\eta$). A Equação 2.6 mostra essa relação, onde *a* e *K* são constantes dependentes do polímero, do solvente e da temperatura de realização do ensaio de viscosidade.

$$[\eta] = K(\overline{M_v})^a \qquad \textbf{(2.6)}$$

$\overline{M_v}$ também pode ser representada pela seguinte equação:

$$\overline{M_v} = \left( \frac{\sum N_i \cdot (M_i)^{1+a}}{\sum N_i \cdot M_i} \right)^{\frac{1}{a}} \qquad \textbf{(2.7)}$$

A massa molar zeta ($\overline{M_z}$) dá importância ainda maior à fração mássica que o $\overline{M_w}$. Ela é utilizada, por exemplo para quantificar o teor de modificador de alto peso molecular adicionado à borracha para estabilizar seu escoamento durante a estocagem (CANEVAROLO[(B)], 2004).

O índice de escoamento do fundido (MFI – *Melt Flow Index*) pode ser utilizado como um método rápido e qualitativo para os pesos moleculares dos polímeros.

LATADO ET AL. (2001) mostram um modelo empírico entre MFI e a massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$) Equação 2.8 para copolímeros de propileno e etileno.

$$\log(MFI) = a_1 \cdot \log(\overline{M_w}) + a_2 \cdot E_{Tprocesso} + a_3 \qquad \textbf{(2.8)}$$

no qual,

$a_1$, $a_2$ e $a_3$ são parâmetros a serem ajustados;
$E_{Tprocesso}$ = Teor de etileno incorporado no processo (percentagem mássica)

Este modelo está baseado em informações obtidas da literatura, donde se sabe da relação exponencial entre MFI e $\overline{M_w}$ (GAHLEITNER ET AL, 1995), (GAHLEITNER ET AL., 1996) e (EMBIRUÇU, 1998 *APUD* LATADO ET AL, 2001).

As propriedades dos polímeros estão intimamente ligadas às massas molares dos mesmos e às suas distribuições (LATADO ET AL, 2001) e (MATYJASZEWSKI, 2005).

### 2.6.3. Propriedades mecânicas

Não só a estrutura química e o processo de produção definem as propriedades mecânicas dos polímeros, o seu processamento também pode conferir características especiais, como flexibilidade e dureza.

MOURAD ET AL., (2005) estudaram os efeitos dos parâmetros do processamento através de estiramento em molde cônico (fiadora) nas propriedades mecânicas do polipropileno. Os autores utilizaram uma amostra de copolímero de propileno e etileno de MFI 0,8. As amostras foram fornecidas no formato de varetas entrosadas. Foi observado que acima de135ºC, o efeito da velocidade de estiramento e da razão de estiramento (razão entre a área da seção transversal inicial da barra de polipropileno e da área da seção transversal desta barra após estado estacionário do estiramento não forçado) sobre a tensão de estiramento é diminuído. Cabe ressaltar que os autores não utilizaram nenhum tipo de planejamento experimental nesta análise.

Através dos ensaios de tração, percebeu-se que no material não estirado havia escoamento do corpo de prova e o aparecimento de um pescoço (seção mais estreita), que podem estar associados ao rearranjo cristalino (domínios amorfos e domínios cristalinos orientados em direções diferentes ao do estiramento). Para amostras estiradas, observou-se aumento da rigidez e flexibilidade, mostrados pelo aumento da área abaixo da curva tensão-deformação, ou seja, da energia necessária para rompimento do material. Neste caso, não foram observadas tensões de escoamento, nem o aparecimento de pescoço nos corpos de prova. O módulo de elasticidade e a tensão de escoamento (*stress at yield*) aumentaram com a velocidade e com a razão de estiramento, mas diminuíram com o aumento da temperatura aplicada. Este comportamento parece estar de acordo com o aumento do cisalhamento nas condições de menor temperatura, maior velocidade de estiramento e maior razão de estiramento.

#### 2.6.3.1. Resistência à tração

Através dos ensaios de tração, pode-se avaliar o **Módulo de Young**, que é a variável que caracteriza o comportamento elástico do material em teste. A relação entre a tensão e a deformação pode ser comparada à constante elástica da Lei de Hooke (Equação 2.9).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \qquad \textbf{(2.9)}$$

tal que:

E = Módulo de Young
σ = Tensão (MPa)
ε = deformação

Nesta região, qualquer deformação é desfeita quando a tensão é retirada do corpo de prova. Ao final da região de alongamento (elástica), pode-se registrar a tensão máxima no alongamento, que é a maior tensão suportada pelo material quando ainda na região elástica.

Em geral o módulo de Young é a tangente da curva tensão-deformação, na deformação de 0,2% (MOURAD ET AL., 2005).

Após ultrapassar a tensão máxima no alongamento, tem início a região plástica, onde as deformações são permanentes.

Os perfis das curvas tensão-deformação dão informações sobre a rigidez, fragilidade e tenacidade do material em análise (CANTO E PESSAN, 2004). Esses autores mostram, de forma esquemática, como identificar cada um dos perfis mencionados através da Figura 20 a seguir.

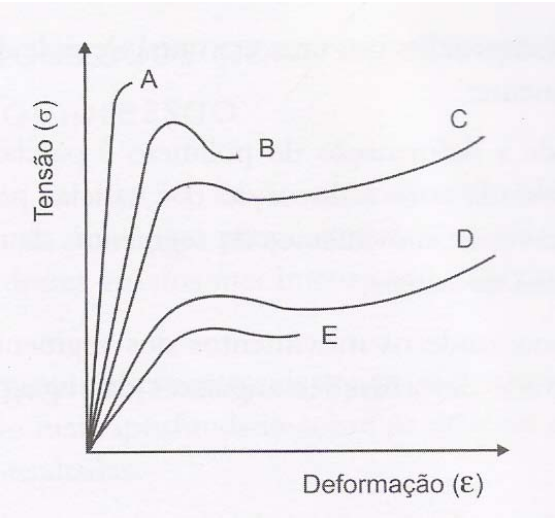



**Figura 20** – Curvas típicas tensão-deformação para polímeros

**Fonte:** (CANTO E PESSAN, 2004)

Segue abaixo a descrição das curvas representadas na Figura 20:

A curva A seria representativa dos polímeros com elevado módulo, mas sem região plástica. Este seria um material frágil. A curva B mostra um polímero com elevados módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão na ruptura e moderado alongamento na ruptura. O exemplo C representa polímeros com elevados módulo elástico, tensão no escoamento e alongamento na ruptura e resistência máxima à tração (maior tensão observada). Os materiais incluídos nesta classe são considerados tenazes e duros. A curva D mostra a curva característica para polímeros com baixos módulo de elasticidade e tensão de escoamento, porém elevadas elongação e tensão na ruptura. A curva E representa polímeros com baixos módulo de Young (elasticidade) e tensão no escoamento. O alongamento no ponto de ruptura varia de moderada a elevada.

BILLMEYER JR., (1971) sugere que algumas propriedades de polímeros, inclusive a resistência à tração, podem ser preditas pela Equação 2.10 a seguir.

$$TS = a - \frac{b}{\overline{M}_n} \qquad \textbf{(2.10)}$$

tal que:

TS = Resistência à tração (Tensile Strength)

a = constante a ser determinada

b = constante a ser determinada

$\overline{M_n}$ = Massa molar numérica média

CANTO E PESSAN, (2004) também mostram a influência da temperatura de realização do ensaio de resistência à tração e da velocidade de realização do mesmo sobre a curva característica do material, conforme Figuras 21 e 22.

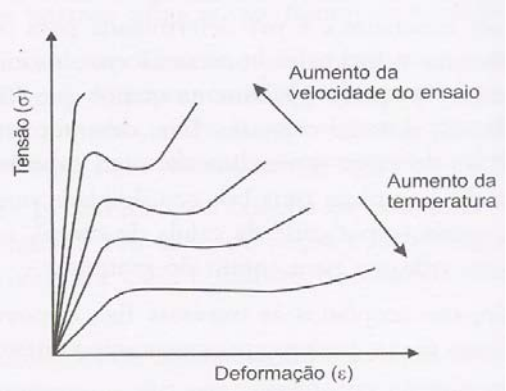



**Figura 21** – Influência da temperatura e da velocidade de realização de ensaio mecânico sobre a curva tensão-deformação

**Fonte:** (CANTO E PESSAN, 2004)

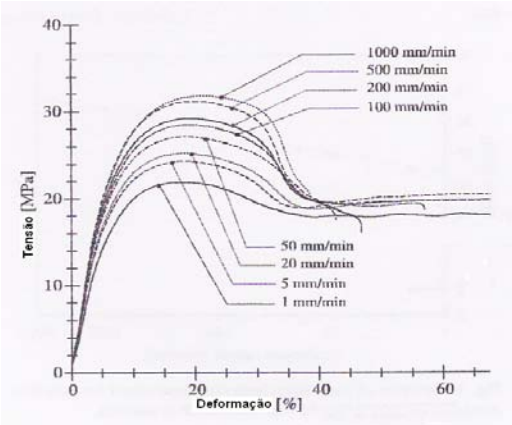



**Figura 22** – Influência da velocidade de realização de ensaio mecânico em corpo de prova de copolímero randômico de polipropileno

**Fonte:** (SAHIN E YAYLA, 2005)

Nota-se que quanto maior a velocidade do ensaio, conseguem-se maiores módulos de Young e tensão no escoamento, mas a tensão de ruptura segue um mesmo padrão. O alongamento na ruptura também diminui para ensaios com taxas de deformação maiores. Esse fenômeno ocorre, provavelmente, devido à reorganização dos domínios cristalinos e amorfos do material: quanto maior a velocidade de deformação, menor o tempo para reorganização das macromoléculas e o fluxo viscoso é menor. Portanto, o módulo elástico permanece maior. (SAHIN E YAYLA, 2005) e (CANTO E PESSAN, 2004).

SAHIN E YAYLA, (2005) ainda observaram o aparecimento de *stress-whitening* (esbranquiçamento por tensão) nas amostras que foram submetidas às menores taxas de deformação.

O aumento da temperatura favorece a mobilidade das moléculas e a diminuição da viscosidade, o que torna menores o módulo de Young, a tensão no escoamento e a tensão de ruptura. A deformação, no entanto, sofre aumento. Uma vez que as moléculas estão mais flexíveis e existe menor resistência (viscosidade) entre elas, o escoamento antes de sua ruptura é mais facilitado.

Esses autores descrevem três estágios para a deformação plástica:

(a) deformação-pré-pescoço da estrutura micro-esferulítica, que ocorre em toda a amostra;
(b) Grande deformação no pescoço, responsável pela transformação da estrutura esferulítica em estrutura fibrilar;
(c) Deformação pós-pescoço da estrutura fibrilar.

CANTO E PESSAN, (2004) listam os fenômenos associados aos diferentes mecanismos moleculares presentes na deformação dos materiais poliméricos:

(a) Fluxo viscoso: Neste caso, a deformação do polímero é irreversível e está associada a movimentos de deslizamento das cadeias poliméricas;
(b) Elasticidade da borracha: Este fenômeno está associado à existência de uma rede tridimensional, onde a movimentação entre as cadeias é dificultada, por isso, é

possível que as cadeias retornem às suas posições originais, diminuindo a possibilidade de deformação permanente;

(c) Viscoelasticidade: A deformação do polímero é parcialmente reversível, porém dependente do tempo. Está associada com a distorção das cadeias poliméricas em relação às suas conformações de equilíbrio, através de movimentos de segmentos da cadeia molecular do polímero envolvendo as ligações primárias da cadeia;

(d) Elasticidade Hookeana: Os movimentos dos segmentos de cadeia são restritos e envolvem somente estiramentos e deformações angulares das ligações primárias das cadeias do polímero.

#### 2.6.3.2. Resistência ao impacto

Através dos ensaios de resistência ao impacto pode-se determinar a tenacidade de um material. Esta propriedade está relacionada com a energia que o material consegue absorver ou com sua capacidade de deformar (HAGE JR., 2004 e VAN VLACK, 1994).

Segundo HAGE JR (2004), a resistência ao impacto depende de muitas variáveis externas, como velocidade de realização do ensaio, temperatura ambiente, geometria dos corpos de prova, condições de fabricação dos corpos de prova, etc.

Quanto maior o teor de borracha ou domínios elastoméricos na matriz polimérica, mais tenaz se torna o material. Essa afirmação pode ser comprovada quando se comparam resistências à tração de poliestireno comum com poliestireno de alto impacto (HIPS), ou homopolímeros de polipropileno com copolímeros de propileno e etileno, onde as moléculas de polietileno e os domínios amorfos de polipropileno fornecem características elastoméricas.

A Tabela 9 mostra a tenacidade conferida ao poliestireno e ao polipropileno depois de adicionada uma fase elastomérica nessas matrizes. É importante verificar, que, por outro lado, propriedades como o módulo de elasticidade e a resistência à tração diminuem com o aumento da tenacificação dos polímeros (GRASSI ET AL, 2001).

**Tabela 9** – comparação entre resistência ao impacto para poliestireno comum (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), homopolímero de propileno (PP) e co-polímero randômico propileno-co-etileno (cPP)

| Polímero | Resistência ao impacto (J/m) |
|---|---|
| **GPPS[a]** | 14 |
| **HIPS[b]** | 140 |
| **PP[c]** | 82 |
| **cPP[d]** | 163 |

**Fontes:** a –(WATSON E WALLACE, 1985). Corpos de prova obtidos através de moldagem por compressão;

b – (RIOS-GUERRERO ET AL., 2000). Corpo de prova injetado, HIPS com 8% de teor de borracha;

c – (GAHLEITNER ET AL., 1995). Dados estimados a partir de um gráfico para PP com $M_w$ aproximadamente de 300.000 (Log $M_w$ = 5,5).Impacto Charpy a 23˚C (Norma ISO 179/1eU). Corpos de prova injetados;

d –(SAHIN E YAYLA, 2005). Dados estimados a partir de um gráfico Impacto vs. Temperatura. Impacto Charpy a 25˚C (Norma ISO 179/1eU). Corpos de prova injetados

## 2.7. Processos de produção de poliestireno

O estireno é um dos monômeros mais versáteis, pois possui capacidade para polimerizar através de reações via radicais livres, iônicas (aniônicas e catiônicas) e polimerizações por coordenação (por exemplo, através de catalisadores Ziegler-Natta ou metalocenos). Ainda, de maneira similar ao metacrilato de metila, pode gerar cadeias através da simples elevação de temperatura sem adição de sistemas iniciadores ou catalisadores, ou seja, é susceptível à polimerização térmica. Devido à tal característica, geralmente a estocagem de estireno é realizada em presença de 4-terc-butil catecol (TBC) um inibidor da polimerização térmica (FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS, INNOVA, PÁGINA DA INTERNET).

A produção mundial de poliestireno data da década de 30, inicialmente pela IG Farbenindustrie (BASF), na Alemanha, seguida da Dow Chemicals, nos EUA. Antes da produção de poliestireno de alto impacto, em 1949, o SBS, copolímero de estireno e

butadieno em blocos serviu como base para estudos e desenvolvimento de produtos com maior tenacidade.

Os grades de poliestireno atualmente comercializados são de propósitos gerais (GPPS, do Inglês *general purppose polystyrene*), comumente chamado grau cristal, o poliestireno de alto impacto (HIPS, do Inglês *high impact polysytrene*) e o poliestireno expansível (EPS, do Inglês *expandable polystyrene*), cuja marca mais famosa é o *Isopor*®, da BASF.

Sendo o estireno um monômero com ponto de ebulição 146°C, normalmente são utilizados reatores contínuos de agitação perfeita, CSTR (Shell, Monsanto, Mitsui Toato), reatores em torres (Dow), reatores agitados dispostos em cascata (BASF) e reatores *loop* com misturadores estáticos (Dainippon Ink and Chemicals). Os processos industriais empregam polimerizações em suspensão, em solução ou em massa (MARTIN ET AL, 2003; DAL PIZZOL, 2005).

O pocesso massa suspensão foi desenvolvido pela Monsanto, onde após a etapa de prepolimerização, onde são formados domínios de borracha na matriz amorfa de poliestireno, a solução é suspensa em um não solvente, possibilitando o aumento da conversão e o controle de temperatura

Atualmente poucas plantas produzem poliestireno de alto impacto em suspensão, devido principalmente à economicidade de operação. Segundo MARTIN ET AL (2003) e DAL PIZZOL (2005), o poliestireno de alto impacto é normalmente produzido através de polimerização em massa, ou solução-massa. Um exemplo de processo em massa está representado na Figura 23.

Uma das características do poliestireno é a sua transparência, conferida pela estrutura amorfa de suas cadeias. A adição de partículas de borracha com índice de refração diferente da matriz de poliestireno, faz com que seu aspecto se torne leitoso. Entretanto, é possível que se consiga uma material com brilho, através do controle de tamanho de partícula. Esta característica é muito valorizada em aplicações estéticas, como em carcaças de equipamentos domésticos e acessórios.

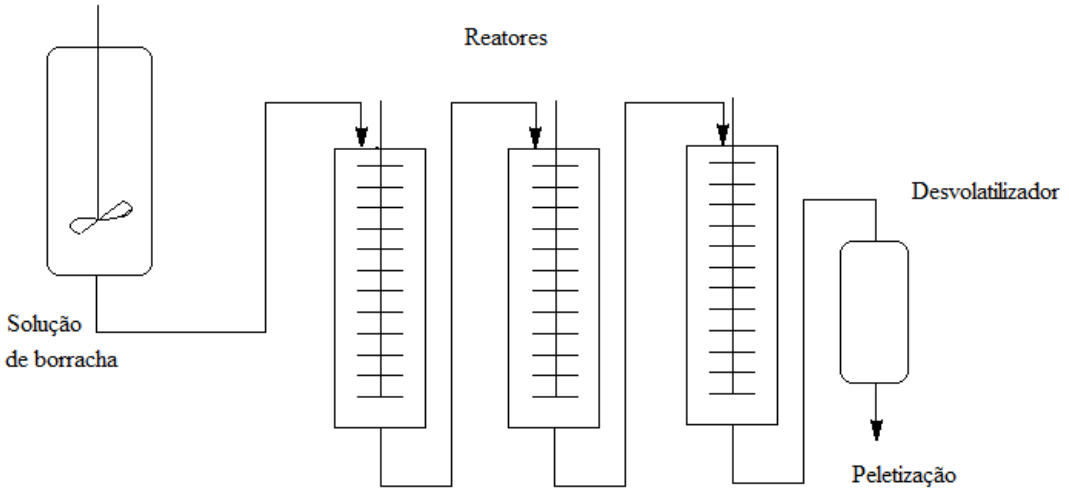



**Figura 23** – Processo de produção de poliestireno em massa

**Fonte:** (DAL PIZZOL, 2005)

## 2.8. Produção nacional de poliestireno

A Tabela 10 mostra a evolução da capacidade e do consumo de poliestireno no Brasil. São consideradas as produções de HIPS e poliestireno cristal (GPPS).

**Tabela 10** - Dados de mercado para poliestireno no Brasil em 1.000 toneladas. Os valores para vendas internas incluem vendas internas para exportação de artefatos de plástico

| PS/HIPS | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Capacidade Instalada** | 171 | 351 | 502 | 622 | 622 | 622 | 622 | 635 | 635 | 646 |
| **Produção** | 165 | 176 | 239 | 314 | 392 | 319 | 317 | 361 | 376 | 345 |
| **Importação** | 98 | 128 | 65 | 421 | 19 | 39 | 31 | 30 | 32 | 18 |
| **Exportação** | 7 | 11 | 21 | 53 | 43 | 42 | 46 | 53 | 37 | 26 |
| **Vendas Internas** | 158 | 146 | 225 | 256 | 253 | 277 | 275 | 313 | 331 | 313 |
| **Consumo aparente** | 256 | 293 | 283 | 682 | 368 | 316 | 302 | 338 | 371 | 337 |

**Fonte**: Guia ABIQUIM 2000 a 2009

## 2.9. Caracterização e propriedades do poliestireno

Além das propriedades mecânicas, como módulo elástico, resistência à tração e resistência ao impacto, o poliestireno de alto impacto deve atender às especificações de resistência

química sob tensionamento (ESCR), análises térmicas, morfológicas e de intemperismo (MARTIN ET AL, 2003).

A resistência química sob tensionamento está diretamente ligada às aplicações de embalagens para produtos alimentícios, onde teores de gordura e outros componentes podem causar efeitos deletérios às propriedades mecânicas do poliestireno, como no caso de manteigas e margarinas.

A análise morfológica do HIPS faz um levantamento da estrutura física das partículas de borracha, ou seja, seu formato, distribuição de tamanho, ocorrência e características das oclusões. A metodologia se baseia em observações em microscopia ótica (MO) e eletrônica de transmissão (TEM) e espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS) (CORREA, 1995).

Propriedades como resistência à chama, contração no molde, densidade, ponto Vicat (temperatura de amolecimento), temperatura de deflexão sob carga, resistência à flexão, Dureza Rockwell e índice de fluidez são encontradas em fichas de informação do produto, disponível pelos fabricantes para os *grades* produzidos (FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS, Innova, PÁGINA DA INTERNET).

# Capítulo 3

# Ferramentas para inferência
# Fundamentos e revisão bibliográfica

## 3.1. Introdução

As referências sobre inferência de propriedades para o desenvolvimento da presente pesquisa estão reunidas neste capítulo. Em primeira instância, é realizada uma análise bibliométrica com os termos mais importantes relacionados à construção de sensores virtuais aplicados na previsão de propriedades finais de polímeros. Em seguida, serão abordados os fundamentos para inferência de variáveis de processo sob a óptica heurística através do levantamento do estado da arte.

## 3.2. Bibliometria

Em pesquisa realizada na base de dados *ISI Web of Knowledge* (www.isiknowledge.com), considerando o período de 1945 a 2010 (06/03/2010), foram levantadas estatísticas relativas aos temas abordados nesta tese, principalmente aos relacionados a redes neuronais e "*soft*

*sensors*". Uma maior amplitude de pesquisa foi garantida devido à opção *All databases* que inclui as seguintes bases de dados:

- *Web of science* – principais fontes de divulgação nos meios científicos, ciências sociais e humanas e artes, além de resumos de conferências internacionais, simpósios, seminários, colóquios, oficinas e convenções;
- *Derwent Innovations ind*ex – informações de valor agregado com base em patentes do *Dewert World Patent Index* e citações de patentes do *Patent Citations Index*.
- *Journal citation reports* – avalia o desempenho dos principais periódicos em nível mundial.

Em todos os casos, as palavras e expressões foram pesquisadas no campo *Topic*, que inclui ocorrências no título, resumo e todas as palavras chave (https://www.brainshark.com/brainshark/vu/view.asp?pi=30749634).

### 3.2.1. Soft sensor

Foram pesquisados os termos "*Soft sensor*", "*Soft sensors*", "*Softsensor*", "*Softsensors*", "*Soft-sensor*", "*Soft-sensors*" utilizando o operador booleano 'OU'. Os termos foram limitados por aspas, de forma que fossem buscadas as expressões exatas, considerando a ordem e o número. Seguindo esta estratégia, foram encontradas 259 ocorrências.

Os cinquenta autores com maior número de publicações que abordam o termo *Soft sensor* (ou suas variantes, conforme mencionado anteriormente) são mostrados na Figura 24 em associação com o número de publicações com que cada um contribuiu. É possível que dois ou mais desses autores tenham trabalhos em conjunto, pois o número total de pesquisadores é de 890, perfazendo uma média de 3,4 autores por artigo.

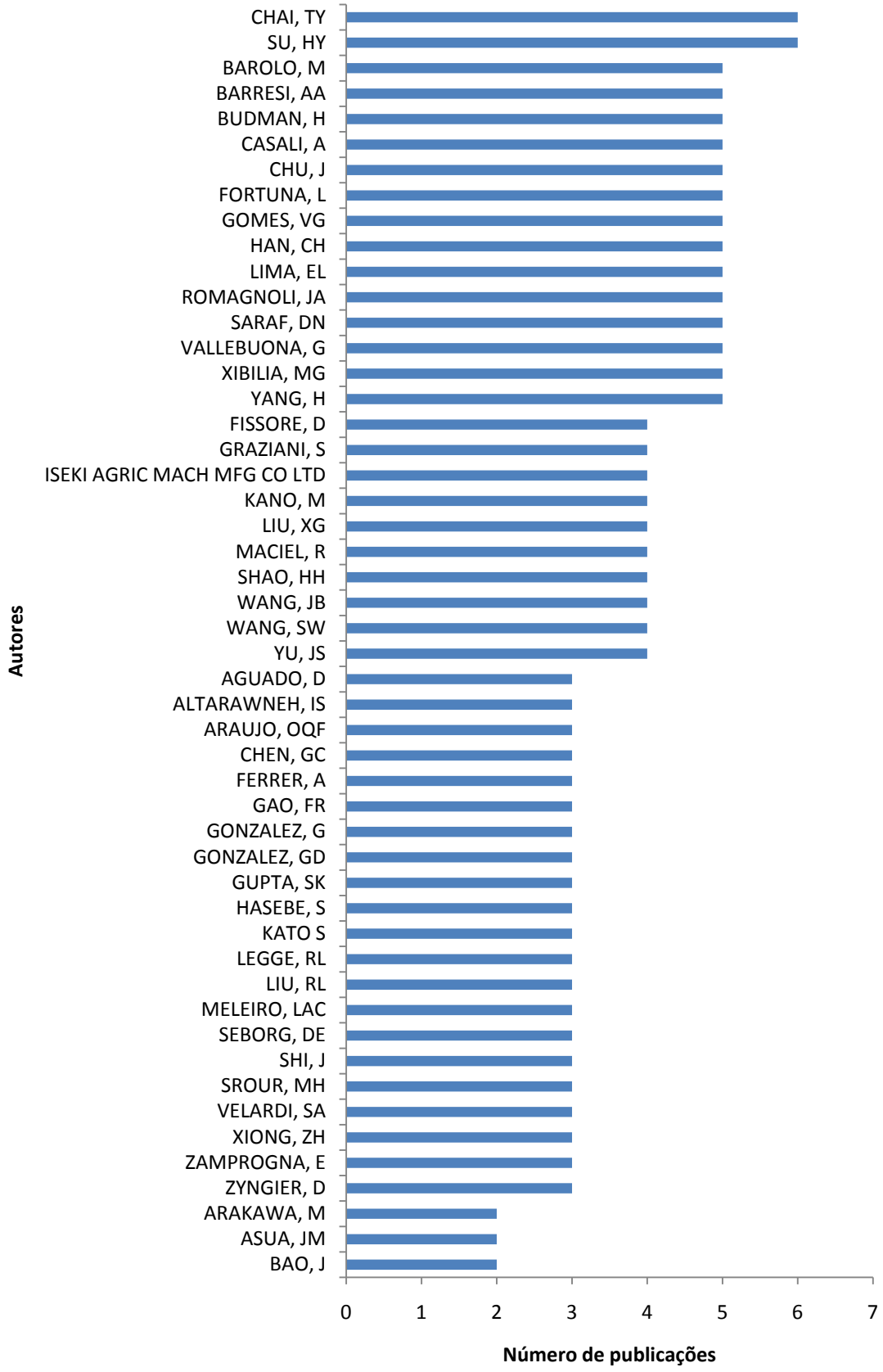



**Figura 24** – Cinquenta principais autores na área de *Soft sensors*

As ocorrências estão divididas em tantos tipos de documentos quantos os mostrados no gráfico de participações da Figura 25.

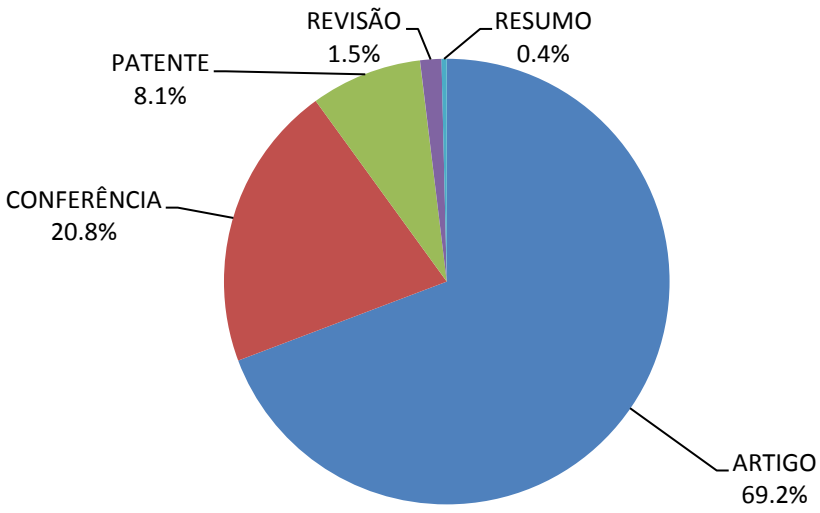



**Figura 25** – Tipos de documentos pesquisados contendo o termo *soft sensor*

A maioria das publicações encontra-se em artigos técnico-científicos, seguido, respectivamente, por trabalhos apresentados em conclaves, patentes, revisões e resumos.

Mais de 90% das publicações está no idioma inglês, conforme deixa explícito o gráfico da Figura 26.

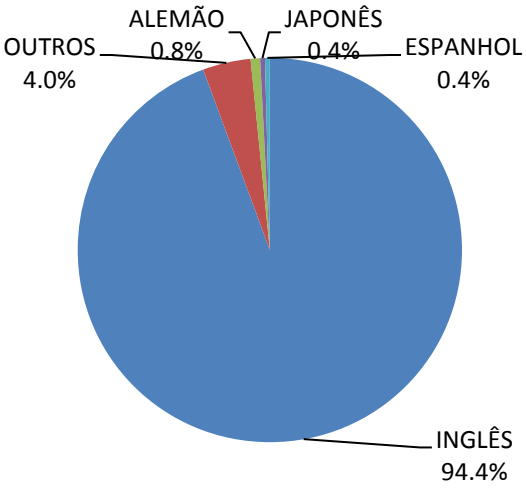



**Figura 26** – Idiomas das publicações mapeadas segundo a estratégia de busca para *Soft sensor*

A Figura 27 mostra a evolução do número de publicações ao longo dos anos. É possível observar que há uma tendência à elevação de publicações, o que sugere maior interesse no tema. O ano com maior número de publicações foi 2009, com 41 trabalhos abordando a utilização e construção de *Soft sensors*. O ano de 2010 considera referências até a data de realização da pesquisa, portanto, seu valor deve ser desconsiderado de qualquer análise, por estar incompleto.

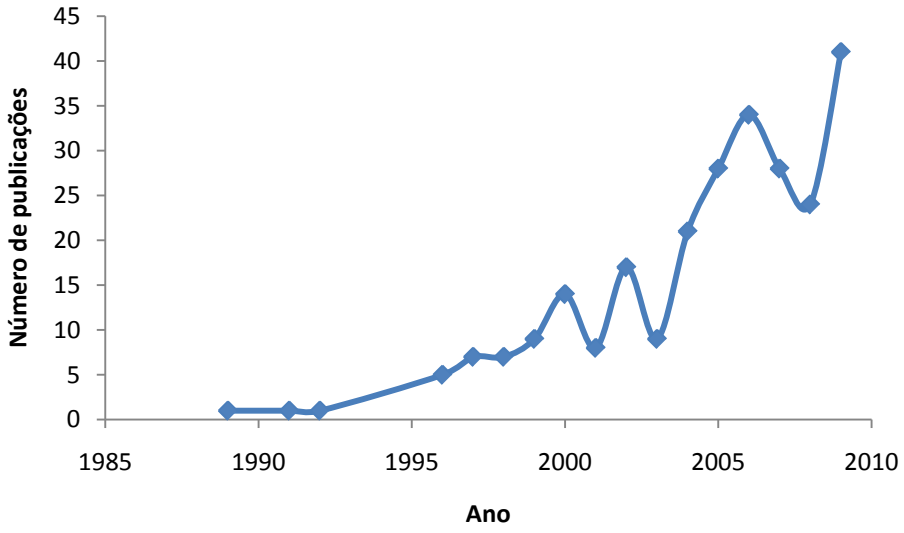



**Figura 27** – Evolução do número de publicações sobre *soft sensors* ao longo do tempo

A Figura 28 lista os principais periódicos de veiculação de trabalhos técnicos relacionados com *Soft sensors*, com destaque para a *Computers & Chemical Engineering*, *Industrial & Engineering Chemical Research* e *Journal of Process Control*, respectivamente com 20, 14 e 13 ocorrências. O periódico *Brazilian Journal of Chemical Engineering* aparece no grupo em 8° colocação, junto com 10 outros títulos, contribuindo com 3 artigos cada.

Um refinamento da busca pode orientar a pesquisa para determinadas áreas, relatando considerações e limites de aplicação de técnicas. A Tabela 11 mostra, para o caso atual, o número de ocorrências dependendo da expressão limitadora utilizada:

**Tabela 11** – Expressões utilizadas para foco da pesquisa

| **Expressão limitadora** | **Número de ocorrências** |
|---|---|
| *Polymer* | 15 |
| "*Neural network**" | 89 |
| "*Industrial data*" | 46 |
| "*Historical data*" | 3 |
| "*Data driven*" | 11 |

Todas as expressões foram utilizadas entre aspas para permitir que a busca fosse realizada considerando a grafia exata do termo de interesse. No caso da expressão *Neural network* um asterisco foi utilizado para permitir a inclusão de termos com um caractere a mais, no caso, com o objetivo de consideração do plural (*Neural networks*).

As observações sugerem que 15 artigos tratam de *soft sensors* aplicados ao desenvolvimento de polímeros, 89 utilizando redes neuronais (para polímeros ou não), 46 trabalhos considerando dados industriais, 3 para dados históricos (que podem estar incluídos nos resultados para dados industriais ou não) e 11 no caso de *soft sensors* baseados em dados.

O Brasil está entre os dez países que mais desenvolvem pesquisa na área de *soft sensors*, conforme mostram os dados apresentados no gráfico da Figura 29. O país só possui menos publicações que a China, com o maior número de trabalhos, seguida pelos EUA, Itália e Canadá, respectivamente. O Japão está em posição empatada com o Brasil.

A adição da palavra *Polymer* ao termo de busca retorna cerca de 15 documentos distribuídos nos periódicos listados na Figura 30. Os autores com trabalhos nesta área são apresentados na Figura 31. Setenta e três por cento (73%) desta produção são apresentados em artigos técnicos, enquanto o restante são trabalhos submetidos a conferências. O idioma de todas as ocorrências é o inglês.

**Figura 28** – Periódicos utilizados para divulgação de trabalhos relacionados a *Soft sensors*

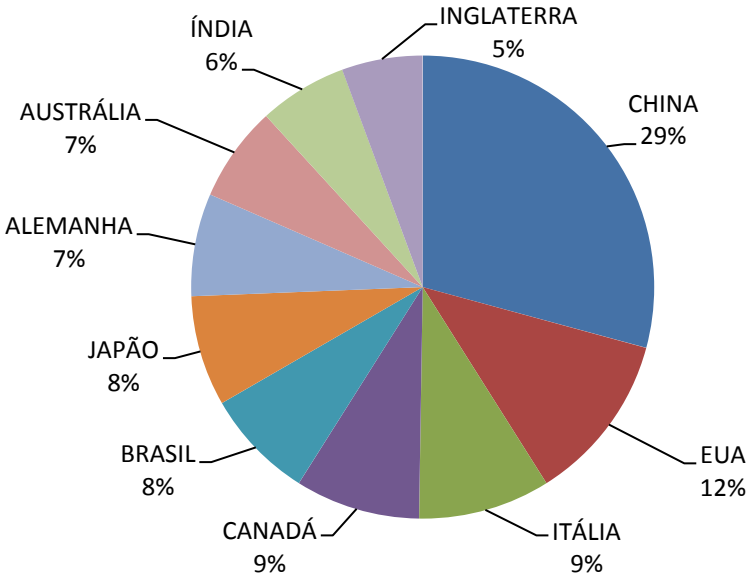



**Figura 29** – Países com desenvolvimento de pesquisas na área de *soft sensors*

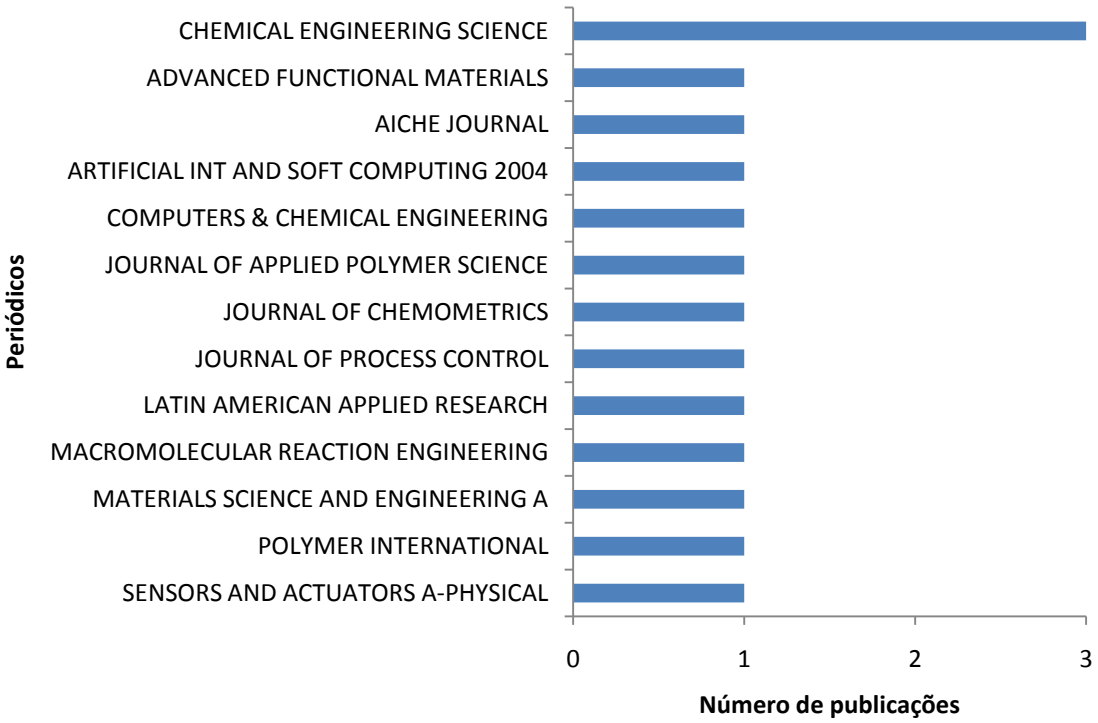



**Figura 30** – Periódicos utilizados para divulgação de trabalhos sobre *Soft sensors* e polímeros

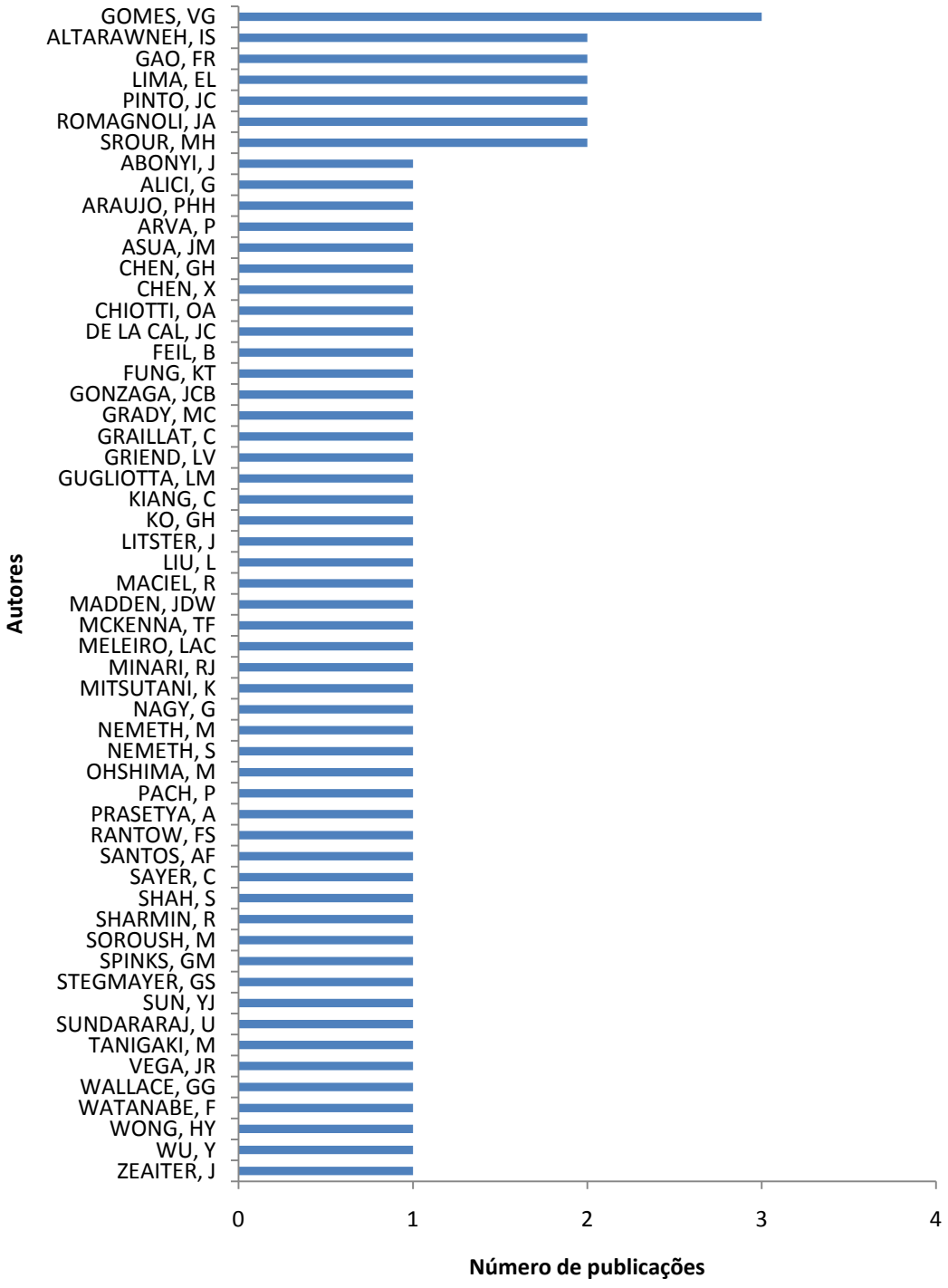



**Figura 31** – Produção científica dos autores com trabalhos na área de *Soft sensors* aplicados a polímeros

A Figura 32 mostra a evolução do número de publicações ao longo do tempo. Embora os artigos relacionados à *Soft sensors* tenham inicialmente aparecido na segunda metade da

década de 80, conforme Figura 27, somente no final da década de 90 surgiram as primeiras aplicações na área de polímeros.

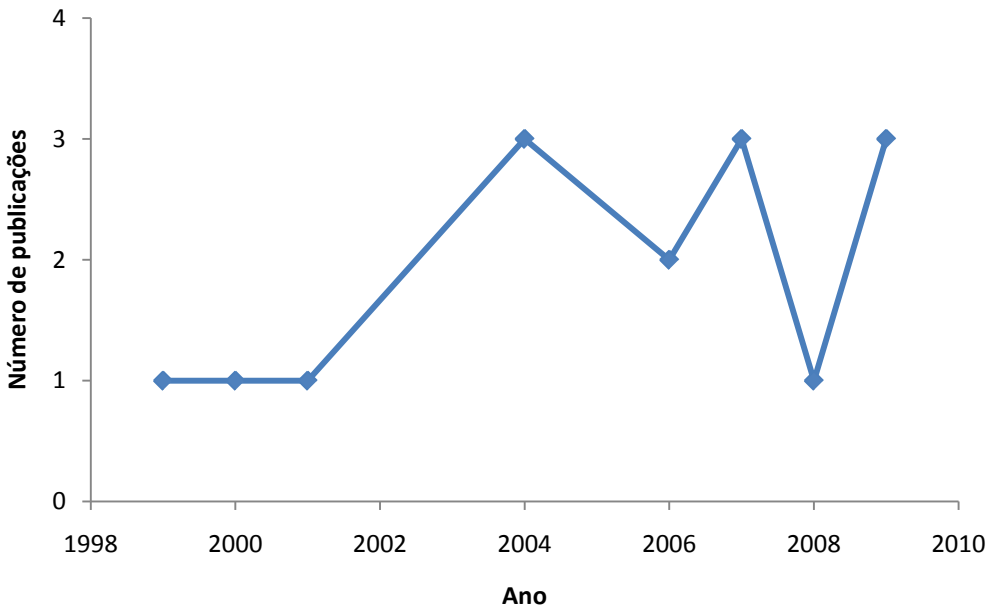



**Figura 32** – Evolução do número de publicações ao longo do tempo

No caso de trabalhos com o tema *Soft sensors* e redes neuronais, foram encontrados oitenta e nove resultados, conforme dado mostrado na Tabela 11. Os autores com dois ou mais trabalhos publicados estão listados na Figura 33, organizados de acordo com o número de ocorrências.

Os países com maior número de publicações estão mostrados no gráfico em forma de pizza da Figura 34, liderado pela China, que vem seguida do Brasil, Canadá, Itália e Inglaterra.

A Figura 35 mostra os tipos de documentos onde se encontram registrados os trabalhos na área de sensores virtuais e redes neuronais.

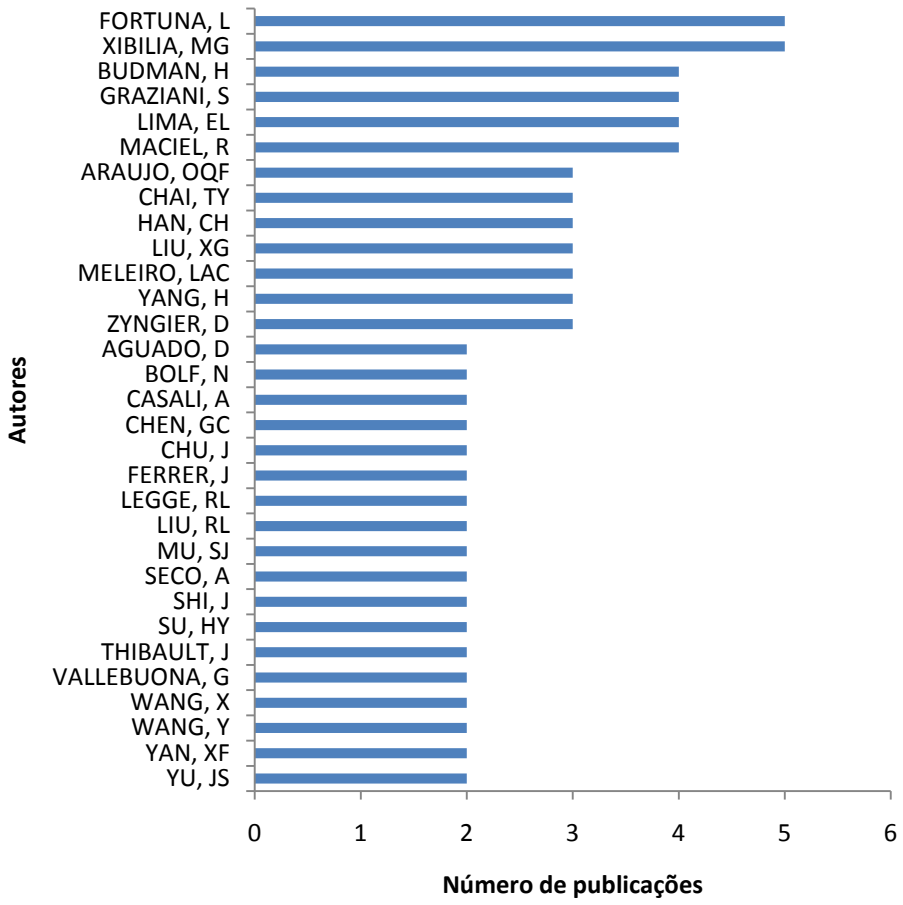



**Figura 33** - Produção científica dos autores com trabalhos na área de *Soft sensors* e redes neuronais

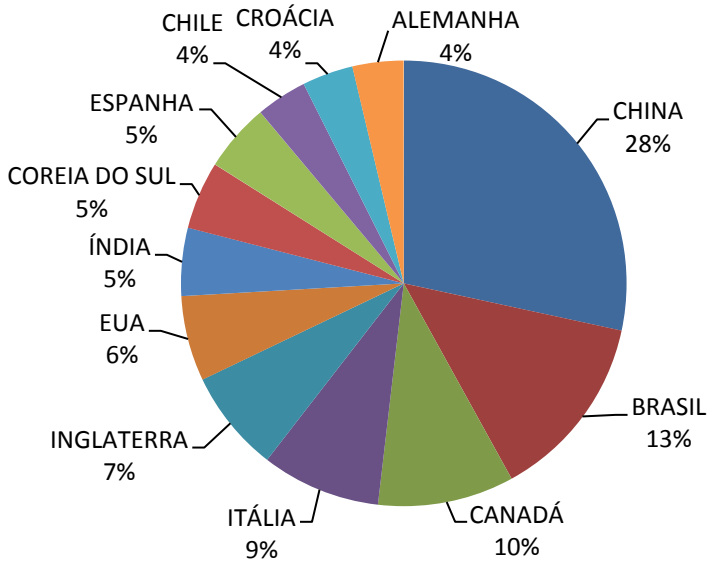



**Figura 34** - Países com maiores produções na área de *soft sensors* utilizando redes neuronais

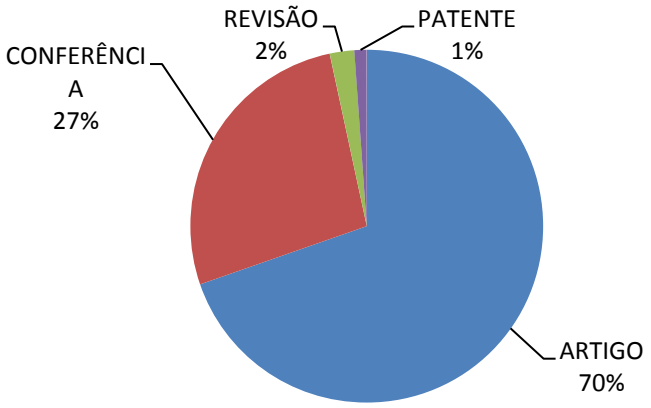



**Figura 35** – Tipos de documentos encontrados contendo os termos *soft sensors* e *neural networks*

As principais instituições de pesquisa com desenvolvimento na área estão listadas na Figura 36. Em destaque a Universidade Federal do Rio de Janeiro e a Universidade Estadual de Campinas, respectivamente com cinco e três trabalhos publicados.

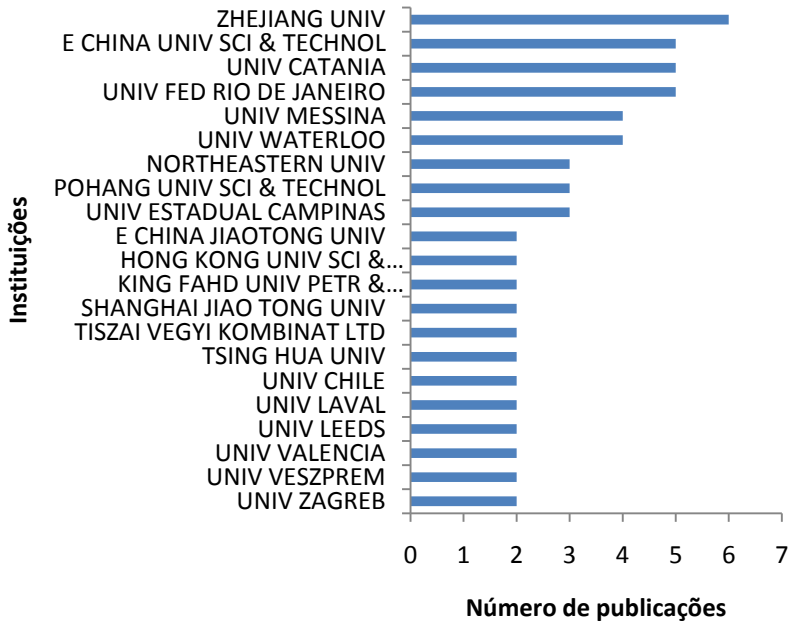



**Figura 36** – Principais institutos de pesquisa envolvidos na aplicação de redes neuronais no desenvolvimento de sensores virtuais

A utilização de redes neuronais artificiais na construção de sensores virtuais é mostrada na base de dados consultada como tendo início em meados da década de 90 e mostra tendência de crescimento, conforme indica o gráfico da Figura 37.

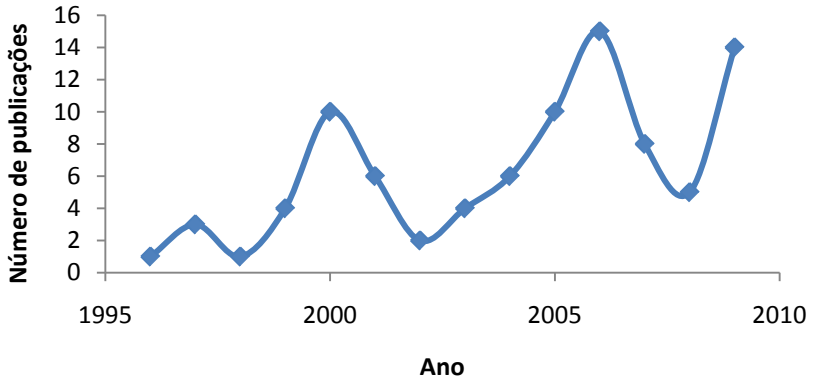



**Figura 37** – Evolução do número de publicações ao longo do tempo

Dos duzentos e cinqüenta e nove trabalhos totais encontrados na área de *soft sensors*, 46 estão também relacionados a dados industriais, ou seja, partiram de conhecimento fornecido por produção industrial para gerar informação utilizada na construção de sensores virtuais. A Figura 38 mostra uma relação com os autores com duas ou mais publicações relacionadas a esta estratégia de busca.

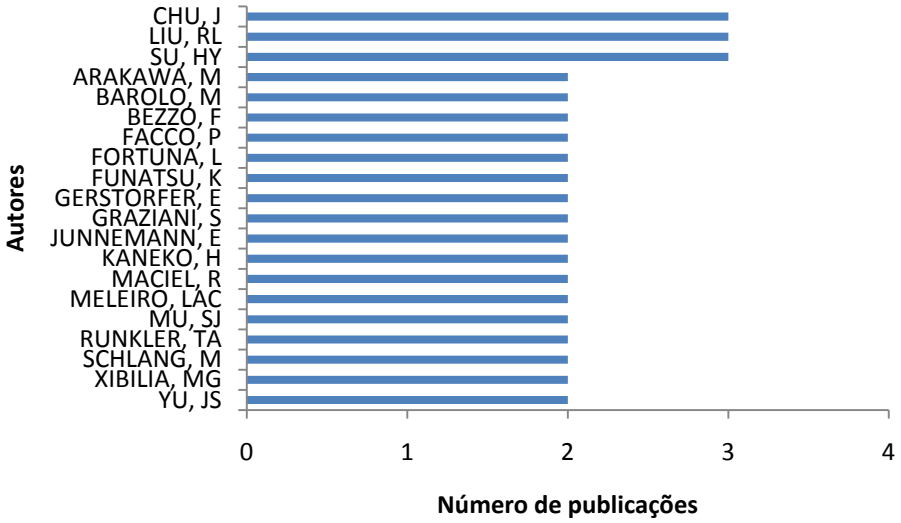



**Figura 38** - Produção científica dos autores com trabalhos na área de *Soft sensors* e dados industriais

A Figura 39 mostra que está havendo um aumento no número de publicações considerando dados industriais aplicados ao desenvolvimento de sensores virtuais. Esta tendência indica maior interesse dos meios industriais em utilizar tais *softwares*, talvez por seu desempenho comprovado aliado aos baixos custos de construção, implantação e manutenção.

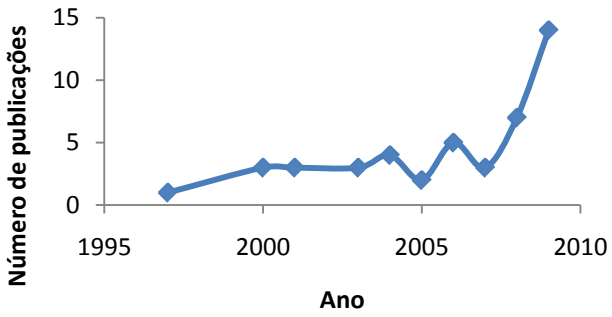



**Figura 39** – Evolução do número de publicações ao longo do tempo contendo os termos *soft sensors* e *industrial data*

A Figura 40 mostra os periódicos onde foram publicados trabalhos contendo dados industriais.

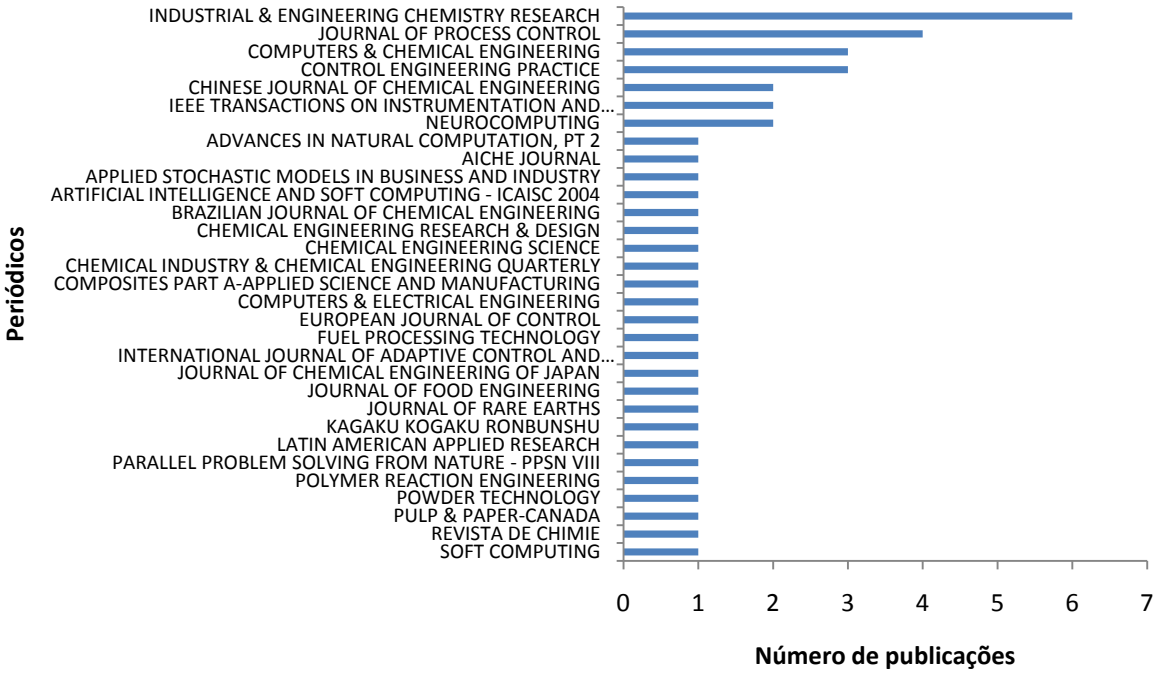



**Figura 40** - Periódicos utilizados para divulgação de trabalhos sobre *Soft sensors* e dados industriais

### 3.2.2. Redes neuronais

A popularidade das redes neuronais pode ser comprovada pelo número de publicações encontradas ao utilizar o termo "*Neural network**" no mecanismo de busca da base de dados considerada: 81.931 trabalhos dede 1956. Nota-se, pela Figura 41, um aumento vertiginoso do número de trabalhos utilizando redes neuronais a partir do final da década de 80, talvez associado ao desenvolvimento do mecanismo de *Backpropagation*, apresentado por RUMELHART, HINTON E WILLIAMS em 1986, conforme descrito no capítulo de revisão bibliográfica e pela utilização de funções de ativação de base radial (RBS), por BROOMHEAD E LOWE em 1988, além da construção de computadores com maior capacidade de processamento.

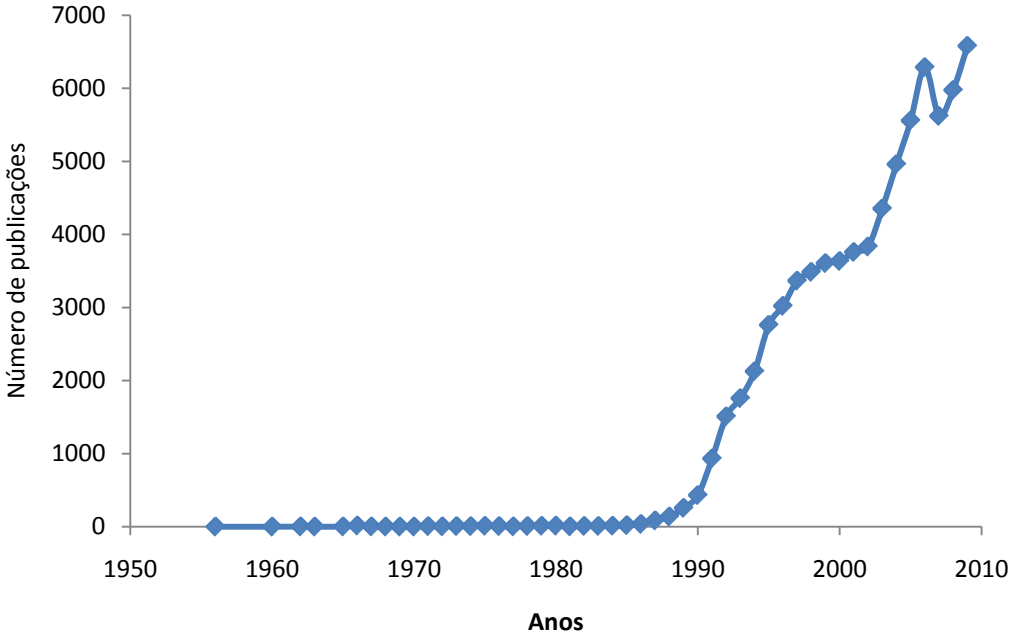



**Figura 41** – Evolução do número de publicações ao longo do tempo para trabalhos contendo o termo *neural network*

Os dois primeiros meses do ano de 2010 possuem 980 artigos relacionados a redes neuronais. A Figura 42 mostra os autores com mais de 100 publicações nesta área. A grande maioria é de origem chinesa. Ainda assim, os Estados Unidos possuem aproximadamente o dobro de publicações que a China, conforme mostra o gráfico de participações dos países, na Figura 43.

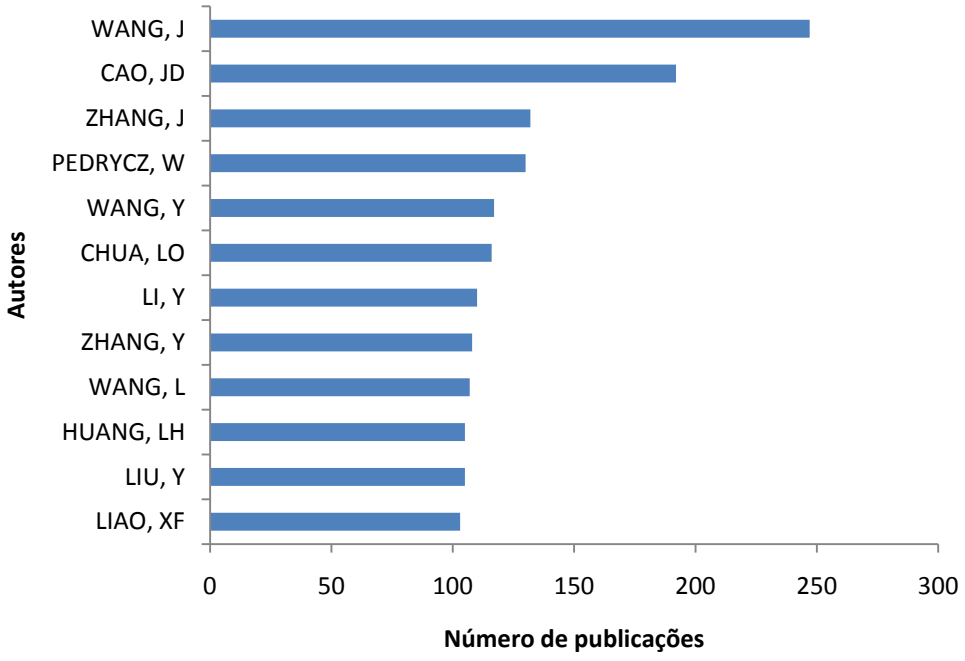



**Figura 42** – Autores com mais de 100 publicações na área de redes neuronais

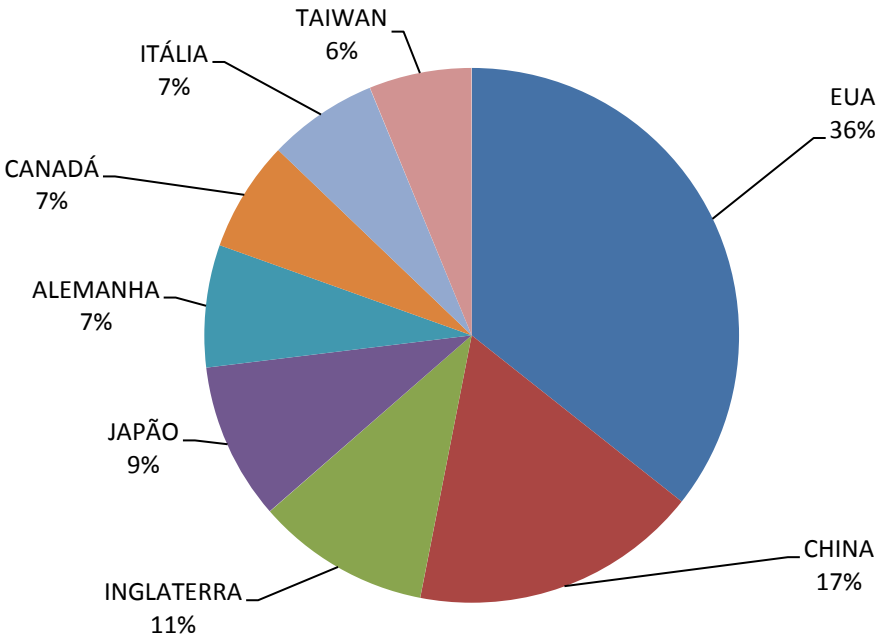



**Figura 43** - Países com maiores produções na área de redes neuronais

O Brasil ocupa a 15° posição, com cerca de 2% de participação no número total de publicações. A Figura 44 mostra a evolução dos trabalhos publicados por grupos de pesquisa no país. A tendência segue a observada em termos mundiais.

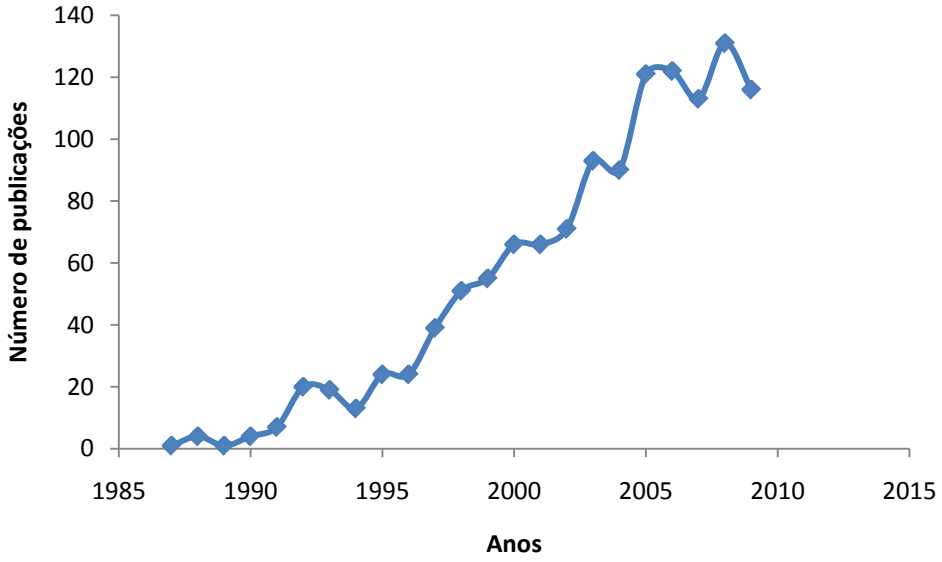



**Figura 44** – Evolução do número de publicações sobre redes neuronais no Brasil

Os principais autores no país estão listados no gráfico de barras da Figura 45. Dentre os 4235 autores encontrados são mostrados os que possuem 10 ou mais artigos indexados na base de dados pesquisada. Alguns autores são de entidades estrangeiras, entretanto seus trabalhos contam com a participação de algum pesquisador brasileiro.

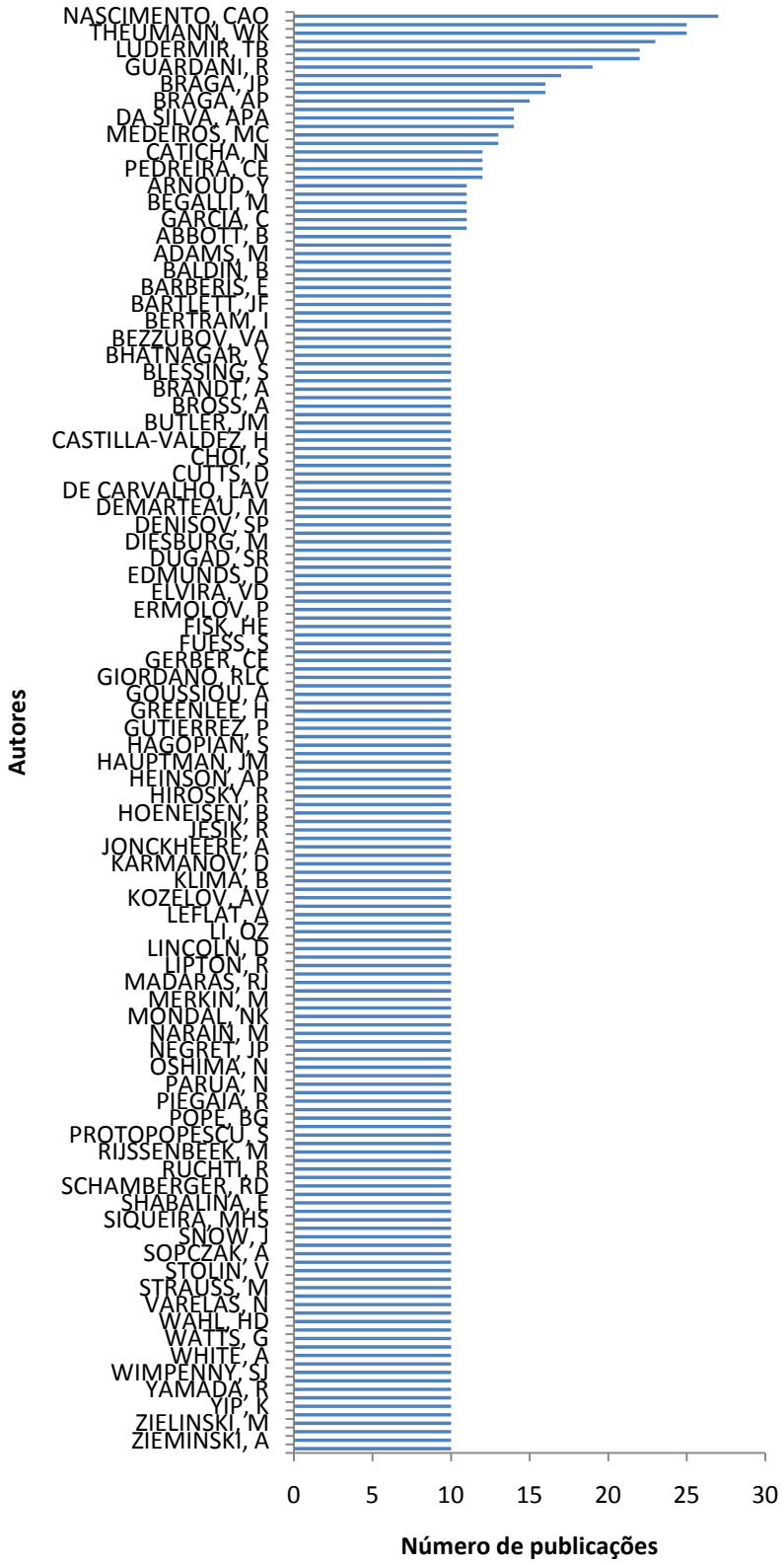



**Figura 45** – Principais autores brasileiros na área de redes neuronais

As dez instituições brasileiras de pesquisa com maior número de publicações estão listadas na Figura 46.

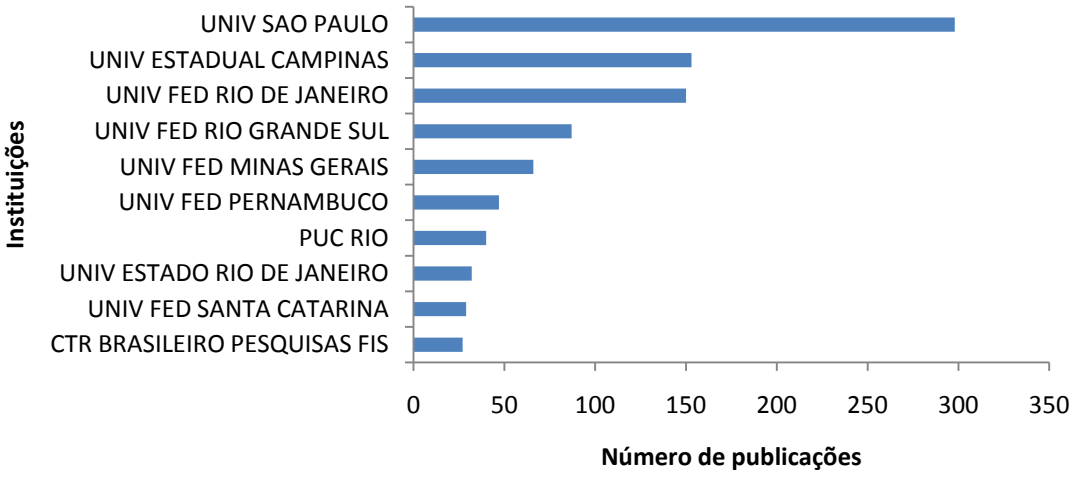



**Figura 46** – Principais instituições de pesquisa no Brasil na área de redes neuronais

Em associação ao termo "*polymer*", a pesquisa para redes neuronais retornou 424 artigos, cujos principais autores encontram-se listados no gráfico de barras da Figura 47.

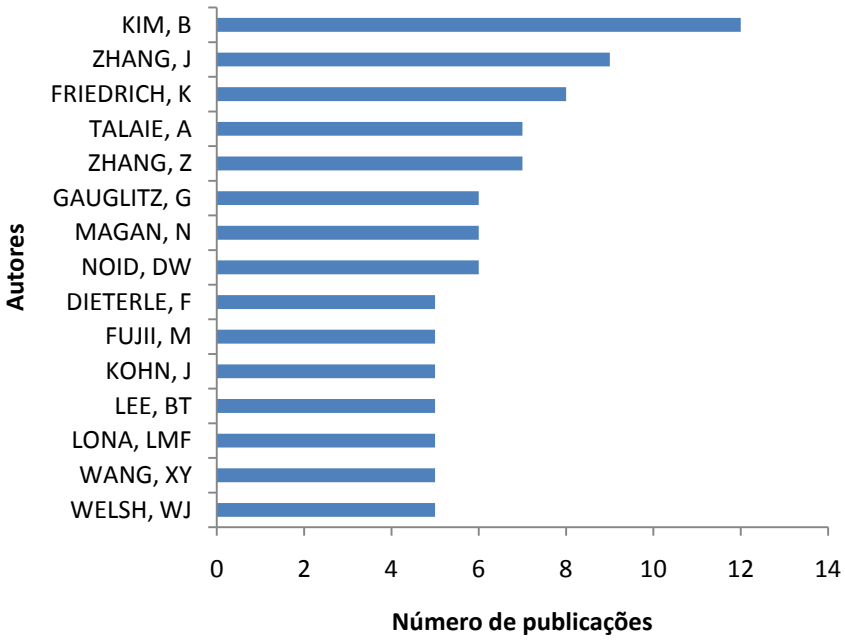



**Figura 47** – Autores com cinco ou mais artigos publicados na área de redes neuronais relacionados a polímeros

A Figura 48 mostra a participação relativa dos 10 principais países quanto ao número de publicações.

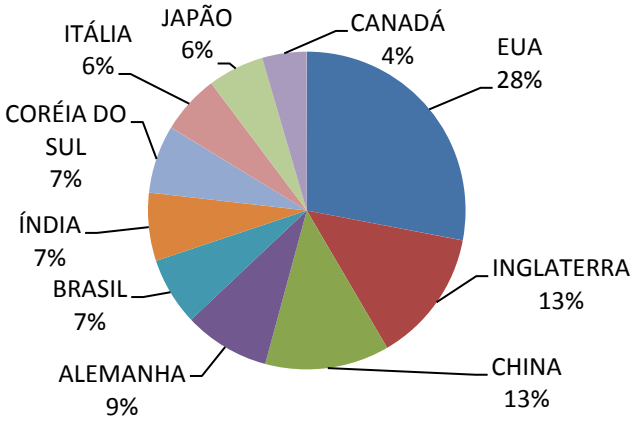



**Figura 48** – 10 países com o maior número de publicações na área de redes neuronais associadas ao termo "polímero"

A evolução do número de publicações ao longo do tempo está representada no gráfico da Figura 49, onde é possível verificar uma tendência de crescimento de utilização de redes neuronais aplicadas a polímeros. A primeira publicação, datada de 1991 com uma patente atribuída a *Nippon Telegraph and Telephone Corp* (NITE-C), não associada à aplicação das redes neuronais à síntese ou utilização do polímero, mas à formação de imagem de um sistema de fibras ópticas produzido com diversos precursores orgânicos.

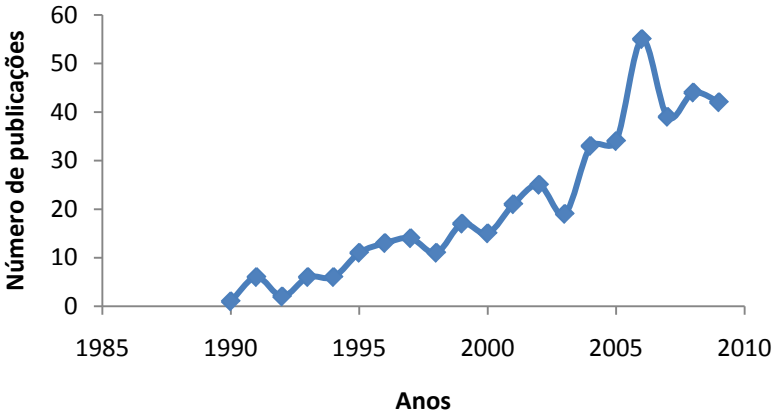



**Figura 49** – Evolução do número de publicações ao longo do tempo contendo o termo polímero associado a redes neuronais

A Figura 50 mostra os principais periódicos onde os trabalhos conjugando redes neuronais e polímeros são publicados.

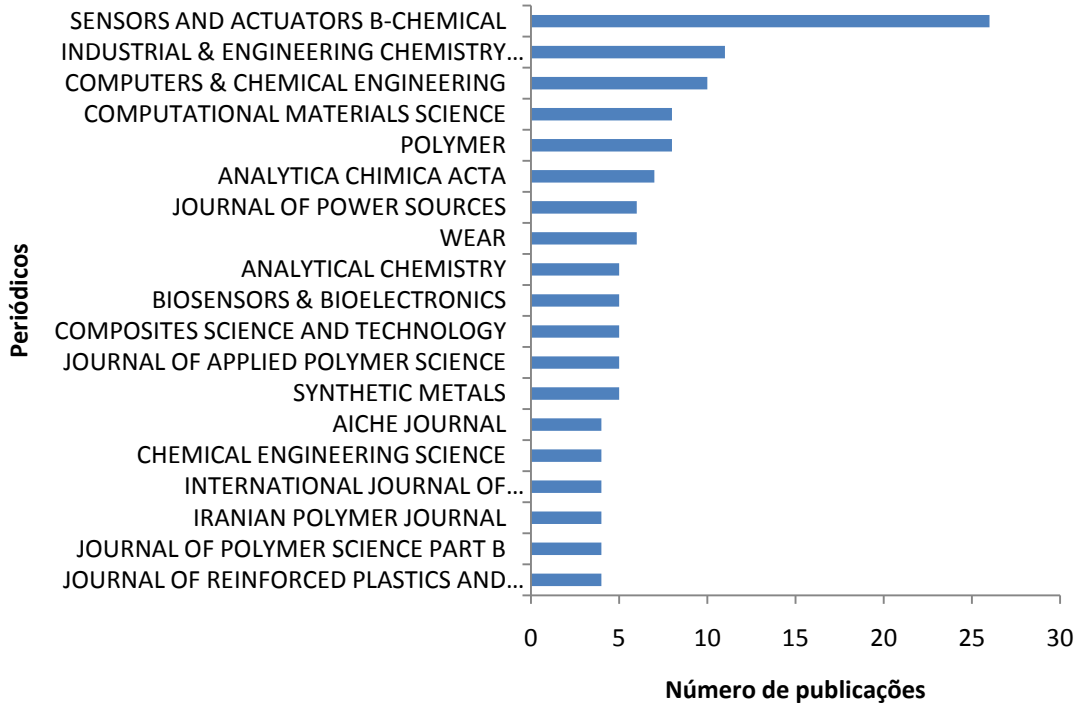



**Figura 50** – Periódicos utilizados para divulgação de trabalhos sobre redes neuronais e polímeros

### 3.2.3. Análise multivariada

A metodologia mais utilizada para extração de informação a partir de banco de dados é a baseada em modelagem estatística (KADLEC ET AL, 2009). A abordagem multivariada é bastante pertinente nos processos químicos, principalmente os associados às tecnologias de polimerização, onde a dependência complexa entre variáveis pode ser tratada de maneira mais branda.

A busca na base de dados da *ISI Web of Science* mostra uma gama de 64.302 trabalhos na área de análise multivariada. Deste total, 57.977 estão associados à base de dados *Web of Science*, que inclui trabalhos desenvolvidos pelos países mostrados na Figura 51.

A exclusão das principais áreas não tecnológicas como ciências biológicas e medicina, ciências sociais e humanas, economia e artes, retorna um total de 18.368 publicações, associadas às ciências naturais, engenharia e computação, principalmente.

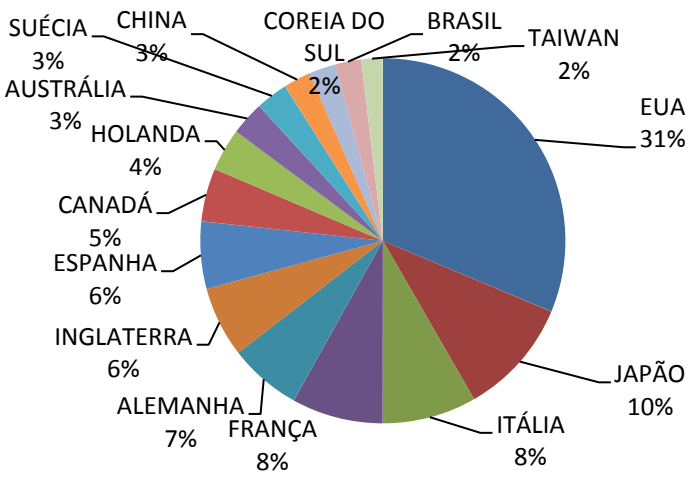



**Figura 51** – principais países com pesquisa na área de análise multivariada

A Figura 52 mostra as principais áreas de aplicação da análise multivariada, onde é possível perceber uma grande fração dentre as especialidades médicas.

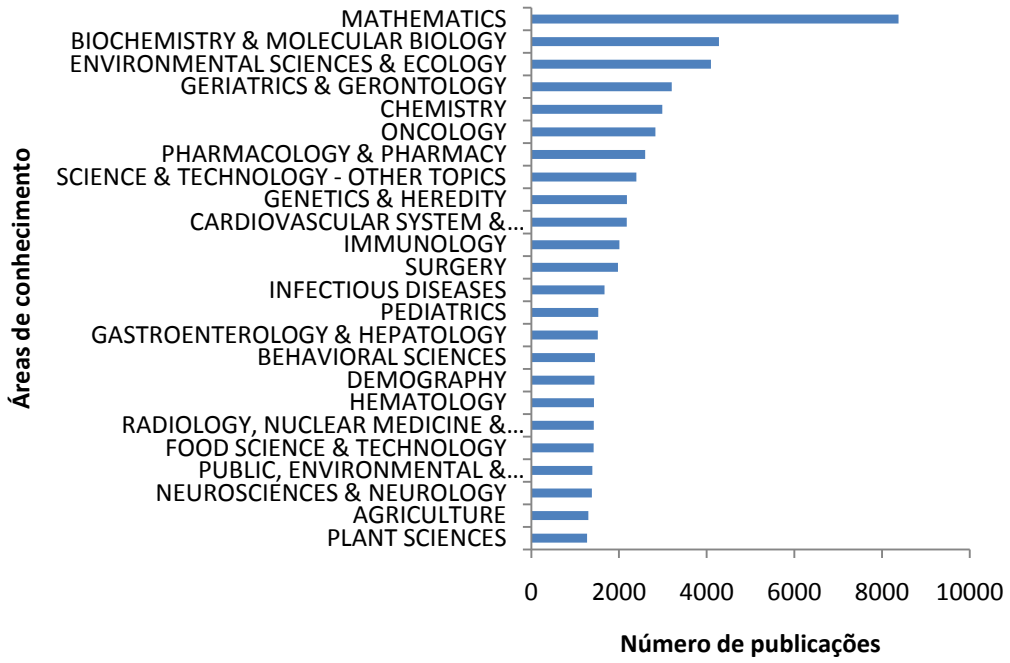



**Figura 52** – Principais áreas de aplicação da análise multivariada. Universo de 18.368 publicações

A área de Engenharia aparece na 40° posição.

Um refinamento considerando a utilização de análise multivariada e redes neuronais resulta numa lista de 382 publicações. Os principais autores nestes campos estão agrupados na Figura 53.

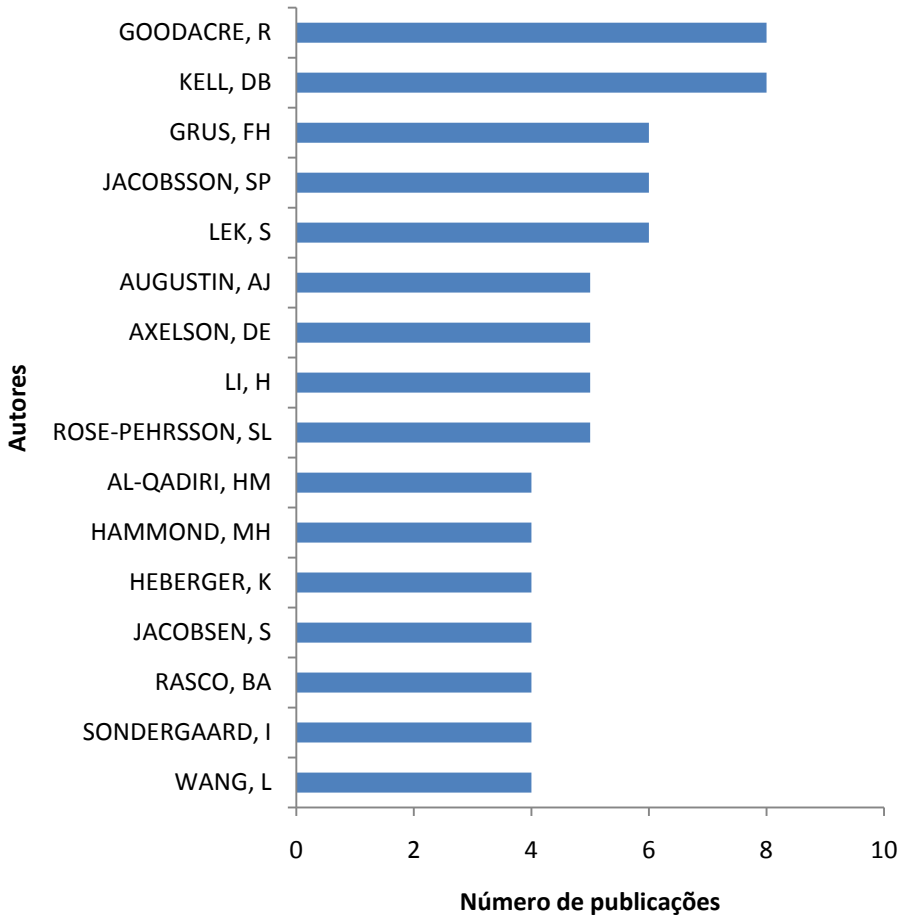



**Figura 53** – Principais autores nas áreas de análise multivariada e redes neuronais

A Figura 54 mostra as principais áreas de pesquisa que utilizam ferramentas de análise multivariada e redes neuronais. Chama atenção a quantidade de publicações nas áreas de saúde. O campo de instrumentos e instrumentação é a 8° e o de engenharia, o 10° na lista apresentada.

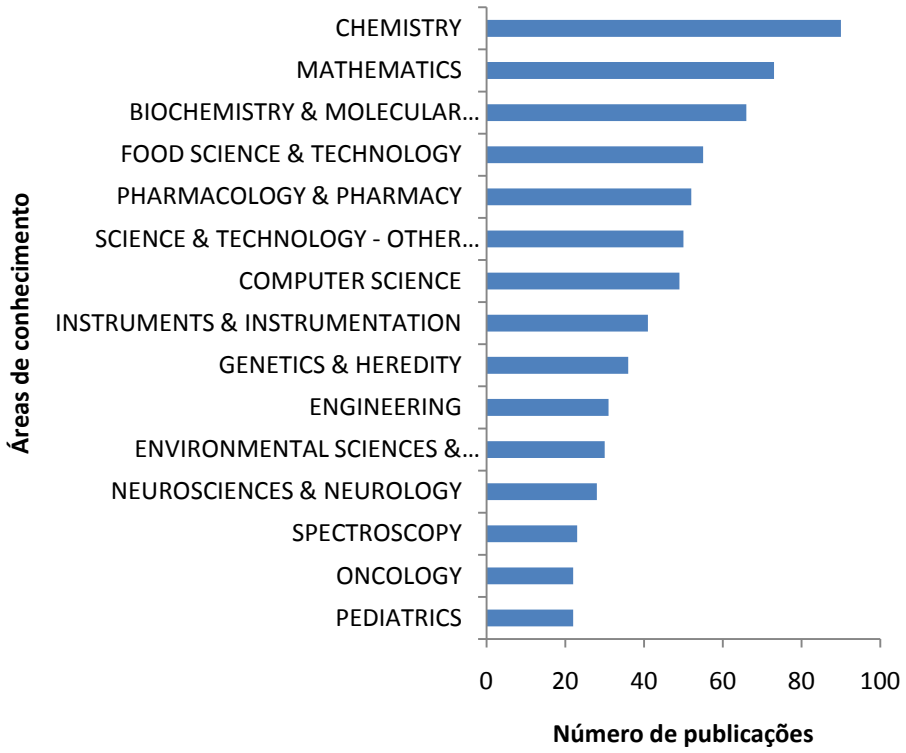



**Figura 54** – Principais áreas de ocorrência de trabalhos considerando os termos "análise multivariada" e "redes neuronais"

O número de publicações ao longo do tempo mostra tendência de crescimento, conforme o gráfico da Figura 55. A década de 90 foi o início das contribuições conjugando as metodologias de análise multivariada e de redes neuronais.

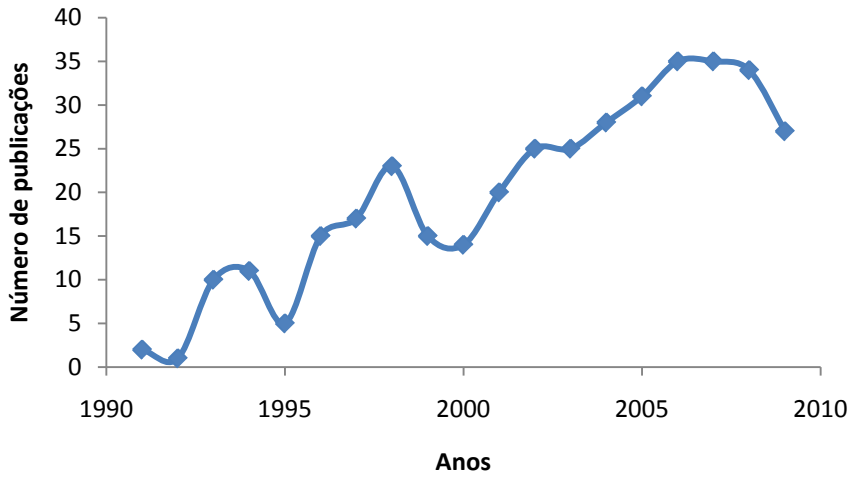



**Figura 55** – Evolução do número de publicações ao longo do tempo para o termo redes neuronais associadas à análise multivariada

A adição do termo "*Polymer*" à pesquisa original retorna 125 trabalhos, que apresentam evolução ao longo do tempo com tendência representada na Figura 56.

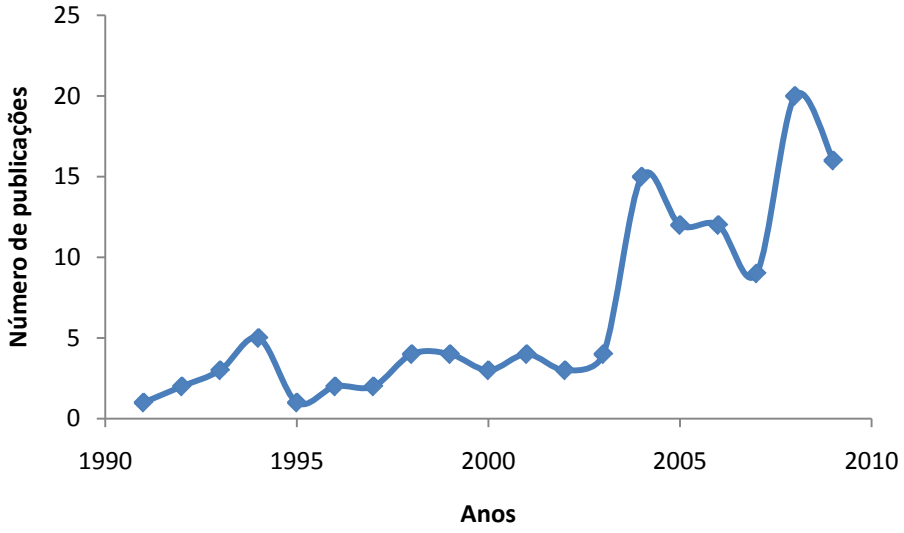



**Figura 56** – Evolução do número de publicações ao longo do tempo para o termo polímero associado à análise multivariada

Os principais autores com publicação na área são mostrados na Figura 57.

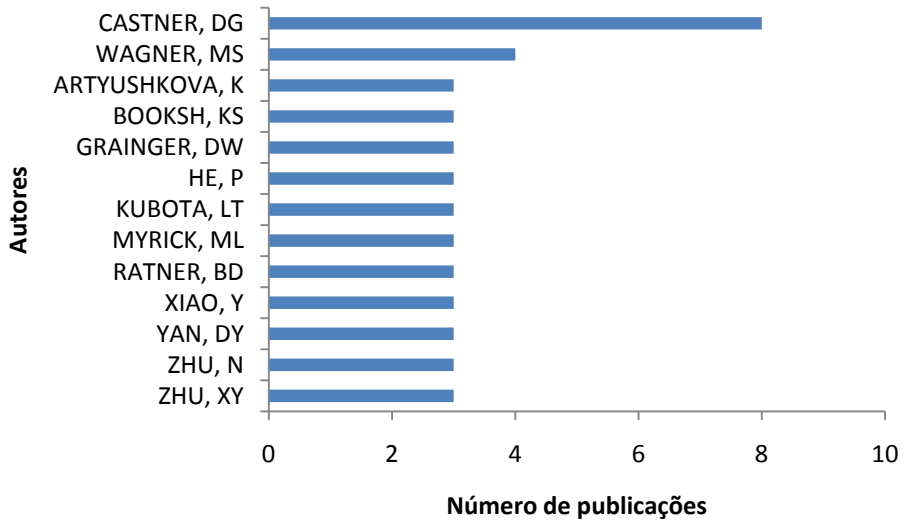



**Figura 57** – Principais autores na área de análise multivariada e polímeros

As principais áreas de conhecimento de aplicação de análise multivariada em polímeros estão dispostas em ordem de importância, medida pelo número de publicações na faixa de tempo considerada, na Figura 58.

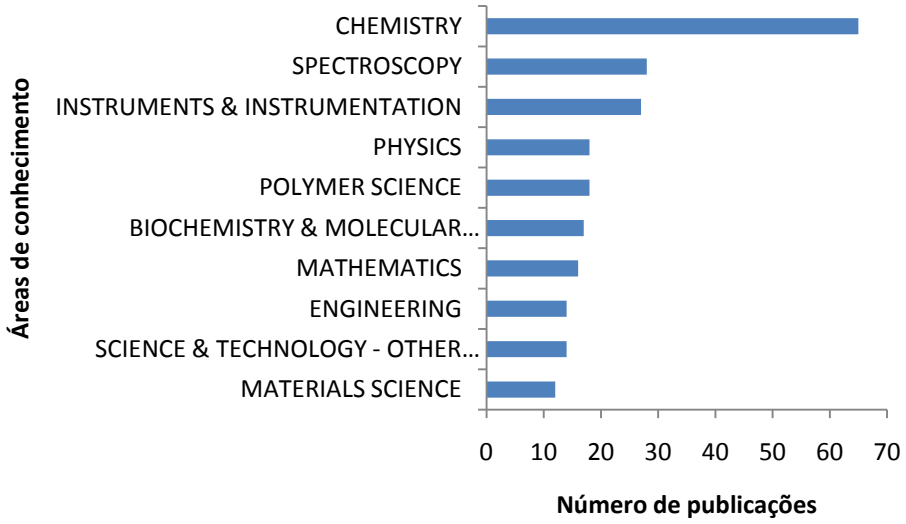



**Figura 58** – Principais áreas de conhecimento

### 3.2.4. Análise de componentes principais

Uma das ferramentas de análise multivariada é a análise de componentes principais (PCA, da sigla em Inglês). Publicações relacionadas a este assunto totalizam 22.324 documentos, cuja evolução ao longo dos anos está mostrada na Figura 59.

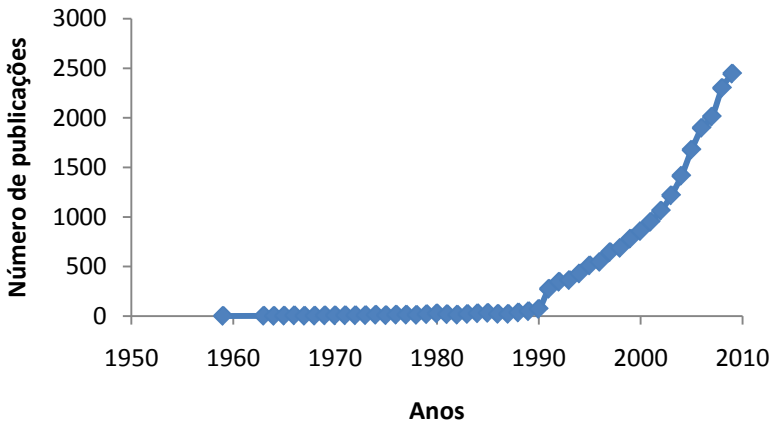



**Figura 59** – Evolução do número de publicações ao longo do ano para o termo análise de componentes principais

A partir de 1990 houve um crescimento exponencial na utilização de análise de componentes principais, em parte devido à capacidade de processamento dos computadores pessoais, em parte devido à popularização da metodologia ocorrida nas áreas de química e ciências biológicas (em 1990, mais de 70% dos artigos encontrados estavam relacionados à área de ciências biomédicas).

O refinamento associando "*soft sensors*" ao PCA mostra 25 publicações, apresentadas pelos autores listados na Figura 60.

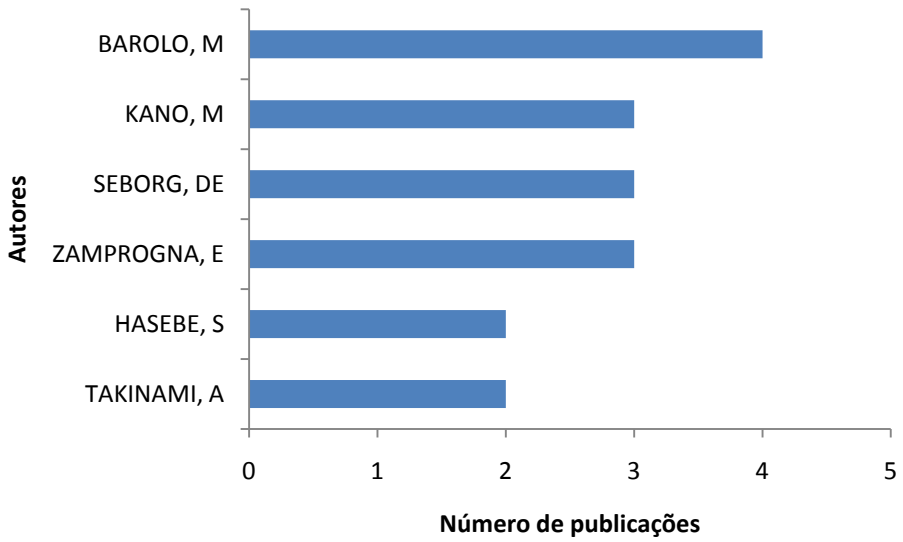



**Figura 60** – Principais autores de publicações abordando Análise de componentes principais e sensores virtuais. Autores com 2 ou mais publicações na área

A Figura 61 mostra as principais áreas de conhecimento onde são publicados os trabalhos relacionados ao PCA e *soft sensors*.

**Figura 61** – Principais áreas de conhecimento com trabalhos na área de PCA e *soft sensors*

O desenvolvimento parece ainda estar no início dado o baixo número de publicações. Esta é uma das características dos desenvolvimentos que são suscetíveis de gerar inovação tecnológica (Figura 62).

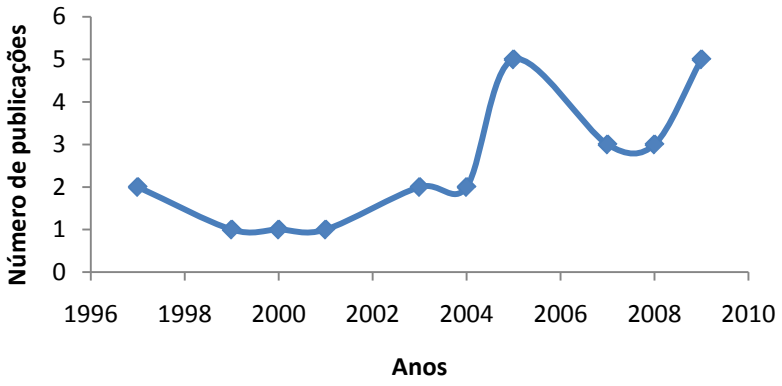



**Figura 62** – Evolução do número de publicações ao longo do tempo para pesquisa contendo os termos “análise de componentes principais” e “sensores virtuais”

O Brasil não contribui com nenhuma publicação nesta área. O país líder é a China (19%), seguida pelos EUA (16%), Canadá (13%), Itália (13%), Japão (9%), Alemanha (6%), Taiwan (6%), Chile (3%), Dinamarca (3%), Inglaterra (3%), Arábia Saudita (3%), Coréia do Sul (3%) e Espanha (3%).

No caso de trabalhos envolvendo redes neuronais e PCA foram encontrados 1736 registros, dos quais 29 são relacionados a polímeros. O início da aplicação de PCA associado às redes neuronais foi em 1989 com o trabalho de BALDI E HORNIK. Somente 10 anos mais BATUR, VHORA, CAKMAK E SERHATKULU (1999) publicaram o primeiro trabalho envolvendo polímeros. A pesquisa tratava da inferência de cristalinidade de polietileno de baixa densidade (PEBD) através de espectrometria Raman por meio de redes neuronais. O desempenho das redes foi comparado ao modelo de regressão linear obtido pela técnica de PCA. Os resultados foram similares, sendo que a implementação das redes neuronais se mostrou mais adequada.

Os principais autores nas três áreas estão na Figura 63.

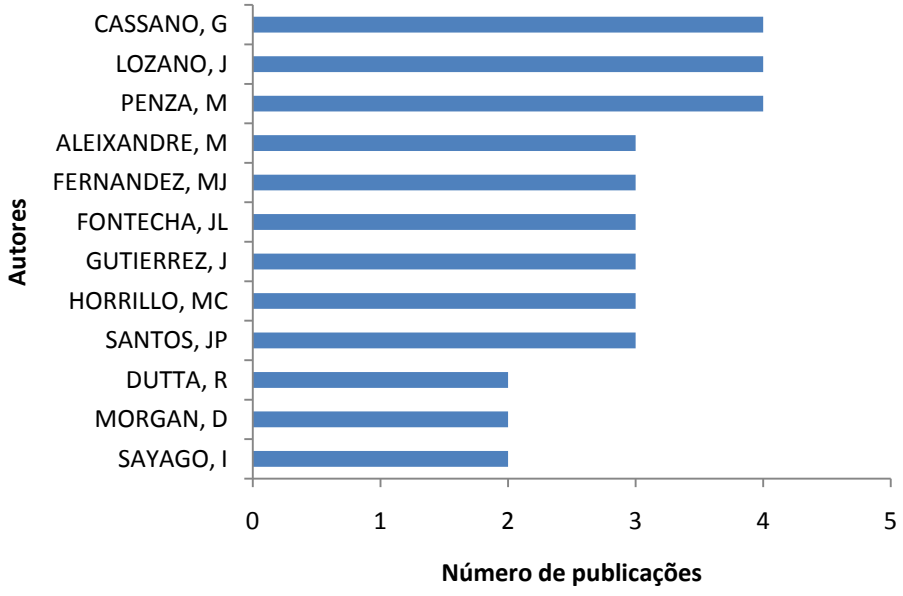



**Figura 63** – Principais autores envolvidos em trabalhos com PCA, redes neuronais e polímeros

Ao longo dos anos, as publicações evoluem conforme tendência mostrada no gráfico da Figura 64.

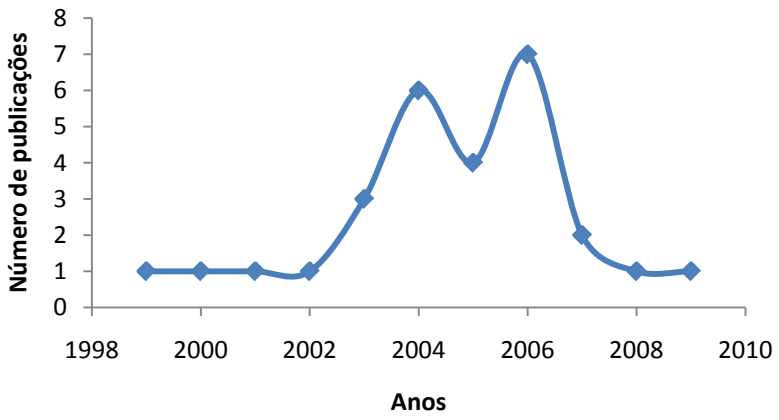



**Figura 64** – Evolução do número de publicações ao longo do tempo para os termos "análise de componentes principais", "redes neuronais" e "polímeros"

Os periódicos em que os artigos foram publicados estão listados na Figura 65.

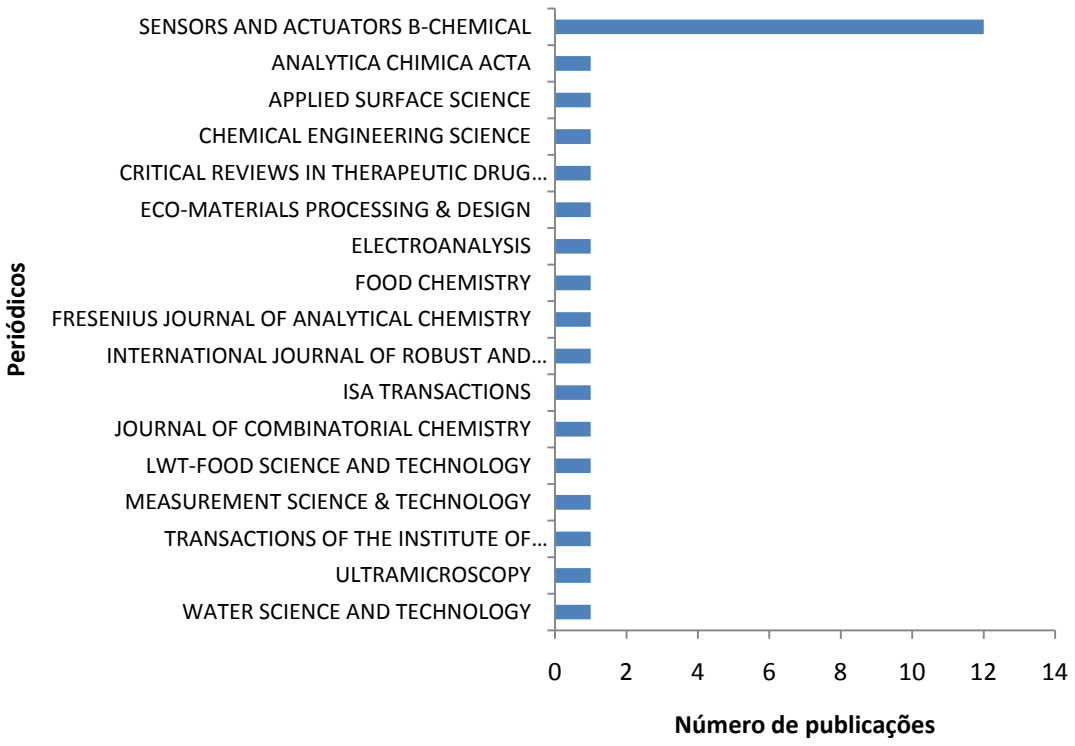



**Figura 65** – Periódicos utilizados para divulgação dos trabalhos relacionados a PCA, redes neuronais e polímeros

### 3.2.5. Propriedades finais

Como o interesse desta tese está em descrever propriedades finais de polímeros a partir de variáveis de processo, foram pesquisados trabalhos que pudessem se referir a esta terminologia. A busca resultou em 215 publicações contendo a expressão "*End use properties*" ou "*End-use properties*".

Agrupar à pesquisa o termo "*Polymer*" forneceu um total de 69 trabalhos divididos entre artigos técnico-científicos, revisões, apresentações em congressos e patentes, conforme mostra a Figura 66.

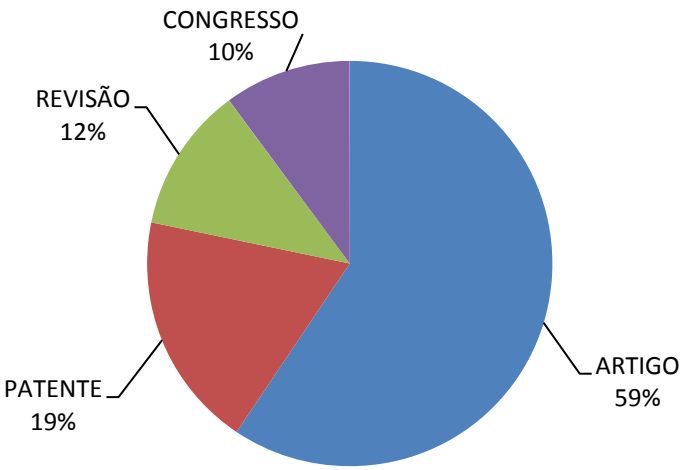



**Figura 66** – Tipos de publicação contendo os termos "propriedades finais" e polímeros

Embora o número de artigos ainda seja pequeno, existe tendência de crescimento na investigação de propriedades finais de polímeros (Figura 67).

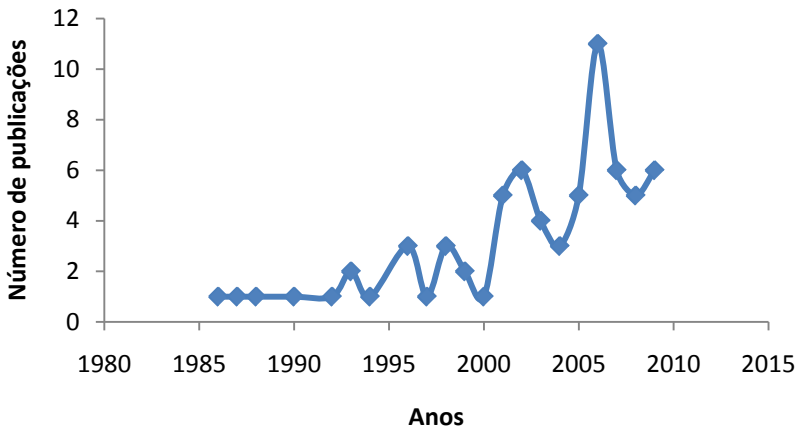



**Figura 67** – Evolução do número de publicações considerando os termos "propriedades finais" e "polímeros"

As áreas de conhecimento envolvidas nos trabalhos publicados estão na Figura 68. Dentre estes, 29% envolvem a construção de modelos, 20% envolvem a área de processamento de polímeros, 13% tratam da caracterização de polímeros, 7% são sobre compósitos e apenas 4% são dedicados aos nanocompósitos.

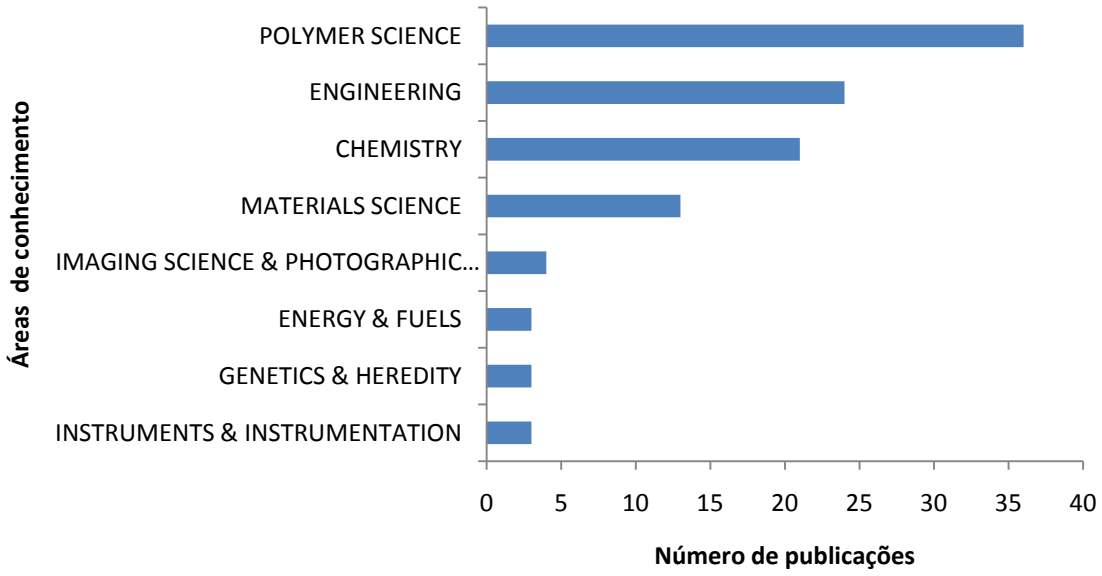



**Figura 68** – Principais áreas de conhecimento no desenvolvimento com trabalhos nas áreas de propriedades finais de polímeros

Os autores com maiores destaques na área estão listados na Figura 69.

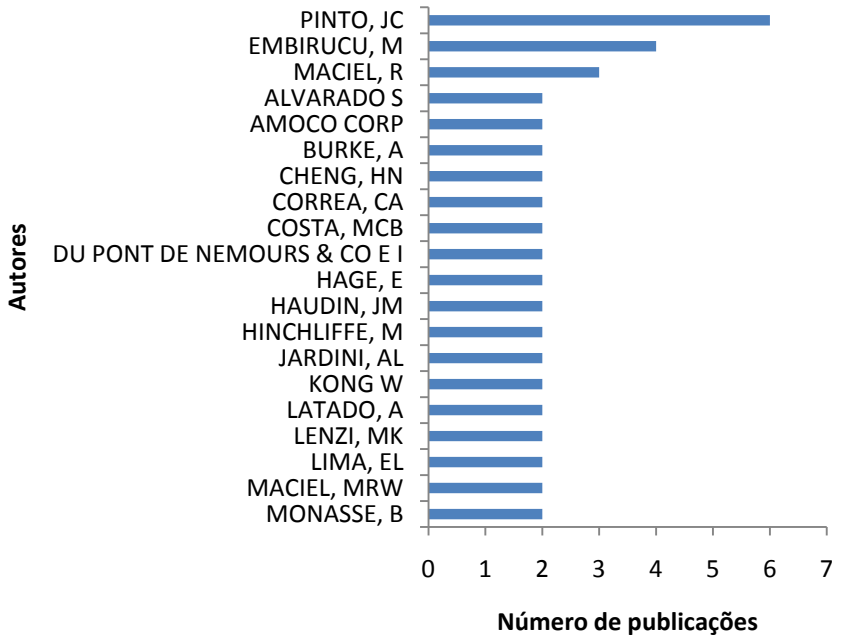



**Figura 69** – Principais autores com trabalhos na área de propriedades finais de polímeros

O filtro "*neural network**" aplicado ao resultado da pesquisa para propriedades finais gera 4 resultados, enquanto apenas 1 artigo contendo o termo "*soft sensor*". Dos quatro trabalhos relacionados às redes neuronais, três são artigos técnicos científicos e um, uma patente. O trabalho de SHARMIN, SUNDARARAJ, SHAH, GRIEND E SUN (2006) é o único que conjuga os termos "*end use properties*", "*polymer*" "*neural network*" e "*soft sensor*". Muito embora mencione as redes neuronais, este trabalho constrói um sensor virtual baseado em modelo linear através da técnica de mínimos quadrados parciais (PLS, a sigla em Inglês) para inferência do índice de fluidez de polietileno de baixa densidade (PEBD).

A seção seguinte fará um apanhado do desenvolvimento técnico-científico abordado na bibliometria.

### 3.3. Soft sensors

Muitos dos processos industriais sejam químicos, biológicos ou físicos, possuem tal grau de complexidade que analisá-los à luz de todos os fenômenos presentes é quase impossível. Embora muitas técnicas numéricas tenham se desenvolvido ao longo dos anos, assim como a capacidade de processamento dos computadores, e apesar dos esforços dos pesquisadores,

ainda assim se torna difícil analisar certos sistemas como tratamento de efluentes, fabricação e processamento de cimentos e processos de polimerização.

Aliado às dificuldades matemáticas, entraves no campo da instrumentação são relevantes e atribuídos à limitação dos métodos analíticos, que com grande frequência são realizados *off-line*, ou seja, com retirada de amostras do processo para análise em laboratório. Esta operação pode ser onerosa, se forem considerados os custos de manutenção associados aos instrumentos e mão-de-obra que poderia ser utilizada em outras atividades, como assistência técnica, pesquisa e desenvolvimento de produtos. Além disso, a indisponibilidade de medições *on-line* dificulta ou impossibilita o controle em tempo real de processos, resultando, numa análise final, em perdas econômicas.

Em meados da década de 80 ainda eram raras as publicações sobre inferência de variáveis de processo a partir de modelos utilizando o termo '*soft sensor*'. SPRING (1992) diz no resumo de seu trabalho que introduz o tópico '*soft sensors*' e o localiza no contexto do processamento mineral. DEL VILLAR ET AL. (1996) citam trabalhos na área de monitoramento de emissões, qualidade de processo de papel e celulose e volatilidade de gasóleo pesado, todos do início da década de 90. O desenvolvimento desta área, entretanto data de meados do século XX, com a introdução da metodologia do filtro de Kalman (JOSEPH E BASILOW, 1978 APUD LIN ET AL, 2007) e de áreas correlatas, como técnicas de amostragem e identificação e validação de modelos (FORTUNA ET AL[A], 2007). WARNE ET AL. (2004) reiteram a informação de que a indústria utiliza largamente modelos para inferência, entretanto, os resultados são velados devido à propriedade das informações contidas em tais estimadores. Desta maneira, a literatura aberta mostra pouca discussão a respeito do tema.

O termo *soft sensor* faz parte de uma categoria mais abrangente denominada instrumentos virtuais. Os *soft sensors* são estruturas representados por modelos matemáticos mecanicistas (AMESTICA ET AL, 1996), estatísticos (CHU ET AL, 2004; KOURTI, 2005; MU ET AL, 2006; MARJANOVIC ET AL, 2006), empíricos (DEL VILLAR ET AL, 1996; JUDITSKY ET AL, 1995; ARAÚJO ET AL, 1999; FORTUNA ET AL[B], 2007; LAHIRI E KHALFE, 2009) ou híbridos (FEIL ET AL, 2004; FU ET AL, 2007; AAMIR ET AL, 2009) com função de predição de uma determinada característica de um processo, enquanto os instrumentos virtuais têm aplicação desde a

comunicação com outros instrumentos, físicos ou virtuais, interface com o usuário, transdução de sinais, etc. (FORTUNA ET AL[A], 2007; DELGADO E NAGAI, 2009).

A construção dos sensores virtuais se baseia em conhecimentos de áreas tão amplas quanto estatística, técnicas de amostragem, tratamento de dados espúrios e identificação de processos.

Considerando a complexidade de processos químicos industriais, é patente que a modelagem fenomenológica de uma determinada planta é deveras fatigante e talvez inalcançável, haja vista o número elevado de parâmetros que devem ser estimados, os intemperismos aos quais estes processos estão submetidos, a indisponibilidade das unidades de produção para realização de testes de reposta, a dificuldade em identificar os diversos fenômenos simultâneos presentes, etc. Neste sentido, a análise de dados históricos de processo se torna uma grande aliada na busca de uma descrição real dos eventos, possibilitando um entendimento mais amplo da sua dinâmica.

Os instrumentos físicos atuais oferecem medidas bastante precisas de variáveis de processo, entretanto, são susceptíveis a falhas mecânicas e/ou elétricas e podem possuir dinâmicas lentas, podendo inserir instabilidades aos processos. Outra questão associada aos instrumentos é a não portabilidade, associada a condições específicas de funcionamento, como atmosferas controladas, metodologias de análise incompatíveis com a tomada de amostras *in-line*, dimensões dos equipamentos, necessidade de instalações especiais (linha de nitrogênio líquido, por exemplo), necessidade de calibração, tempos elevados de análise, necessidade de preparo de amostra e ensaios destrutivos (LAHIRI ET AL, 2009).

Os *soft sensors* empregam variáveis primárias, como temperaturas, pressões, vazões, densidades, etc. para inferência de variáveis secundárias, como crescimento de fase cristalina de materiais (BATUR ET AL, 1999; MU ET AL, 2006; AAMIR ET AL, 2009), teor e composição de componentes voláteis (PARDO ET AL, 2006), teor de etanol em bebidas destiladas (OSORIO ET AL, 2008), teor de compostos sulfurados no diesel (SALVATORE, 2007), número de octanagem da gasolina (FORTUNA ET AL[B], 2007), composição de fertilizantes (FU ET AL, 2007), índice de fluidez em processo de produção de polietileno (LATADO ET AL, 2001; MATTOS NETO E PINTO, 2001; FEIL ET AL, 2004; FLECK, 2008), índice de fluidez em processo de produção de

polipropileno (SHI ET AL, 2006), conversão, massa molar numérica média e massa molar ponderal média (ZHAO ET AL, 2006), fornos de cimento (LIN ET AL, 2007), distribuição de tamanho de partículas (DE VILLAR ET AL, 1996, ARAÚJO ET AL, 1999), etc.

### 3.3.1. Tratamento de dados

A estrutura de aquisição e armazenamento de dados de uma planta tem de ser bem arquitetada e confiável. Pode-se compará-la a uma instituição financeira, onde existe uma figura central correspondente ao banco, que é o gerenciador de informações. As operações financeiras como saque, depósito e saldo, ou seja, os serviços prestados pelo banco corresponderiam às informações que os engenheiros e gerentes fornecem ou retiram do sistema e o banco de dados seria o cofre, onde são guardadas informações muito valiosas.

O sistema de informação da planta (*Plant Information – PI system*) é uma plataforma que conjuga todas as informações de uma unidade produtiva com fins de fornecer condições para tomadas de decisão. Desta maneira, pode-se selecionar o tipo de informação que será disponibilizada para as várias áreas da companhia. O sistema deve estar conectado a um servidor, responsável pela centralização e armazenamento das informações. Essas informações podem e devem ser filtradas antes de serem disponibilizadas nas janelas do *PI system*. Diversas companhias desenvolvem plataformas de *PI* (OSI, CSE, Soteica, etc.) e de servidores (SAP, Honeywell, AspenTech, ABB, etc.) regidos por protocolos de comunicação e conexões proprietárias (http://www.businessknowledgesource.com/manufacturing/dcs_process_control_028689.html).

Os dados armazenados nos servidores são função não só da configuração do sistema de aquisição, mas também do desempenho dos sensores instalados ao longo de toda a planta. É comum acontecer falha e/ou perda de comunicação, ruído associado ao equipamento ou à própria transmissão e *outliers* (dados espúrios). A utilização de tais dados na identificação de um processo ou na inferência de uma variável pode acarretar sérios erros de controle e/ou predição. Existem vários métodos de detecção desses dados errôneos.

KHATIBISEPEHR E HUANG (2008) utilizam o método Bayesiano que se baseia na relação probabilística entre um conjunto de variáveis aleatórias de um determinado processo. Esta

abordagem, leva em consideração valores de média e de dispersão (desvio-padrão) pré-estabelecidos ou predeterminados para as variáveis de entrada e infere a distribuição dos dados de saída.

O identificador Hampel é uma variante do método da edição pelo fator 3σ (*3σ edit rule*), em que se o desvio absoluto de um dado em relação à média do conjunto de dados for maior que três vezes o desvio padrão desse conjunto, ele é considerado um *outlier*. No caso do identificador de Hampel, ao invés da média, considera-se o valor da mediana do conjunto de dados. O desvio em relação à mediana é multiplicado por 1,4826, de forma que o parâmetro seja igual ao desvio-padrão.

LIN ET AL (2007) utilizam a matriz de resíduos que mede a distância entre uma amostra e o espaço criado por um modelo PCA (*Principal Component Analysis* – Análise de Componentes Principais) e a estatística $T^2$ *de Hotelling*, que é o correspondente multivariável para a estatística t de *Student*. Em geral, valores espúrios se encontram fora do intervalo de confiança preestabelecido, em geral em torno de 99% (KADLEC ET AL, 2009, WANG ET AL, 2010).

FORTUNA ET AL[A] (2007) comparam diversos métodos para identificação de *outliers*. Segundo esses autores, outra abordagem para detecção de dados errôneos utilizando PCA é através do desenho de um gráfico tendo o primeiro componente principal como um eixo e o segundo como outro. Pontos que por ventura estejam isolados devem ser considerados como *outliers*.

A não detecção de um *outlier* é denominada mascaramento (*masking*), enquanto a exclusão de um dado como *outlier* quando este não o é, denomina-se inundação (*swamping*) (LIN ET AL, 2007, KADLEC ET AL, 2009). Os trabalhos consultados são unânimes quanto à normalização dos dados a serem utilizados na obtenção de modelos, uma vez que valores elevados estão relacionados a variâncias elevadas (LIN ET AL, 2007).

### 3.3.2. Seleção de variáveis

Modelos baseados em dados de processos partem de premissas diferentes da abordagem fenomenológica. Neste caso, existe o conhecimento prévio dos fenômenos ao longo do processo que é descrito matematicamente. Enquanto para a modelagem baseada em dados, utilizam-se informações armazenadas em histórico para aprendizado da dinâmica da planta e da relação entre variáveis.

No caso particular de novos desenvolvimentos e de produção em escala laboratorial, o estudo da influência de variáveis sobre a resposta do sistema pode ser conduzido com técnicas estatísticas para correlação entre variáveis, é o caso da ANOVA e MANOVA.

Para uma planta industrial a evidência dessas variáveis é menos clara, podendo depender de características não só do sistema, como também do próprio processo. A primeira abordagem a ser considerada é o conhecimento dos operadores da planta, que possuem sensibilidade elevada devido à natureza de suas atividades de inspeção e operação (MELEIRO E MACIEL FILHO, 2000; LIN ET AL, 2007; SALVATORE, 2007; FU ET AL, 2007; SHAKIL ET AL, 2009).

Além desta alternativa, métodos estatísticos e heurísticos podem ser utilizados para guiar a melhor seleção de variáveis para um determinado processo.

CHU ET AL (2004) lançam mão de um algoritmo de seleção sequencial para frente, que trata de um método em que as variáveis são apresentadas sequencialmente e são eliminadas se não satisfizerem um determinado critério de avaliação. No caso do trabalho de CHU ET AL (2004), o critério adotado foi a raiz do erro médio quadrático da predição de um modelo linear de regressão múltipla. Segundo os autores, esta metodologia é bastante flexível na escolha de variáveis significativas. É possível que variáveis selecionadas em etapas anteriores possam ser eliminadas para um novo conjunto de variáveis selecionadas.

WARNE ET AL (2004) selecionam variáveis, por meio de quatro métodos diferentes, para construção de sensor virtual utilizado na inferência do grau de ancoragem de substratos

recobertos com plástico. A primeira, embora mais simples, é bastante trabalhosa se o número de variáveis disponíveis é elevado. Trata-se da construção de gráficos de cada variável independente versus a variável dependente de interesse. Neste caso, além da dispersão dos dados, é possível notar a natureza da dependência entre as variáveis, linear, no caso dos dados mostrarem tendência retilínea, ou não-linear caso os dados mostrem tendência curvilínea.

Outra metodologia adotada pelos autores (WARNE ET AL., 2004) foi a análise do coeficiente de correlação parcial ($r_{ij}$), que diz o grau de dependência linear entre os dados num ambiente multivariado. É possível construir uma matriz de correlação com a seguinte relação:

$$r_{ij} = \frac{-C_{ij}}{\sqrt{C_{ii} \cdot C_{jj}}} \qquad \textbf{(3.1)}$$

tal que:

$C_{ij}$ = inverso da correlação entre as variáveis
$C_{ii}$ = inverso da correlação da variável i
$C_{jj}$ = inverso da correlação da variável j

O terceiro modo de verificar a dependência entre variáveis é, após a proposição de um modelo multivariado, adotar o coeficiente de regressão ($R^2$) como a contribuição das variáveis de predição (independentes) para a soma quadrática total. A fração não explicada do erro pode estar associada à ausência de variáveis importantes ao modelo, má formulação do modelo ou erros experimentais.

A quarta técnica utilizada por WARNE ET AL. (2004) foi a da avaliação da estatística $C_p$ de Mellow, definida pela seguinte relação:

$$C_p = \left(\frac{Soma\ quadr\acute{a}tica\ residual\ de\ modelo\ com\ subconjunto\ de\ p\ par\hat{a}metros}{Vari\hat{a}ncia\ residual\ para\ o\ modelo\ completo}\right) - (n - 2p) \qquad \textbf{(3.2)}$$

São considerados bons modelos aqueles que possuem inclinação próxima a 45° para as coordenadas ($p$,$C_p$), de forma que $p$ corresponde ao número de variáveis do modelo selecionadas a partir do conjunto total de variáveis, $n$.

SHI ET AL (2006) utilizam um conjunto de 9 variáveis de processo para descrever o índice de fluidez de um processo de polimerização de propileno, do tipo *slurry* em reator CSTR. As seguintes variáveis foram utilizadas: temperatura e pressão do reator, nível do meio líquido, percentagem de $H_2$ na fase vapor, vazões de três correntes de propileno, vazão do catalisador e vazão auxiliar de catalisador. Essas variáveis poderiam ter algum grau de correlação. O modelo sugerido para inferência do índice de fluidez foi um conjunto de redes neuronais de base radial. De forma a evitar que possíveis correlações entre variáveis pudessem atrapalhar a generalização das redes, uma metodologia de redução de dimensão e construção de novos componentes com independência máxima a partir de relações lineares foi utilizada.

MU ET AL (2006) analisam o conjunto de dados disponível como variáveis secundárias (independentes) e eliminam os componentes que não possuem variações expressivas durante o processo. O restante das variáveis foi analisado quanto ao coeficiente de determinação ($R^2$). O atraso nas variáveis foi ajustado baseando-se no método da tentativa e erro e avaliação do coeficiente de determinação. LAHIRI ET AL. (2009) também utilizam metodologia de tentativa e erro através de máquina de vetor de suporte (*support vector machine* – SVM) para selecionar variáveis relevantes para a predição do teor de contaminantes na produção de monoetilenoglicol (MEG).

Algoritmos evolutivos, como os algoritmos genéticos, são bastante popularizados na seleção de características (BRAGA ET AL, 2007, SALVATORE, 2007, SEAVEY ET AL, 2010). Em geral, são criados vários subconjuntos (cromossomos) com combinações aleatórias de variáveis. Cada cromossomo é uma variável binária, onde a cada posição corresponde um bit (1 ou 0), dependendo se a *i-ésima* variável está presente ou não. Uma função de avaliação (função de custo) é aplicada ao conjunto e uma nova população é criada através de técnicas como *crossover*, em que partes dos cromossomos se recombinam, ou mutação, onde uma pequena alteração é aplicada no código do cromossomo.

Regressão por passos (*stepwise regression*) é o algoritmo utilizado por MA ET AL. (2009) para seleção de variáveis para medição do teor de isopropilbenzeno, contaminante na corrente de saída de uma coluna de destilação de o-xileno. Este método se baseia na estatística F para inserir ou retirar variáveis de um subconjunto. As probabilidades para o erro tipo I devem ser

fixadas (rejeitar a hipótese de que $F_{entrada} \geq F_{saída}$ quando esta é verdadeira). Adota-se um modelo linear nas variáveis e a comparação entre a soma quadrática residual da regressão e o erro médio quadrático considerando a variável em seleção. Se o valor desta razão for superior a $F_{entrada}$, a variável deve ser inserida no modelo. O mesmo procedimento deve ser realizado e comparado à $F_{saída}$; no caso de $F_{saída}$ ser maior, a variável deve ser descartada. O procedimento deve ser repetido até que todas as variáveis candidatas sejam testadas.

DELGADO ET AL (2009) aplicam um mapa auto-organizável (ou de Kohonen) para agrupamento e seleção de variáveis. O método parte de um universo de variáveis possíveis de serem utilizadas na inferência de um processo. Os coeficientes de correlação entre cada uma dessas variáveis e a variável primária (que será inferida) são calculados. Após esta etapa, é construído um ranking decrescente em relação ao $R^2$. Subconjuntos de variáveis são criados a partir dos dados organizados e associados a um determinado mapa de Kohonen, criado especificamente para cada subconjunto. A qualidade de cada mapa é avaliada a partir de medidas de dissimilaridade entre pares distintos de mapas. O subconjunto de variável com a menor média de dissimilaridade é o mais adequado.

GUYON E ELISSEF (2003) publicaram uma revisão sobre métodos de seleção de características.

### 3.3.3. Obtenção do modelo

Os modelos utilizados para estimação da variável de interesse podem ser tantos quantos possibilitem a estratégia de modelagem. Dependendo do conhecimento que se tem do processo e dos fenômenos que nele ocorrem, modelos fenomenológicos podem ser gerados (AMESTICA ET AL, 1996). Entretanto, é bastante comum utilizar dados de históricos industriais para a identificação de modelos a partir de abordagens estatísticas e heurísticas.

KADLEC ET AL (2009) mostram a relação entre os principais métodos de modelagem para construção de *soft sensors*. A Tabela 12 mostra os percentuais de cada uma dessas abordagens, ralativos aos trabalhos mais recentes na área de sensores virtuais, considerando publicações desde o início da década de 1990 e com caráter não tradicionais, de acordo com os autores.

**Tabela 12** – Participação das técnicas de inferência utilizadas na construção de *soft sensors* desde o início da década de 1990

| **Técnica** | **Participação (%)** |
|---|---|
| Análise de componentes principais (PCA) | 23 |
| Mínimos quadrados parciais (PLS) | 15 |
| Perceptron de múltipla camada (MLP) | 18 |
| Redes neuronais de base radial (RBFN) | 7 |
| Mapas auto organizáveis (SOM) | 2 |
| Redes neuronais recorrentes (RNN) | 7 |
| Máquinas de vetor de suporte (SVM) | 5 |
| Sistema Neuro-Fuzzy (NFS) | 10 |
| Regressão | 3 |
| Outros | 10 |
| Total | 100 |

**Fonte**: Adaptado de KADLEC (2009)

Considerando redes neuronais como uma categoria mais ampla, onde estariam incluídos os MLP, RBFN, SOM, RNN e NFS, sua fatia de participação seria de 44%, deixando clara sua importância no desenvolvimento e aplicação de *soft sensors*.

KADLEC ET AL (2009) não conseguem identificar em sua revisão bibliográfica uma regra para a escolha de um modelo ideal para descrição de características, entretanto sugerem iniciar o estudo a partir de modelos mais simples. Em todos os casos a etapa de validação deve ser utilizada para comprovar o desempenho do sensor construído. Em geral, mau funcionamento ocorre pela escolha indevida de variáveis, pré-processamento inadequado, mau dimensionamento dos dados a serem utilizados, não normalização das variáveis, colinearidade entre variáveis secundárias, etc.

Métodos estatísticos multivariados são bastante utilizados para inferência de variáveis. Abordagens como análise de componente principal (PCA) e mínimos quadrados parciais (PLS) são adotados na tentativa de diminuir a dimensionalidade do sistema e de possibilitar a

manipulação de variáveis linearmente independentes. O que ocorre, entretanto é que, dependendo do sistema estudado, relações não lineares são bastante evidentes, como é o caso de processos de polimerização (CHEN E REN, 2009, KANEKO ET AL [A], 2009, WANG ET AL, 2010).

De forma a aplicar a estimação de estados em sistemas dinâmicos, algumas variações de métodos estatísticos multivariados (PCA e PLS) utilizando janelas dinâmicas têm aparecido (KOURTI, 2005; MU ET AL, 2006; LIN ET AL, 2007; FACCO ET AL, 2009, FACCO ET AL, 2010)

Máquinas de vetor de suporte (*support vector machine* – SVM) são redes tais como as MLP (*perceptrons* de camada múltipla) e RBF (funções de base radial) aplicadas aos problemas de classificação e regressão, embora não incorporem conhecimento do domínio do problema. Neste caso, é gerado um hiperplano para separação de características. A construção desse hiperplano pode seguir funções polinomiais, redes de função de base radial ou perceptrons de duas camadas (HAYKIN, 2001). YAN ET AL (2004) utilizam SVMs com seleção de modelo (hiperplano) baseado na metodologia Bayesiana para a construção de estimador do ponto de congelamento de diesel leve em uma torre de destilação. Os resultados da validação mostram excelente capacidade de predição. KANEKO ET AL.[B] (2009) constroem um *soft sensor* para detecção de falhas e classificação baseado na análise de componentes independentes e máquinas de vetor de suporte. A abordagem de LAHIRI E KHALFE (2009) conjuga as SVMs e algoritmo genético na modelagem e otimização de variável de controle (teor de contaminante) em corrente do processo produtivo de monoetilenoglicol (MEG).

Modelos híbridos de métodos estatísticos e redes neuronais (WARNE ET AL, 2004), e de métodos estatísticos e modelos mecanicistas (FU ET AL, 2007) são correntemente utilizados na previsão de variáveis primárias. Em geral, parâmetros que alimentam modelos fenomenológicos ou estatísticos e que são difíceis de determinar/medir/inferir, são obtidos através de redes neuronais ou alguma outra técnica heurística. WARNE ET AL (2004) propõem como entrada das redes componentes principais selecionados por três técnicas complementares: limite de corte, onde os componentes com variâncias que explicam mais de 90% dos dados são considerados importantes; utilização do gráfico de Cattell (*scree graph*) para eliminação de componentes na região da curva com baixa derivada; validação cruzada,

onde componentes são adicionados ou retirados do subconjunto previamente selecionado. Esses componentes formam o conjunto de variáveis que será alimentado à rede neuronal.

O número de padrões a ser apresentado às redes neuronais deve ser 3 vezes maior que o número de parâmetros a ser determinado, segundo heurística comumente adotada (DE SOUZA JR., 1989; CUNHA ET AL, 2009; SALVATORE, 2007). NØRGAARD ET AL (2000) e HAYKIN (2001) utilizam de 10 a 15 vezes o número de parâmetros como base para a quantidade mínima de padrões. Desta maneira, redes com elevados números de pesos e *biases*, como geralmente é o caso das redes de Base Radial, requerem elevado número de pares de apresentação. A apresentação de conjuntos pequenos de dados pode levar ao sobreajuste, ou seja, elevada especialização da rede, que adquire baixa capacidade para generalização. Técnicas como interpolação (FONSECA, 1999; SALVATORE, 2007), adição de ruído ao conjunto de dados (FORTUNA ET AL[A], 2009) e *Bagging* (CHEN E REN, 2009) são utilizados para elevar o número de padrões de treinamento de redes neuronais.

Agrupamentos (*ensembling ou stacking* e *bootstraps resampling*) de estimadores mostram melhor desempenho na predição de variáveis (FORTUNA ET AL[B], 2007), uma vez que pesos são atribuídos a um conjunto de modelos treinados, de forma, que os que apresentam melhor desempenho, são associados a pesos maiores.

### 3.3.4. Validação

Um conjunto de dados representativo do processo deve ser separado para posterior validação do *soft sensor* construído. A análise de desempenho mostrará a capacidade de generalização e estabilidade do novo sensor.

Em geral, análises gráficas dão a primeira impressão sobre o comportamento dos *soft sensors* frente a novos dados de processo.

FORTUNA ET AL[A] (2007) sugerem a construção de quatro gráficos para a análise de validação dos estimadores: resíduos da predição versus tempo, gráfico de atraso, histograma dos resíduos e gráfico de probabilidade normal. O primeiro verifica a existência de desvios ao longo do tempo, caracterizado pela formação de tendência regular (linear, sigmóide, etc.).

O gráfico de atraso compara valores de resíduos do modelo com seus valores passados. Em casos onde esta dependência não existe, haverá uma distribuição randômica dos dados.

O histograma e gráfico de probabilidade normal dos resíduos verificam a condição de distribuição normal dos mesmos.

MU ET AL (2006) avaliam a acurácia estatística da predição do modelo através de dois parâmetros, o máximo erro relativo estimado ($E_{máx}$) e a raiz quadrada do erro médio relativo quadrático (RMSE).

$$E_{máx} = max\left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i}\right) \quad \textbf{(3.3)}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i}\right)^2} \quad \textbf{(3.4)}$$

Onde:

$y_i$ = valor observado
$\hat{y}_i$ = valor predito

Além do RMSE, CHEN E REN (2009) avaliam o desempenho do sensor construído para medir o índice de fluidez de polipropileno em processo industrial através da relação linear entre dados preditos e observados.

### 3.3.5. Recalibração

Em geral, esta etapa deve ser realizada após algum tempo de utilização do *soft sensor*, uma vez que mudanças associadas ao processo, ou a *set points* podem gerar estimações fora da faixa de calibração do *software*. Outra questão é a ocorrência de incrustações, entupimentos e problemas técnicos relacionados aos instrumentos físicos que servem como medidores das variáveis primárias.

## 3.4. Redes neuronais artificiais

### 3.4.1. Conceitos e Histórico

O conceito de redes neuronais artificiais provém da organização e do sistema de aprendizagem e controle dos sistemas cerebrais. Podem ser utilizados circuitos eletrônicos ou equações matemáticas paralelamente e interligadas, pelo que se convém denominar pesos sinápticos.

As semelhanças entre uma rede neuronal artificial e os neurônios orgânicos não reside somente na estética, mas também nas suas capacidades de aprendizagem e de reprodutividade. Esta moldagem da rede, que se traduz por sua capacidade adaptativa, é conseguida – no caso da aprendizagem supervisionada – através da modificação dos pesos sinápticos em função de uma regra comparativa entre dados experimentais (observações) e os resultados obtidos pela rede. A partir da diferença encontrada, os pesos sinápticos são modificados de modo a minimizar esta diferença. Um algoritmo que realiza isto para redes multicamadas é o de retropropagação (*Backpropagation*)

O estudo dos neurônios artificiais foi iniciado na década de 1940, com marco para os trabalhos de McCulloch e Pitts, que encontraram um modelo matemático que descrevia o funcionamento das sinapses neuronais. A partir daí, então, várias pesquisas no ramo da inteligência artificial (IA) e da computação evoluíram, pois, foram elucubrados o funcionamento e a formação de regiões do cérebro, com neurônios especializados. Então neurociência, lógica e computação começaram a se interalimentar e caminhar juntas.

Um sistema de Inteligência Artificial deve ser capaz de armazenar conhecimento, aplicá-lo na resolução de novos problemas e adquirir novos conhecimentos através da experiência. As redes neuronais se incluem, assim como a robótica, a lógica, a linguagem natural, como uma subárea da IA.

Em 1948, Wiener lançou seu livro *Cybernetics*, onde se estudava a inteligência de máquinas, além de controle, comunicação e processamento estatístico de sinais. É

reconhecido que essa foi a primeira vez que se utilizou o termo cibernético (NASCIMENTO JR. E YONEYAMA, 2000) e (HAYKIN, 2001).

No ano de 1949, HEBB lança um livro intitulado *The Organization of Behavior*, que preconizava o aprendizado como produto de uma modificação de sinapses. Neste trabalho, HEBB propunha a especialização de determinado grupo de neurônios, de acordo com o desempenho de suas funções, formando regiões específicas no cérebro. Modelos computacionais adaptativos e de aprendizagem usam como referência o trabalho de HEBB.

*Design of a Brain: The Origin of Adaptive Behavior* foi lançado por ASHBY em 1952, e propõe que os sistemas adaptativos não são inatos, mas sim aprendidos.

Em 1954 MINSKY apresenta sua tese de doutorado sobre redes neuronais. O título deste trabalho é *Theory of Neural-Analog Reinforcement Systems and its Application to the Brain-Model Problem*. Neste mesmo ano, GABOR, o inventor da holografia, lança seu trabalho sobre filtros adaptativos não-lineares. Segundo HAYKIN (2001) ele e seus colaboradores construíram uma máquina que era alimentada com amostras de um processo estocástico, concomitantemente às funções alvo que se desejava.

Em 1956 TAYLOR iniciou um trabalho sobre memória associativa e fez vários seguidores, dentre eles STEINBUCH, WILLSHAW, BUNEMAN E LONGUET-HIGGINS.

ROSENBLATT, em 1958, introduziu o paradigma do perceptron e um método sobre aprendizagem supervisionada, dando novas dimensões ao problema de reconhecimento de padrões.

Em 1960, WIDROW E HOFF utilizaram o conceito do mínimo quadrado médio (LMS - *Least Mean Square*) para o desenvolvimento do método de aprendizagem do paradigma Adaline (*Adaptive Linear element*).

O livro *Learning Machines*, de NILSSON foi lançado em 1965. Este trabalho mostra padrões linearmente separáveis por hipersuperfícies.

Segundo HAYKIN, (2001) a década de 1960 foi a época em que se pensava que as redes neuronais seriam a solução para todos os problemas. Entretanto, a partir do livro *Perceptrons*, de MINSKY E PAPERT, de 1969, o meio acadêmico ficou desestimulado a continuar pesquisando aplicações e modelos de aprendizagem por redes neuronais, uma vez que o livro de MINSKY E PAPERT mostrava limitações das mesmas.

A década de 1970 foi longa e pouco fértil para o desenvolvimento das redes neuronais, pois era difícil conseguir financiamentos para pesquisa. Entretanto, a década de 1980 apresentou avanços bastante significativos na área. GROSSBERG, em 1980 trabalhou sobre um novo princípio de auto-organização, originando a Teoria da Ressonância Adaptativa (*Adaptive Ressonance Theory* – ART), que consiste em uma comparação entre os dados alimentados e os dados gerados pela rede. Caso esses dois conjuntos de dados sejam coincidentes, é gerada uma ressonância, ou uma amplificação e prolongamento da atividade neural.

Em 1982, HOPFIELD utilizou uma analogia entre redes recorrentes e o modelo Ising, utilizado na Física Quântica. Ele aproveitou o conceito de função de energia para formular um novo modo entendimento para a computação executada pelas redes neuronais recorrentes, ou seja, em que as saídas das redes são retro-alimentados como dados de entrada. As redes recorrentes ficaram conhecidas como redes de HOPFIELD.

KOHONEN também mostrou dados de seus trabalhos referentes a mapas auto-organizáveis em 1982.

RUMELHART, HINTON E WILLIAMS, em 1986, desenvolveram e popularizaram a técnica de treinamento do Backpropagation, que atualmente, é a mais utilizada.

Em 1988 BROOMHEAD E LOWE descreveram redes empregando funções de base radial (RBS).

NASCIMENTO JR. E YONEYAMA (2000) citam algumas áreas de aplicação das redes neuronais, como por exemplo, processamento de sinais, reconhecimento de voz e caracteres, codificação, compressão de dados etc. Na área de controle de sistemas dinâmicos, a atuação em manipuladores mecânicos, processos industriais e veículos autoguiados são referências na

utilização de redes neuronais. Essa ferramenta pode, ainda, ser utilizada nos sistemas de decisão, como por exemplo, na terapêutica médica e análise financeira. Muitas outras aplicações são encontradas na literatura.

A produção industrial de polímeros envolve muitas etapas, na maioria das vezes, bastante complexas, devido às propriedades ímpares desses materiais e às dificuldades impostas pela instrumentação e controle desses processos. Desta forma, parece muito interessante a aplicação de redes neuronais artificiais na previsão de propriedades e no controle de polimerizações.

De acordo com a análise bibliométrica publicada por CUNHA ET AL (2009), 107 artigos técnico-científicos foram encontrados na área de aplicação de redes neuronais integrada ao âmbito dos polímeros. Bastante destaque pode ser atribuído aos trabalhos de ZHANG, com cerca de 20 artigos publicados.

A qualidade de polímeros, representada pela massa molar numérica média, $M_n$, e pela massa molar ponderal média, $M_w$, foi inferida através da utilização de redes neuronais artificiais, sendo o vetor de entrada constituído pela temperatura do reator, temperaturas de entrada e de saída da camisa de resfriamento, vazão do líquido refrigerante, conversão do monômero e condições iniciais de um reator batelada. (ZHANG, 1999).

ZHANG ET AL (1999) também estimam a presença de impurezas e incrustação de reatores batelada de polimerização de metacrilato de metila através da utilização de redes neuronais.

Em 1993 DE SOUZA JR apresentou um trabalho, pioneiro no Brasil, em que redes neuronais eram empregadas como modelo interno em um esquema de controle preditivo de um reator de polimerização contínuo que exibia comportamento complexo, incluindo caos.

Na tentativa de seguir uma estratégia de controle baseada na construção de modelos de redes neuronais para reator de polimerização em batelada, ZHANG (2004) utilizou o empilhamento de redes pré-treinadas.

Redes neuronais recursivas foram aplicadas na busca de uma estratégia de controle ótima para reatores batelada utilizados na polimerização de metacrilato de metila. Neste trabalho XIONG E ZANG (2005) utilizam erros observados em bateladas prévias como dados de entrada no treinamento das redes neuronais, de maneira a adaptar o modelo às perturbações encontradas em processos reais.

Redes Neuronais artificiais têm sido também utilizadas como *soft-sensors* (SHI ET AL., 2006) e (PARK E HAN, 2000).

### 3.4.2. Funcionamento das redes neuronais

As redes neuronais geram modelos baseados em um conjunto numeroso de dados. Estes são fornecidos na forma de pares entrada-saída. Para tal, equações matemáticas simples e interconectadas têm seus parâmetros devidamente ajustados através do que se convenciona chamar mecanismo de aprendizagem supervisionada.

A unidade básica de uma rede neuronal é o neurônio, ou nó, como chamam alguns autores (BAUGHMAN E LIU, 1995). De maneira esquemática, pode-se visualizar a estrutura de um neurônio artificial na Figura 70.

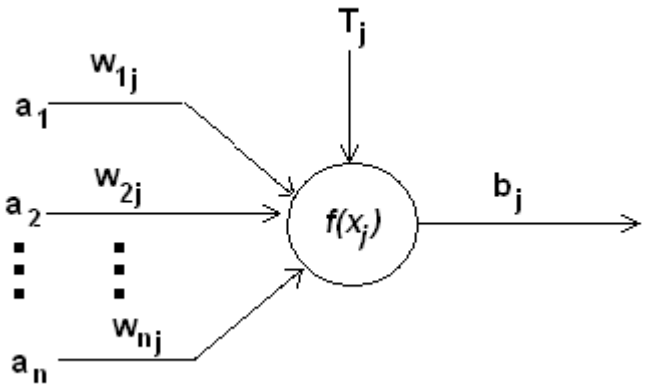



**Figura 70** – Esquema de um neurônio artificial

tal que:

$a_i$ – dados de entrada (i = 1, ..., n)

$b_j$ – dado de saída do j-ésimo neurônio

$w_{ij}$ – pesos sinápticos entre o i-ésimo dado de entrada e o j-ésimo neurônio

$T_j$ – *bias* relacionado ao neurônio j

$f(x_j)$ – função ativação para o j-ésimo neurônio, tal que $x_j$ é a ativação do j-ésimo neurônio, $x_j = (\Sigma w_{ij} a_i) + T_j$

A Figura 70 representa o neurônio *j*, atuando sobre o vetor de dados *a*, cujos componentes são ponderados, através dos pesos $w_{ij}$. A soma dos dados de entrada ponderados e o *bias* é ativada pela função $f(x_j)$, dando origem ao vetor $b_j$.

A composição de uma rede é dada pela utilização de vários neurônios tipicamente dispostos em camadas, conforme a Figura 71.

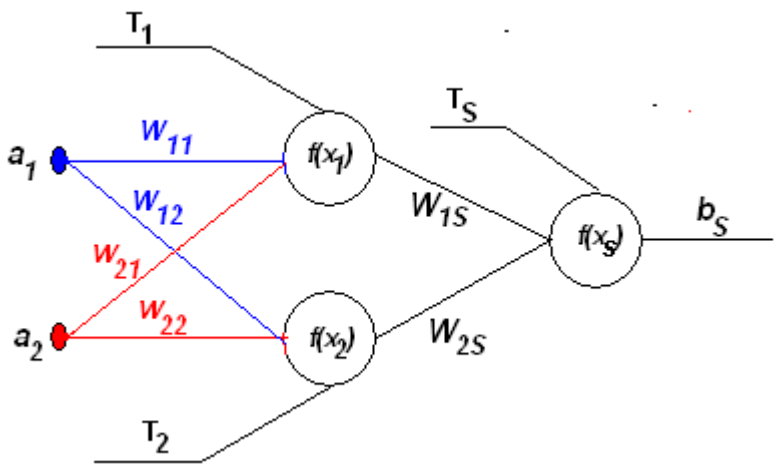



**Figura 71** – Representação de uma rede simples com duas variáveis de entrada, dois neurônios na camada escondida e um neurônio na camada de saída

O número de parâmetros necessários para o ajuste da rede descrita na Figura 71 é:

$$P = n \cdot H + H + H \cdot S + S \qquad \textbf{(3.5)}$$

tal que:

P – número de parâmetros
n – número de variáveis de entrada
H – número de neurônios da camada escondida
S – número de neurônios na camada de saída

Desta maneira, para o caso em que duas variáveis de entrada (n = 2) conectam-se a uma rede com dois neurônios na camada interna (H = 2) e um neurônio na camada de saída (S = 1), considerando os respectivos *biases*, são necessários P = 9 parâmetros (6 pesos de interconexão e 3 *biases*).

Generalizando, para o caso em que mais de uma camada interna de neurônios esteja presente na arquitetura da rede neuronal, tem-se:

$$P = \sum_{0}^{c} (N_c + 1) \cdot N_{c+1} \qquad \textbf{(3.6)}$$

tal que:
c – número de camadas internas
$N_c$ – número de neurônios na camada c
$N_{c+1}$ – Número de neurônios na camada c+1

Sendo que a camada 0 é a correspondente às variáveis de entrada ($N_0$ = n).

Desta maneira, uma rede com duas variáveis de entrada, duas camadas internas, cada uma com dois neurônios e a camada de saída com um único neurônio, necessita do ajuste de 15 parâmetros (8 pesos e 7 *biases*).

As variáveis de entrada devem ser normalizadas, devido ao peso maior ou menor que uma pode representar em relação à outra. Por exemplo, se $a_1$ = 1000 e $a_2$ = 1, $a_1$ exercerá maior influência sobre os neurônios da camada seguinte que $a_2$. Por isso, torna-se importante a

normalização das variáveis de entrada. As variáveis de saída também devem ser normalizadas e transformadas para valores físicos reconhecíveis quando da apresentação de novos dados.

As funções de ativação podem assumir formas variadas, como por exemplo, a função limiar, a linear, a sigmoidal, a hiperbólica e a de base radial, que estão descritas a seguir:

Função limiar:

$$f(x) = \begin{cases} 1 \text{ se } x \geq 0 \\ 0 \text{ se } x < 0 \end{cases} \quad \textbf{(3.7)}$$

Função linear por partes:

$$f(x) = \begin{cases} 1, \text{ se } x \geq +1 \\ x, \text{ se } -1 < x < +1 \\ 0, \text{ se } x \leq -1 \end{cases} \quad \textbf{(3.8)}$$

Função logística, como exemplo de função sigmóide:

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(-ax)} \quad \textbf{(3.9)}$$

Função hiperbólica

$$f(x) = \tanh(x) \quad (\textbf{3.10})$$

Função de base radial

$$f(x) = \exp\left(\frac{I_k^2}{\sigma_k^2}\right) \quad (\textbf{3.11})$$

de forma que:

$$I_k = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - c_{ik})^2} \qquad \textbf{(3.12)}$$

tal que:

$x_i$ – elemento do vetor x
$c_{ik}$ – elemento do vetor central no espaço de entrada (com o mesmo número de elementos que o vetor x)
$\sigma_k$ – largura da função Gaussiana

Funções de ativação sigmóides ou hiperbólicas são tipicamente empregadas na camada interna (ou escondida) de redes multicamadas MLP (*Multi Layer Perceptrons*). Nessas redes, funções de ativação lineares ou sigmoidais são empregadas na camada de saída, sendo os neurônio da camada de entrada lineares.

As funções de base radial são usadas em redes do tipo RBF (‘*Radial Basis Function’*) (BAUGHMAN E LIU, 1995). Nelas, os parâmetros $c_{ik}$ e $\sigma_k$ correspondem a centros e larguras, respectivamente, de clusters (aglomerados) que identificam certas ordens classificatórias, como por exemplo, no caso de diagnóstico de falhas e categorização (BAUGHMAN E LIU, 1995). Nas RBFs, o vetor c tem a mesma dimensão que o vetor de pesos entre a camada de entrada e a escondida comparando com redes que empregam outros tipos de função de ativação (como as redes MLP) e haverá tantas $\sigma_k$ quantos *biases* dos neurônios da camada escondida de uma MLP.

### 3.4.3. Treinamento das redes neuronais

A aprendizagem de redes neuronais pode ser supervisionada ou não supervisionada. No primeiro caso, um agente externo controla o aprendizado e incorpora uma informação global. Na aprendizagem não supervisionada, as redes se baseiam em controle e informação locais, internos, criando seus próprios modelos.

A estratégia mais popular para treinamento de redes neuronais é a baseada na minimização do erro entre os valores preditos e os observados no conjunto de dados para treinamento. Os passos para treinamento das redes MLP (as empregadas nesta tese) estão descritos a seguir.

O ponto de partida é a atribuição aleatória, mas não descompensada, de pesos sinápticos e *biases*. O passo seguinte é a apresentação dos pares de dados entrada-saída. Desta maneira, a rede faz seus primeiros cálculos. Assim, para a rede da Figura 71, tem-se a seguinte seqüência:

$$x_{1H} = a_1 \cdot w_{11} + a_2 \cdot w_{21} + T_1 \qquad \textbf{(3.13)}$$

$$x_{2H} = a_1 \cdot w_{12} + a_2 \cdot w_{22} + T_2 \qquad \textbf{(3.14)}$$

tal que o subscrito H indica a camada escondida.

Se a função ativação a ser utilizada é a sigmoidal, temos que as saídas dos neurônios da camada interna são as seguintes:

$$b_{1H} = \frac{1}{1 + \exp[-(a_1 \cdot w_{11} + a_2 \cdot w_{21} + T_1)]} \qquad \textbf{(3.15)}$$

$$b_{2H} = \frac{1}{1 + \exp[-(a_1 \cdot w_{12} + a_2 \cdot w_{22} + T_2)]} \qquad \textbf{(3.16)}$$

De forma que $b_1$ e $b_2$ são as saídas dos neurônios 1 e 2 da camada interna. Continuando os cálculos:

$$x_S = \frac{1}{1 + \exp[-(a_1 \cdot w_{11} + a_2 \cdot w_{21} + T_1)]} \cdot w_{1S} + \frac{1}{1 + \exp[-(a_1 \cdot w_{12} + a_2 \cdot w_{22} + T)]} \cdot w_{2S} + T_S \qquad \textbf{(3.17)}$$

Se a função ativação do neurônio de saída for do tipo linear, tem-se:

$$b_S = x_S \qquad \textbf{(3.18)}$$

$$b_S = \frac{1}{1+\exp[-(a_1 \cdot w_{11} + a_2 \cdot w_{21} + T_1)]} \cdot w_{1S} + \frac{1}{1+\exp[-(a_1 \cdot w_{12} + a_2 \cdot w_{22} + T)]} \cdot w_{2S} + T_S \qquad \textbf{(3.19)}$$

Após esses cálculos, tem-se a saída criada pela rede. A partir do valor de saída apresentado com o conjunto de dados para treinamento, é possível calcular o erro entre o valor predito e o valor observado. A soma dos erros para todo o conjunto de dados apresentados é a função que se deve minimizar.

$$\varepsilon_{jp} = (b_{jp} - c_{jp}) \qquad \textbf{(3.20)}$$

$$E_p = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{S} \varepsilon_{jp}^2 \qquad \textbf{(3.21)}$$

$$E = \sum_{p=1}^{P} E_p \qquad \textbf{(3.22)}$$

tal que;

E é o erro total

$E_P$ é o erro para o padrão p

P é o número de padrões apresentados à rede

S é o número de neurônios na camada de saída

$\varepsilon_{jp}$ é o erro entre a saída apresentada pelo j-ésimo neurônio da camada de saída da rede e o respectivo padrão de saída p apresentado

Através do gradiente de E, pode-se calcular o incremento para os novos pesos sinápticos e *biases*, conforme preconiza o método de otimização do gradiente descendente (‘*steepest descent*’), empregado por RUMELHART E MCCLELLAND (1986):

$$\Delta u_{i+1} = -\eta \cdot \nabla E(u_i) \qquad \textbf{(3.23)}$$

tal que:

$u_i$ é a variável independente que representa os pesos e *biases*

$\eta$ - é a taxa de aprendizagem. Geralmente 0< $\eta$ << 1.

O gradiente $\nabla E(u_i)$ é calculado da seguinte maneira:

$$\nabla E = \frac{\partial E}{\partial u_i} \tag{3.24}$$

$u_i$ pode representar um peso ou um *bias* de qualquer camada da rede. Assim, para uma rede com vetor de entrada de duas variáveis, uma camada escondida com dois neurônios e uma camada de saída com um neurônio, tal qual ilustra a Figura 71, tem-se o seguinte vetor do gradiente da função erro:

$$\frac{\partial E}{\partial u} = \begin{bmatrix} \frac{\partial E}{\partial w_{1S}} & \frac{\partial E}{\partial w_{2S}} & \frac{\partial E}{\partial w_{11}} & \frac{\partial E}{\partial w_{21}} & \frac{\partial E}{\partial w_{12}} & \frac{\partial E}{\partial w_{22}} & \frac{\partial E}{\partial T_1} & \frac{\partial E}{\partial T_2} & \frac{\partial E}{\partial T_S} \end{bmatrix}^T \tag{3.25}$$

Tomando como exemplo o cálculo para atualização dos pesos $w_{11}$ e $w_{1S}$ e do *bias* $T_1$, as derivadas explícitas são:

$$\frac{\partial E}{\partial w_{1S}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \left( \sum_1^P \sum_1^S \left( b_{P,S} - c_{P,S} \right)^2 \right)}{\partial w_{1S}} \tag{3.26}$$

Sendo que $b_S$ é função de $w_{1S}$, conforme Equação **3.19**. Desta forma, tem-se:

$$\frac{\partial E}{\partial w_{1S}} = \sum_1^P \sum_1^S \left( b_{P,S} - c_{P,S} \right) \cdot \frac{\partial b_{P,S}}{\partial x_S} \cdot \frac{\partial x_S}{\partial w_{1S}} \tag{3.27}$$

Se a função ativação que gerou $b_{P,S}$ for do tipo sigmoidal, tem-se:

$$\frac{\partial b_{P,S}}{\partial x_S} = \frac{1}{1+\exp(-x_S)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1+\exp(-x_S)}\right) \quad \textbf{(3.28)}$$

$$\frac{\partial x_S}{\partial w_{1S}} = \frac{1}{1+\exp[-(a_1 \cdot w_{11} + a_2 \cdot w_{21} + T_1)]} = b_{1S} \quad \textbf{(3.29)}$$

$$w_{1S\ \ novo} = w_{1S} - \eta \cdot \sum_1^P \sum_1^S \left(b_{P,S} - c_{P,S}\right) \cdot \frac{1}{1+\exp(-x_S)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1+\exp(-x_S)}\right) \cdot b_{1,S} \quad \textbf{(3.30)}$$

Para o *bias* relacionado ao neurônio de saída, tem-se:

$$\frac{\partial E}{\partial T_S} = \frac{1}{2} \frac{\partial \left( \sum_1^P \sum_1^S \left(b_{P,S} - c_{P,S}\right)^2 \right)}{\partial T_S} \quad \textbf{(3.31)}$$

$$\frac{\partial E}{\partial T_S} = \sum_1^P \sum_1^S \left(b_{P,S} - c_{P,S}\right) \cdot \frac{\partial b_{P,S}}{\partial T_S} \quad \textbf{(3.32)}$$

$$\frac{\partial b_{P,S}}{\partial T_S} = 1 \quad \textbf{(3.33)}$$

O *bias* $w_{1S\ novo}$ é:

$$T_{S\ \ novo} = T_S - \eta \cdot \sum_1^P \sum_1^S \left(b_{P,S} - c_{P,S}\right) \cdot 1 \quad \textbf{(3.34)}$$

Para o cálculo do peso $w_{11}$, que relaciona a camada de entrada e a camada escondida, tem-se:

$$\frac{\partial E}{\partial w_{11}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \left( \sum_1^P \sum_1^S \left(b_{P,S} - c_{P,S}\right)^2 \right)}{\partial w_{11}} \quad \textbf{(3.35)}$$

$$\frac{\partial E}{\partial w_{11}} = \sum_{1}^{P}\sum_{1}^{S}\left(b_{P,S} - c_{P,S}\right)\cdot\frac{\partial b_{P,S}}{\partial x_S}\cdot\frac{\partial x_S}{\partial b_{1S}}\cdot\frac{\partial b_{1S}}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial x_1}{\partial w_{11}} \qquad \textbf{(3.36)}$$

A derivada de uma função sigmóide (**3.9**) tem a forma da Equação 3.28.

$$\frac{\partial x_S}{\partial b_{1S}} = w_{1S} \qquad \textbf{(3.37)}$$

$$\frac{\partial b_{1S}}{\partial x_1} = \frac{1}{1+\exp[-(a_1\cdot w_{11} + a_2\cdot w_{21} + T_1)]}\cdot\left(1 - \frac{1}{1+\exp[-(a_1\cdot w_{11} + a_2\cdot w_{21} + T_1)]}\right) \qquad \textbf{(3.38)}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial w_{11}} = a_1 \qquad \textbf{(3.39)}$$

Lembrando que $a_1$ é proveniente da camada de entrada.

O novo peso $w_{11}$ tem a seguinte equação:

$$w_{11\ novo} = w_{11} - \eta\cdot\sum_{1}^{P}\sum_{1}^{S}\left(b_{P,S} - c_{P,S}\right)\cdot\frac{1}{1+\exp(-x_S)}\cdot\left(1 - \frac{1}{1+\exp(-x_S)}\right)\cdot\frac{1}{1+\exp[-(a_1\cdot w_{11} + a_2\cdot w_{21} + T_1)]}\cdot\left(1 - \frac{1}{1+\exp[-(a_1\cdot w_{11} + a_2\cdot w_{21} + T_1)]}\right)\cdot a_1 \qquad \textbf{(3.40)}$$

Para o *bias* $T_1$ tem-se o seguinte desenvolvimento:

$$\frac{\partial E}{\partial T_1} = \frac{1}{2}\frac{\partial\left(\sum_{1}^{P}\sum_{1}^{S}\left(b_{P,S} - c_{P,S}\right)^2\right)}{\partial T_1} \qquad \textbf{(3.41)}$$

$$\frac{\partial E}{\partial T_1} = \sum_{1}^{P}\sum_{1}^{S}\left(b_{P,S} - c_{P,S}\right)\cdot\frac{\partial b_{P,S}}{\partial x_S}\cdot\frac{\partial x_S}{\partial b_{1S}}\cdot\frac{\partial b_{1S}}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial x_1}{\partial T_1} \qquad \textbf{(3.42)}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial T_1} = 1 \qquad \textbf{(3.42)}$$

Pode-se ainda adicionar ao termo de ajuste dos pesos e *biases* um termo de momento, que tenta evitar oscilações.

Desta maneira:

$$\Delta x_{i+1} = -\eta \cdot \nabla E(x_i) + \varepsilon \cdot \Delta x_i \qquad \textbf{(3.43)}$$

A questão que envolve este tipo de treinamento, até que a função erro seja minimizada, é a constante $\eta$. No caso de $\eta$ ser pequeno, a metodologia se torna bastante lenta, enquanto que se $\eta$ for grande, poderá não encontrar o mínimo para E.

Para tentar amenizar este efeito foi desenvolvido o método de treinamento baseado no Gradiente Conjugado (LEONARD E KRAMER, 1990), que promove um ajuste dinâmico de $\varepsilon$, através do uso de direções de busca (S) conjugadas, e escolha de $\eta$ por busca unidimensional. A direção de busca $S_{k+1}$, na iteração k+1, é gerada recursivamente:

$$S_0 = -\nabla E(x_0) \qquad \textbf{(3.44)}$$

$$S_{k+1} = -\nabla E(x_{k+1}) + \varepsilon \cdot S_k \qquad \textbf{(3.45)}$$

$$\varepsilon = \frac{\nabla E(x_{k+1})^T \cdot \nabla E(x_{k+1})}{\nabla E(x_k)^T \cdot \nabla E(x_k)} \qquad \textbf{(3.46)}$$

$x_{k+1}$ é encontrado a partir de uma busca unidimensional para $\eta$, por meio de interpolação quadrática.

$$x_{k+1} = x_k + \eta \cdot S_k \qquad \textbf{(3.47)}$$

A atualização dos pesos e biases deve ocorrer até um determinado limite especificado. A metodologia mais comum é a da parada antecipada (*early stop*), em que é avaliado o perfil do erro na etapa de seleção. Para esta finalidade, o conjunto de dados é dividido em dois, um reservado ao treinamento, onde os pesos e biases são atualizados a cada época e o outro (seleção) para avaliação do desempenho da rede quanto à sua capacidade de generalização.

Neste caso, não há atualização dos parâmetros. Se o gradiente do erro mostrar perfil de crescimento por um determinado número de épocas consecutivas, o treinamento é interrompido.

O desempenho das redes também pode ser melhorado através da utilização de técnicas de poda (*prunning*), onde os pesos e neurônios podem ser adicionados ou retirados, dependendo da importância que possuem dentro da rede. Segundo BRAGA ET AL (2007) existem basicamente dois tipos de estratégias de poda: aquelas que tomam como referência a alterações provocadas na saída das redes e aquelas em que são realizadas modificações na função erro. Essas técnicas podem ser utilizadas em substituição à parada antecipada, quando uma grande quantidade de dados é necessária. HAYKIN (2001) mostra duas técnicas de poda: a regularização da complexidade e a poda da rede baseada na Hessiana.

### 3.5. Inferência de propriedades finais de polímeros

A complexidade dos processos de produção de polímeros e a própria diversidade estrutural que uma determinada classe de polímero pode assumir são fatores suficientes para dificultar uma descrição matemática fenomenológica adequada de suas propriedades. SROUR (2008) utiliza dados de temperatura de um reator para obtenção de um modelo calorimétrico para estimação de conversão e composição de terpolímero obtido em emulsão.

Modelos heurísticos e estatísticos são uma alternativa bastante utilizada na descrição de propriedades finais de polímeros. Alguns trabalhos na área são descritos a seguir.

A Tabela 13 mostra um resumo dos trabalhos envolvendo a predição de propriedades finais de polímeros.

Há uma tendência de estimação de variáveis para acompanhamento de processos, como é o caso de índice de fluidez (MFI), distribuição de massa molar, viscosidade, Teor de solúveis em xileno, diâmetro médio de partícula, conversão e qualidade de batelada.

**Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros

| Propriedade final | Polímero | Variáveis de entrada | Estimador | Referência |
|---|---|---|---|---|
| MFI | PEBD | • 48 variáveis de processo (não informadas) | Estatístico (PLS) | SHARMIN ET AL, 2006 |
| | PEBD | • T do reator<br>• $H_2/C_2$<br>• $C_4/C_2$<br>• $C_6/C_2$ | MLP com 1 camada escondida | FLECK, 2007 |
| | PEMD/PEAD | • Concentração de $C_2$ no reator<br>• Temperatura do reator<br>• Concentração de comonômero ($C_6$)<br>• Massa de fluido no reator<br>• Massa de polímero no reator<br>• Concentração de $H_2$ no reator<br>• Concentração de catalisador no reator<br>• Concentração de cocatalisador<br>• Coeficientes da taxa de reação | Híbrido (mecanicista/MLP com uma camada interna) | FEIL ET AL, 2004 |

**Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros (continuação)

| **Propriedade final** | **Polímero** | **Variáveis de entrada** | **Estimador** | **Referência** |
|---|---|---|---|---|
| MFI | PP | • Temperatura do processo<br>• Pressão do processo<br>• Nível do reator<br>• Teor de $H_2$ na fase vapor<br>• Vazão de três correntes de $C_3$<br>• Vazão de catalisador<br>• Vazão auxiliar de catalisador | Híbrido (ICA/MSA/ 6 RBFs) | SHI ET AL, 2006 |
| | PP | • Concentração de $H_2$<br>• Vazão de dois catalisadores<br>• Vazão de $C_3$<br>• Vazão de $H_2$<br>• Temperatura do reator<br>• Pressão do reator<br>• Nível do reator | Estatístico (processo Gaussiano para regressão) | CHEN E REN, 2009 |
| | PP | • $M_w$<br>• % mássico do $C_2$ total incorporado no processo | Estatístico (regressão linear nos parâmetros) | LATADO ET AL, 2001 |

**Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros (continuação)

| Propriedade final | Polímero | Variáveis de entrada | Estimador | Referência |
|---|---|---|---|---|
| Distribuição de $M_w$ | PE | • Concentração de catalisador<br>• Concentração de $C_2$<br>• Razão comonômero/$C_2$<br>• Concentração de $H_2$<br>• Temperatura<br>• Vazão de alimentação total do reator | Híbrido (mecanicista/MLP com uma camada interna) | HINCHLIFFE ET AL, 2003 |

**Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros (continuação)

| Propriedade final | Polímero | Variáveis de entrada | Estimador | Referência |
|---|---|---|---|---|
| $T_g$ | PC | • Propriedades atomísticas (massa de meros, volume de van der Waals, energia de coesão, número de modos esqueléticos, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) | MLP | ULMER ET AL, 1998 |
| | Vários | • Número de ligações C-C no mero<br>• Número de ligações C-H no mero<br>• Número de ligações duplas C-C no mero<br>• Número de ligações triplas C-C no mero<br>• Número de átomos de silício no mero<br>• Número de átomos de halogênio no mero<br>• Número de átomos de P no mero<br>• Número de átomos de O no mero<br>• Número de átomos de N no mero<br>• Número de átomos de S no mero<br>• Número de ligações de átomos de metal de transição no mero<br>• Número de anéis no mero<br>• $M_w$<br>• Razão de aspecto do mero<br>• Número 3-D de Weiner no mero | MLP, rede probabilísticas, rede neuronal de regressão geral, grupo método de manipulação de dados de redes neuronais rede de Kohonen | ROY ET AL, 2006 |
| | PP | • % de $C_2$ na fase elastomérica | Estatístico (regressão linear nos parâmetros) | LATADO ET AL, 2001 |

**Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros (continuação)

| Propriedade final | Polímero | Variáveis de entrada | Estimador | Referência |
|---|---|---|---|---|
| $T_{\gamma}$ | PC | • Propriedades atomísticas (massa de meros, volume de van der Waals, energia de coesão, número de modos esqueléticos, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) | MLP | ULMER ET AL, 1998 |
| $T_{degradação}$ | PC | • Propriedades atomísticas (massa de meros, volume de van der Waals, energia de coesão, número de modos esqueléticos, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) | MLP | ULMER ET AL, 1998 |
| Viscosidade | PET | • Temperatura no reator de esterificação primário<br>• Temperatura no reator de esterificação secundário<br>• Temperatura no segundo estágio do reator de baixa massa molar<br>• Temperatura no reator de alta massa molar<br>• Pressão no primeiro estágio do reator de baixa massa molar<br>• Pressão no segundo estágio do reator de baixa massa molar<br>• Pressão no reator de alta massa molar<br>• Vazão de aditivo no reator de baixa massa molar | MLP com 1 camada escondida | GONZAGA ET AL, 2009 |

**Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros (continuação)

| Propriedade final | Polímero | Variáveis de entrada | Estimador | Referência |
|---|---|---|---|---|
| Impacto Izod (23°C) | PC | • Propriedades atomísticas (massa de meros, volume de van der Waals, energia de coesão, número de modos esqueléticos, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) | MLP | ULMER ET AL, 1998 |
| | PP | • $M_w$<br>• Diâmetro médio de partícula<br>• Distância média entre partículas | Estatístico (regressão linear nos parâmetros) | LATADO ET AL, 2001 |
| Impacto Izod (-20°C) | PP | • % mássico do $C_2$ total incorporado no processo<br>• % mássico de PEAD | Estatístico (regressão linear nos parâmetros) | LATADO ET AL, 2001 |

**Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros (continuação)

| Propriedade final | Polímero | Variáveis de entrada | Estimador | Referência |
|---|---|---|---|---|
| Dureza Rockwell | PC | • Propriedades atomísticas (massa de meros, volume de van der Waals, energia de coesão, número de modos esqueléticos, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) | MLP | ULMER ET AL, 1998 |
| Alongamento máximo | PC | • Propriedades atomísticas (massa de meros, volume de van der Waals, energia de coesão, número de modos esqueléticos, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) | MLP | ULMER ET AL, 1998 |
| Resistência à tração | PC | • Propriedades atomísticas (massa de meros, volume de van der Waals, energia de coesão, número de modos esqueléticos, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) | MLP | ULMER ET AL, 1998 |
| Resistência à compressão | PC | • Propriedades atomísticas (massa de meros, volume de van der Waals, energia de coesão, número de modos esqueléticos, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) | MLP | ULMER ET AL, 1998 |

**Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros (continuação)

| Propriedade final | Polímero | Variáveis de entrada | Estimador | Referência |
|---|---|---|---|---|
| Módulo de flexão | PP | • $M_w$<br>• Teor de solúveis em xileno | Estatístico (regressão linear nos parâmetros) | LATADO ET AL, 2001 |
| Índice de refração | PC | • Propriedades atomísticas (massa de meros, volume de van der Waals, energia de coesão, número de modos esqueléticos, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) | MLP | ULMER ET AL, 1998 |
| Teor de solúveis em xileno | PP | • % mássico do $C_2$ total incorporado no processo | Estatístico (regressão linear nos parâmetros) | LATADO ET AL, 2001 |
| Cristalinidade | LDPE (filmes finos) | • Espectro laser Raman | MLP | BATUR ET AL, 1999 |

**Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros (continuação)

| Propriedade final | Polímero | Variáveis de entrada | Estimador | Referência |
|---|---|---|---|---|
| Diâmetro médio de partícula e conversão | PS | • Temperatura do reator<br>• Temperatura da camisa do reator<br>• Fração de holdup<br>• Teor total de iniciador (reagido e não reagido)<br>• Teor de emulsificante | MLP empilhada (*stacked*) com 1 ou duas camadas internas e duas saídas. | ARAUJO ET AL, 2001 |
| Qualidade de batelada* | PVC | • Temperatura do reator<br>• Temperatura da corrente de entrada de água de resfriamento<br>• Temperatura de saída da água de resfriamento<br>• Vazão de água de resfriamento<br>• Pressão do reator<br>• Velocidade de agitação (RPM)<br>• Corrente elétrica do reator<br>• Pressão do agitador<br>• Temperatura de entrada da água de resfriamento do condensador<br>• Temperatura de saída da água de resfriamento do condensador<br>• Vazão de água de resfriamento do condensador<br>• Temperatura de topo do condensador<br>• Vazão de entrada de água resfriada (lateral)<br>• Vazão de entrada de água resfriada (topo)<br>• Vazão de entrada de água resfriada (fundo) | Estatístico (regressão linear múltipla) | CHU ET AL, 2004 |

*No caso do PVC, a qualidade da batelada é avaliada em termos de fração mássica de partículas de PVC abaixo de 35µm; tamanho médio das partículas de PVC e Número médio de falhas geradas quando a massa de PVC é espalhada.

**Tabela 13** – Inferência de propriedades finais de polímeros (continuação)

| Propriedade final | Polímero | Variáveis de entrada | Estimador | Referência |
|---|---|---|---|---|
| Qualidade de batelada** | PMMA | • Temperatura do reator<br>• Temperatura de entrada da água de resfriamento<br>• Temperatura de saída da água de resfriamento | Híbrido (PLS/RBF) | ZHAO ET AL, 2006 |
| | Poliéster | • 23 variáveis do processo (não informadas) | Estatístico (PLS) | FACCO ET AL, 2009 |
| Ancoragem | Adesivos | • T de 3 zonas do processo<br>• Temperatura do produto 'molhado'<br>• Tensão de rebobinamento<br>• Tensão no forno<br>• Peso do recobrimento | Híbrido (PCA/sistema de inferência neuro-*fuzzy* adaptativo) | WARNE ET AL, 2004 |

** No caso do PMMA, a qualidade da batelada é avaliada em termos da conversão do monômero, massa molar numérica média ($M_n$) e massa molar ponderal média ($M_w$). Para o poliéster, a qualidade é avaliada em termos de número de acidez e viscosidade

Capítulo

# 4

# Modelos para estimação de propriedades finais de poliestireno de alto impacto (HIPS)

## 4.1. Introdução

As atividades em laboratório podem ser deveras complexas, a depender da especificação do produto estudado e das técnicas de caracterização muitas vezes copiosas. A necessidade de desenvolver um sensor virtual para acompanhamento de bateladas é tarefa das mais árduas, devido à comum deficiência de informações ao longo do processo e da dificuldade de normalização das condições iniciais (qualidade das matérias-primas utilizadas, condições de temperatura ambiente, variabilidade de operação – pesagem, adição de componentes, operador).

O primeiro passo para a correlação entre variáveis operacionais e propriedades finais de um polímero é seu estudo detalhado em laboratório, onde é possível variar composições, condições de síntese, otimizar o sistema de iniciação (catalisador/iniciador), estudar as constantes cinéticas.

O presente capítulo tem como finalidade avaliar a influência de algumas variáveis operacionais nas propriedades finais de poliestireno de alto impacto, uma vez que a maioria das informações encontradas em literatura se refere a abordagens qualitativas.

Embora a produção mundial de poliestireno tenha iniciado em 1936, quase um século após sua primeira ocorrência, em 1839, cuja observação é atribuída ao farmacêutico alemão Eduard Simon, apenas na segunda guerra mundial foi possível ampliar o espectro de sua utilização, através da introdução de componentes elastoméricos, capazes de absorver energia de impacto (Poliestireno de alto impacto). As aplicações atuais variam desde a manufatura de copos descartáveis até painéis internos de geladeira.

No Brasil, a produção de poliestireno de alto impacto está distribuída entre a Innova, Dow Chemicals, Basf (vendida para o grupo Unigel) e Videolar. A tecnologia de produção já é amadurecida, comparando-se a outros polímeros *commodities* como as poliolefinas, entretanto o balanço entre estrutura e propriedades continua sendo uma área desafiadora e estimulante.

A estrutura da apresentação é iniciada com a descrição da metodologia adotada na realização dos experimentos e tratamento dos dados, seguida pela discussão dos resultados observados, conclusões e sugestões pertinentes.

## 4.2. Metodologia

Com o objetivo de avaliar a contribuição das principais variáveis operacionais sobre as propriedades do poliestireno de alto impacto, foram realizadas reações de polimerização de solução de polibutadieno em estireno.

O processo em laboratório é dividido em duas fases:

A primeira, costumeiramente denominada prepolimerização tem por objetivo formar domínios de polibutadieno dispersos numa matriz de poliestireno e a segunda, promover a retirada do solvente (etilbenzeno) e do estireno não reagido. Nesta segunda etapa, ocorre também a reticulação do polibutadieno, garantindo estabilidade dimensional da partícula, importante para a manutenção das propriedades físicas durante o processamento.

Foi utilizado estireno da Innova com inibidor de polimerização térmica, polibutadieno PB2, com viscosidade elevada (Mooney a 100ºC igual a 70), 38% de fração *cis*, fabricado pela DSM (Holanda). O transferidor de cadeia utilizado, terc-dodecilmercaptan (TDM), e o iniciador bifuncional foram fornecidos pela Arkema (EUA). Etilbenzeno (Innova) foi utilizado como diluente do meio.

As reações de pré-polimerização ocorreram em reator LabMax, da Mettler-Toledo, de 2 L, com válvula de amostragem ao fundo, conforme fotografia da Figura 72 (a). O controle de temperatura foi realizado através de banho de circulação com óleo de silicone. A temperatura utilizada foi em torno de 110ºC por um período aproximado de 150 minutos.

O fardo de polibutadieno foi picotado com estilete e dissolvido em estireno um dia antes da reação, na concentração determinada. Transferidor de cadeia e etilbenzeno foram adicionados a temperatura ambiente e o iniciador, a 80ºC.

Amostras eram retiradas a cada 15 minutos a partir do início da reação (tempo 0 a partir da adição do iniciador) com vias a marcar o final da reação, em torno de 30% de conversão em estireno. Para tanto, as amostras coletadas em frasco âmbar de 25 ml foram submetidas a determinação do peso seco em balança secadora, da Mettler-Toledo modelo HR73 Y HG 53 da Mettler-Toledo (Suíça).

Após o final da etapa de pré-polimerização, iniciava-se a segunda fase da polimerização, denominada desvolatilização. O reator utilizado nesta etapa está na fotografia da Figura 72(b) e seu esquema, em corte, na Figura 73, onde podem ser observadas as vistas superior e frontal.

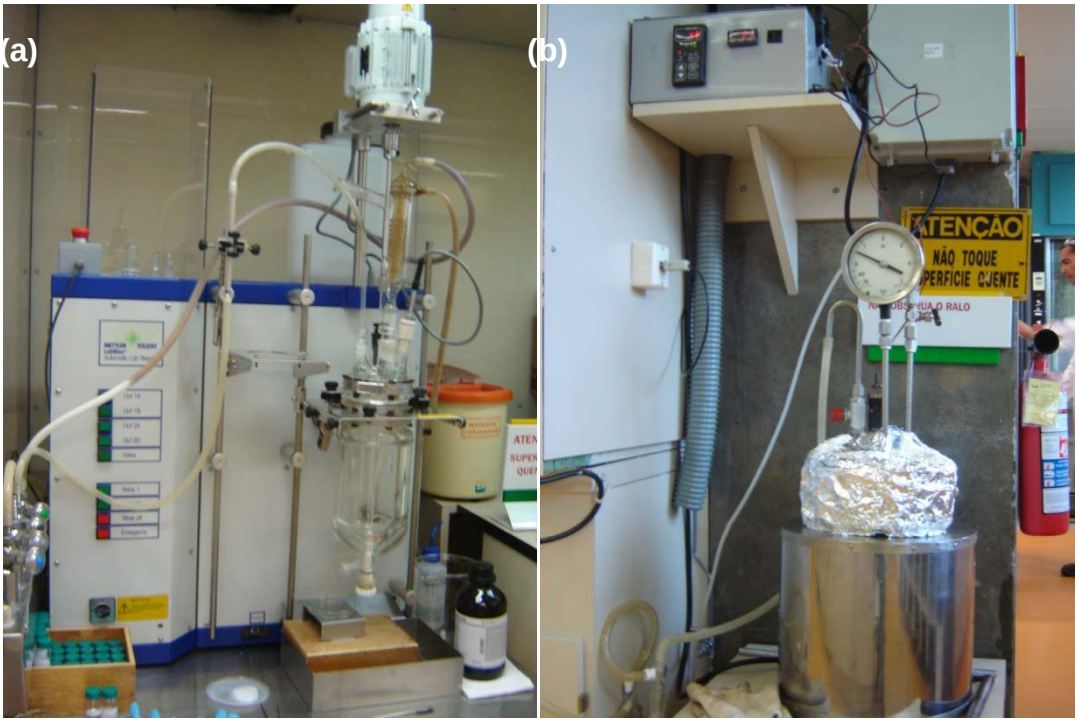



**Figura 72** – Sistema para polimerização do Poliestireno de alto impacto (HIPS). (a) Reator de pré-polimerização. (b) Reator de desvolatilização

O material de construção do reator de desvolatilização foi alumínio, devido ao seu elevado coeficiente de condutividade térmica, o que permitia uma dinâmica rápida para o controle de temperatura, realizado através de um controlador digital da Wets 2300, série 988, visualizado na prateleira branca acima do reator na Figura 72(b). O controlador atuava sobre a resistência elétrica do forno, uma vez que não havia fluido de resfriamento. Foram obtidas curvas de reação para ajuste dos parâmetros do controlador PID. O perfil de temperatura foi armazenado em sistema de supervisão desenvolvido pela área de instrumentação de processos do CENPES/Petrobras. O reator foi construído em tarugo maciço de alumínio pela área de tornearia mecânica do CENPES/Petrobras.

A Figura 73 mostra um desenho esquemático do reator de desvolatilização, baseado em DAL PIZZOL ET AL. (2005). Os polímeros originados na pré-polimerização foram vertidos em *liners* e encaixados nas três cavidades existentes no corpo do reator, que, então, era fechado e após atingir temperatura de 150ºC, permanecia nesta condição durante 60 minutos, seguidos de período igual a 230ºC e mais 120 minutos nesta temperatura sob vácuo (aplicado pelo orifício indicado no desenho da parte direita da Figura 73(a) e (b)). A linha de vácuo estava isolada do sistema reacional por meio de uma válvula de abertura rápida (não representada no

esquema da Figura 73, mas visível na fotografia da Figura 72(b) pelo volante na cor vermelha do seu atuador).

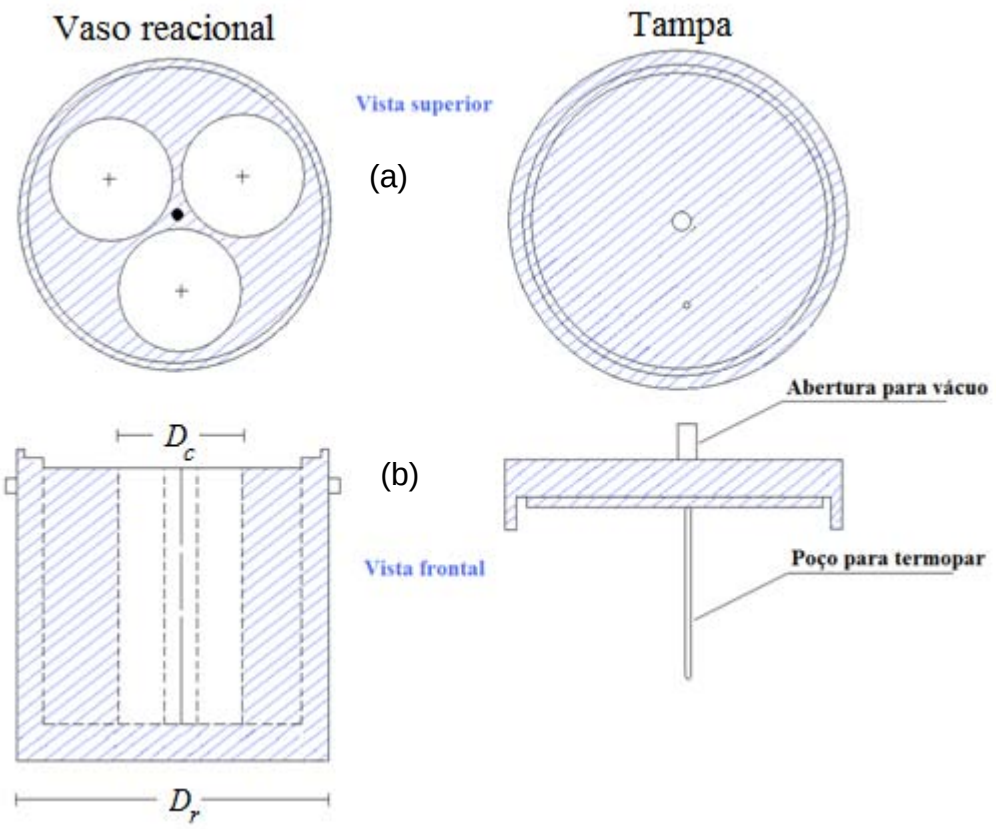



**Figura 73** – Desenho do reator de desvolatilização. (a) Vista superior. (b) Vista frontal. $D_c$ = Diâmetro da cavidade para receber o *liner*. $D_r$ = Diâmetro do reator

A linha de vácuo era protegida por um sistema de *Trap* refrigerado com gelo seco para a coleta de monômero residual.

As amostras ao final de todo o processo eram retiradas do reator e removidas em forma de tarugos rígidos, que eram triturados para que fossem termoformados em prensas Carver modelo 3895 – 4P4 1A 00, com controle de temperatura, conforme norma ASTM 4703.

Os corpos de prova para ensaios mecânicos de resistência ao impacto e resistência à tração foram obtidos em fresa automática de acordo com as normas ASTM D256 e ASTM D638, respectivamente.

Amostras foram enviadas para caracterização de massa molar e polidispersão depois de serem tratadas para retirada da fase gel, constituída de cadeias de polibutadieno, polibutadieno-g-poliestireno e de cadeias de polibutadieno com ligação cruzada.

O procedimento para remoção da fase gel consiste em dissolução da amostra em solução de metil-etilcetona, da VETEC, em tolueno (1:1,3) e centrifugação a 20.000 rpm (Himac CR 22F, Hitachi, Japão) durante 20 minutos. O sobrenadante separado foi enviado para análise de GPC. O gel obtido foi ressuspenso em metil-etilcetona e submetido a centrifugação por mais duas vezes. O produto precipitado foi submergido em 30 ml de álcool para coagulação. Após 30 minutos em repouso, as amostras de gel foram filtradas em filtro sinterizado e submetidas a secagem em estufa a 40ºC sob vácuo durante 12 horas. Após esse período, as partículas foram ressuspensas em metil-etilcetona e tratadas em banho de ultrassom , da Quimis, modelo Q 335 D, por 20 minutos para estabilização. O diâmetro das partículas foi medido em equipamento de espalhamento de laser em baixo ângulo (LALLS) (Mastersizer Micro Particle Analyzer, Malvern, USA).

O poliestireno dissolvido no sobrenadante da centrifugação foi evaporado por *stripping* com corrente de nitrogênio em banho aquecido a 40ºC. As amostras secas foram dissolvidas em tetrahidrofurano (THF) a 23ºC e utilizada para determinação de massa molar e polidispersão. Foi utilizado cromatógrafo modelo 515 HPLC da empresa Waters, EUA, equipado com detector de índice de refração, modelo 2410, da Waters, EUA. A fase estacionária utilizada foi coluna Phnogel (porosidade 1.000 a 10.000 Å, com diâmetro de 5µm e dimensões de 300x7,5 mm). Tetrahidrofurano foi utilizado como solvente. As análises foram realizadas a 35ºC sob vazão de 1 ml/min. A calibração foi realizada com padrões de poliestireno com $M_w$ na faixa de 9.440 a 1.240.000 g/mol.

Os experimentos foram realizados seguindo um planejamento fatorial fracionário $2_{III}^{3-1}$, tendo como base o planejamento fatorial completo da Tabela 14. As variáveis independentes consideradas foram teor de iniciador, teor de borracha e a rotação do agitador na fase de prepolimerização. A análise do erro experimental pode ser realizada através do erro puro.

A Tabela 14 mostra o planejamento experimental completo e dá destaque aos experimentos necessários para um planejamento fatorial fracionário. Os limites utilizados para cada variável

estão organizados na Tabela 15. Foi considerado um fator de confiabilidade de 95% para todas as análises.

**Tabela 14** – Planejamento experimental completo para o sistema de produção de Poliestireno de alto impacto

| | **Fatores** | | |
|---|---|---|---|
| **Experimento** | **Iniciador** | **Borracha** | **Rotação** |
| 1 | - | - | - |
| ***2*** | **-** | **-** | **+** |
| ***3*** | **-** | **+** | **-** |
| 4 | - | + | + |
| ***5*** | **+** | **-** | **-** |
| 6 | + | - | + |
| 7 | + | + | - |
| ***8*** | **+** | **+** | **+** |
| ***9*** | ***0*** | ***0*** | ***0*** |
| ***10*** | ***0*** | ***0*** | ***0*** |
| ***11*** | ***0*** | ***0*** | ***0*** |

Em um primeiro momento, somente os experimentos cujas multiplicações entre os sinais de cada fator (linhas da Tabela 14) fornecerem um resultado positivo, serão realizados. Esta regra segue as determinações para a realização de um planejamento experimental fatorial fracionário (MONTGOMERY, 2001).

As variáveis de resposta analisadas foram massa molar ponderal média ($M_W$), polidispersão (PD), diâmetro volumétrico médio (D(4,3)), resistência ao impacto, tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young. Estas duas últimas medidas foram tomadas para termos de verificação de tendência, uma vez que à época dos ensaios, não havia disponível o extensômetro, peça fundamental para análise do ensaio de tração.

**Tabela 15** – valores dos níveis máximos e mínimos para as variáveis independentes do planejamento experimental

| Variável | Mínimo (-) | Ponto central (0) | Máximo (+) |
|---|---|---|---|
| **Teor de Borracha** | 5,0 % | 7,5 % | 10,0 % |
| **Teor de iniciador** | 0,03% | 0,06% | 0,045% |
| **Velocidade de agitação** | 80 rpm | 120 rpm | 160 rpm |

Tomando-se a Tabela 14 com o planejamento fatorial completo podemos criar uma relação entre os termos, chamada identidade, *I*. Neste caso,

$$I=ABC \qquad (\mathbf{4.1})$$

I é conhecida como relação geratriz do planejamento experimental e, neste caso, tem resolução III (três fatores compõem a relação geratriz). Se forem considerados somente os valores positivos de I, teremos o planejamento fatorial fracionário dos termos positivos. Multiplicando-se os dois lados da Equação 4.1, é encontrada a seguinte relação,

$$AI = AABC \qquad (\mathbf{4.2})$$

Como qualquer valor que multiplique a matriz identidade é ele mesmo, e o quadrado de qualquer fator é igual à identidade (MONTGOMERY, 2001), temos Equação 4.3,

$$A=BC \qquad (\mathbf{4.3})$$

O que segue deste resultado é que o fator A é uma combinação de dois outros fatores, B e C. Esta é a origem do confundimento entre os fatores de um planejamento fatorial fracionário.

CALADO E MONTGOMERY (2004) e MONTGOMERY (2001) mostram que nos planejamentos de resolução III, efeitos principais não se confundem entre si, mas sim com efeitos secundários.

A Tabela 16 mostra uma relação entre os efeitos que podem apresentar confundimento.

**Tabela 16** – Confundimento entre efeitos do planejamento fatorial fracionário de resolução III

| Efeito Principal | Efeito Secundário |
|---|---|
| A (Iniciador) | BC (Borracha e Agitação) |
| B (Borracha) | AC (Iniciador e Agitação) |
| C (Agitação) | AB (Iniciador e Borracha) |

## 4.3. Resultados preliminares e discussão

A Figura 74 mostra uma curva teórica da evolução da viscosidade do meio reacional em função do tempo durante a fase de pré-polimerização.

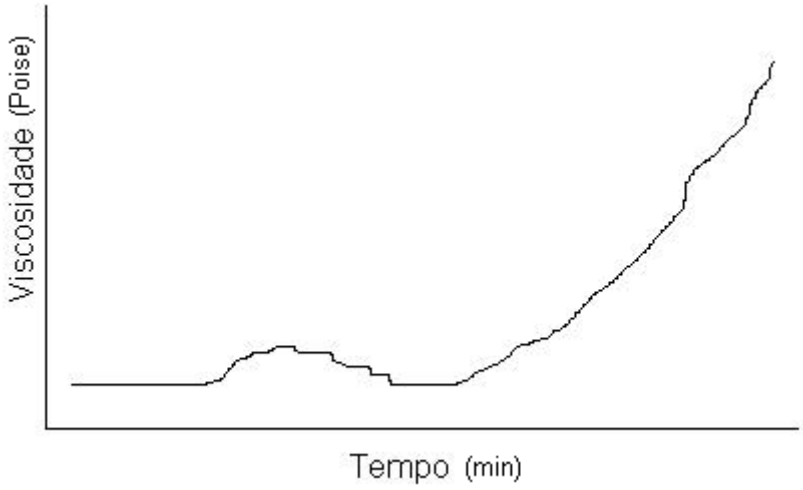



**Figura 74** – Esquema de curva para evolução da viscosidade do meio reacional em função do tempo para a fase de pré-polimerização

O pico observado na primeira metade da reação é devido à inversão de fase e ocorre em torno da conversão 20%. Nesta etapa, as cadeias de borracha que estavam solubilizadas no solvente/monômero da reação (estireno), começam a segregar e formar domínios específicos, enquanto as cadeias de poliestireno em formação consomem o monômero e permanecem solubilizados, formando uma matriz uniforme.

Durante a reação, as ligações duplas de borracha, assim como as ligações vinílicas do estireno, estão susceptíveis ao ataque de radicais livres, formando uma espécie de compatibilizante com a nova matriz em formação. Desta maneira, as partículas de borracha podem dispor de uma maior superfície de contato com a matriz, traduzida na diminuição de seu diâmetro.

Na fase de volatilização, em temperaturas mais elevadas, ainda existem radicais ativos, capazes de formar ligação, entretanto a viscosidade é bastante elevada, contribuindo para baixa mobilidade das cadeias. Nesta etapa, são observadas reações de *cross-linking*, ou seja, reações de cruzamento de cadeias de polibutadieno. Devido à ancoragem das cadeias de elastômero, observa-se um enrijecimento das partículas formadas, com aprisionamento de domínios de poliestireno livre. A Figura 75 torna claras as espécies existentes em uma amostra de poliestireno de alto impacto. É interessante notar seu aspecto morfológico similar a um salame.

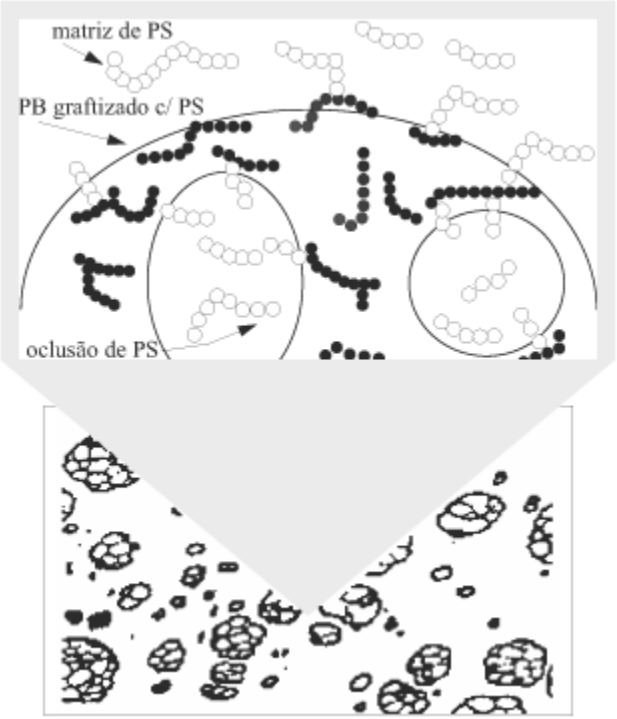



**Figura 75** – Espécies coexistentes no poliestireno de alto impacto

Fonte: GRASSI ET AL, 2001

Os resultados mostram, de maneira breve, as relações entre propriedades mecânicas e condições de polimerização (teor de iniciador, teor de borracha e velocidade de agitação do meio). A discussão se baseia em dados encontrados na literatura.

A Tabela 17 mostra os resultados obtidos para a massa molar ponderal média ($M_w$), polidispersão (PD) diâmetro volumétrico médio da partícula de borracha, tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young.

**Tabela 17** – Planejamento experimental fatorial fracionado. Os valores dos níveis máximos e mínimos encontram-se na Tabela 15

| 1 Borracha | 2 Iniciador | 3 Agitação | 4 Mw | 5 Mw/Mn | 6 D(4,3) | 7 Impacto | 8 Tração ruptura | 9 Alongamento ruptura | 10 Módulo de Young |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -1 | 1 | -1 | 196 | 1,93 | 2,64 | 47,5 | 21,8 | 60,8 | 473,8 |
| -1 | -1 | 1 | 150 | 2,3 | 2,3 | 31,1 | 18,6 | 6,5 | 498,4 |
| 1 | 1 | 1 | 165 | 1,99 | 1,68 | 75,7 | 15,9 | 44,6 | 433,5 |
| 1 | -1 | -1 | 129 | 3,18 | 6,76 | 59,2 | 14,7 | 44,8 | 394,2 |
| 0 | 0 | 0 | 200 | 1,88 | 2,08 | 54,8 | 17,4 | 50 | 423,9 |
| 0 | 0 | 0 | 199 | 1,81 | 2 | 58,4 | 17,7 | 54,6 | 456 |
| 0 | 0 | 0 | 193 | 1,8 | 2,13 | 64,6 | 17,9 | 69,1 | 460,6 |

Antes de partir para a análise dos experimentos, uma tabela de correlação foi montada com o objetivo de investigar possíveis relações lineares entre as variáveis de resposta (Tabela 18).

**Tabela 18** – Correlação entre as variáveis de resposta

| | **$M_w$ x $10^3$ (g/mol)** | **$\frac{M_w}{M_n}$** | **D(4,3) (µm)** | **Resistência ao impacto (J/m)** |
|---|---|---|---|---|
| **$M_w$ x $10^3$ (g/mol)** | 1 | **-0,93661** | **-0,70228** | 0,11929 |
| **$\frac{M_w}{M_n}$** | **-0,93661** | 1 | **0,82470** | -0,33571 |
| **D(4,3) (µm)** | **-0,70228** | **0,82470** | 1 | -0,01617 |
| **Resistência ao impacto (J/m)** | 0,11929 | -0,33571 | -0,01617 | 1 |

O diâmetro de partícula possui forte interação linear com a massa molar ponderal média e com a polidispersão do poliestireno. A variável resistência ao impacto não mostrou tendência forte à linearidade com respeito às demais variáveis.

As análises do planejamento de experimentos serão mostradas nos itens subsequentes para cada variável resposta considerada.

### 4.3.1. Massa molar

A análise de variância (ANOVA) para um modelo linear ajustado aos dados da Tabela 16 considerando as variáveis independentes do planejamento de experimentos é mostrada na Tabela 19.

**Tabela 19** – Dados da ANOVA para $M_w$

| Fator | **SS** | **Grau de liberdade** | **Média quadrática** | **F** | **p** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Curvatura** | 2389,333 | 1 | 2389,333 | 166,6977 | 0,005945 |
| **Borracha** | 676,000 | 1 | 676,000 | 47,1628 | 0,020552 |
| **Iniciador** | 1681,000 | 1 | 1681,000 | 117,2791 | 0,008419 |
| **Agitação** | 25,000 | 1 | 25,000 | 1,7442 | 0,317476 |
| **Erro puro** | 28,667 | 2 | 14,333 | | |
| **SS total** | 4800,000 | 6 | | | |

SS = soma quadrática; F = teste F; p = valor p

Foi considerada a análise de curvatura, de forma a verificar a existência de não-linearidade no sistema. O erro puro, atribuído à variabilidade experimental não é elevado, se comparado à soma quadrática total. Nota-se, ainda pela tabela, que valores p baixos mostram uma importância crescente para as variáveis teor de borracha, teor de iniciador e para a não-linearidade representada pela curvatura.

A Figura 76 mostra o diagrama de Pareto, um instrumento simples e de elevada importância na análise estatística de experimentos, que fornece uma hierarquia de influência dos fatores sobre a variável resposta, dentro da confiabilidade escolhida para a análise. Neste diagrama, são apresentados graficamente os efeitos de cada fator. A magnitude do efeito

estimado de cada variável é exibida, sendo o efeito representado por barras que ultrapassam (para a direita) a linha vertical do nível p assumido (0,05 para um nível de significância de 95%) apresentam nível de significância. Em outras palavras, para esse nível de confiança, o valor $p < 0,05$, garante que um determinado fator influencia a variável de resposta analisada (MONTGOMERY, 2001)

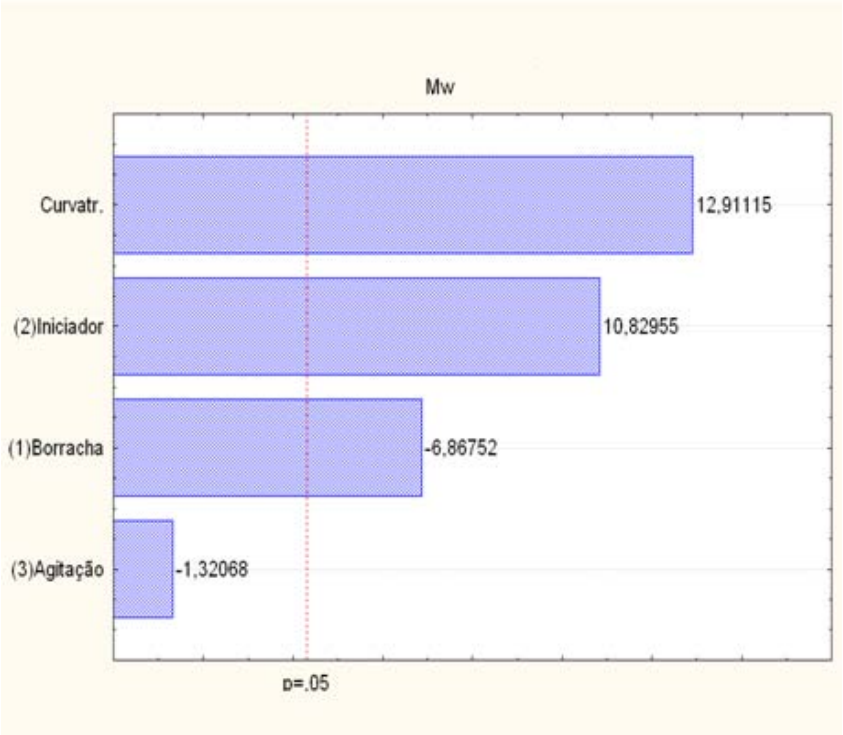



**Figura 76** – Diagrama de Pareto para a massa molar ponderal média ($M_w$) obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central

A significância do teste estatístico igual 95% diz que de todos os intervalos possíveis de se construir, 95% deles conterá o valor da estimativa (BARROS NETO ET AL., 2003).

Do diagrama de Pareto, ainda é possível extrair a informação de que ao aumentar o teor de iniciador, há um aumento da massa molar ponderal média ($M_w$), o que não está de acordo com dados de literatura (GRASSI ET AL., 2001).

Uma possível explicação para os resultados observados, é a hipótese de formação de radicais livres de estireno dormentes, uma vez que são utilizados iniciadores bifuncionais.

Esses sítios dormentes podem ser ativados durante a fase de desvolatilização. Desta maneira, as temperaturas mais elevadas características dessa fase estariam relacionadas com taxas maiores de polimerização. A probabilidade de formação de ligações de enxerto e de ramificação em outras cadeias de PS é maior. De maneira análoga, quanto maior a concentração de borracha, maior a probabilidade de acontecerem ligações cruzadas. De acordo com FLORES-TLACUAHUAC ET AL. (2005), o mecanismo de formação de ligações cruzadas ainda não é totalmente esclarecido e essas ligações podem ocorrer diretamente entre ligações duplas de moléculas diferentes de polibutadieno ou através de pontes com cadeias de PS.

Os resultados podem, ainda, estar mascarados pelo *confundimento (confounding)* causado pela adoção do planejamento fatorial fracionário. Neste caso, há necessidade de se completar o planejamento com os experimentos que não foram realizados.

A Figura 77 mostra a relação entre os dados preditos pelo modelo conseguido pelo planejamento experimental e os dados observados (que deram origem ao planejamento). O modelo proposto consegue explicar 99,4 % da variância.

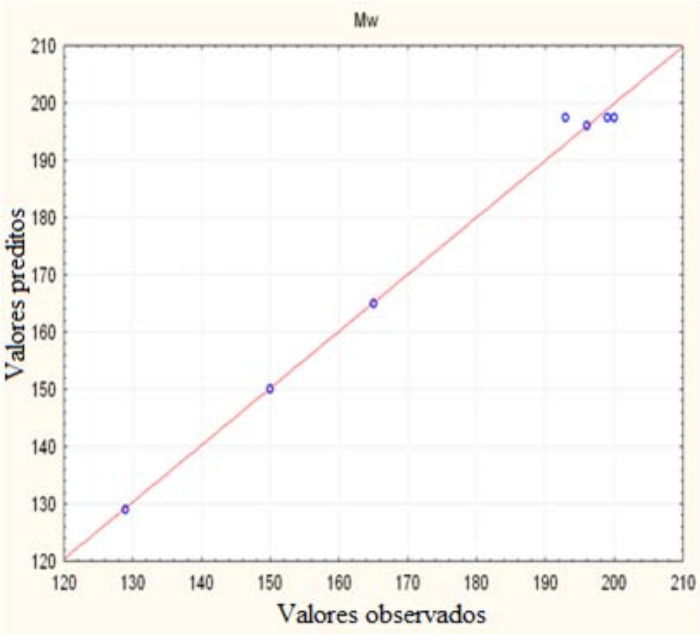



**Figura 77** – Comparação entre valores observados e valores preditos para o massa molar ponderal médio ($M_w$) pelo modelo ajustado no planejamento experimental fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central

Como a curvatura se mostrou um fator importante, foi ajustado um modelo considerando a dependência inversa entre o $M_W$ e a raiz quadrada do teor de iniciador. A Tabela 20 mostra os resultados das estimativas dos parâmetros do modelo proposto.

$$M_w = 1.440{,}04 - 5{,}20 \cdot R - 8.469{,}29 \cdot I - \frac{174{,}50}{\sqrt{I}} \qquad \textbf{(4.4)}$$

**Tabela 20** – Estimativas para os parâmetros do modelo não linear para $M_W$. R = teor de borracha, I = teor de iniciador. a, b, c são parâmetros a ser ajustados

**Modelo:** $M_W = a + b \cdot R + c \cdot I + \frac{d}{\sqrt{I}}$

**Intervalo de confiança: 95.0% ( α=0.050)**

| Coeficiente | Estimativa | Desvio padrão | t(2) | Nível -p | Limite mínimo | Limite máximo |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **a** | 1440,04 | 111,6934 | 12,8928 | 0,001007 | 1084,6 | 1795,50 |
| **b** | -5,20 | 0,8459 | -6,1473 | 0,008660 | -7,9 | -2,51 |
| **c** | -8469,29 | 862,6775 | -9,8175 | 0,002246 | -11214,7 | -5723,87 |
| **d** | -174,50 | 15,0988 | -11,5570 | 0,001391 | -222,5 | -126,45 |

A Figura 78 mostra o gráfico dos valores preditos versus valores observados no caso do modelo não linear adotado. O coeficiente de correlação é de 0,99

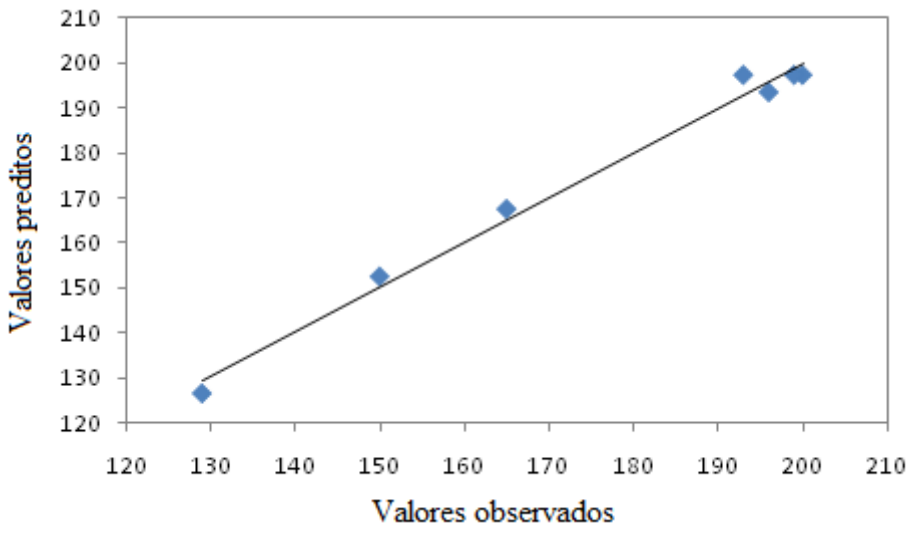



**Figura 78** – Valores preditos versus valores observados para o modelo não linear de $M_w$

### 4.3.2. Polidispersão

No caso da polidispersão, todos os fatores foram importantes, conforme mostram os níveis do valor p na Tabela 21, sugerindo, de maneira análoga ao $M_W$, a existência de uma não linearidade, atribuída à significância da curvatura. Pode-se argumentar a influência dos fatores independentes sobre a variável resposta à luz da teoria probabilística dos choques intermoleculares. Se a quantidade de iniciador é aumentada, menores massas molares são atingidas. Entretanto a existência de moléculas de polibutadieno, ricas em ligações duplas, aumenta o número de espécies transferidoras de cadeia, o que pode resultar em aumento de polidispersão.

**Tabela 21** – Dados da ANOVA para o polidispersão

| Fator | **SS** | **Grau de liberdade** | **Média quadrática** | **F** | **p** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Curvatura** | 0,463543 | 1 | 0,463543 | 243,9699 | 0,004074 |
| **Borracha** | 0,220900 | 1 | 0,220900 | 116,2632 | 0,008492 |
| **Iniciador** | 0,608400 | 1 | 0,608400 | 320,2105 | 0,003108 |
| **Agitação** | 0,168100 | 1 | 0,168100 | 88,4737 | 0,011115 |
| **Erro puro** | 0,003800 | 2 | 0,001900 | | |
| **SS total** | 1,464743 | 6 | | | |

No caso do teor de borracha, segundo o diagrama de Pareto na Figura 79, o comportamento é o oposto, ou seja, o seu aumento leva à elevação da polidispersão. Esse fato também pode ser explicado pela existência de maiores pontos para enxerto de moléculas de poliestireno aliado à hipótese da existência de sítios dormentes, conforme discutido no item sobre massa molar ponderal média.

A etapa de desvolatilização contribui para o aumento da conversão de monômero e possivelmente para o aumento da massa molar, devido às temperaturas elevadas e aos sítios dormentes. O efeito térmico se faz mais presente na matriz de poliestireno que nas oclusões, devido ao isolamento auferido pelas partículas de borracha.

A Figura 80 mostra a relação entre a predição do modelo e as observações de polidispersão.

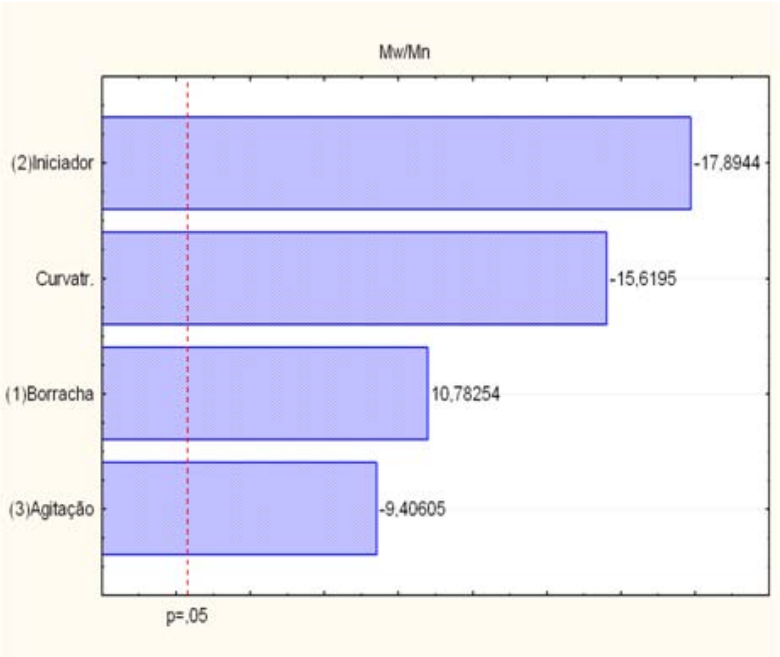



**Figura 79** – Diagrama de Pareto para a polidispersão ($M_w/M_n$) obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central

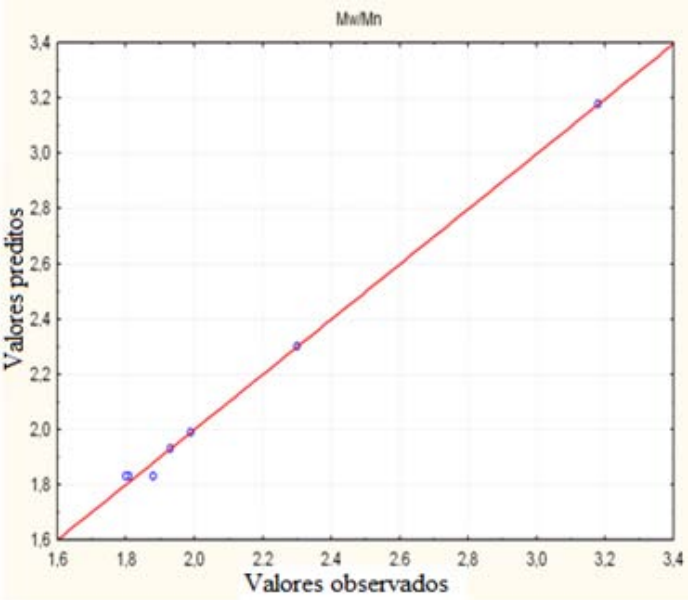



**Figura 80** – Comparação entre valores observados e valores preditos para a polidispersão ($M_w/M_n$) pelo modelo ajustado no planejamento experimental fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central

Como a curvatura se mostrou importante para a boa correlação entre dados preditos e observados, um modelo não linear no teor de iniciador foi proposto.

$$PD = -14{,}7125 + 0{,}0940\,R - 0{,}0051\,Ag + 111{,}0009\,I + \frac{2{,}4305}{\sqrt{I}} \qquad \textbf{(4.5)}$$

A Tabela 22 mostra os coeficientes obtidos no ajuste do modelo. O coeficiente de correlação é de 0,99.

**Tabela 22** – Parâmetros do modelo não linear para polidispersão. R = teor de borracha, Ag = velocidade de agitação e I = teor de iniciador

**Modelo:** $PD = a + b \cdot R + c \cdot Ag + d \cdot I + \frac{e}{\sqrt{I}}$

**Intervalo de confiança: 95.0% ( α=0.050)**

| Coeficiente | Estimativa | Desvio padrão | t(2) | Nível-p | Limite mínimo | Limite máximo |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **a** | -14,7125 | 1,152954 | -12,7607 | 0,006085 | -19,6733 | -9,7518 |
| **b** | 0,0940 | 0,008718 | 10,7825 | 0,008492 | 0,0565 | 0,1315 |
| **c** | -0,0051 | 0,000545 | -9,4060 | 0,011115 | -0,0075 | -0,0028 |
| **d** | 111,0009 | 8,890655 | 12,4851 | 0,006354 | 72,7475 | 149,2543 |
| **e** | 2,4305 | 0,155607 | 15,6195 | 0,004074 | 1,7610 | 3,1000 |

O gráfico da Figura 81 mostra a correlação entre dados preditos e observados, perfazendo uma inclinação de 45° e coeficiente linear.

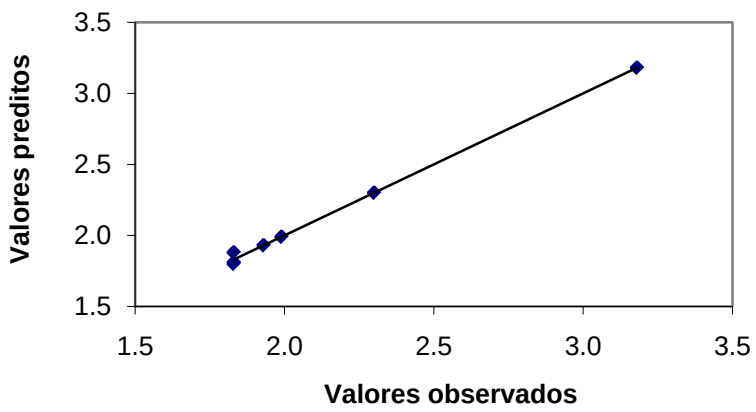



**Figura 81** – valores preditos versus valores observados para modelo não linear de PD

### 4.3.3. Diâmetro de partícula

Esta propriedade do HIPS está bem descrita pelo modelo do planejamento experimental, pois há diminuição do tamanho de partícula com o aumento da agitação. Neste caso, o cisalhamento imposto pelo impelidor causa segregação entre os domínios de polibutadieno, principalmente durante a inversão de fases.

O aumento da concentração de borracha, ao contrário, provoca o aumento do diâmetro de partícula, uma vez que eleva a viscosidade do meio.

O iniciador mostrou influência na diminuição do tamanho de partícula, talvez por produzir maior número de espécies compatibilizantes (PB-g-PS). O trabalho de GRASSI ET AL., (2001) mostra que o aumento de tamanho de partícula causa uma diminuição na massa molecular (aumento de do índice de fluidez).

A curvatura também se mostrou importante, indicando que o modelo não é linear nas faixas utilizadas para os fatores. A Figura 82 mostra o diagrama de Pareto obtido na análise, enquanto a Tabela 23 disponibiliza os dados da ANOVA.

**Figura 82** – Diagrama de Pareto para o diâmetro médio da partícula obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central

**Tabela 23** – Dados da ANOVA para o diâmetro de partícula

| Fator | **SS** | **Grau de liberdade** | **Média quadrática** | **F** | **p** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Curvatura** | 2,78679 | 1 | 2,78679 | 648,090 | 0,001539 |
| **Borracha** | 3,06250 | 1 | 3,06250 | 712,209 | 0,001401 |
| **Iniciador** | 5,06250 | 1 | 5,06250 | 1306,256 | 0,000765 |
| **Agitação** | 7,34410 | 1 | 7,34410 | 1707,930 | 0,000585 |
| **Erro puro** | 0,00860 | 2 | 0,004300 | | |
| **SS total** | 18,81889 | 6 | | | |

A comparação entre os valores preditos e os observados é realizada na Figura 83. Neste caso, os valores ficaram bem próximos uns dos outros. A inclinação da reta segue um ângulo de 45º, conforme requerido no caso ideal.

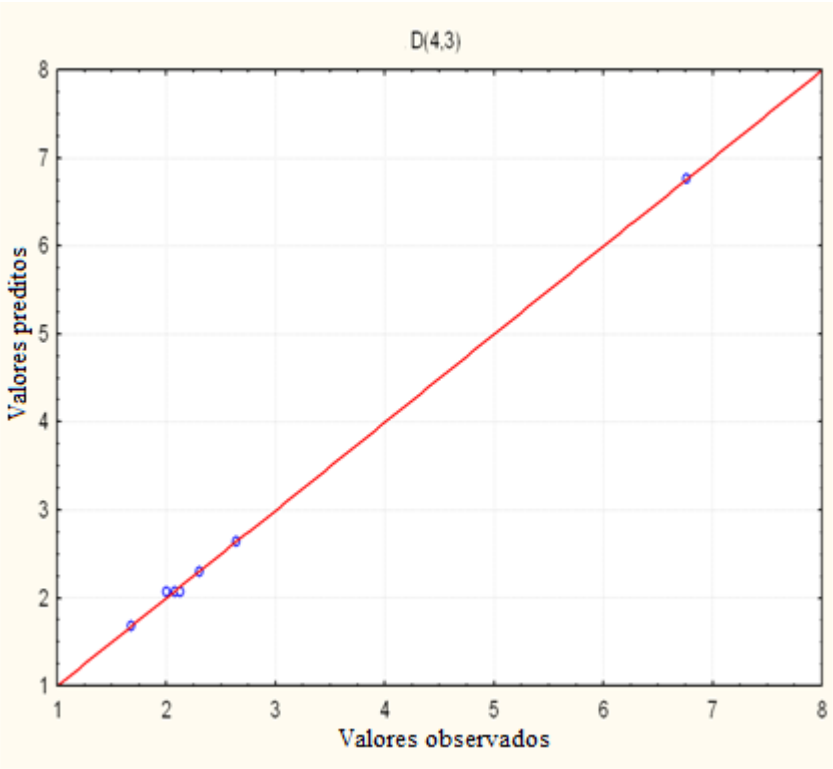



**Figura 83** – Comparação entre valores observados e valores preditos para o diâmetro médio da partícula pelo modelo ajustado no planejamento experimental fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central.

A significância da curvatura na descrição de diâmetro volumétrico médio da partícula de borracha levou à proposição de um modelo parecido com o proposto no caso da polidispersão.

$$D(4,3) = -36,1441 + 0,35\,R - 0,0339\,Ag + 256,9156\,I + \frac{5,9594}{\sqrt{I}} \qquad \textbf{(4.6)}$$

Os parâmetros da equação estão na Tabela 24, enquanto a relação entre dados preditos e observados mostra excelente desempenho na Figura 84.

**Tabela 24** – Parâmetros de ajuste do modelo não linear para a predição e D(4,3)

**Modelo:** $D(4,3) = a + b \cdot R + c \cdot Ag + d \cdot I + \frac{e}{\sqrt{I}}$

**Intervalo de confiança: 95.0% ( α=0.050)**

| Coeficiente | Estimativa | Desvio padrão | t(2) | Nível-p | Limite mínimo | Limite máximo |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **a** | -36,1441 | 1,73448 | -20,8386 | 0,002295 | -43,607 | -28,6812 |
| **b** | 0,35 | 0,01311 | 26,6872 | 0,001401 | 0,2936 | 0,4064 |
| **c** | -0,0339 | 0,00082 | -41,3271 | 0,000585 | -0,0374 | -0,0303 |
| **d** | 256,9156 | 13,37492 | 19,2088 | 0,002699 | 199,368 | 314,4633 |
| **e** | 5,9594 | 0,23409 | 25,4576 | 0,001539 | 4,9522 | 6,9666 |

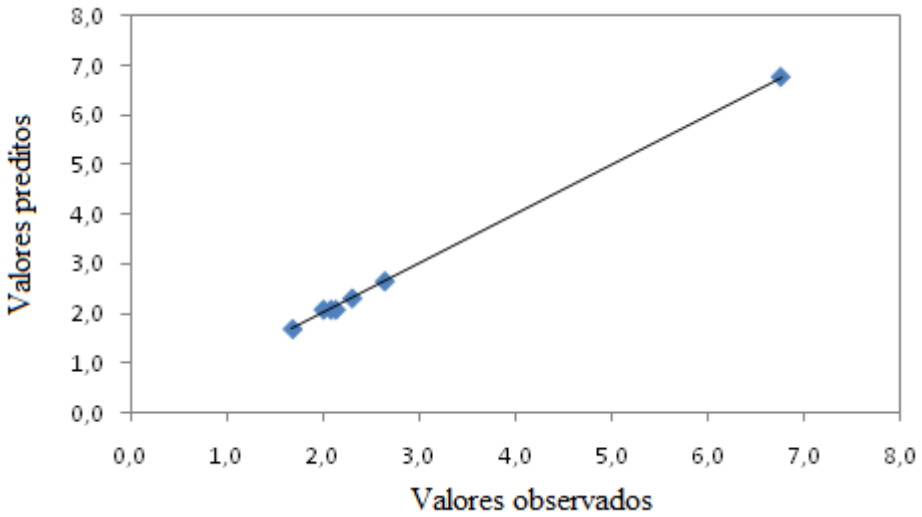



**Figura 84** – Dados preditos versus observados para modelo não linear para D(4,3)

A correlação obtida foi de 0,99.

### 4.3.4. Resistência à tração na ruptura

Esta propriedade mecânica está relacionada com a rigidez (material frágil ou dúctil). A rigidez do HIPS está diretamente ligada à fase matriz, principalmente com a massa molar do material (CHAVES, 2005).

Segundo GRASSI ET AL. (2001), o aumento do teor de borracha e do tamanho de partícula causa uma diminuição na rigidez do material (aumento na tenacidade), enquanto o aumento da massa molar acarreta aumento na rigidez e na tenacidade (até um determinado limite).

Para os experimentos realizados pode-se notar que o aumento do teor de borracha causa uma diminuição da tração na ruptura (Figura 85). Ao contrário, o aumento do teor de iniciador causa um aumento na tração na ruptura, o seja, aumento na tenacidade do material. Este fato é contraditório, conforme já discutido para outras propriedades acima, mas a complexidade aumenta quando o material em questão possui duas fases poliméricas distintas, no caso a matriz de poliestireno e a fase elastomérica. A Tabela 25 mostra os resultados da ANOVA.

**Tabela 25** – Resultados da ANOVA para tração na ruptura

| Fator | **SS** | **Grau de liberdade** | **Média quadrática** | **F** | **p** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Curvatura** | 0,01190 | 1 | 0,01190 | 0,1880 | 0,706895 |
| **Borracha** | 24,01000 | 1 | 24,01000 | 379,1053 | 0,002627 |
| **Iniciador** | 4,84000 | 1 | 4,84000 | 76,4211 | 0,012834 |
| **Agitação** | 1,00000 | 1 | 1,00000 | 15,7895 | 0,057889 |
| **Erro puro** | 0,12667 | 2 | 0,06333 | | |
| **SS total** | 29,98857 | 6 | | | |

Outro aspecto da questão é a utilização de planejamento experimental fatorial fracionário, o que pode levar à obtenção de efeitos confundidos.

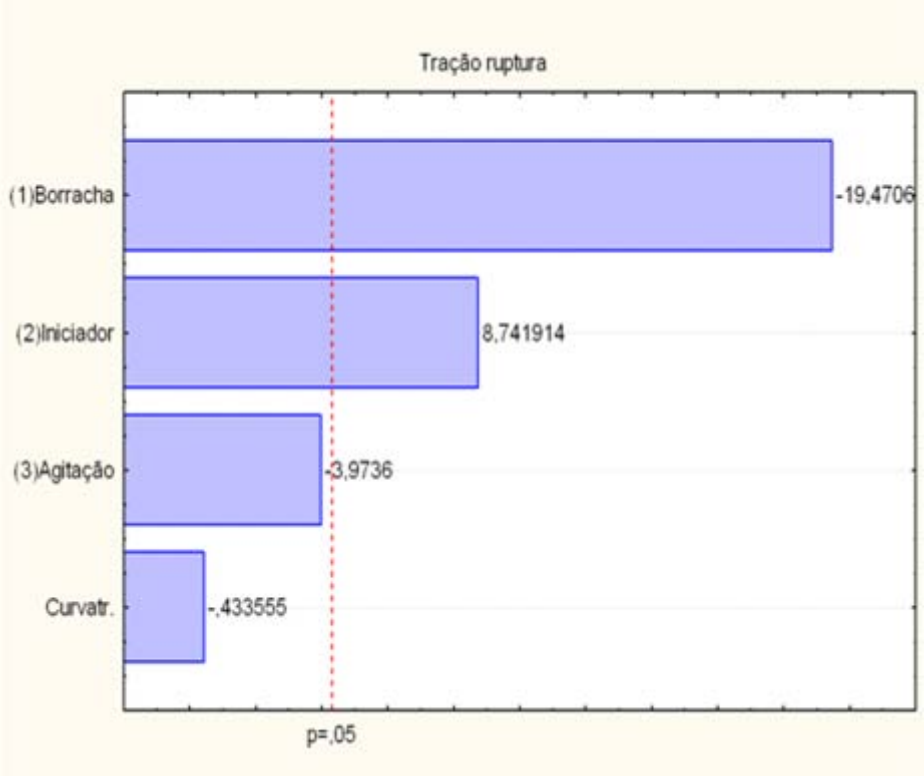



**Figura 85** – Diagrama de Pareto para a tração na ruptura obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central

Embora neste caso a agitação não tenha se mostrado relevante para a descrição da tração na ruptura, percebe-se que seu aumento leva a valores menores para a variável resposta, o que corrobora os resultados apresentados de forma qualitativa na literatura, pois há uma diminuição do tamanho de partícula.

A curvatura não é importante para este modelo, ou seja, pode-se adotar a descrição linear.

A Equação 4.7 mostra o modelo encontrado pelo planejamento experimental.

$$Tração = 17{,}75 - 2{,}45 \cdot Borracha + 1{,}10 \cdot Iniciador \qquad \textbf{(4.7)}$$

O modelo consegue explicar 99,6% da variância dos dados e o erro puro é bem menor que as somas quadráticas dos fatores relevantes.

A Figura 86 mostra a relação entre os dados preditos e os valores observados. Percebe-se que neste caso houve certa dispersão entre os valores dos pontos centrais, mas esse erro pode ser atribuído ao método analítico.

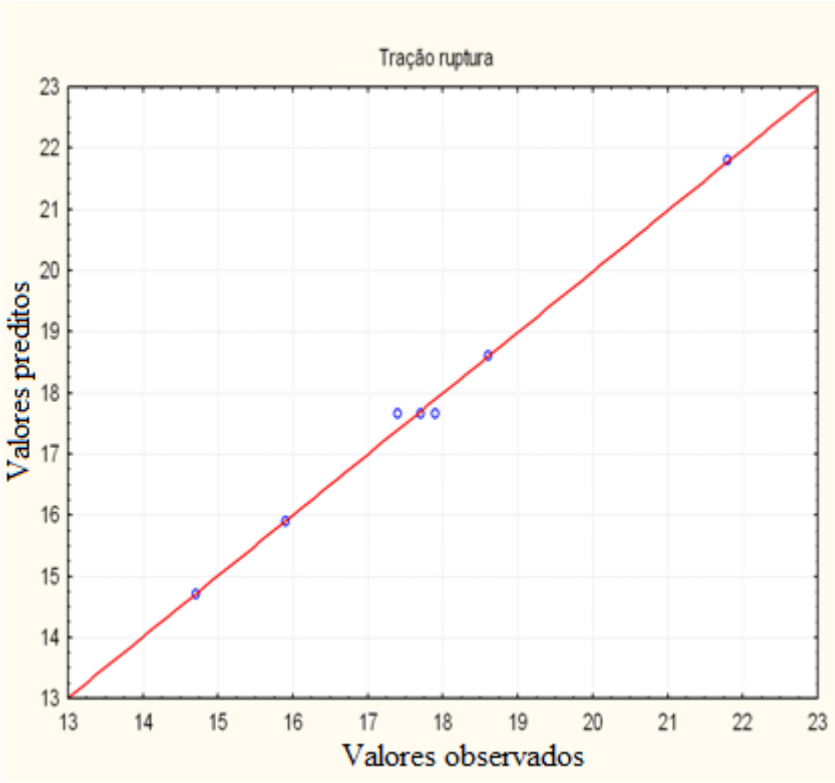



**Figura 86** – Comparação entre valores observados e valores preditos para a tração na ruptura pelo modelo ajustado no planejamento experimental fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central.

### 4.3.5. Alongamento na ruptura

O alongamento na ruptura não mostrou nenhuma relação com os fatores independentes utilizados no planejamento experimental (Tabela 26), mas o diagrama de Pareto da Figura 87 mostra a relevância da agitação e do iniciador em relação ao teor de borracha. Essa tendência provavelmente reflete o comportamento da massa molar. Se a polidispersão é grande, mais moléculas fazem o papel de plastificante, ou seja, permitem a fluidez mais facilitada do material. Pesos moleculares elevados provocam maior densidade de emaranhamento, o que aumentaria a rigidez e não o alongamento do material.

**Tabela 26** – Dados da ANOVA para Alongamento na ruptura

| Fator | **SS** | **Grau de liberdade** | **Média quadrática** | **F** | **p** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Curvatura** | 601,073 | 1 | 601,073 | 6,048833 | 0,133099 |
| **Borracha** | 122,103 | 1 | 122,103 | 1,228766 | 0,383098 |
| **Iniciador** | 731,703 | 1 | 731,703 | 7,363415 | 0,113206 |
| **Agitação** | 742,562 | 1 | 742,562 | 7,472703 | 0,111818 |
| **Erro puro** | 198,740 | 2 | 99,3700 | | |
| **SS total** | 2396,180 | 6 | | | |

Neste caso não foi possível a obtenção de um modelo estatístico, pois os efeitos não se mostraram dentro do intervalo de confiança de 95%.

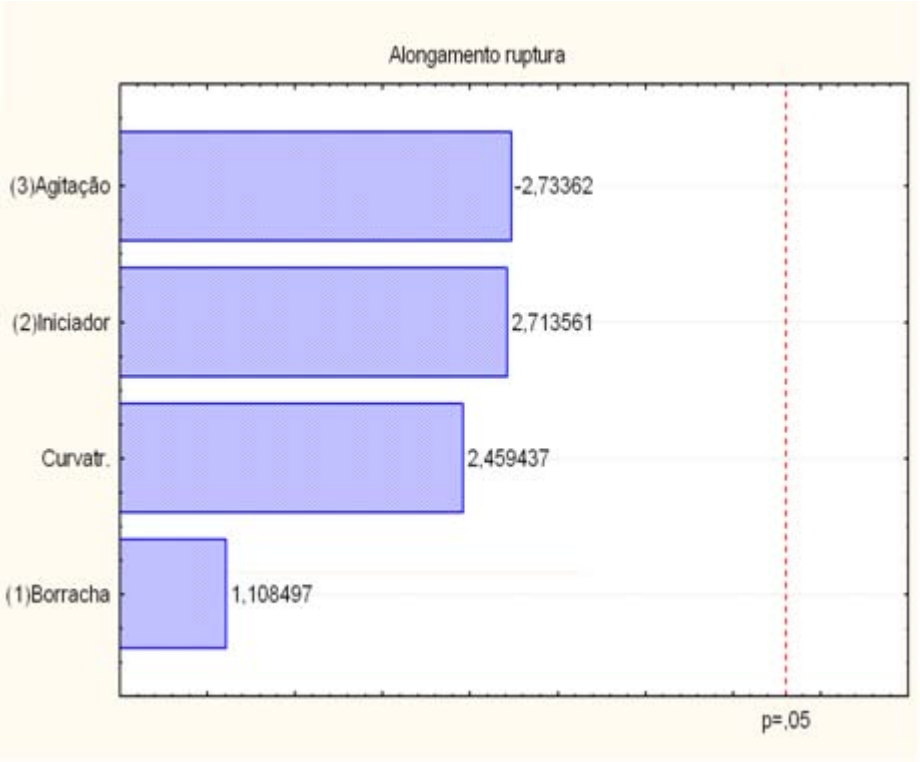



**Figura 87** – Diagrama de Pareto para o peso alongamento na ruptura obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central

### 4.3.6. Módulo de Young

Os valores de módulo de Young obtidos e observados na Tabela 27 não reproduzem um resultado de acordo com a literatura, pois os ensaios foram realizados sem a utilização de um extensômetro, capaz de medir, com exatidão, a deformação do material em cada etapa da construção da curva tensão-deformação. Entretanto, é possível considerar os resultados de forma comparativa.

No caso do módulo de Young, ou módulo de elasticidade, não foi possível a construção de um modelo a partir dos dados utilizados, pois nenhum se manteve dentro do intervalo de confiança de 95%. Entretanto, pode-se notar que o teor de borracha e a agitação são as variáveis mais importantes a influenciar o módulo de Young, conforme efeitos mostrados na Figura 88.

**Tabela 27** – Resultados da ANOVA para Módulo de Young

| Fator | **SS** | **Grau de liberdade** | **Média quadrática** | **F** | **p** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Curvatura** | 16,920 | 1 | 16,920 | 0,04233 | 0,856038 |
| **Borracha** | 5220,063 | 1 | 5220,063 | 13,05854 | 0,068772 |
| **Iniciador** | 54,023 | 1 | 54,023 | 0,13514 | 0,748416 |
| **Agitação** | 1020,802 | 1 | 1020,802 | 2,55364 | 0,251140 |
| **Erro puro** | 799,487 | 2 | 399,743 | | |
| **SS total** | 7111,294 | 6 | | | |

Como o módulo está relacionado à rigidez do material, o aumento da tenacidade, a partir do aumento do teor de borracha, provoca diminuição do módulo de Young. Esta tendência pode ser observada na análise qualitativa apresentada na Figura 89 (GRASSI ET AL, 2001). De maneira oposta, a diminuição do tamanho de partícula, representado pelo aumento das velocidades de agitação levam a uma elevação do módulo de Young.

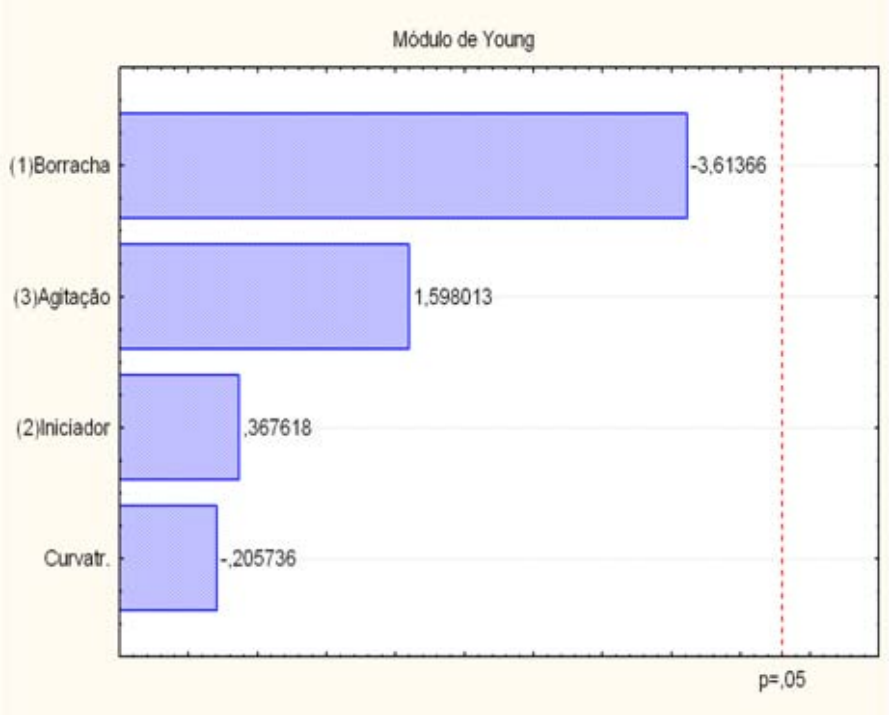



**Figura 88** – Diagrama de Pareto para o módulo de Young obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central

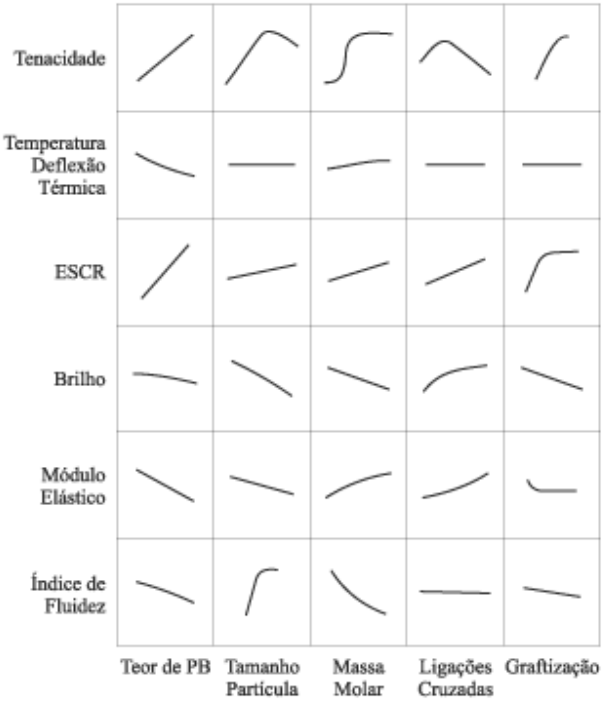



**Figura 89** – Quadro qualitativo com as relações entre propriedades mecânicas e características físico-químicas e estruturais do Poliestireno de alto impacto (HIPS)

Fonte: (GRASSI ET AL, 2001)

### 4.3.7. Resistência ao impacto

O aumento de tenacidade imposto pelas partículas de borracha ao poliestireno é devido à estabilização de micro fraturas (DAL PIZZOL, 2005) e (GRASSI ET AL., 2001). O comportamento de poliestireno tenacificado com borracha, encontrado no planejamento experimental segue tendência descrita em literatura.

A Tabela 28 mostra os resultados obtidos pela análise de variância.

**Tabela 28** – Resultados da ANOVA para Módulo de Young

| Fator | **SS** | **Grau de liberdade** | **Média quadrática** | **F** | **p** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Curvatura** | 59,506 | 1 | 59,506 | 2,42156 | 0,259952 |
| **Borracha** | 792,423 | 1 | 792,423 | 32,24725 | 0,029639 |
| **Iniciador** | 270,602 | 1 | 270,602 | 11,01204 | 0,080056 |
| **Agitação** | 0,003 | 1 | 0,003 | 0,00010 | 0,992868 |
| **Erro puro** | 49,147 | 2 | 24,5733 | | |
| **SS total** | 1171,680 | 6 | | | |

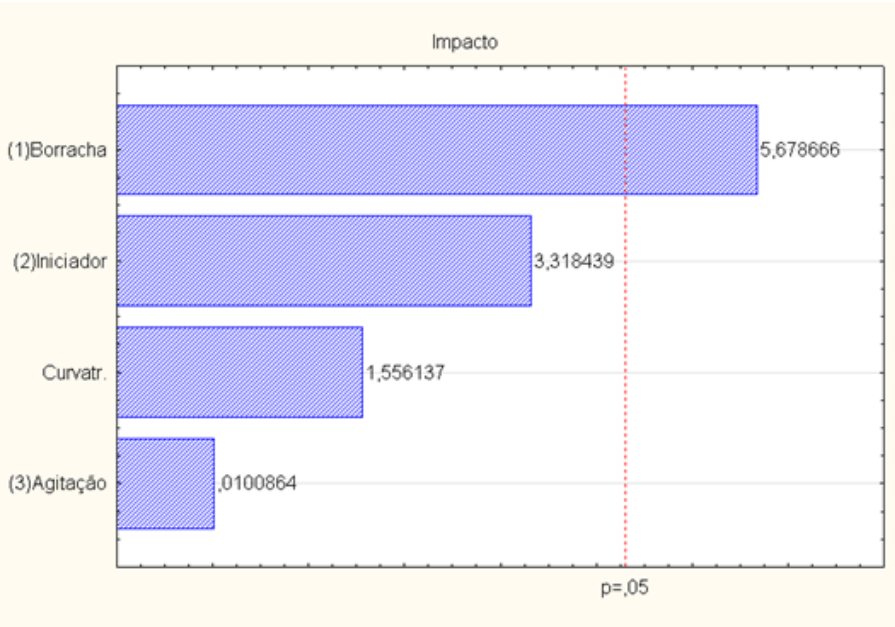



**Figura 90** – Diagrama de Pareto para a resistência ao impacto obtido através do planejamento fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central

O modelo obtido pelo planejamento experimental explica 95,8% da variância e é representado pela Equação (4.8)

$$Impacto = 53{,}38 + 14{,}08 \cdot Borracha \qquad \textbf{(4.8)}$$

A comparação entre os valores preditos pelo modelo linear e os valores observados está disposta na Figura 91.

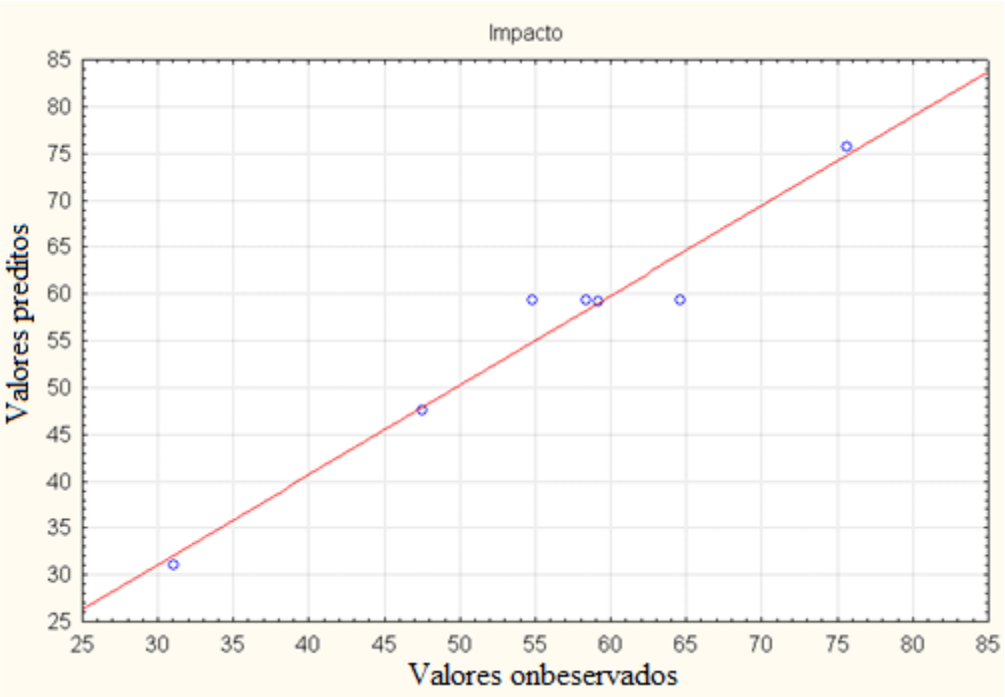



**Figura 91** – Comparação entre valores observados e valores preditos para a resistência ao impacto pelo modelo ajustado no planejamento experimental fatorial fracionado com dois níveis, três fatores e três réplicas no ponto central.

LATADO ET AL ( 2001) mostram a dependência da resistência ao impacto de resina de polipropileno em relação ao diâmetro médio de partícula da fase elastômero e da distância interpartícula. Com o objetivo de verificar uma relação da resistência ao impacto com o diâmetro médio de partícula no caso do HIPS, foi proposto um modelo não linear.

$$\text{Izod} = 123{,}9992 - 43{,}5041\, PD + 0{,}8234\, D^2 + 0{,}0036\, R^4 \qquad \textbf{(4.9)}$$

Os parâmetros do modelo ajustado estão na Tabela 29.

**Tabela 29** – Parâmetros do modelo não linear ajustado para predição da resistência ao impacto

**Modelo:** $\boldsymbol{Izod = a + b \cdot PD + c \cdot D(4,3)^2 + d \cdot R^4}$

**Intervalo de confiança: 95.0% ( α=0.050)**

| Coeficiente | Estimativa | Desvio padrão | t(2) | Nível-p | Limite mínimo | Limite máximo |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **a** | 123,9992 | 12,37093 | 10,02343 | 0,002114 | 84,6293 | 163,3690 |
| **b** | -43,5041 | 6,77241 | -6,42373 | 0,007646 | -65,0570 | -21,9513 |
| **c** | 0,8234 | 0,22004 | 3,74215 | 0,033295 | 0,1232 | 1,5237 |
| **d** | 0,0036 | 0,00034 | 10,52831 | 0,001830 | 0,0025 | 0,0047 |

A Figura 92 mostra a correlação entre dados preditos pelo modelo não linear (Equação 4.9) e os dados observados para resistência ao impacto.

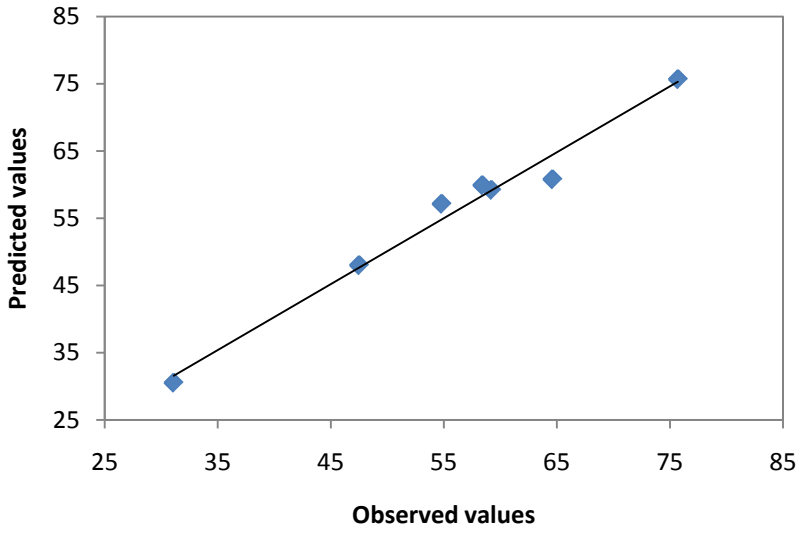



**Figura 92** – Dados preditos pelo modelo não-linear versus observados para resistência ao impacto Izod.

O coeficiente de correlação obtido foi 0,98.

# Capítulo 5

# Sensores virtuais para inferência de índice de fluidez (MFI) e teor de solúveis em xileno (XS) para a produção de polipropileno

*Utilização de dados industriais*

## 5.1. Introdução

Este capítulo descreve a construção de sensores virtuais capazes de inferir o índice de fluidez e o teor de solúveis em xileno na produção industrial de homopolímeros e copolímeros de propileno.

Por ser uma resina versátil, o polipropileno é utilizado em diversas aplicações quotidianas e específicas. De forma a atender às demandas mecânicas, físicas e visuais do mercado e às condições operacionais dos processos de transformação aos quais será submetido, são

disponibilizados uma diversidade de tipos de polipropileno, os *grades*, que se diferenciam em termos de massa molar e sua distribuição, apresentados pelo índice de fluidez (*Melt Flow Index* – MFI, ou *Melt Flow Rate* - MFR), de estereoespecificidade, caracterizada pelo teor de solúveis em xileno (*Xylene Solubles* - XS) e de composição química, se forem considerados os copolímeros com etileno.

A abordagem deste capítulo compreende a larga faixa de produtos que podem ser produzidos através do processo **Spheripol**, da LyondellBasell. Uma lista com os *grades* para os quais os sensores virtuais se aplicam está no Apêndice B deste trabalho.

As três formas comerciais de polipropileno, homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto, possuem propriedades distintas, adequadas, cada uma, a um tipo de processamento (processo de transformação). Desta maneira, o homopolímero, constituído apenas de cadeias de propileno, exibem rigidez e tenacidade, mas possuem baixa resistência ao impacto. Por outro lado, a adição de cadeias de etileno de maneira aleatória na estrutura do polipropileno, dá origem ao copolímero randômico (aleatório), que possui transparência e ponto de fusão mais baixo, desejável para algumas aplicações como em filmes para selagem. Os copolímeros heterofásicos, ou de impacto, como o próprio nome diz, exibem elevada resistência ao impacto, devido a teor de etileno, maior que nos copolímeros randômicos, proporcionando a formação de domínios amorfos, capazes de absorver energia de impacto.

As principais aplicações de homopolímeros é na área de cordoaria, ráfia, fibras, tecidos não tecidos (TNT), carpetes, fraldas descartáveis (extrusão de fibras); filmes para embalagem, fitas sensíveis a pressão, filmes de encolhimento (extrusão de filmes); brinquedos, aparelhos domésticos, móveis, partes de automóveis (injeção).

Os copolímeros randômicos encontram utilidade em aplicações que exijam barreira a umidade, resistência ao impacto em baixas temperaturas, como garrafas com multicamadas, embalagens de alimentos e de uso médico para armazenamento em temperaturas baixas (modelagem por sopro); brinquedos, embalagens rígidas e semi-rígidas (moldagem por injeção); podem ser utilizados na fabricação de filmes orientados, que exibem elevadas clareza e brilho. É importante salientar que os copolímeros randômicos possuem resistência à radiação gama, o que o permite ser utilizado em aplicações que exijam esterilização.

Já os copolímeros de impacto são aplicados em peças de automóveis, bagagens, utensílios domésticos, peças resistentes a intempéries (moldagem por injeção); containers, embalagens, frascos para microondas (extrusão de placas) (MAIER E CALAFUT, 1998; MANO E MENDES, 2000).

Os assuntos estão divididos de maneira sequencial de forma que o processo de polimerização estudado será apresentado na primeira parte, seguido da metodologia utilizada para tratamento dos dados e geração dos sensores virtuais, a qual sucedem os resultados discutidos e as conclusões pertinentes.

## 5.2. Processo Spheripol

Esta seção pretende fornecer uma descrição sucinta do processo de produção de homopolímeros e copolímeros randômicos e de impacto (ou heterofásicos) através da tecnologia Spheripol, licenciada pela LyondellBasell.

A planta, motivo do presente estudo, é de propriedade da Quattor unidade Mauá, atualmente em processo de aquisição pelo consórcio Petrobras/Braskem. A unidade de produção de polipropileno é constituída de oito áreas distintas que são divididas basicamente entre o coração da produção, onde são de fato produzidos os polímeros, e o suporte de utilidades, onde é realizado o pré-tratamento das matérias-primas, gases inertes, diluentes e fluidos para transferência de calor.

O processo é bastante versátil, tendo flexibilidade para produzir homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto na faixa de MFI de 0,3 a 1600g/10min e solúveis em xileno na faixa de 1 a 10%. Para tanto, conta com dois reatores *bulk* do tipo *loop* em série e dois reatores fase gasosa também em série. A planta possui capacidade de 450 mil t/ano.

Os monômeros devem ser tratados para redução de impurezas que constituem veneno para os catalisadores Ziegler-Natta. O etileno, utilizado na produção de copolímeros randômicos e copolímeros de impacto, passa por torres recheadas para remoção de monóxido de carbono

(CO) e umidade. Antes de seguir para o processo, a corrente é filtrada para evitar carregamento de particulados.

No caso do propileno, a corrente passa por um *stripper* para retirada de frações leves e segue para uma série de colunas para redução de umidade, compostos oxigenados, sulfurados, gás carbônico, arsina ($AsH_3$) e fosfina ($PH_3$). Similarmente ao etileno, a corrente de propileno passa por um sistema de filtragem na saída das colunas de tratamento de gases de forma a evitar o transporte de particulados.

De forma análoga, gases utilizados no processo, como $H_2$ e $N_2$ devem ser tratados para redução de contaminantes. Os catalisadores Ziegler-Natta são bastante sensíveis às impurezas. Além das já citadas, contaminação com acetileno, oxigênio, compostos de vanádio e compostos de enxofre podem estar presentes nas correntes.

Os compostos alquilalumínio, cocatalisadores no sistema Ziegler-Natta, são pirofóricos e requerem atenção no manuseio. Podem ser utilizados em sua forma diluída, mas em geral, são fornecidos às fábricas de poliolefinas na forma concentrada, dispostos em tambores herméticos com válvulas de segurança e já apropriadas para alinhamento com o processo.

Os doadores externos de elétrons são diluídos em óleo e enviados para tambor de mistura com alquilalumínio e o catalisador, previamente suspensos em óleo/graxa devidamente secos.

O sistema catalítico ativado com cocatalisador é enviado através de um sistema de misturadores em linha para um pré-reator. Esta etapa é fundamental para manutenção da estrutura esférica característica dos catalisadores de morfologia controlada. A pré-polimerização consiste em reação para formação de polímero em condições brandas de temperatura, de maneira a promover reforço mecânico para a partícula do catalisador. Após esta etapa, o sistema é adicionado ao primeiro reator *bulk* do tipo *loop*, onde se inicia a formação do homopolímero. A Figura 93 mostra uma fotografia deste reator na Quattor, unidade Mauá, SP.

**Figura 93** – vista do reator *loop* utilizado na produção de polipropileno no processo Spheripol

**Fonte:** http://www.quattor.com.br/quattorweb/pt/polo.aspx

Os reatores *loop* operam com propileno líquido em temperaturas em torno de 70°C (Pressão ~ 40kgf/cm2), caracterizando uma polimerização *bulk*, onde o monômero atua como próprio solvente da reação.

Para a produção de copolímero randômico, uma corrente de etileno é incorporada ao processo, numa fração entre 3 a 7% em relação ao propileno (MAIER E CALAFUT, 1998). Dependendo do desempenho desejado do produto, manipula-se a razão entre a produção dos reatores *loop*. A influência desta variável, doravante denominada ***Split* R201**, sobre o índice de fluidez e o teor de solúveis em xileno será motivo de estudo deste trabalho.

Os produtos de saída do segundo reator *loop* seguem para remoção de monômero/solvente (propileno líquido) em filtro manga, referido deste ponto em diante como filtro **F300**, um dos pontos de amostragem abordados mais adiante. Dependendo da campanha da produção, o homopolímero segue para o sistema de tratamento (lavagem a vapor, secagem, aditivação e armazenamento) ou para a produção de copolímero de impacto nos reatores fase gasosa. No caso de produção de copolímero randômico, o destino após o filtro F300 é o mesmo do homopolímero.

O monômero recuperado na filtragem anterior é submetido a um sistema de *stripper* para recuperação de $H_2$. O monômero e o gás são reaproveitados no processo através de linhas de reciclo.

A produção de copolímeros heterofásicos é realizada em dois reatores que operam em fase gasosa. As correntes de entrada são etileno, propileno e hidrogênio, além da corrente de homopolímero ou copolímero randômico provenientes do reator *loop* R202. A fase elastomérica, formada de polietileno e polipropileno , constitui até cerca de 25 % do produto final (MAIER E CALAFUT, 1998). Esta quantidade determina o teor de etileno ligado à cadeia de polipropileno, que pode ser determinado através de ressonância magnética nuclear (RMN) ou através de balanço de massa na planta. Esta variável, denominada para efeitos de simplificação como **C2 ligado** está intimamente relacionada às propriedades finais do poli(propileno-co-etileno), ou copolímero heterofásico. Estas propriedades também possuem relação com a razão entre vazões mássicas da corrente de reciclo e da corrente saída e R-402, denominada ***Split* R-402**.

Os copolímeros de impacto produzidos são encaminhados, assim como os homopolímeros e copolímeros randômicos para uma seção de separação dos gases não reagidos e, sequencialmente, para uma seção de lavagem com vapor. Todos os produtos seguem para um

secador, **D-502**, que constitui outro ponto de amostragem, antes de serem armazenados em silos intermediários. Os produtos são, então, enviados para seção de mistura com aditivos.

Os polímeros devidamente aditivados seguem para a extrusora, de onde saem *pellets* que devem ser secos e classificados quanto ao seu tamanho. Os particulados fora de especificação voltam para o misturador de aditivos. Os selecionados seguem para silos de homogeneização e ensacamento.

Um esquema simplificado do processo está representado na Figura 94. Não foram representadas as correntes de gases para recuperação, a integração energética entre trocadores de calor e a malha de controle.

### 5.3. Metodologia

A inferência do índice de fluidez (MFI) através da utilização de dados industriais de plantas de polipropileno já foi abordada algumas vezes para processo em reatores do tipo CSTR (LATADO ET AL, 2001; KIM ET AL, 2005; SHI E LIU, 2005; SHI E LIU, 2006; SHI ET AL, 2006; CHEN E REN, 2009). Somente o grupo de SHI E LIU utiliza redes neuronais artificiais (RBF e máquinas de vetor de suporte) em uma metodologia híbrida para a inferência de MFI. As variáveis independentes utilizadas (total de 9) para obtenção dos modelos empíricos são basicamente temperatura, pressão e nível do reator, vazões de correntes de propileno (3 correntes), de hidrogênio e de catalisador (2 correntes) e a concentração de hidrogênio no meio reacional. Esses trabalhos não consideram a produção de copolímero. Os trabalhos de (LATADO ET AL, 2001) e (KIM ET AL, 2005) empregam metodologia tanto para homopolímeros quanto para copolímeros. Os processos estudados por todos os autores foram tipo lama (*slurry*).

Além do índice de fluidez, outra variável de controle estudada é o teor de solúveis em xileno (XS), que na pesquisa bibliográfica realizada, foi inferido apenas por (LATADO ET AL, 2009) através de um modelo estatístico utilizando dados de um processo lama.

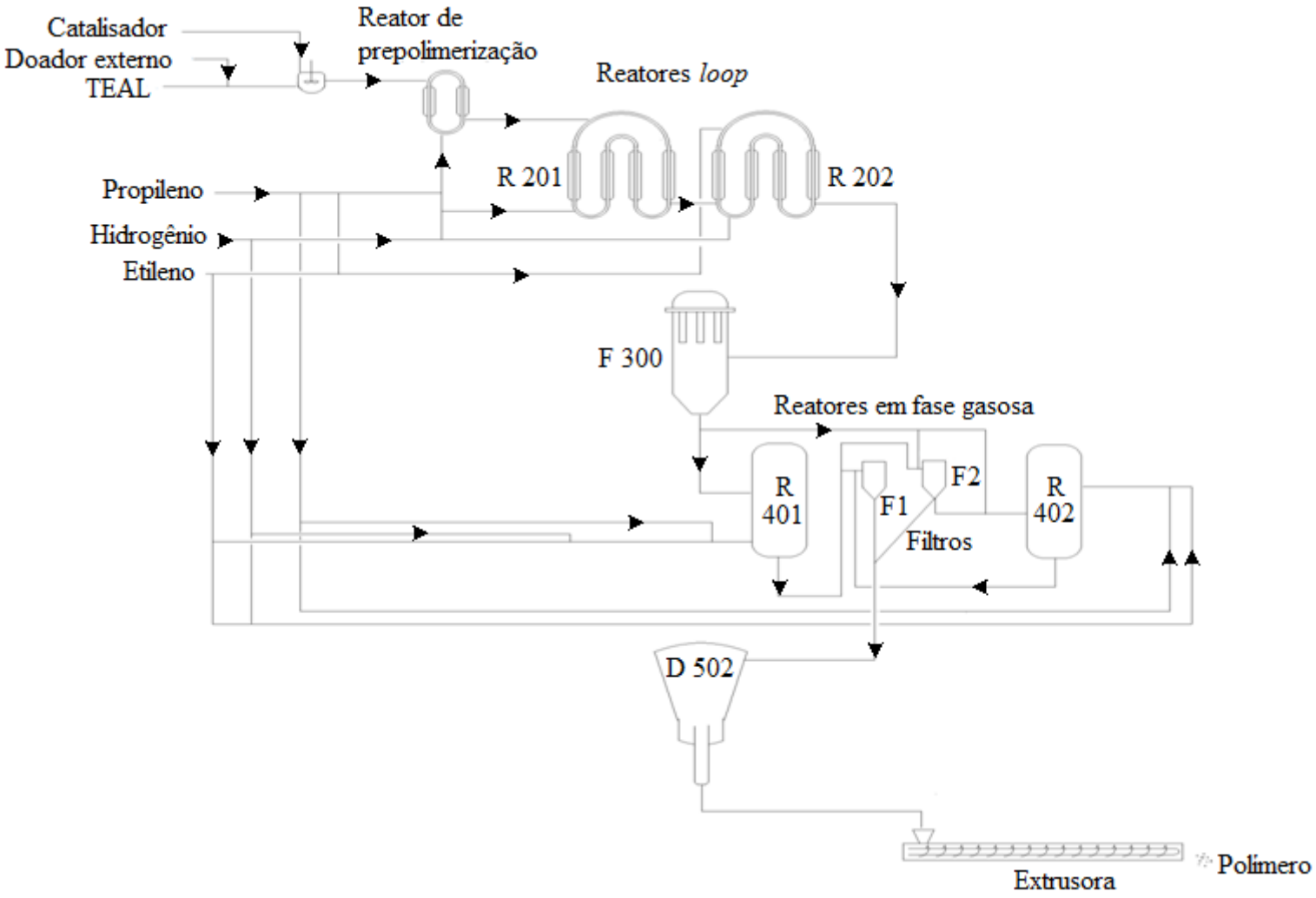



**Figura 94** – Esquema resumido do processo Spheripol para produção de homopolímero, copolímero randômico e copolímero heterofásico

O presente trabalho considera um processo de polimerização em massa (*Bulk*) em reator tipo *loop*, para a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos seguido de um reator em fase gasosa para a produção de copolímeros de impacto para gerar estimadores eficientes para o índice de fluidez e o teor de solúveis em xileno que possam servir como sensores virtuais para acompanhamento da qualidade da produção e, futuramente, aplicados ao controle de processo. As seções descrevem as técnicas utilizadas para tratamento de dados, obtenção de modelos baseados em redes neuronais e seleção dos sensores virtuais desenvolvidos.

### 5.3.1. Conjuntos de dados utilizados na obtenção de modelos de predição de índice de fluidez e teor de solúveis em xileno

Dois conjuntos de dados distintos foram considerados para o estudo. Um deles, ao qual a partir deste ponto será denominado **grupo de dados A**, contendo variáveis presentes em modelos estatísticos não-lineares utilizados na produção com finalidade de acompanhamento. Essas variáveis serviram de entrada para redes neuronais artificiais desenvolvidas. O único tratamento de dados realizado foi a retirada de linhas com falha de aquisição (mal-condicionados).

O conjunto denominado **grupo de dados B** possui 22 variáveis medidas no processo de polimerização. Como os dados seguem a ordem cronológica de produção durante um ano (entre junho de 2008 e junho de 2009), foram separados subconjuntos contendo dados referentes a cada um dos 40 *grades* produzidos no período. Após esta etapa, os dados de cada subconjunto foram tratados para retirada de *outliers* considerando o método de edição de $3\sigma$. Ao final, os dados foram reagrupados formando dois conjuntos de dados: homopolímeros e copolímeros. As Macros de Excel utilizadas encontram-se no Apêndice E ao final do trabalho.

Para cada um dos dois grupos de dados foram treinadas redes neuronais artificiais com saídas individuais para predição do índice de fluidez (MFI) e do teor de solúveis em xileno (XS). O programa Matlab R2009a (versão 7.8.0.347) foi utilizado como plataforma para treinamento e seleção das redes.

De maneira aleatória, 2/3 dos dados tratados foram utilizados para treinamento, enquanto 1/6 para seleção e outros 1/6 para teste.

Durante a fase de seleção, as redes são avaliadas durante o treinamento (seleção cruzada), com vistas a atestar a capacidade de generalização das redes criadas.

Com a aplicação do algoritmo de treinamento, a tendência é observar diminuição do erro de predição (diferença entre valores preditos e observados). Todavia, os valores de pesos e *biases* serão ajustados para representar os dados de treinamento, que constituem somente uma amostra dentro do universo de dados que podem ser utilizados.

O conjunto de dados reservado à seleção cumpre o papel de avaliador da capacidade que a rede possui de generalizar, ou seja, de prover resultados de saída mais próximos possível da realidade. Quando os erros de seleção param de cair, ou seja, se tornam estáveis ou começam a crescer, ainda que os erros observados na fase de treinamento sejam pequenos, assume-se que a rede possui especialização, característica não desejada para um estimador. Neste momento, o nível de elevação da taxa de crescimento dos erros de seleção são considerados marcos limitantes para o término do treinamento.

É possível construir um gráfico com a evolução dos erros de predição do treinamento e da seleção, também chamada de curva de aprendizagem de estimação (HAYKIN, 2001).

O conjunto de dados reservados para teste é utilizado após a rede ter sido treinada e os pesos sinápticos e *biases* estabelecidos, seus valores são utilizados como forma de demonstrar a capacidade das redes em prever novos dados.

O quociente entre o desvio padrão dos erros de predição na etapa de teste e o desvio padrão dos dados originais (observados), é conhecido como razão SD (*SD ratio*, do inglês *Standard deviation ratio*, ou razão dos desvios padrão) foi utilizado para seleção da rede com melhor adequação aos dados. Quanto menor a razão SD, menores serão os erros de predição e tanto melhor será considerada a rede. Em geral, razões SD em torno de 0,1 são desejáveis.

Foram obtidos gráficos para valores preditos e observados para as três etapas de geração das redes: treinamento, seleção e teste. Os coeficientes de correlação (r) e determinação ($R^2$) dos dados foram utilizados para a escolha da “melhor” rede, dentre as 10 com menor razão SD.

Os resultados foram apresentados em ordem crescente de razão SD e a seleção da melhor rede levará em conta um balanço entre os coeficientes de determinação nas etapas de treinamento, seleção e teste.

### 5.3.2. Tratamento de dados

Os conjuntos de dados adquiridos na planta não são originalmente filtrados, ou seja, estão susceptíveis à *outliers* e a valores mal-condicionados devido a falhas em instrumentos.

As taxas de amostragem dos instrumentos do processo foi de 1 tomada por minuto, muito superior à das amostras a serem analisadas em laboratório, que variava de 6 horas, para o caso de MFI e períodos de 1 a 10 dias para análise do teor de solúveis em xileno. A prática adotada pelos operadores, é repetir o valor da variável inferida, no caso MFI e XS, até que seja tomada nova amostra para análise. Os valores repetidos não devem ser considerados para obtenção de modelos de inferência, uma vez que não correspondem a medidas reais.

O **conjunto de dados A** foi recebido com 266 padrões para estimação de MFI, tanto de homopolímeros e copolímeros randômicos quanto de copolímeros de impacto; e 48 padrões para homopolímeros e copolímeros randômicos e 39 para copolímeros de impacto para serem utilizados na inferência de XS. Esta quantidade de dados é bastante pequena para o treinamento adequado de redes neuronais do tipo MLP. Segundo a heurística, é recomendável que o número de padrões a ser apresentado às redes seja, no mínimo, três vezes maior que o número de parâmetros.

Alguns autores tratam da construção de redes com conjunto limitado de dados (HOLMSTRÖM E KOISTINEN, 1992; TSEN ET AL, 1996; MILANIC ET AL, 1997; FONSECA, 1999; FORTUNA, 2009). A estratégia adotada neste trabalho é a expansão de dados baseada em FONSECA (1999) e está descrita à seguir.

#### 5.3.2.1. Passos para expansão de dados

1. Identificar uma função que descreva o processo. Neste caso, foram modelos estatísticos para estimação de MFI e XS da planta industrial (não mostradas aqui, por questões de proteção de informação).

2. Identificação das variáveis independentes que afetam a variável de interesse. Foram utilizadas as variáveis sugeridas pelos operadores da planta;

3. Encontrar os valores mínimos e máximos dessas variáveis no conjunto de dados em posse.

4. Calcular a faixa desses limites (diferença entre valores máximos e mínimos);

5. Definir a quantidade de dados que se deseja (dentro das faixas dos dados). Neste caso, dependendo do número de variáveis de entrada da rede e do número de neurônios da camada escondida;

6. Dividir a faixa pela quantidade de dados que se deseja;

7. Tomar os limites inferiores e adicionar a eles os resultados obtidos no item 6, ou seja, o passo do método, até que se complete o número desejado de novos dados;

8. Usar os modelos disponíveis para gerar variáveis resposta a partir dos novos valores de variáveis independentes obtidos no item 7; Este conjunto de dados é chamado de semi-empírico;

9. A partir dos dados originais calcula-se uma espécie de erro ponderado definido pela Equação 5.1, que é o inverso da soma quadrática dos erros entre as variáveis semi-empíricas e as variáveis independentes originais mais próximas, ou relativamente próximas;

$$\left(\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - X_i^{SE}\right)^2\right)^{-1} \quad \textbf{(5.1)}$$

10. Após essa etapa, os modelos disponíveis são utilizados para estimativa a partir dos dados originais.

11. Calcular a diferença (δ) entre os dados gerados no item 10 e as variáveis observadas correspondentes;

12. Divisão do inverso da raiz quadrada de cada erro obtido no item 9 pela soma total do inverso da raiz quadrada dos erros

$$\frac{\left(\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - X_i^{SE}\right)^2\right)^{-1}}\right)^{-1}}{\sum_{j=1}^{nSE}\left(\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - X_i^{SE}\right)^2\right)_j^{-1}}\right)^{-1}} \quad \textbf{(5.2)}$$

13. O somatório do produto entre δ e o erro normalizado do item 12 dá origem a um termo de correção que é adicionado ao resultado da aplicação do modelo disponível aos dados semi-empíricos criados no item 7. Esses dados serão reunidos aos dados originais e utilizados para treinamento da rede;

De forma a garantir que valores de ordens de grandeza bastante diferentes prejudiquem o desempenho das redes, por ampliar a influência dos pesos a eles relacionados, os conjuntos de dados foram normalizados em função dos valores máximos e mínimos das variáveis através da Equação 5.3.

$$X_{i_Norm} = 0{,}8 \cdot \frac{(X_i - X_{min})}{(X_{máx} - X_{mín})} + 0{,}1 \quad \textbf{(5.3)}$$

onde:

$X_{i_norm}$ = a variável de interesse normalizada;
$X_i$ = valor real da variável;
$X_{mín}$ = valor mínimo da variável;
$X_{máx}$ = valor máximo da variável.

O **conjunto de dados B** foi recebido com 4113 padrões para estimativa de MI e XS. Como os valores eram relativos a uma variedade de *grades* (ver Apêndice B), esses foram organizados em duas planilhas diferentes: homopolímeros e copolímeros randômicos foram agrupados em uma planilha e copolímeros de impacto em outra. Os *grades* contidos em cada um desses bancos de dados foram isolados e os valores das variáveis, normalizados para aplicação da técnica **edição pelos 3σ** *(3σ edit)* para determinação de *outliers*. Os dados foram, após limpeza e reconversão aos valores nominais (*desnormalização*), reagrupados de acordo com o tipo de polipropileno (homopolímero e copolímero randômico ou copolímero de impacto). Os dados foram, então, normalizados (dentro de seus novos grupos) em relação à média e ao desvio padrão, conforme Equação 5.4.

$$X_{i_norm} = \frac{(x_i - \bar{x}_i)}{\sigma} \quad \textbf{(5.4)}$$

Os dados foram tratados em planilha Excel® através de Macros em linguagem *Visual Basic*®. As Macros utilizadas encontram-se no Apêndice E.

### 5.3.3. Seleção de variáveis

#### 5.3.3.1. Conjunto de dados A

A experiência dos operadores da produção sempre deve ser o ponto da partida para seleção de variáveis, uma vez que são essas pessoas quem possuem maior sensibilidade em relação à variabilidade do sistema.

Para o acompanhamento da qualidade dos produtos, são utilizados modelos estatísticos não-lineares desenvolvidos na própria fábrica e dependentes das seguintes variáveis:

- tipos de catalisador utilizado, denominados aqui **Cat 1** e **Cat 2**,
- razão entre cocatalisador (TEAL) e doador externo de elétrons (razão TEAL/Donor) no reator R201,
- razão entre cocatalisador e o teor de titânio no catalisador (razão TEAL/Ti),
- concentração de hidrogênio,

- vazão de propileno,
- rendimento da produção
- teor de etileno efetivamente incorporado na cadeia do copolímero (quando for o caso)
- razão de vazões mássicas nos reatores R201 (homopolímero de copolímero randômico) e R402 (copolímero de impacto) – *Split* R201 e *Split* R402, respectivamente.

As faixas das variáveis de entrada consideradas para efeito de treinamento das redes para inferência de índice de fluidez e teor de solúveis em xileno (XS) não são mostradas no trabalho devido ao caráter sigiloso das informações. A Tabela 30 mostra as variáveis a ser utilizadas como entradas das redes e as faixas de MI e XS observadas nos dados.

**Tabela 30** – Variáveis independentes com influência sobre as variáveis de resposta e faixas das variáveis a serem inferidas, MI e XS

| Tipo de polipropileno | Variáveis de entrada | Variável | Valor |
|---|---|---|---|
| **Homopolímero, copolímero randômico, copolímero de impacto** | $H_2$(ppm)<br>Vazão de propeno (kg/h)<br>TEAL Donor<br>Atividade do catalisador (kg de PP/kg de cat) | **MFI** | **(g/10min)** |
| | | Mínimo | 0,13 |
| | | Máximo | 33,00 |
| **Homopolímero , copolímero randômico** | Split R201<br>TEAL/Ti<br>TEAL/Donor | **XS** | **(%)** |
| | | Mínimo | 1,5 |
| | | Máximo | 5,6 |
| **Copolímero de impacto** | TEAL/Donor<br>Split R402<br>$C_2$ ligado | **XS** | **(%)** |
| | | Mínimo | 6,0 |
| | | Máximo | 23,4 |

Foram recebidos 251 padrões para treinamento de redes para estimativa de MI. No caso de se utilizar 5 variáveis de entrada e 10 neurônios na camada escondida, são necessários cerca de 213 dados (CUNHA ET AL, 2009), segundo a heurística que diz que o número mínimo de dados deve ser o triplo do número de parâmetros da rede, calculado pela Equação 3.6.

Para a inferência do teor de solúveis em xileno foram recebidos 48 dados no caso de homopolímeros e 156 dados para copolímeros de impacto. Nestes casos foi necessária a expansão de dados realizada de acordo com os passos descritos na seção anterior

#### 5.3.3.2. Conjunto de dados B

Um conjunto contendo 22 variáveis medidas em etapas fundamentais do processo foi utilizado para obtenção de redes neuronais seguindo uma nova estratégia. Como todas essas variáveis possivelmente afetam o desempenho dos catalisadores utilizados, o processo de polimerização e, por conseguinte, as propriedades finais dos polímeros, elas deveriam ser utilizadas como variáveis independentes (primárias) dos modelos de predição. No caso das redes neuronais, contudo, existe um problema de dimensionalidade, onde o número de parâmetros aumenta exponencialmente com o número de variáveis de entrada e de neurônios nas camadas escondidas. Outra questão é a possível colinearidade entre as variáveis de entrada, que também pode contribuir para um número excessivo de parâmetros sem adicionar informação útil ao preditor (FORTUNA ET AL, 2007 e KADLEC ET AL, 2009)

Uma maneira de inserir informações úteis de todas as variáveis de processo na descrição de propriedades finais é a utilização de uma metodologia de redução de dados. No caso, foi escolhida a análise por componentes principais (PCA). A Tabela 31 mostra as variáveis de entrada consideradas, enquanto a Tabela 32 mostra as variáveis de saída de interesse com seus valores mínimos e máximos.

**Tabela 31** – Variáveis de entrada das redes medidas no processo

| Sistema | Variável |
|---|---|
| Sistema catalítico | Fluxo de catalisador (kg/h)<br>Fluxo TEAL (kg/h)<br>Fluxo Donor (kg/h)<br>TEA/C3 (kg/t)<br>TEA/Donor (kg/kg) |
| Reator de prepolimerização | Corrente de C3 (kg/h) |
| R-201 | Corrente de C3 (kg/h)<br>Corrente de C2 (kg/h)<br>Corrente de $H_2$ (kg/h)<br>Teor de sólidos (%) |
| R-202 | Corrente de C3 (kg/h)<br>Corrente de C2 (kg/h)<br>Corrente de $H_2$ (kg/h)<br>Teor de sólidos (%) |
| R-401 | Razão de gás (%)<br>Corrente de C3 (kg/h)<br>Corrente de C2 (kg/h)<br>Corrente de $H_2$ (kg/h) |
| R-402 | Razão de gás (%)<br>Corrente de C3 (kg/h)<br>Corrente de C2 (kg/h)<br>Corrente de $H_2$ (kg/h) |

**Tabela 32** – Variáveis de saída das redes medidas *off-line* no processo

| Ponto de amostragem | Variável | Mínimo HOMO e RAND | Máximo HOMO e RAND | Mínimo HECO | Máximo HECO |
|---|---|---|---|---|---|
| D – 502 | MI (g/10 min) | 0,5 | 58,0 | 0,6 | 79,6 |
| | XS (% P/P) | 1,6 | 20 | 2,2 | 25,3 |
| R – 201 | MI (g/10 min) | 0,2 | 1,6 | 0,2 | 1,6 |
| F - 300 | MI (g/10 min) | 2,1 | 219,3 | 0,9 | 306,0 |
| | XS (% P/P) | 1,3 | 2,5 | 1,0 | 3,2 |

Os dados tratados do conjunto B foram utilizados para cálculo da matriz de covariância, a partir da Equação 5.5.

$$C_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_{ij} - \bar{x}_j)\cdot(x_{ik} - \bar{x}_k)}{(n-1)} \quad \textbf{(5.5)}$$

onde:

$C_{jk}$ = covariância entre as variáveis j e k

$x_{ij}$ = i-ésima variável do tipo j;

$\bar{x}_j$ = média da variável j;

$x_{ik}$ = i-ésima variável do tipo k;

$\bar{x}_k$ = média da variável k;

n = número de componentes de cada variável, onde (n-1) é o grau de liberdade.

Para conjunto de dados com média 0 e desvio padrão 1, a matriz de covariância se torna a matriz de correlação entre as variáveis. Desta maneira, os dados do **conjunto B** foram normalizados em torno da média e do desvio padrão. Com a matriz de correlação construída, foram calculados os autovetores e autovalores. Cada vetor coluna da matriz de autovetores (5.6) contém os coeficientes de cada componente principal. Os autovalores (5.7) são as variâncias que cada componente correspondente consegue explicar dos dados.

$$\begin{pmatrix} a_{cp1} & a_{cp2} & \dots & a_{cpn} \\ b_{cp1} & b_{cp2} & \dots & b_{cpn} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ z_{cp1} & z_{cp2} & \dots & z_{cpn} \end{pmatrix} \quad \textbf{(5.6)}$$

$$\begin{pmatrix} \lambda_{cp1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_{cp2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_{cpn} \end{pmatrix} \quad \textbf{(5.7)}$$

Os componentes principais obtidos são linearmente independentes, eliminando problemas na apresentação dos dados às redes neuronais (colinearidade). A Equação 5.8 mostra o componente principal 1.

$$cp_1 = a_{cp\,1} \cdot x_1 + b_{cp\,1} \cdot x_2 + \cdots + z_{cp\,1} \cdot x_z \quad \textbf{(5.8)}$$

O Grupo de dados B possui informações sobre índice de fluidez e teor de solúveis em xileno em três pontos fundamentais do processo: saída do reator R201, saída do filtro F300 e a saída do secador D502, identificados na Figura 94. Serão gerados estimadores para MFI e XS em quantos pontos forem possíveis, a depender da quantidade de padrões após a etapa de tratamento dos dados.

### 5.3.4. Estrutura das redes

As arquiteturas de rede foram selecionadas de maneira a se avaliar o comportamento de estruturas com uma, duas e três camadas escondidas, além das camadas de entrada e de saída.

Somente redes neuronais artificiais do tipo *perceptron* de múltiplas camadas (MLP) foram utilizadas. No caso das redes com uma única camada escondida, o número de neurônios variou entre 1 e 10. As funções de ativação utilizadas nas camadas interna e de saída foram combinações das funções linear, logística e logística simétrica.

$$Linear(n) = n \quad \textbf{(5.9)}$$

$$Logística(n) = \frac{1}{1+\exp(-n)} \quad \textbf{(5.10)}$$

$$Logística\ simétrica(n) = \frac{2}{1+\exp(-2*n)} - 1 \quad \textbf{(5.11)}$$

Onde *n* representa o **campo local induzido**, ou seja, a soma dos *biases* com o produto entre os sinais provenientes da camada imediatamente anterior e os pesos sinápticos correspondentes.

A estratégia resultou na formação de 90 estruturas diferentes de redes. De maneira a completar 100 redes, foram concebidas arquiteturas com 15 neurônios na camada escondida e combinação dos três tipos de função de ativação nas camadas interna e de saída, totalizando 9 diferentes redes. A 100ª rede foi construída com 20 neurônios na camada escondida e a função de ativação logística simétrica tanto na camada escondida, como na de saída.

No caso de redes com duas camadas escondidas, foram utilizados de 1 a 5 neurônios em cada camada escondida e a função de ativação para todos os neurônios dessas camadas foi a logística simétrica, enquanto para a camada de saída, adotou-se a função linear. Desta maneira, 25 redes foram obtidas.

Para as redes com três camadas escondidas, o número de neurônios internos variou de 1 a 3 com função de ativação do tipo logística simétrica. O neurônio da camada de saída utilizou função de ativação linear.

A Tabela 33 mostra o número máximo de parâmetros das redes em função do número de neurônios e de camadas escondidas calculado pela Equação 3.6.

**Tabela 33** – Número máximo de parâmetros das redes

| Redes com 1 camada escondida | | |
|---|---|---|
| **Variáveis de entrada** | **camada escondida** | **Parâmetros** |
| 3 | 10 | 51 |
| 4 | 10 | 61 |
| 5 | 10 | 71 |
| 10 | 10 | 121 |
| 3 | 15 | 76 |
| 4 | 15 | 91 |
| 5 | 15 | 106 |
| 10 | 15 | 181 |
| 3 | 20 | 101 |
| 4 | 20 | 121 |
| 5 | 20 | 141 |
| 10 | 20 | 241 |

| Redes com 2 camadas escondidas | | | |
|---|---|---|---|
| **Variáveis de entrada** | **Camada escondida 1** | **Camada escondida 2** | **Parâmetros** |
| 3 | 5 | 5 | 56 |
| 4 | 5 | 5 | 61 |
| 5 | 5 | 5 | 66 |
| 10 | 5 | 5 | 91 |

| Redes com 3 camadas escondidas | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Variáveis de entrada** | **Camada escondida 1** | **Camada escondida 2** | **Camada escondida 3** | **Parâmetros** |
| 3 | 3 | 3 | 3 | 40 |
| 4 | 3 | 3 | 3 | 43 |
| 5 | 3 | 3 | 3 | 46 |
| 10 | 3 | 3 | 3 | 61 |

O treinamento das redes utilizou o erro médio quadrático (MSE, do Inglês, *mean squared error*) para avaliação de desempenho da rede. Esta função foi minimizada através do método de *Levenberg-Marquadt*.

O método de *Levenberg-Marquadt* é um dos mais utilizados para atualização dos pesos de redes com apresentação por lote. Neste caso, a atualização dos pesos sinápticos é dada pela Equação 5.12 (CUNHA, 2003 e BRAGA, 2007).

$$\Delta w_{ji}(t) = -\left[\nabla^2 E\left(w_{ji}(t)\right) + \eta I\right]^{-1} \nabla E(w_{ji}(t)) \qquad \textbf{(5.12)}$$

onde:

$\nabla^2 E\left(w_{ji}(t)\right)$ = Matriz Hessiana (derivada segunda da função E em relação aos pesos e *biases*);

$\nabla E(w_{ji}(t))$ = Gradiente de E;

η = Taxa de aprendizagem (se for grande, se aproxima do gradiente descendente, se for pequena, do método de Gauss-Newton);

I = matriz de identidade.

Os parâmetros de treinamento utilizados para todas as estruturas de rede foram os mostrados na Tabela 34.

**Tabela 34** – Parâmetros de treinamento utilizados para todas as redes neuronais artificiais (padrão do Matlab)

| Parâmetro | Valor |
|---|---|
| **Número máximo de épocas** | 1000 |
| **Tempo** | Infinito |
| **Objetivo de desempenho** | 0 |
| **Número máximo de falhas na seleção** | 6 |
| **Fator de compensação memória/velocidade** | 1 |
| **Gradiente mínimo** | $10^{-10}$ |
| **Taxa de aprendizagem (η)** | 0,001 |
| **Fator de decaimento da taxa de aprendizagem** | 0,1 |
| **Fator de crescimento da taxa de aprendizagem** | 10 |
| **Taxa de aprendizagem máxima** | $10^{10}$ |

O erro de treinamento foi calculado após a apresentação de todos os padrões contidos no conjunto de dados (modo por lote). Cada padrão é representado pelas coordenadas variável de entrada e variável de saída. A apresentação à rede de todos os padrões do conjunto de dados de treinamento é denominado época.

O algoritmo para cálculo da atualização de pesos e *biases* está ajustado para ser interrompido se o MSE da fase de seleção crescer ou permanecer constante em 6 épocas sequenciais ou se o número de épocas for superior a 1000. Para a configuração apresentada na Tabela 34 o treinamento é independente do tempo.

A taxa de aprendizado ($\eta$) é incrementada pela taxa de crescimento até que o desempenho da atualização dos pesos sinápticos piore. A partir daí, $\eta$ é corrigido pelo fator de decaimento da taxa de aprendizagem.

A seleção das redes obtidas foi realizada com novos conjuntos de dados de produção.

Para o **conjunto de dados A**, foi utilizado o gerenciador de dados de redes neuronais (*network/data manager*), através da função *nntool*, onde devem ser informados os vetores com dados de entrada, os vetores com dados alvo e a estrutura das redes a serem usadas. Além disso, podem ser modificados os parâmetros mostrados na Tabela 34. Esta metodologia só é válida paras as redes com uma camada.

No caso de redes com duas ou mais camadas, há necessidade de criação das estruturas na janela de comandos (*command window*) do Matlab através da função *newfit*. O exemplo a seguir ilustra a criação de uma rede com duas camadas escondidas. A primeira com 3 neurônios e função de ativação logística (*logsig*) e a segunda com dois neurônios e a função de ativação logística simétrica (*tansig*).

HOMO_XS013 = newfit(E, A, [3 2], {‘logsig’, ‘tansig’}) **(5.13)**

onde:

E = vetor com as entradas para treinamento da rede;

A = vetor com os valores alvo;

[3 2] = vetor com o número de neurônios em cada camada escondida, neste caso 3 neurônios na primeira camada escondida e 2 neurônios na segunda camada escondida;

{‘logsig’, ’tansig’} = funções de ativação, respectivamente da primeira camada escondida e da segunda camada escondida

O conjunto de dados B teve as redes criadas e treinadas a partir de um algoritmo criado em código Matlab. Os resultados foram armazenados em arquivos *.xls* (planilhas Excel) e *.tif* (*Tagged Image File Format* – arquivo de figuras). Um exemplo de código para geração e treinamento das redes está no Apêndice F.

## 5.4. Resultados e discussão

Neste item, são apresentados os principais resultados obtidos no tratamento de dados, obtenção das redes e seleção dos modelos gerados. Serão mostrados os resultados do conjunto de dados A, seguidos do conjunto de dados B e da seleção dos sensores.

### 5.4.1. Grupo de dados A

#### 5.4.1.1. **Índice de fluidez -** Homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

As variáveis utilizadas para a inferência do índice de fluidez de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto foram concentração de hidrogênio em ppm ($H_2$), vazão de propeno em kg/h (C3), relação entre alquil alumínio e doador externo de

elétrons (TEAL/Donor) e a atividade do catalisador em kg de polímero / kg de catalisador (atv). Foram construídas redes com uma, duas e três camadas escondidas.

De forma a garantir que as redes geradas mostrem bom desempenho ao longo de toda a faixa selecionada para a variável desejada (inferida), é ideal que o conjunto de dados apresentados às redes durante o treinamento possua boa distribuição.

O histograma representado na Figura 95 é referente à faixa de índice de fluidez (dados normalizados) adotada para treinamento das redes.

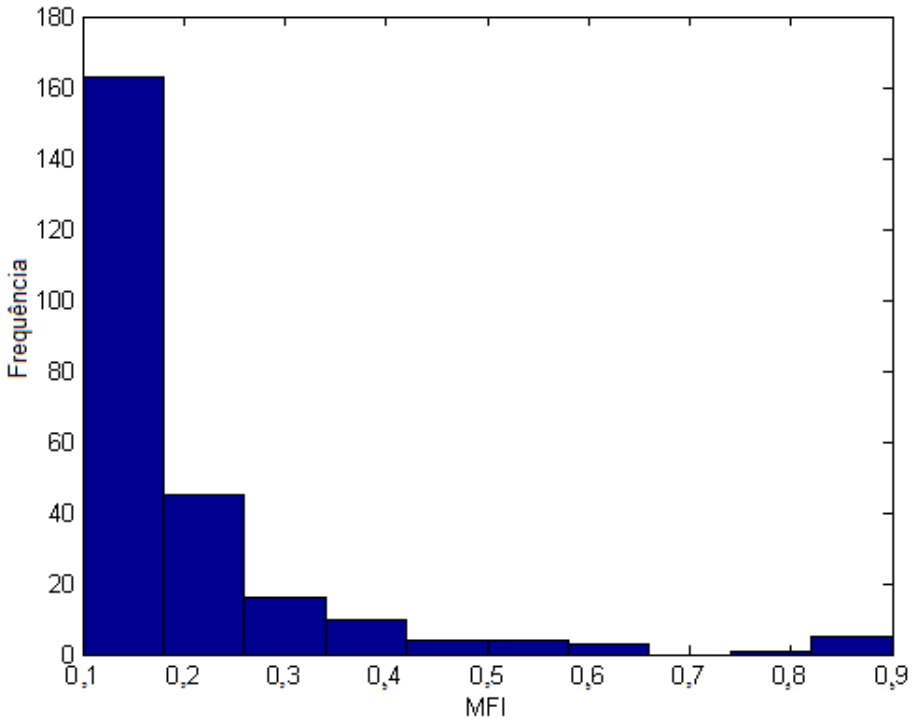



**Figura 95** – Histograma para os dados normalizados de índice de fluidez

Nota-se que os dados estão concentrados na faixa de 0,1 a 0,2. Provavelmente, os erros obtidos para as inferências na faixa superior serão elevados.

#### 5.4.1.1.1. Redes com uma camada escondida

A Tabela 35 mostra as 10 melhores redes obtidas no caso de arquitetura com apenas uma camada escondida. As redes estão organizadas pela ordem crescente da razão SD. A Tabela 36 mostra as funções de ativação utilizadas.

**Tabela 35** – 10 melhores redes neuronais artificiais com uma camada escondida para inferência de índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

| Rede | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 4:4 - 8 - 1:1** | 0,9884 | 0,7685 | 0,6210 | 0,8787 | 0,1607 |
| **MLP 4:4 - 4 - 1:1** | 0,9749 | 0,7197 | 0,7147 | 0,8650 | 0,1669 |
| **MLP 4:4 - 15 - 1:1** | 0,9744 | 0,7084 | 0,8951 | 0,8685 | 0,1755 |
| **MLP 4:4 - 10 - 1:1** | 0,9761 | 0,8046 | 0,5208 | 0,8507 | 0,1760 |
| **MLP 4:4 - 10 - 1:1** | 0,9713 | 0,7914 | 0,9628 | 0,9248 | 0,1852 |
| **MLP 4:4 - 7 - 1:1** | 0,9619 | 0,9661 | 0,7976 | 0,8936 | 0,1857 |
| **MLP 4:4 - 9 - 1:1** | 0,9672 | 0,8200 | 0,8599 | 0,8940 | 0,1901 |
| **MLP 4:4 - 15 - 1:1** | 0,9651 | 0,8830 | 0,9253 | 0,9290 | 0,2053 |
| **MLP 4:4 - 9 - 1:1** | 0,9779 | 0,6733 | 0,9319 | 0,9071 | 0,2241 |
| **MLP 4:4 - 6 - 1:1** | 0,9479 | 0,4677 | 0,9760 | 0,8707 | 0,2301 |

**Tabela 36** – Funções de ativação utilizadas nas redes neuronais com apenas uma camada escondida na estimação de índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

| Rede | Camada escondida | Camada de saída |
|---|---|---|
| **MLP 4:4 - 8 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 4:4 - 4 - 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 4:4 - 15 - 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 4:4 - 10 - 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 4:4 - 10 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 4:4 - 7 - 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 4:4 - 9 - 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 4:4 - 15 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 4:4 - 9 - 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 4:4 - 6 - 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |

O termo MLP que precede as redes, informa a natureza da estrutura utilizada, ou seja, *perceptrons* de camadas múltiplas. Em seguida, é informado o número de entradas. Cada qual se relaciona com uma estrutura que a transforma em sinal que será modificado pelos pesos sinápticos associados. Essa transformação pode ocorrer através de operadores de

normalização, ou até mesmo do operador unitário. Para os casos da Tabela 35, são 4 entradas e 4 operadores (4:4). O Matlab realiza a normalização das variáveis de entrada através da Equação 5.14.

$$x_{norm} = 2 \cdot \frac{(x - x_{mín})}{(x_{máx} - x_{mín})} - 1 \qquad \textbf{(5.14)}$$

A informação seguinte refere-se ao número de neurônios na camada interna e, por fim, o número de neurônios na camada de saída e os operadores que transformarão o sinal deste neurônio na estimativa da variável desejada. A transformação dos sinais dos neurônios segue o padrão inverso da Equação 5.14.

A rede com 10 neurônios na camada escondida, tendo como funções de ativação a função logística para a camada escondida e a função linear para camada de saída foi considerada a de melhor desempenho por apresentar baixa razão entre desvios padrão (razão SD) e coeficientes de determinação razoáveis para as etapas de treinamento, seleção e teste. O coeficiente de determinação total ($R^2$ total) refer-se á relação entre todos os dados preditos pela rede (treinamento, seleção e teste) e todos os dados observados. Fazendo um balanço entre os coeficientes de determinação e a razão SD, a rede selecionada (em destaque nas Tabelas 35 e 36), possui o maior coeficiente de determinação para a etapa de teste entre as redes com razão SD menores que 0,2.

A Figura 96 mostra a evolução do gradiente do erro em função das épocas apresentadas, a taxa de aprendizagem utilizada em cada época e a finalização da etapa de treinamento devido ao aumento do erro quadrático na etapa de seleção observado durante 6 épocas consecutivas, caracterizando a interrupção do treinamento, também denominada parada antecipada (*early stop*).

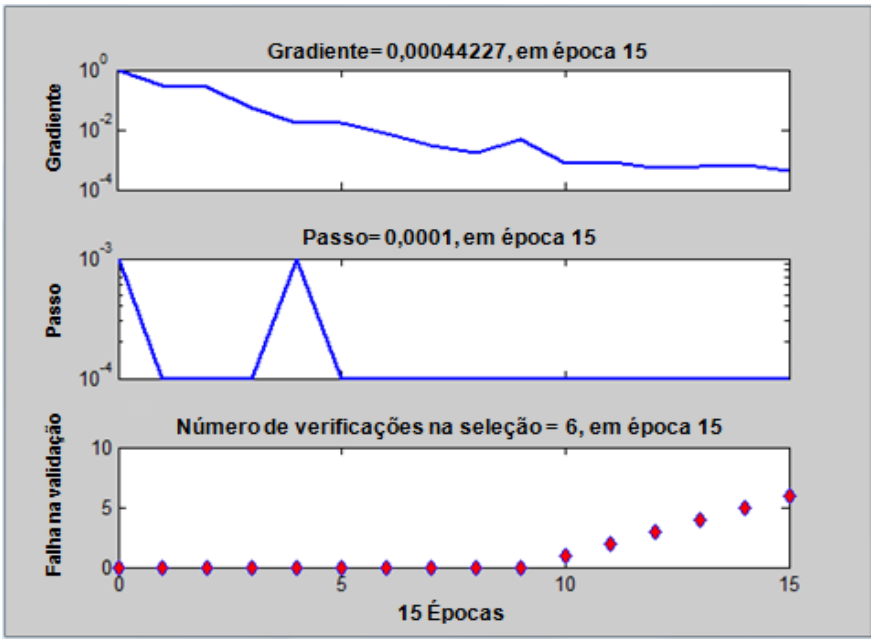



**Figura 96** – Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e *biases* para a rede com uma camada escondida para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

A Figura 97 mostra a evolução do erro médio quadrático para as etapas de treinamento, seleção e teste.

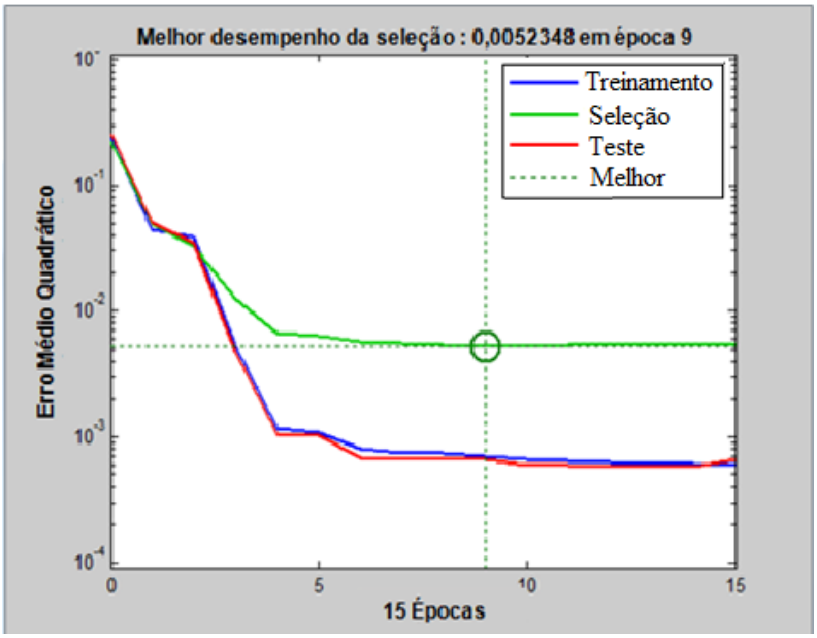



**Figura 97** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

A Figura 98 apresenta a relação entre valores preditos e observados (valores alvo) nas três etapas (isoladas e em conjunto) de construção da rede. Notar os coeficientes de correlação, os valores das inclinações das retas, próximas de 1 (valor ideal) e dos coeficientes lineares próximos de 0 (valor ideal).

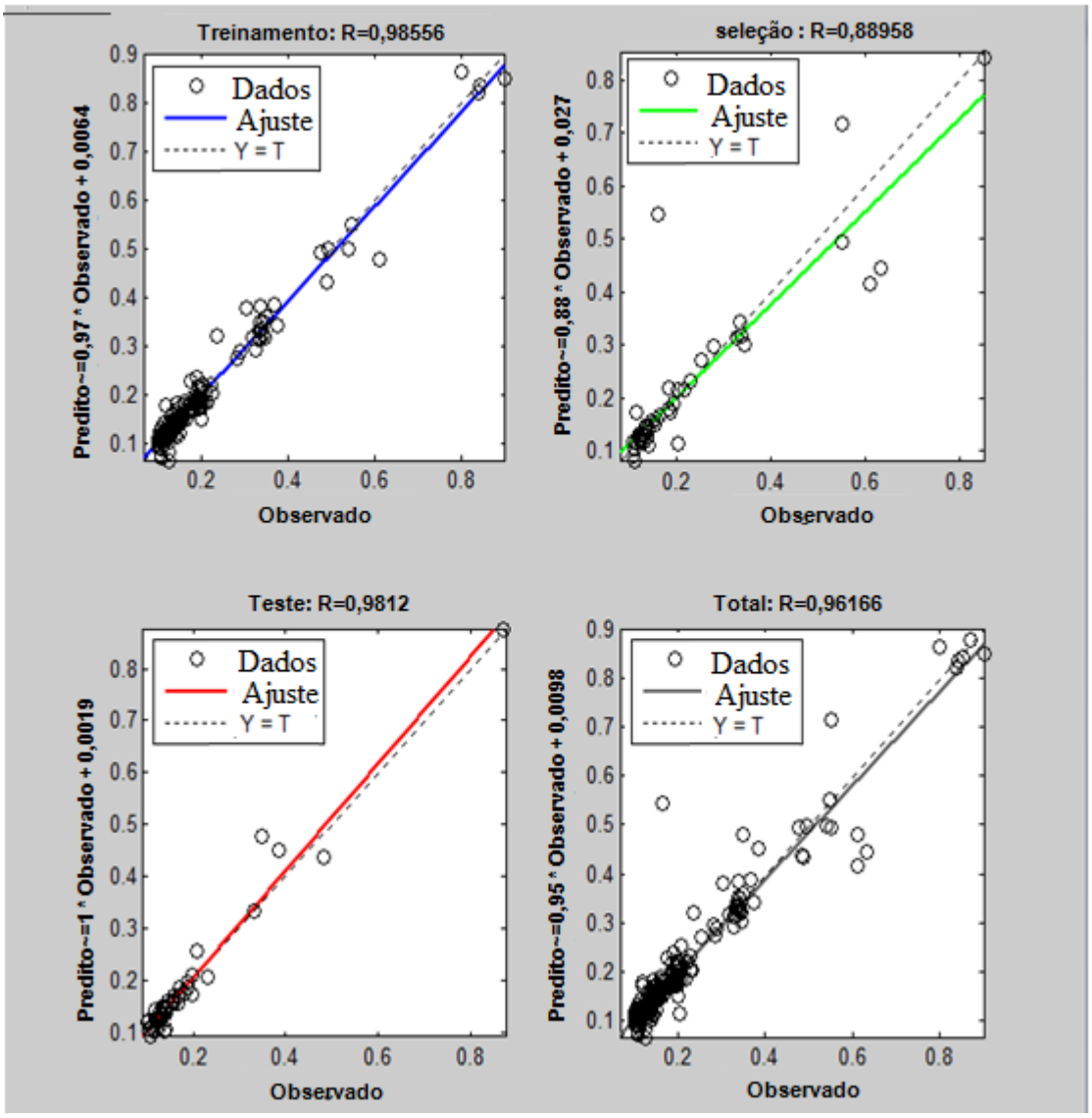



**Figura 98** – Desempenho da rede com uma camada escondida para estimação do índice de na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados são apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)

A representação esquemática da rede está na Figura 99, onde são mostradas as funções de ativação, os pesos e *os bias* para cada neurônio.

**Figura 99** - Representação da rede neuronal artificial *Perceptron* de Múltipla Camada (MLP) contendo quatro variáveis de entrada, dez neurônios na camada escondida e um neurônio na camada de saída para estimação do índice de fluidez para homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

#### 5.4.1.1.2. Redes com duas camadas escondidas

As redes com duas camadas escondidas treinadas para inferência do índice de fluidez de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto estão na Tabela 37. As funções de ativação das camadas escondidas foram todas do tipo logística simétrica, enquanto as camadas de saída utilizaram funções do tipo linear.

**Tabela 37** – 5 melhores redes neuronais artificiais com duas camadas escondidas para inferência de índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

| Rede | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | SD ratio |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 4:4 - 5 - 1 - 1:1** | 0,97322 | 0,91308 | 0,87932 | 0,92379 | 0,1444 |
| **MLP 4:4 - 5 - 2 - 1:1** | 0,96162 | 0,93579 | 0,70079 | 0,90577 | 0,1798 |
| **MLP 4:4 - 2 - 4 - 1:1** | 0,96572 | 0,62102 | 0,84614 | 0,90501 | 0,2017 |
| **MLP 4:4 - 3 - 4 - 1:1** | 0,96812 | 0,87904 | 0,85224 | 0,92679 | 0,2258 |
| **MLP 4:4 - 5 - 3 - 1:1** | 0,95709 | 0,87391 | 0,92625 | 0,91955 | 0,2266 |

O treinamento da rede com duas camadas escondidas de melhor desempenho foi realizado em 64 épocas, sendo que o melhor resultado de seleção foi observado na 58° época, conforme observado nas Figuras 100 e 101.

A Figura 100 mostra que o treinamento foi interrompido após elevação do erro de seleção por 6 épocas consecutivas. A divisão dos dados para treinamento, seleção e teste foi realizada de maneira aleatória, sendo que dos 251 dados disponíveis, 151 foram utilizados na etapa de treinamento, 50 para seleção e outros 50 para teste.

A taxa de aprendizagem para cálculo dos pesos e *biases* teve o seu mínimo de $10^{-4}$ na época 48, mantendo-se constante a partir deste ponto. O gradiente do erro terminou a 64° época no valor de $1{,}26 \cdot 10^{-4}$ (Figura 100).

As inclinações das curvas dos dados observados versus preditos estão bem próximas de 1 para todas as etapas, conforme mostram os gráficos da Figura 102. Este fato é um indício de boa

adequação das redes treinadas aos dados. Os coeficientes de correlação em torno de 0,9, conforme Tabela 37, mostram que o modelo ajusta razoavelmente bem aos dados.

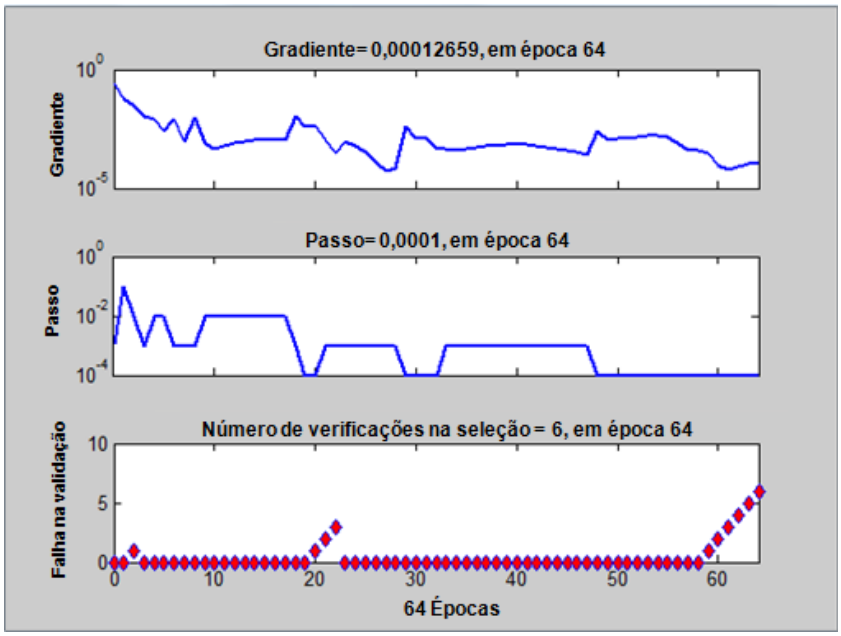



**Figura 100** – Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e *biases* para a rede com duas camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

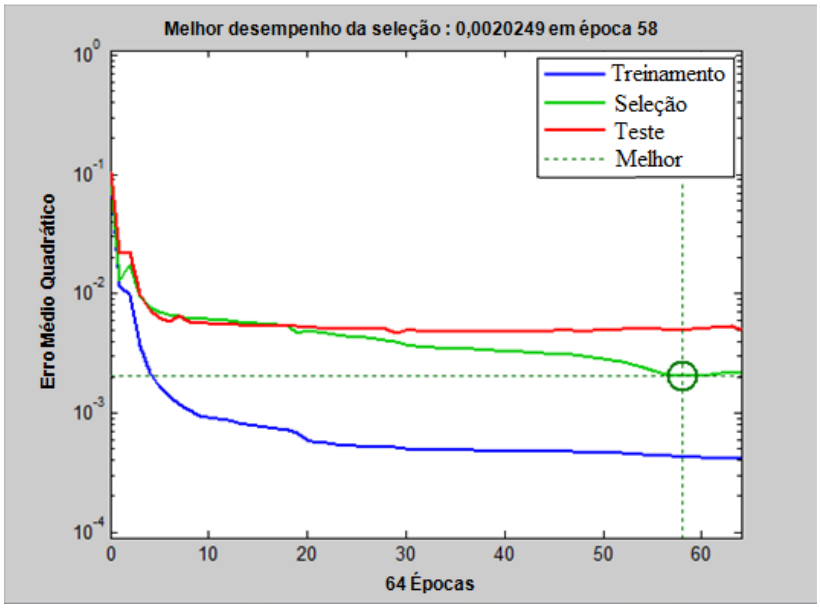



**Figura 101** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

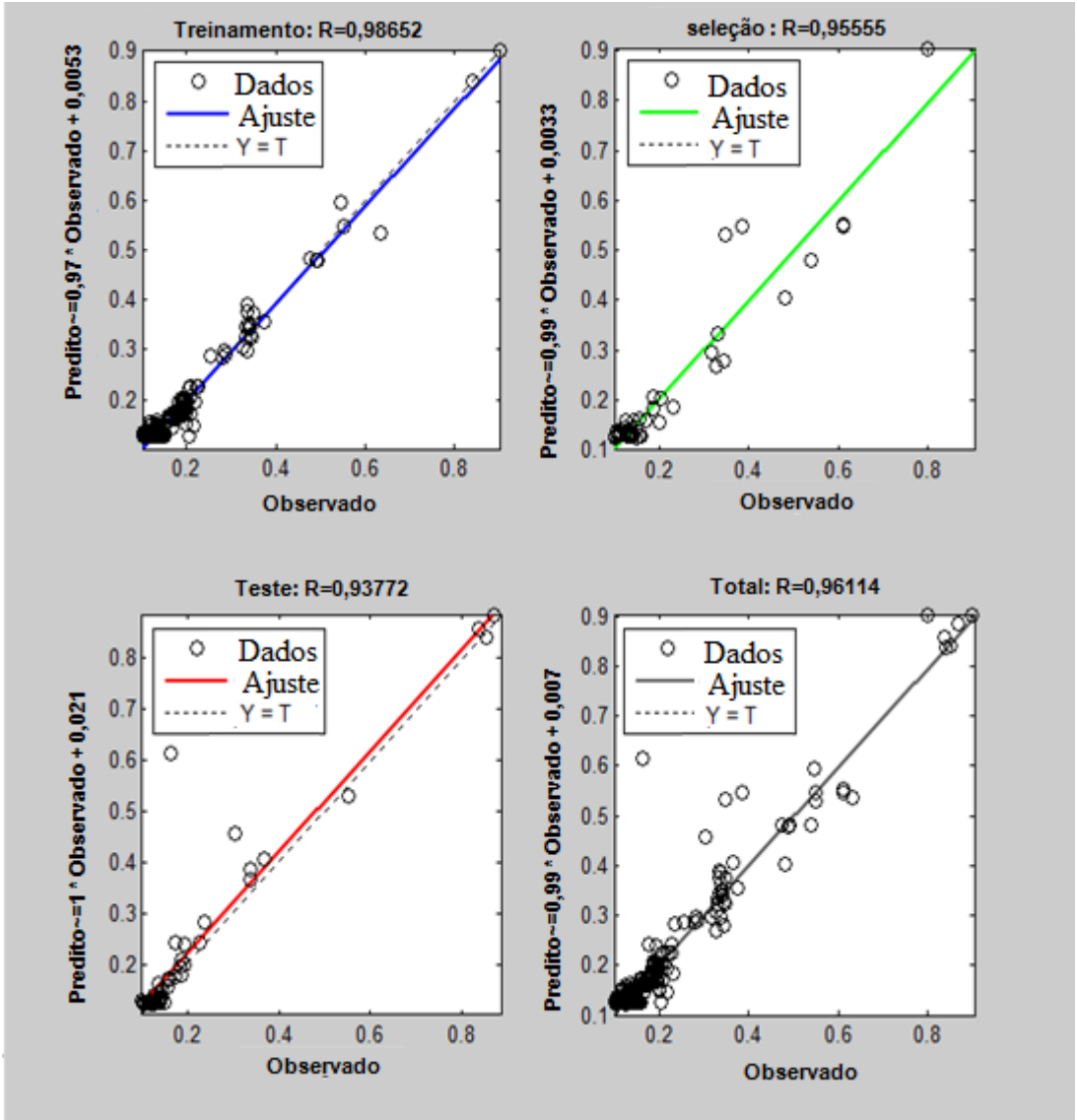



**Figura 102** – Desempenho da rede com duas camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (com todos os dados)

A Figura 103 mostra um esquema da rede com melhor desempenho na inferência do índice de fluidez. Os pesos e *biases* estão representados como fatores das funções de ativação.

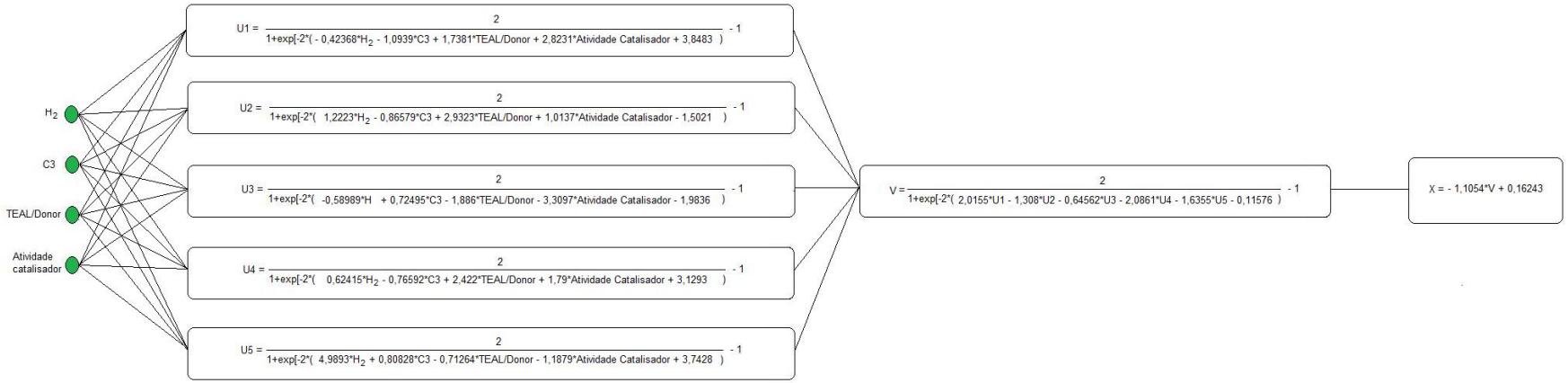



**Figura 103** – Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo quatro variáveis de entrada, cinco neurônios na camada escondida 1, um neurônio na camada escondida 2 e um neurônio na camada de saída para estimação do índice de fluidez para homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

#### 5.4.1.1.3. Redes com três camadas escondidas

As cinco melhores redes com três camadas geradas para estimação do MFI de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto estão listadas na Tabela 38.

**Tabela 38** – 5 melhores redes neuronais artificiais com três camadas escondidas para inferência de índice de fluidez de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

| Rede | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | SD ratio |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 4:4 - 3 - 1 - 1 - 1:1** | 0,9784 | 0,8722 | 0,7806 | 0,9075 | 0,1562 |
| **MLP 4:4 - 3 - 1 - 2 - 1:1** | 0,9717 | 0,8690 | 0,6953 | 0,8697 | 0,1820 |
| **MLP 4:4 - 2 - 3 - 2 - 1:1** | 0,9394 | 0,3415 | 0,8312 | 0,8270 | 0,2704 |
| **MLP 4:4 - 3 - 2 - 2 - 1:1** | 0,9542 | 0,8071 | 0,9584 | 0,8865 | 0,2780 |
| **MLP 4:4 - 3 - 2 - 3 - 1:1** | 0,9489 | 0,9804 | 0,7484 | 0,8991 | 0,2787 |

Considerando as duas menores razões SD observadas, a rede selecionada apresenta melhores coeficientes de determinação para todas as etapas. A Figura 104 mostra os perfis para o gradiente do erro e a taxa de aprendizagem ao longo das épocas apresentadas. O treinamento foi interrompido na época 53, por haver atingido a condição de máximo de falhas sucessivas para a seleção.

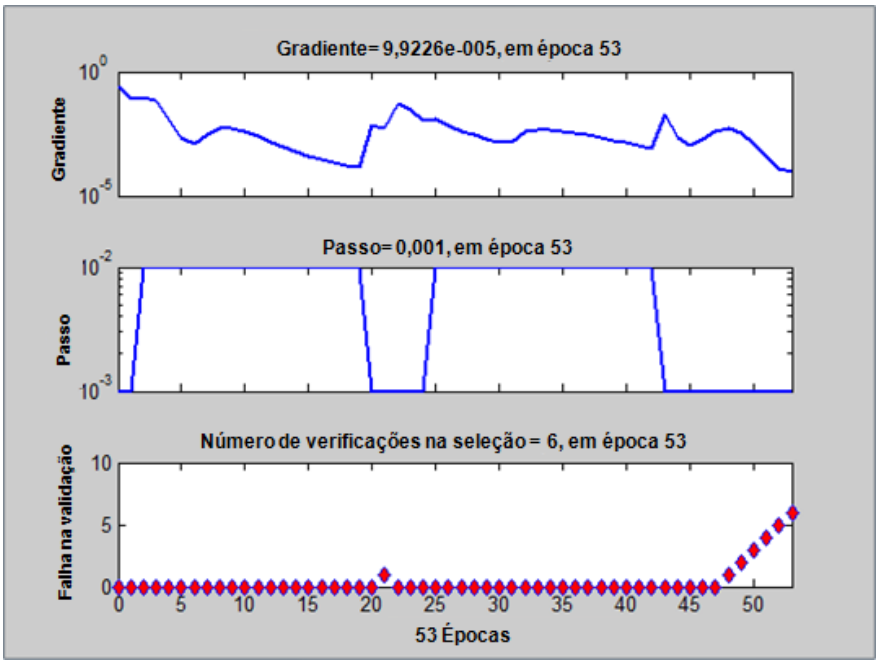



**Figura 104** – Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e *biases* para a rede com três camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

A Figura 105 mostra os erros médios quadráticos obtidos durante o treinamento, seleção e teste da rede com três camadas.

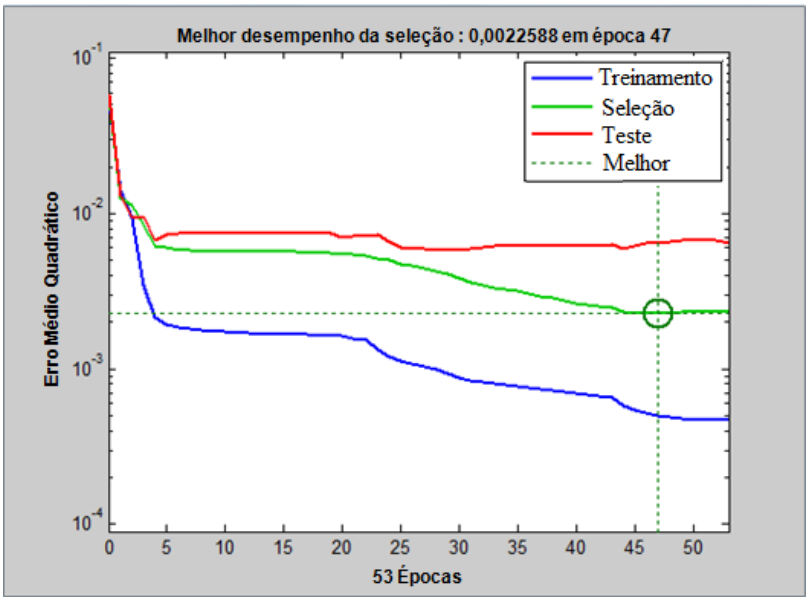



**Figura 105** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

Os coeficientes de correlação apresentados na Figura 106 mostram boa correlação nas etapas de treinamento e seleção, porém, a etapa de teste mostra coeficiente de correlação abaixo de 0,9. Nota-se, pela figura, que há uma grande densidade de dados para valores baixos de MFI, onde existe boa correlação. Uma alternativa para prover melhor desempenho de modelos neuronais, é a redução da faixa de MFI considerada ou a obtenção de dados melhor distribuídos.

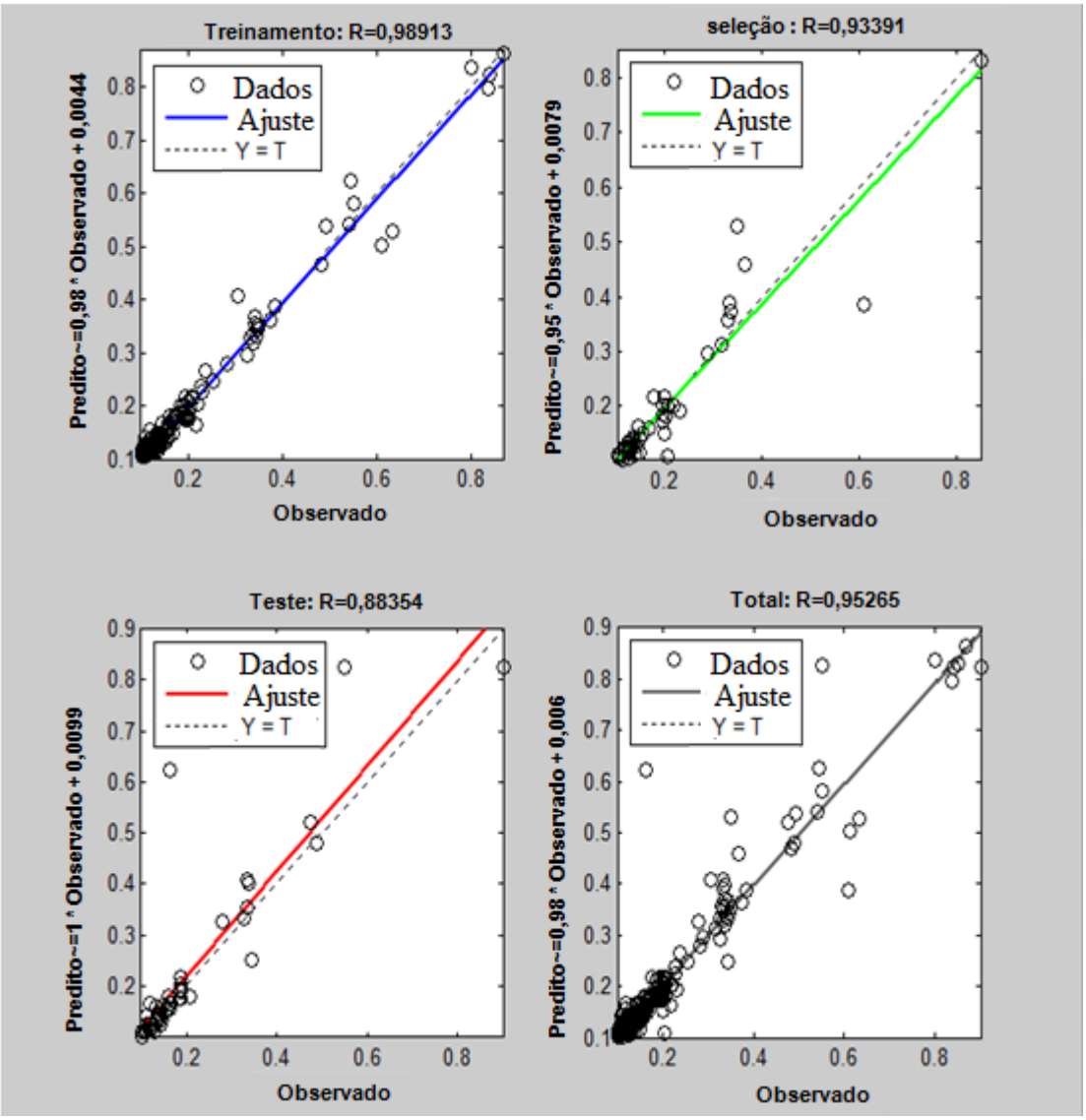



**Figura 106** – Desempenho da rede com três camadas escondidas para estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)

A rede com três camadas internas está representada na Figura 107.

#### 5.4.1.1.4. Comparação entre os modelos neuronais obtidos

As Tabelas 39 e 40 mostram a comparação entre as redes obtidas nas três estratégias adotadas. O menor valor para razão SD foi obtido para a rede com duas camadas escondidas, com 5 neurônios na primeira delas e 1 neurônio na segunda. Entretanto, o melhor resultado em termos de coeficiente de determinação na fase de teste é obtido pela rede com uma única camada escondida. Todas as redes serão validadas com novos dados obtidos da produção.

**Tabela 39 -** Comparação entre as redes obtidas nas diferentes estratégias utilizadas na estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto

| **Redes** | **$R^2$ treinamento** | **$R^2$ seleção** | **$R^2$ teste** | **$R^2$ total** | **Razão SD** |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 4:4 - 10 - 1:1** | 0,9713 | 0,7914 | 0,9628 | 0,9248 | 0,1852 |
| **MLP 4:4 - 5 - 1 - 1:1** | 0,9732 | 0,9131 | 0,8793 | 0,9238 | 0,1444 |
| **MLP 4:4 - 3 - 1 - 1 - 1:1** | 0,9784 | 0,8722 | 0,7806 | 0,9075 | 0,1562 |

O número de parâmetros de cada uma das redes selecionadas, bem como o número de épocas utilizadas para treinamento estão na Tabela 40.

**Tabela 40** – Número de parâmetros das redes obtidas

| **Redes** | **Camadas escondidas** | **Número de parâmetros da rede** | **Épocas** |
|---|---|---|---|
| MLP 4:4 - 10 - 1:1 | 1 | 61 | 15 |
| MLP 4:4 - 5 - 1 - 1:1 | 2 | 47 | 64 |
| MLP 4:4 - 3 - 1 - 1 - 1:1 | 3 | 23 | 53 |

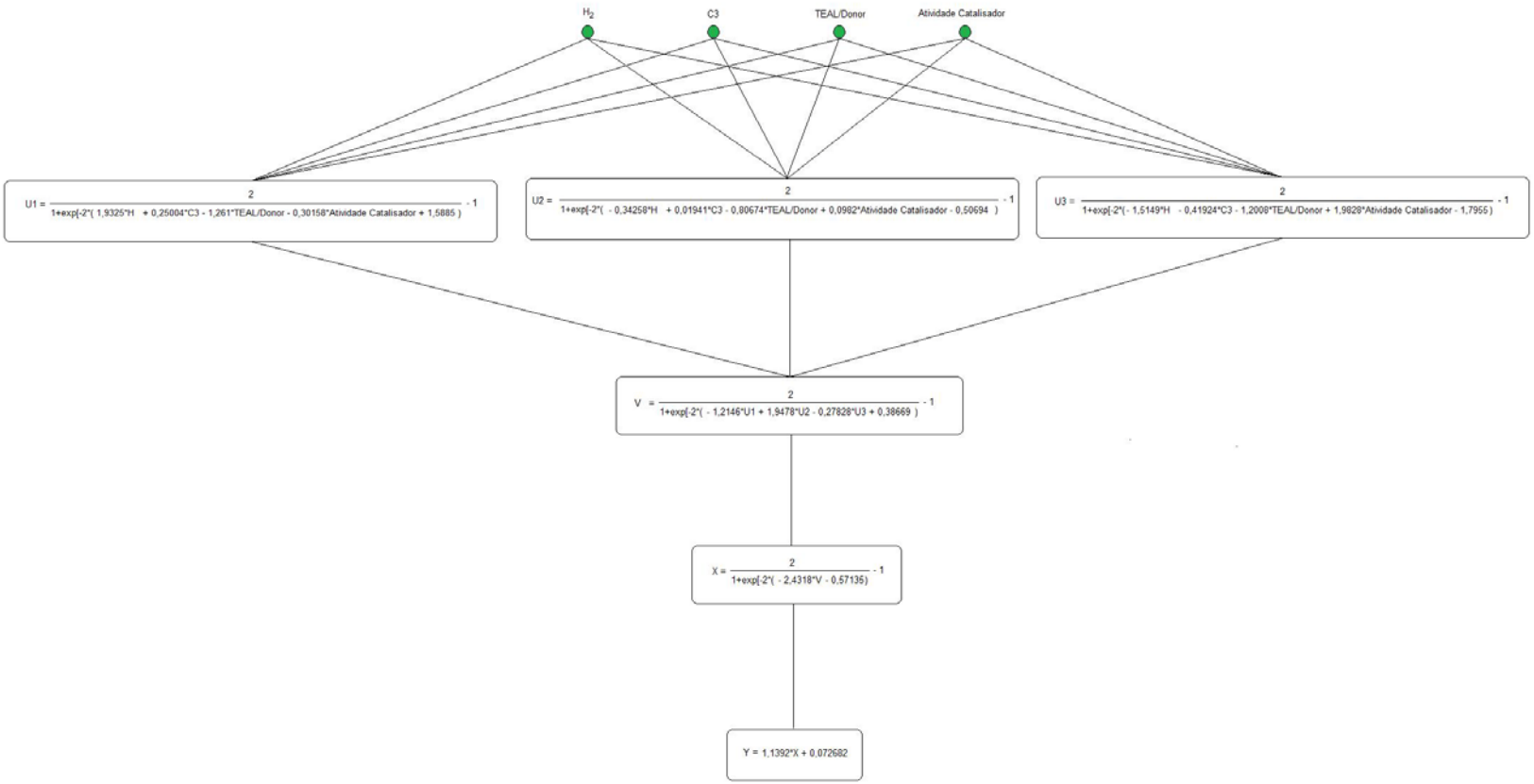



**Figura 107** – Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 3 camadas escondidas com quatro variáveis de entrada, três neurônios na camada escondida 1, um neurônio na camada escondida 2, um neurônio na camada escondida 3 e um neurônio na camada de saída para estimação do índice de fluidez para homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros heterofásicos

#### 5.4.1.2. **Solúveis em xileno (XS) –** Homopolímeros e copolímeros randômicos

Para a inferência do teor de solúveis em xileno, as variáveis de entrada consideradas para treinamento das redes foram a relação entre cocatalisador e doador externo de elétrons (TEAL/Donor), a razão entre vazões mássicas das correntes de produção do reator *loop* (Split R201) e a razão entre o cocatalisador e o teor de titânio do catalisador (TEAL/Ti). Estas variáveis estão intimamente relacionadas aos tipos de sítios ativos encontrados em um catalisador Ziegler Natta.

Os doadores externos de elétrons são responsáveis por bloquear sítios que dão origem a polímero atático (uma das frações extraídas pelo xileno).

A razão entre vazões mássicas dos reatores *loop* está relacionada ao teor de sólidos dentro do reator, o que pode afetar a atividade do catalisador, o teor de comonômero (etileno) a ser incorporado na cadeia de copolímeros randômico, ao tempo de residência das partículas no reator e, por fim, à conversão do monômero.

A relação entre cocatalisador e titânio revela a natureza do catalisador e os tipos de sítios ativos presentes (sítios que fornecem elevada massa molar, baixa massa molar e polímeros atáticos).

A Figura 108 mostra a distribuição do teor de solúveis de xileno na faixa adotada para estudo. Os dados estão concentrados na metade superior da faixa, principalmente após 0,4.

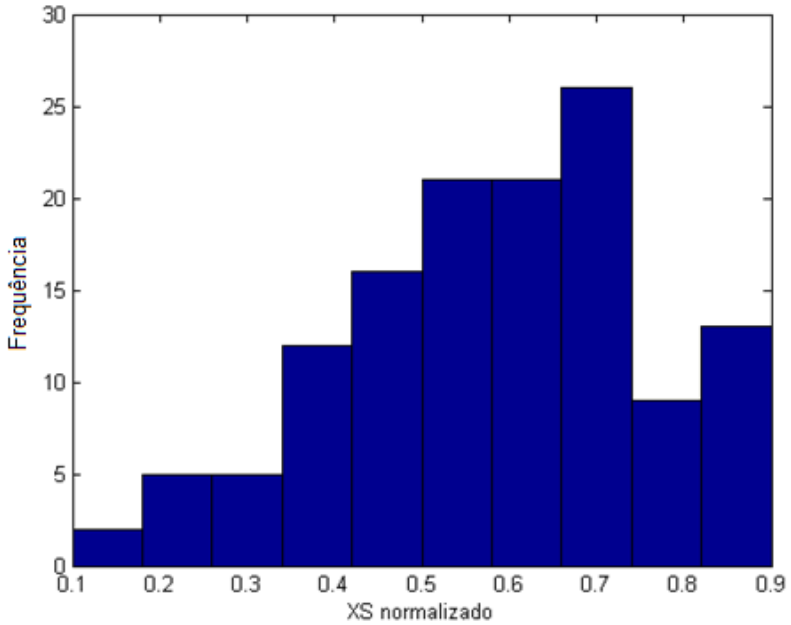



**Figura 108** – Histograma para os dados normalizados de teor de solúveis em xileno para homopolímeros e copolímeros randômicos

#### 5.4.1.2.1. Redes com uma camada escondida

Foram treinadas 100 redes com arquiteturas e funções de ativação variadas (Apêndice C). Os resultados das 10 melhores redes com uma camada escondida estão resumidos na Tabela 41.

**Tabela 41** – 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida treinadas a partir de dados expandidos para inferência do teor de solúveis em xileno em homopolímeros e copolímeros randômicos

| Rede | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | SD ratio |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 3:3-5-1:1** | 0,8916 | 0,8992 | 0,7534 | 0,8701 | 0,0642 |
| **MLP 3:3 - 15 - 1:1** | 0,9672 | 0,9140 | 0,6050 | 0,8764 | 0,1784 |
| **MLP 3:3 - 1 - 1:1** | 0,9556 | 0,6221 | 0,9199 | 0,8706 | 0,2037 |
| **MLP 3:3 - 10 - 1:1** | 0,9623 | 0,7107 | 0,7698 | 0,8763 | 0,2232 |
| **MLP 3:3 - 10 - 1:1** | 0,9638 | 0,7631 | 0,6756 | 0,8806 | 0,2267 |
| **MLP 3:3 -10 - 1:1** | 0,9471 | 0,8830 | 0,7099 | 0,8694 | 0,2338 |
| **MLP 3:3 - 6 - 1:1** | 0,9429 | 0,6989 | 0,8540 | 0,8786 | 0,2393 |
| **MLP 3:3 - 4 - 1:1** | 0,9509 | 0,8415 | 0,6506 | 0,8682 | 0,2425 |
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | 0,9616 | 0,7492 | 0,8914 | 0,9062 | 0,2455 |
| **MLP 3:3-5-1:1** | 0,8916 | 0,8992 | 0,7534 | 0,8701 | 0,0642 |

Das redes que apresentam razão SD abaixo de 0,2 (inclusive), a rede selecionada possui o maior coeficiente de determinação na fase de teste.

As funções de ativação utilizadas nas camadas escondida e de saída das 10 melhores redes obtidas são expostas na Tabela 42.

**Tabela 42** - Funções de ativação dos neurônios das redes com uma camada escondida para inferência do teor de solúveis em xileno em homopolímeros e copolímeros randômicos

| Rede | Camada escondida | Camada de saída |
|---|---|---|
| **MLP 3:3-5-1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 3:3 - 15 - 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 3:3 - 1 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 10 - 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 10 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 3:3 -10 - 1:1** | LINEAR | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 6 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 4 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 3:3-5-1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |

O treinamento foi parado na época 27, pois o erro de seleção teve crescimento seqüencial durante 6 épocas, conforme mostra a Figura 109. A Figura 110 mostra o desempenho da rede selecionada para as fases de treinamento, seleção e teste.

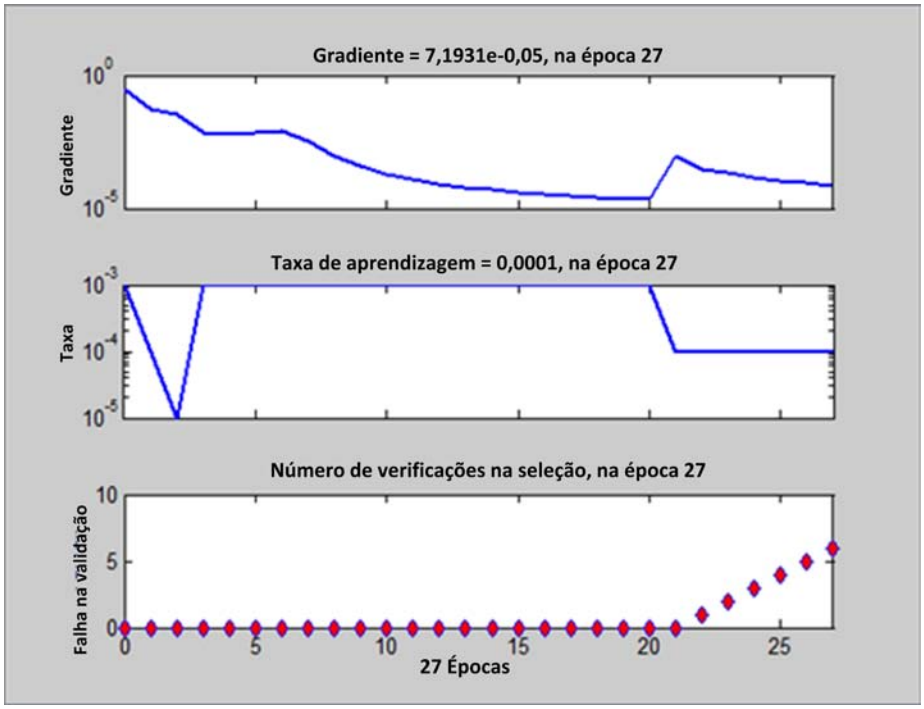



**Figura 109** - Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e *biases* para a rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

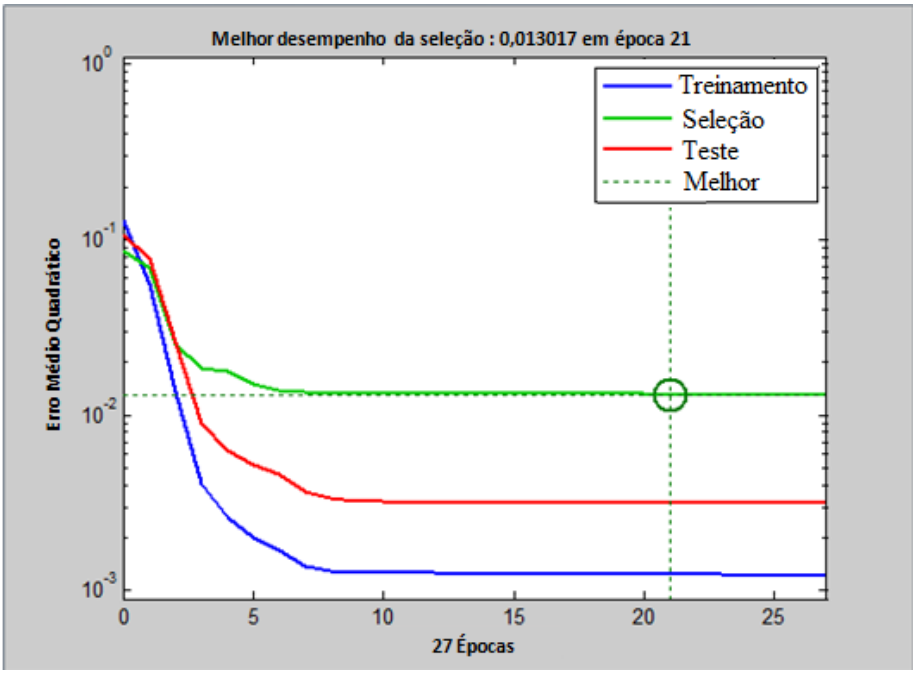



**Figura 110** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

Os coeficientes de correlação e as inclinações das retas obtidas entre os dados previstos e observados estão na Figura 111.

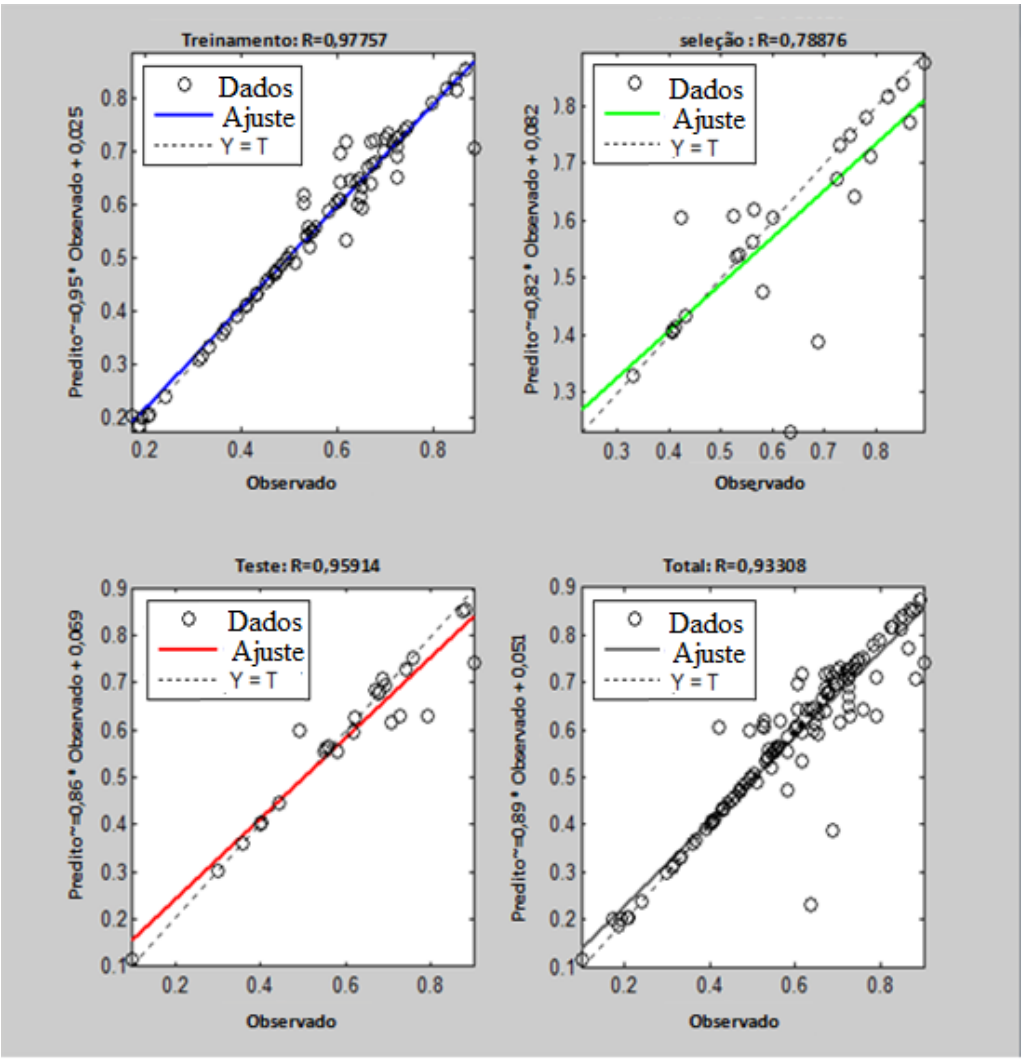



**Figura 111** – Desempenho da rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)

A Figura 112 mostra um esquema da rede com os valores de pesos sinápticos e *biases*. Esses valores devem ser utilizados para estimativa de XS durante a produção de homopolímeros. É importante verificar que o valor do coeficiente de correlação desta rede é menor do que o observado para o modelo estatístico correspondente utilizado na produção (Não mostrado neste trabalho por motivos de sigilo de informações).

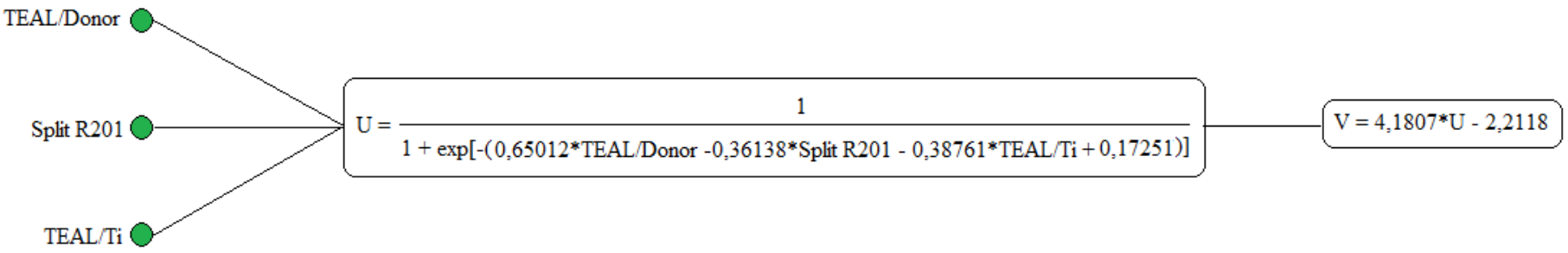



**Figura 112** – Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 1 neurônio na camada escondida com e 1 neurônio na camada de saída para estimação do teor de solúveis em xileno para homopolímeros e copolímeros randômicos

#### 5.4.1.2.2. Redes com duas camadas escondidas

Para as redes com duas camadas escondidas, os resultados dos cinco melhores modelos podem ser vistos na Tabela 43. As camadas escondidas utilizaram função de ativação do tipo logística simétrica. As funções das camadas de saída foram a do tipo linear.

**Tabela 43** - 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas treinadas a partir de dados expandidos para inferência do teor de solúveis em xileno em homopolímeros e copolímeros randômicos

| Rede | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | SD ratio |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 3:3 - 5 - 3 - 1:1** | 0,9700 | 0,7436 | 0,7359 | 0,8784 | 0,1893 |
| **MLP 3:3 - 5 - 2 - 1:1** | 0,9596 | 0,9039 | 0,6876 | 0,8866 | 0,2122 |
| **MLP 3:3 - 4 - 5 - 1:1** | 0,9385 | 0,6358 | 0,9205 | 0,8480 | 0,2503 |
| **MLP 3:3 - 2 - 5 - 1:1** | 0,9384 | 0,7810 | 0,7899 | 0,8690 | 0,2586 |
| **MLP 3:3 - 4 - 4 - 1:1** | 0,9578 | 0,7777 | 0,5917 | 0,7876 | 0,2597 |

Dentre as cinco melhores redes deste conjunto, a que apresenta 3 neurônios na camada de entrada, 4 neurônios na primeira camada escondida e cinco neurônios na segunda camada escondida e um neurônio na camada de saída foi considerada a melhor em termos de desempenho, pois a razão SD está próxima de 0,2 e o valor do coeficiente de determinação é o mais elevado dentre as cinco redes apresentadas.

A Figura 113 mostra que a partir da época 8, os erros de seleção começam a crescer, indicando que a rede está se tornando especializada. Como esta tendência se manteve por 6 épocas, o treinamento foi interrompido na época 14. A Figura 114 mostra a evolução do erro médio quadrático para as três fases de construção da rede.

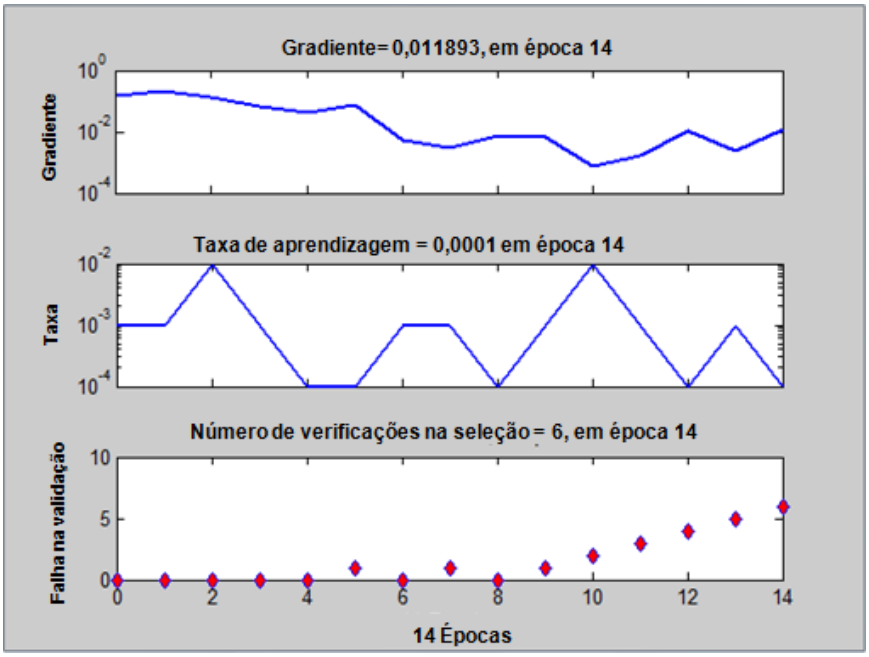



**Figura 113** - Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e *biases* para a rede com duas camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

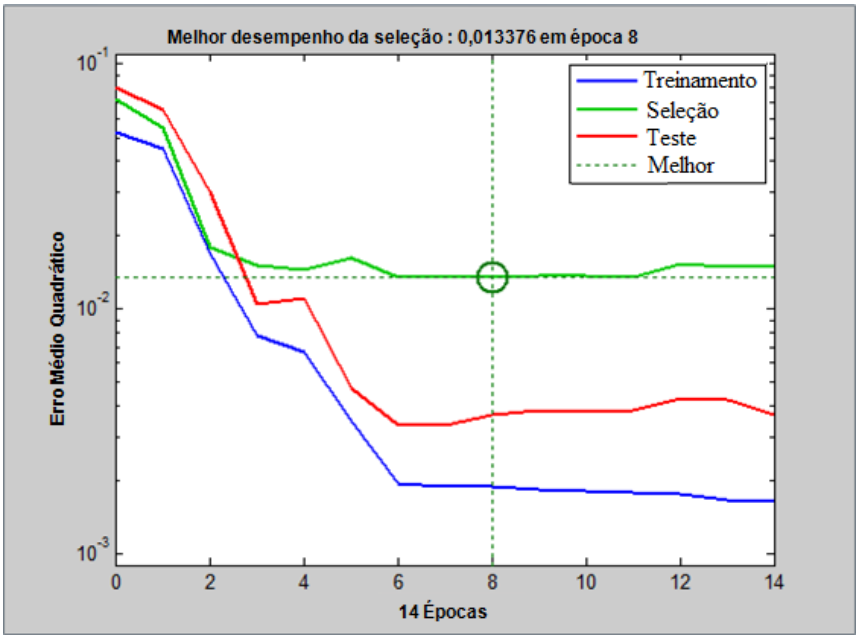



**Figura 114** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

Na Figura 115 os valores dos coeficientes de correlação da curva dados preditos versus observados e as inclinações e coeficientes lineares dessa curva para os casos de treinamento,

seleção e teste sugerem um bom ajuste das redes aos dados, embora os dados de treinamento pareçam não estar bem distribuídos ao longo da faixa de XS adotada.

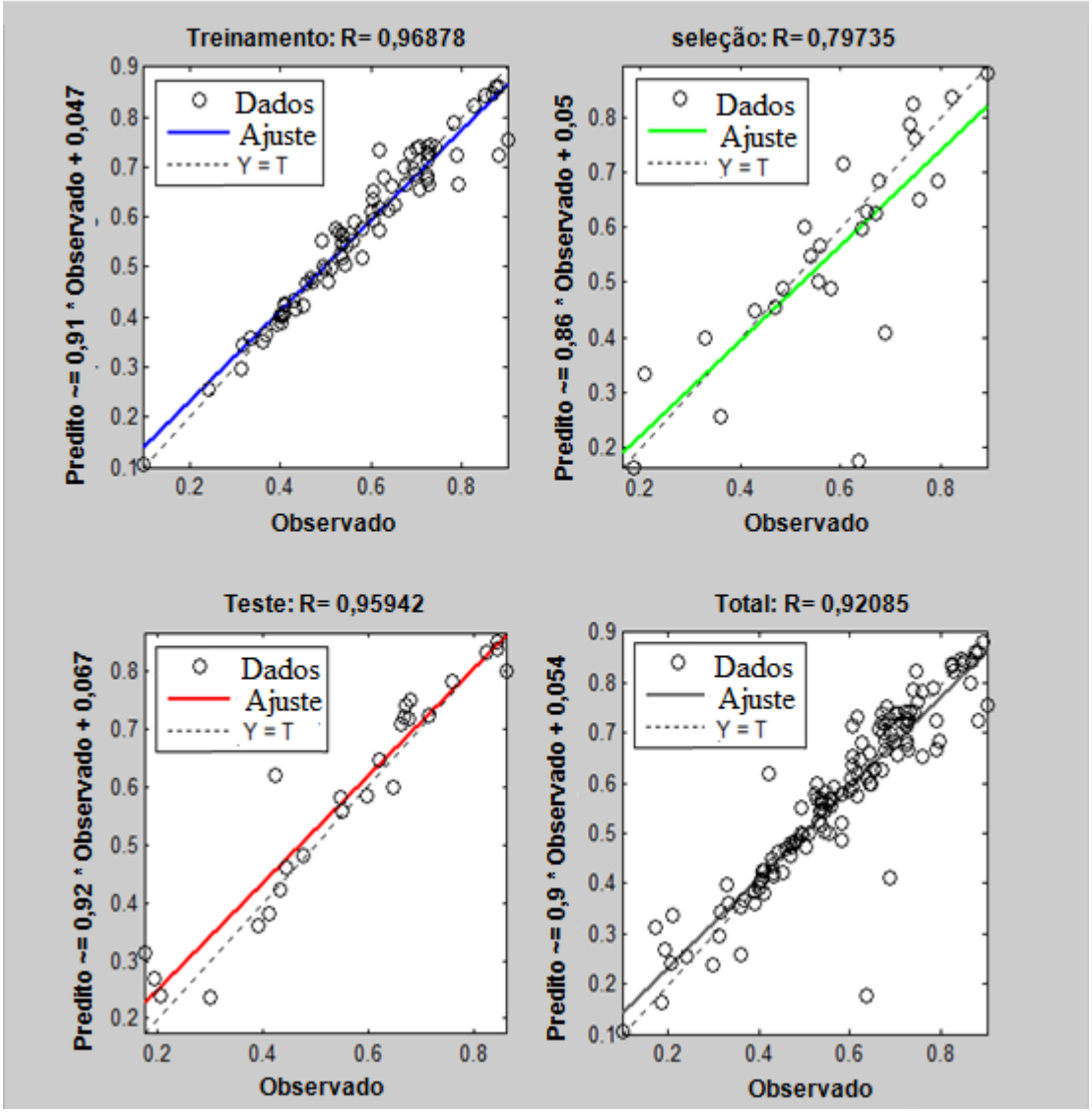



**Figura 115** - Desempenho da rede com duas camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)

A Figura 116 mostra uma representação da rede selecionada indicando seus pesos e *biases*.

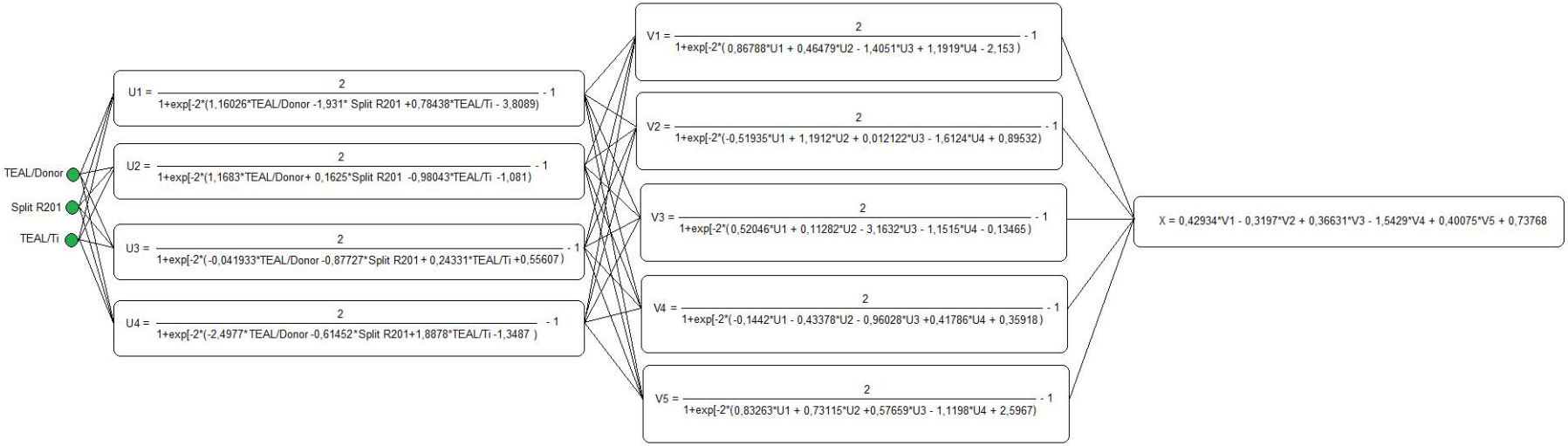



**Figura 116** – Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 3 variáveis de entrada, 4 neurônios na camada escondida 1, 5 neurônios na camada escondida 2 e 1 neurônio na camada de saída para estimação do teor de solúveis em xileno para homopolímeros e copolímeros randômicos

#### 5.4.1.2.3. Redes com três camadas escondidas

De forma a verificar a possibilidade de se melhorar o desempenho do modelo neuronal, foram obtidas 27 redes com três camadas escondidas. As cinco melhores redes selecionadas estão detalhadas na Tabela 44. As funções de ativação utilizadas nos neurônios das camadas escondidas foram do tipo logística simétrica, enquanto os neurônios da camada de saída é ativado pela função linear.

**Tabela 44** - 5 melhores resultados para redes neuronais com três camadas escondidas treinadas a partir de dados expandidos para inferência do teor de solúveis em xileno em homopolímeros e copolímeros randômicos

| Rede | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | SD ratio |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 3:3 - 3 - 1 - 2 - 1:1** | 0,9300 | 0,8349 | 0,7044 | 0,8706 | 0,2826 |
| **MLP 3:3 - 3 - 3 - 1 - 1:1** | 0,9369 | 0,6815 | 0,9657 | 0,8766 | 0,2914 |
| **MLP 3:3 - 2 - 2 - 2 - 1:1** | 0,9242 | 0,5409 | 0,9027 | 0,8473 | 0,3228 |
| **MLP 3:3 - 3 - 1 - 3 - 1:1** | 0,8863 | 0,8699 | 0,6054 | 0,8270 | 0,3359 |
| **MLP 3:3 - 1 - 3 - 1 - 1:1** | 0,8737 | 0,9121 | 0,7492 | 0,8440 | 0,3361 |

As razões SD obtidas foram todas acima de 0,2, sugerindo que as redes não se adéquam bem aos dados utilizados. Como as cinco redes possuem dispersão parecida (razões SD muito próximas), foi selecionada a rede com maior coeficiente de determinação na etapa de teste como sendo a melhor. A Figura 117 mostra o gradiente do erro após a apresentação de cada época e o término da etapa de treinamento, na época 24, devido ao crescimento do erro de seleção em 6 épocas subseqüentes.

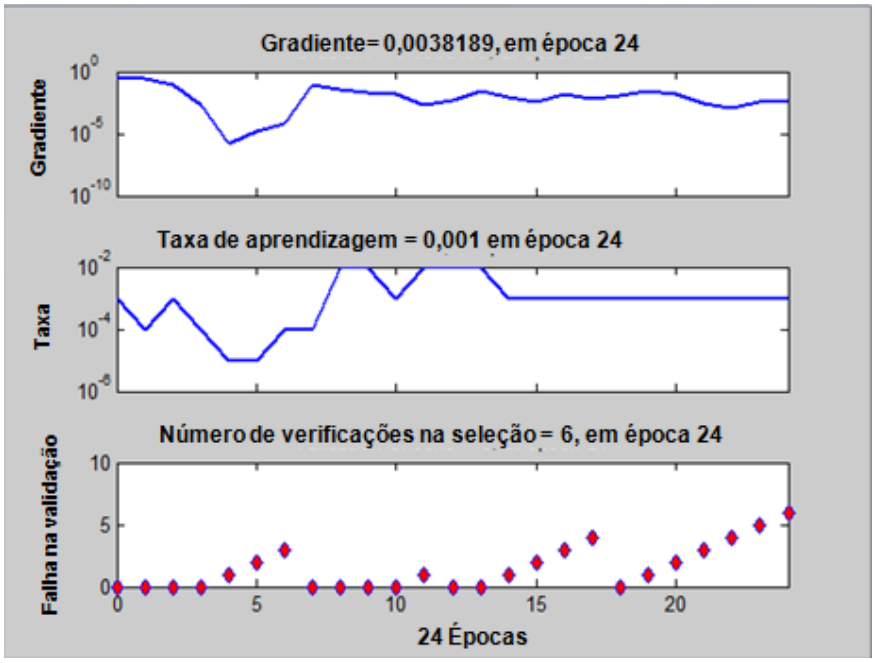



**Figura 117** - Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e *biases* para a rede com três camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

A Figura 118 mostra a evolução dos erros médios quadráticos para as etapas de construção da rede. O melhor desempenho de seleção ocorreu na época 18.

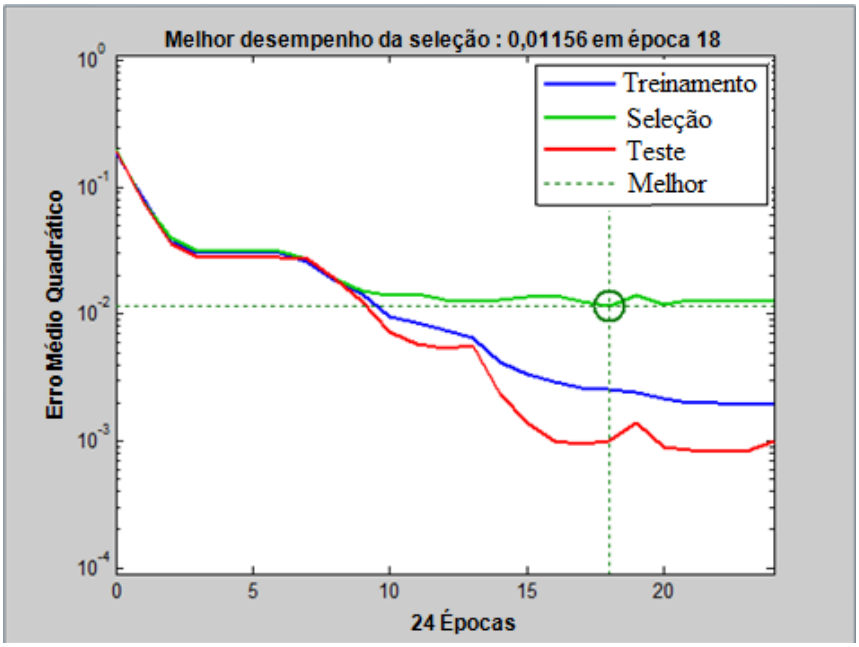



**Figura 118** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

A Figura 119 mostra os coeficientes de regressão obtidos entre os dados previstos e observados nas diversas etapas de construção da rede. Comparando os resultados às duas outras estratégias adotadas, cito, rede com uma camada escondida e rede com duas camadas escondidas, os coeficientes de regressão da rede com três camadas escondidas são sensivelmente melhores, entretanto a razão entre desvios padrão está bem mais próxima de 0,3, considerado um valor não muito apropriado (HAYKIN, 2001). Por este motivo, a rede com duas camadas escondidas foi considerada a melhor arquitetura para inferência de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos.

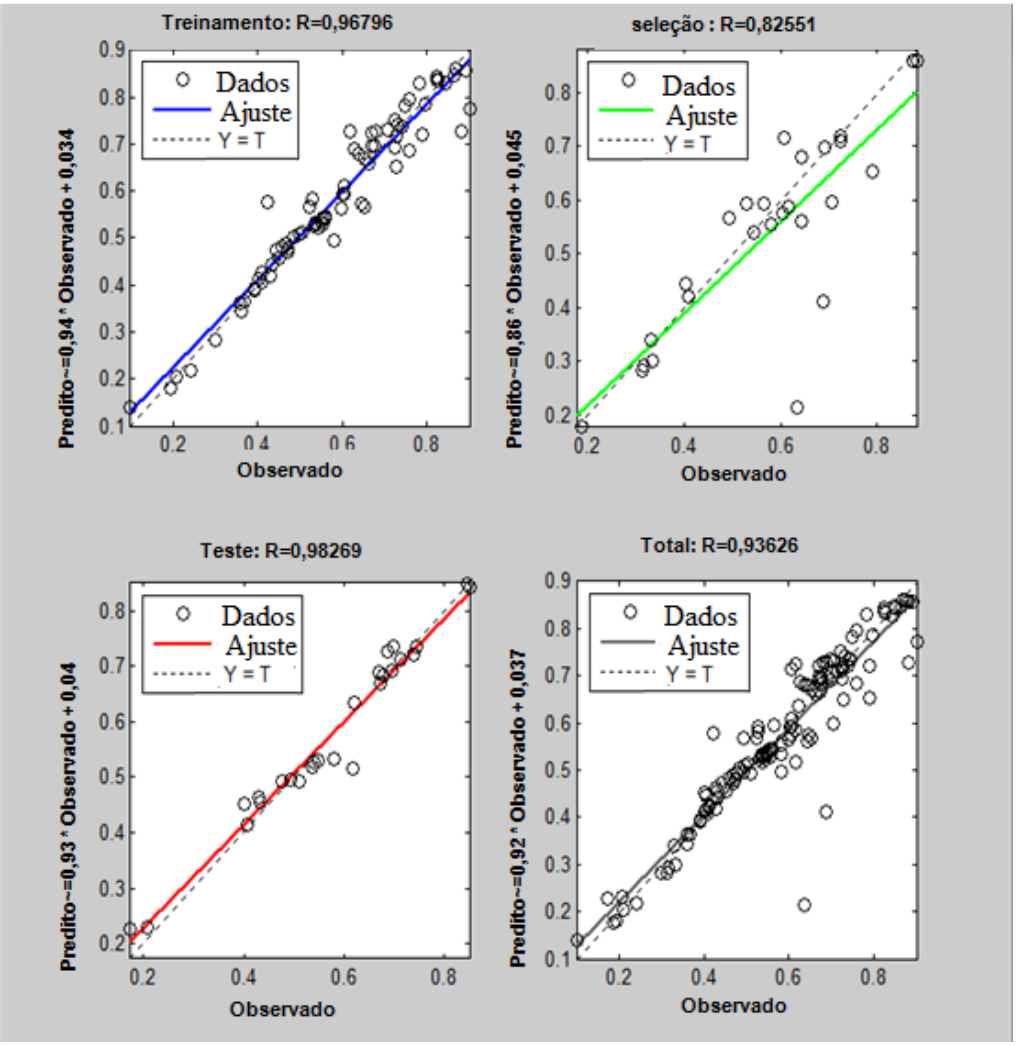



**Figura 119** - Desempenho da rede com três camadas escondidas para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)

A Figura 120 mostra um esquema da rede com três camadas escondidas e seus pesos e *biases*. As entradas e saída da rede encontram-se normalizadas, de forma que para predição dos valores reais há necessidade de se proceder a transformação contrária.

#### 5.4.1.2.4. Comparação entre os modelos neuronais obtidos

A Tabela 45 mostra uma comparação entre as redes obtidas nas três estratégias utilizadas. Para termos de seleção da estrutura mais adequada à aplicação, são apresentados os coeficientes de correlação obtidos entre dados previstos e observados nas etapas de treinamento, seleção, teste, os coeficientes totais e as razões de desvio padrão dos dados de saída das redes e dos dados originais utilizados para treinamento.

**Tabela 45** - Comparação entre as redes obtidas através das diferentes arquiteturas utilizadas no treinamento das redes neuronais artificiais para inferência do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 3:3 - 1 - 1:1** | 0,8887 | 0,9742 | 0,6949 | 0,8722 | 0,3311 |
| **MLP 3:3 - 4 - 5 - 1:1** | 0,9385 | 0,6358 | 0,9205 | 0,8480 | 0,2503 |
| **MLP 3:3 - 3 - 3 - 1 - 1:1** | 0,9369 | 0,6815 | 0,9657 | 0,8766 | 0,2914 |

A Tabela 46 mostra o número de parâmetros em função do número de camadas, neurônios e variáveis de entrada.

**Tabela 46** – Número de parâmetros das redes obtidas

| Redes | Camadas escondidas | Número de parâmetros | Épocas |
|---|---|---|---|
| **MLP 3:3 - 1 - 1:1** | 1 | 6 | 27 |
| **MLP 3:3 - 4 - 5 - 1:1** | 2 | 47 | 14 |
| **MLP 3:3 - 3 - 3 - 1 - 1:1** | 3 | 30 | 24 |

Considerando o coeficiente de correlação entre dados preditos e observados na etapa de treinamento, as redes com duas e três camadas escondidas se aproximam bastante em termos de desempenho, observando uma pequena diferença na terceira casa decimal. Os dados de seleção correlacionam melhor para a rede com uma única camada escondida. Na etapa de

teste, a rede com três camadas escondidas se sobressai às outras, assim como no coeficiente de correlação total (considerando todas as etapas). As razões SD são bastante próximas no caso das redes de duas e três camadas escondidas, sendo um pouco mais próximo de 0,3 para esta última. Levando em consideração estes fatores, pode-se considerar que as redes possuem desempenhos semelhantes.

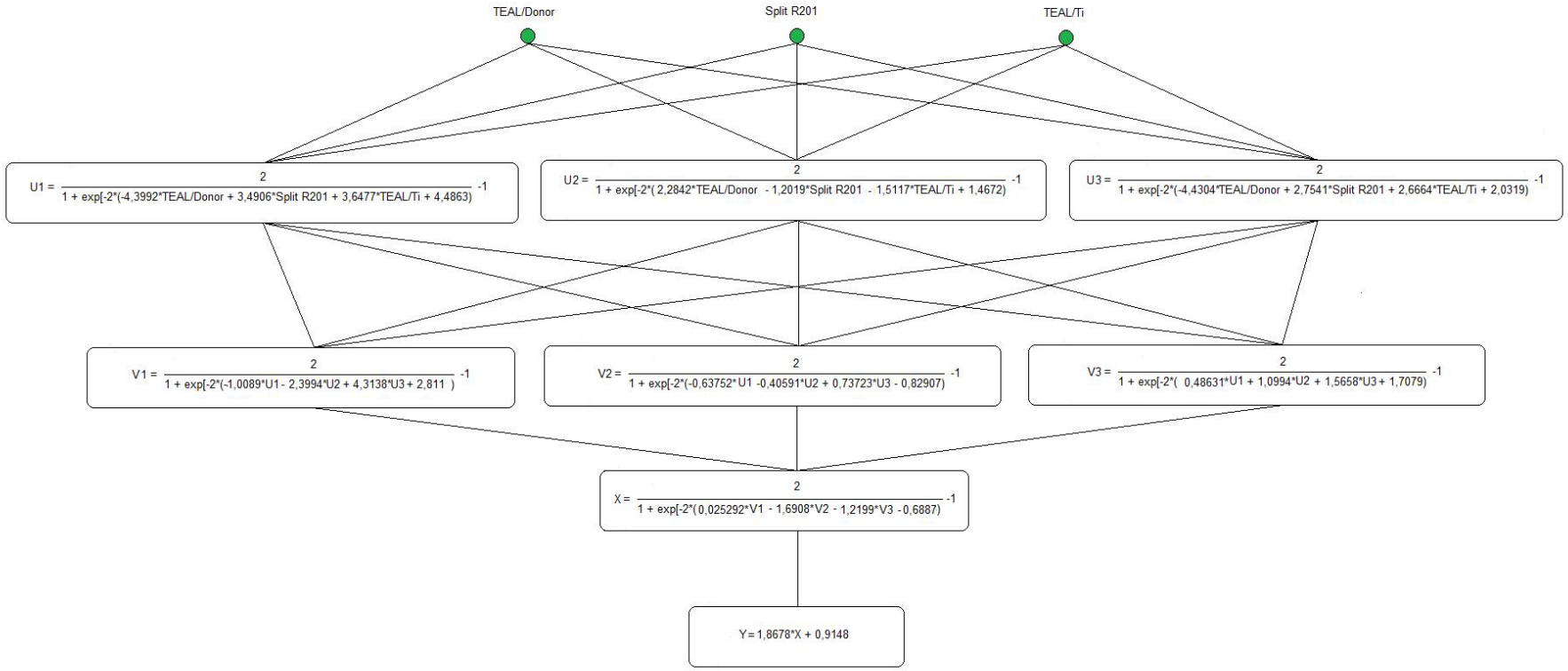



**Figura 120** - Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 3 variáveis de entrada, 3 neurônios na camada escondida 1, 3 neurônios na camada escondida 2, 1 neurônio na camada escondida 3 e 1 neurônio na camada de saída para estimação do teor de solúveis em xileno para homopolímeros e copolímeros randômicos

#### 5.4.1.3. **Teor de solúveis em xileno –** Copolímeros de impacto

A inferência de do teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto foi realizada a partir da construção de 100 redes neuronais artificiais com uma camada escondida. A distribuição dos dados utilizados está representada no histograma da Figura 121.

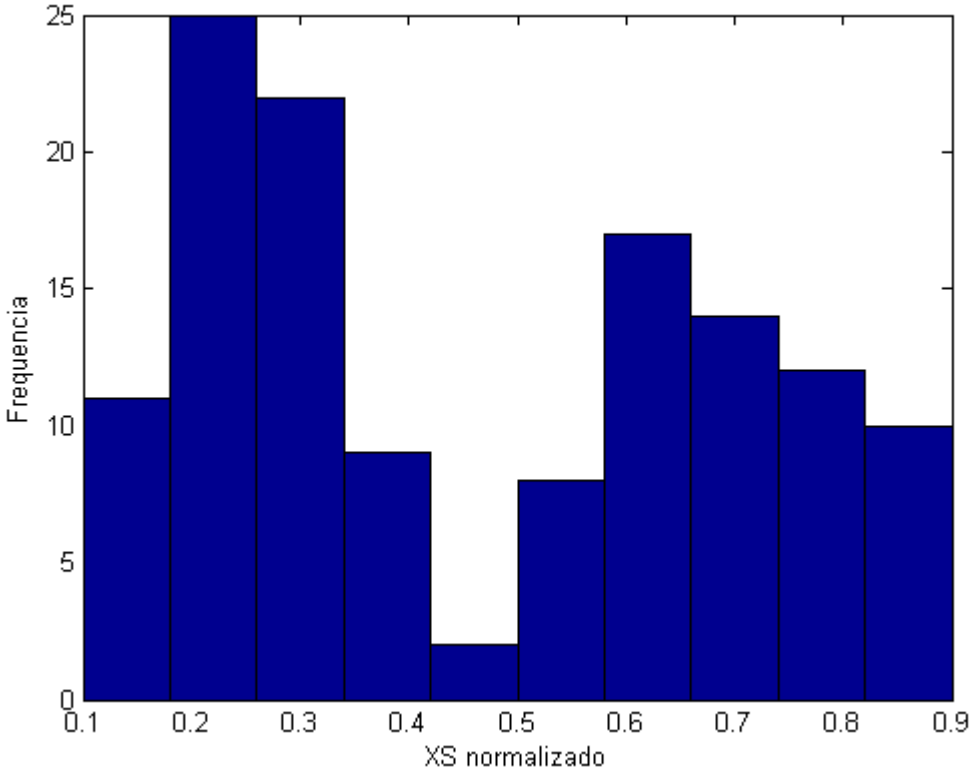



**Figura 121** - Histograma para os dados normalizados de teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto.

A distribuição dos dados para o teor de solúveis em xileno está separada em dois grupos distintos, um com média no intervalo entre 0,2 e 0,3 e o outro com média entre 0,5 e 0,8, o que é favorável para o treinamento das redes. É possível que para valores intermediários (entre 0,4 e 0,5) as redes não possuam bom desempenho.

#### 5.4.1.3.1. Redes com uma camada escondida

As 10 melhores redes selecionadas estão descritas na Tabela 47 associadas aos seus parâmetros de desempenho e as funções de ativação da camada escondida e da camada de saída, na Tabela 48.

**Tabela 47** - 10 melhores resultados para redes neuronais com uma camada escondida treinadas a partir de dados expandidos para inferência do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto

| Rede | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | SD ratio |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 3:3 - 9 - 1:1** | 0,9526 | 0,9914 | 0,9635 | 0,9633 | 0,2115 |
| **MLP 3:3 - 4 - 1:1** | 0,9627 | 0,9902 | 0,9404 | 0,9644 | 0,1995 |
| **MLP 3:3 - 2 - 1:1** | 0,9589 | 0,9898 | 0,9435 | 0,9634 | 0,2098 |
| **MLP 3:3 - 6 - 1:1** | 0,9745 | 0,9878 | 0,9018 | 0,9632 | 0,1580 |
| **MLP 3:3 - 1 - 1:1** | 0,9437 | 0,9876 | 0,9739 | 0,9585 | 0,2343 |
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | 0,9594 | 0,9864 | 0,9258 | 0,9588 | 0,2045 |
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | 0,9732 | 0,9815 | 0,9405 | 0,9687 | 0,1673 |
| **MLP 3:3 - 5 - 1:1** | 0,9545 | 0,9806 | 0,9763 | 0,9638 | 0,2183 |
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | 0,9592 | 0,9785 | 0,9738 | 0,9650 | 0,2010 |
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | 0,9687 | 0,9781 | 0,8957 | 0,9588 | 0,2005 |

As variáveis utilizadas durante o treinamento das redes foram a razão entre cocatalisador e doador externo de elétrons (TEAL/Donor), a razão de reciclo do reator R401 (Split R402) e o teor de etileno efetivamente incorporado na cadeia de copolímero (C2 ligado). LATADO ET AL (2001) já haviam demonstrado a dependência de do teor de solúveis em xileno em relação ao C2 ligado. Essas variáveis foram selecionadas pelos operadores da planta da qual os dados foram extraídos.

**Tabela 48** – Funções de ativação dos neurônios das redes com uma camada escondida para inferência do teor de solúveis em xileno em copolímeros de impacto

| Rede | Camada escondida | Camada de saída |
|---|---|---|
| **MLP 3:3 - 9 - 1:1** | LINEAR | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 4 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 2 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 6 - 1:1** | LINEAR | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 1 - 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | LINEAR | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 5 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |

A Figura 122 mostra o perfil de queda do gradiente ao longo das épocas e as taxas de aprendizagem utilizadas. Neste caso, o treinamento foi interrompido na época 18, após atingir a restrição de falha da seleção imposta na configuração do gerenciador de redes/dados.

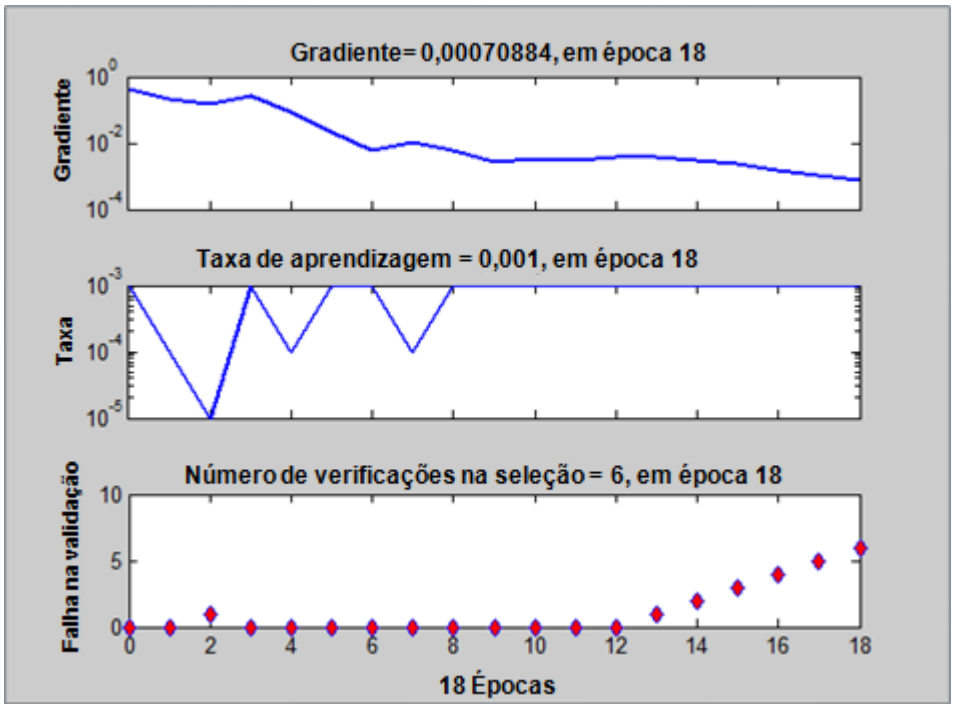



**Figura 122** - Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e *biases* para a rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto

O perfil do erro médio quadrático das etapas de treinamento, seleção e teste está no gráfico da Figura 123, onde é possível notar o menor erro de seleção para a época 12.

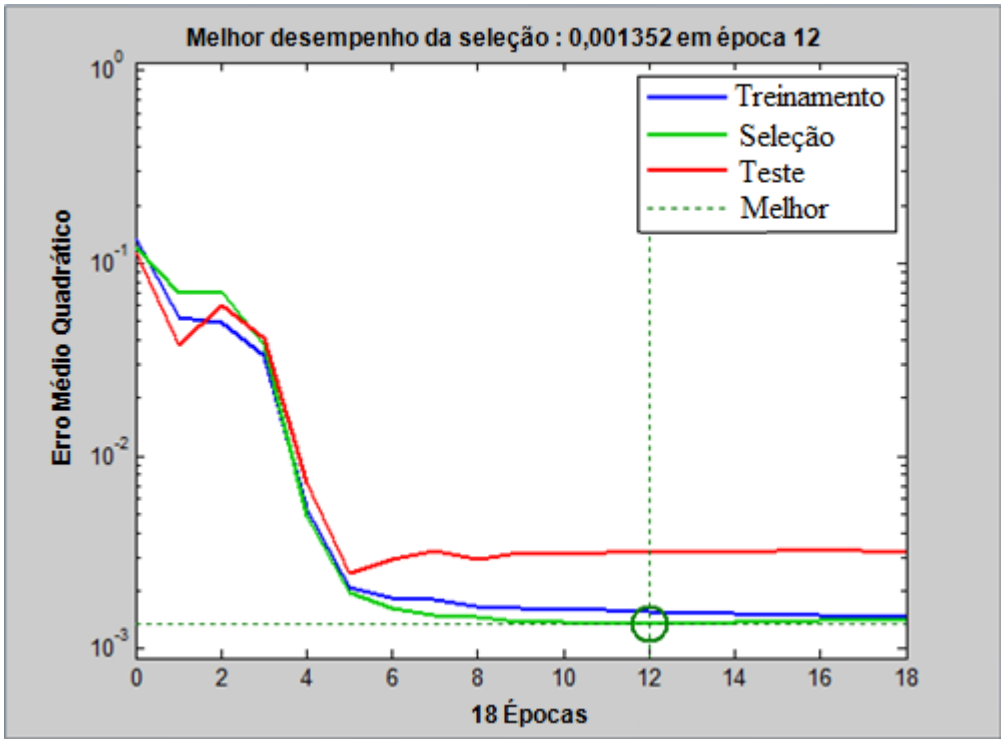



**Figura 123** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto

Todas as relações entre dados preditos e observados mostraram excelentes correlações, conforme gráficos da Figura 124. As inclinações das curvas em todas as etapas são muito próximas da ideal, assim como seus coeficientes lineares. Essas características revelam não somente a adequação da estrutura das redes, como também indica adequação na seleção de variáveis de entrada.

Os dados se mostram bem distribuídos ao longo da faixa de teor de solúveis em xileno adotada, por isso as redes se adequaram bem aos dados de seleção e teste. Vale notar que para a faixa intermediária da distribuição (entre 0,4 e 0,5), justamente onde existe escassez de dados, não foram observadas ocorrências durante a seleção e o teste.

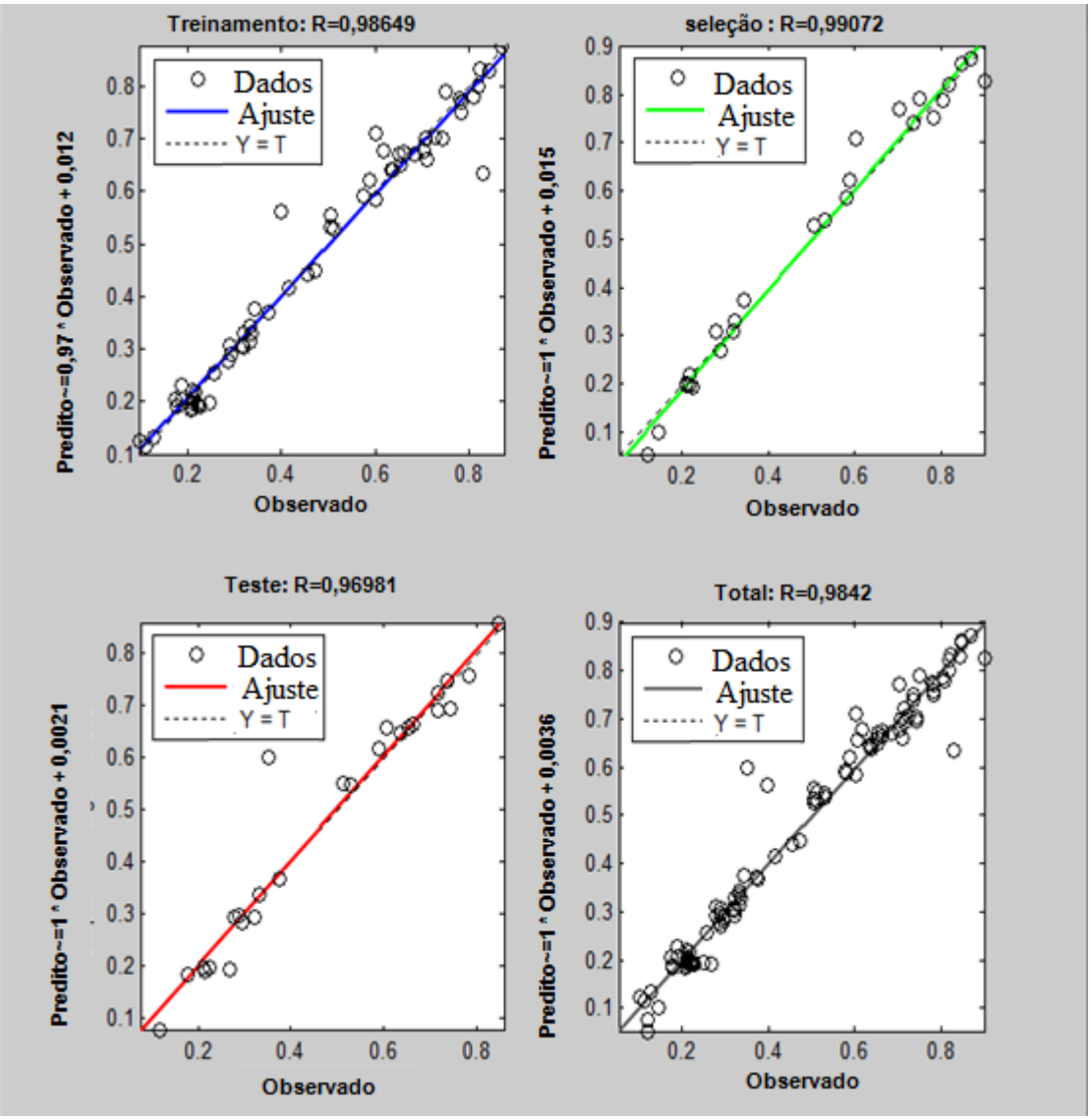



**Figura 124** - Desempenho da rede com uma camada escondida para estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e total (todos os pontos)

A Figura 125 mostra uma representação da rede com uma camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímero de impacto. A rede é composta de uma camada de entrada com três variáveis, uma camada escondida com oito neurônios e uma camada de saída com um único neurônio que fornece uma medida normalizada do teor de solúveis em xileno.

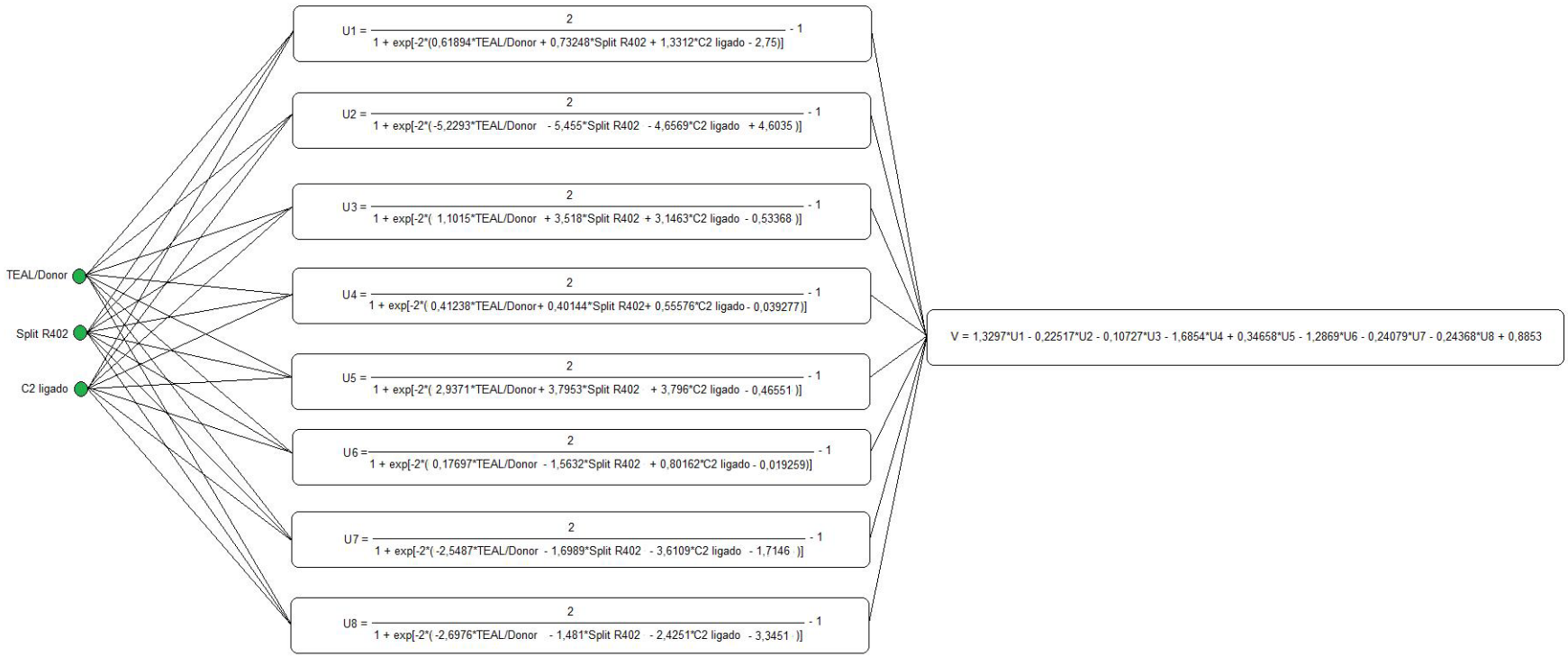



**Figura 125** - Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 3 variáveis de entrada, 8 neurônios na camada escondida e 1 neurônio na camada de saída para estimação do teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto

#### 5.4.1.3.2. Redes com duas camadas escondidas

Redes com duas camadas escondidas foram construídas para termos de avaliação do desempenho em estimar teores de solúveis em xileno. A Tabela 49 mostra as cinco melhores redes obtidas neste caso. Todas as funções de ativação utilizadas nas camadas internas foi do tipo logística simétrica, em quanto a função linear foi utilizada no neurônio da camada de saída.

**Tabela 49** - 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas treinadas a partir de dados expandidos para inferência de teor de solúveis em xileno em copolímeros de impacto

| Rede | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | SD ratio |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 3:3 - 1 - 5 - 1:1** | 0,9796 | 0,9842 | 0,8874 | 0,9622 | 0,1481 |
| **MLP 3:3 - 5 - 4 - 1:1** | 0,9778 | 0,9770 | 0,9065 | 0,9636 | 0,1492 |
| **MLP 3:3 - 2 - 3 - 1:1** | 0,9735 | 0,8925 | 0,9988 | 0,9644 | 0,1730 |
| **MLP 3:3 - 3 - 5 - 1:1** | 0,9803 | 0,9328 | 0,9623 | 0,9657 | 0,1730 |
| **MLP 3:3 - 5 - 3 - 1:1** | 0,9787 | 0,8791 | 0,9770 | 0,9597 | 0,1761 |

A Figura 126 apresenta as características do treinamento. O critério de falha na seleção (erros crescentes durante 6 épocas subsequentes) foi responsável pelo término do treinamento após 13 épocas.

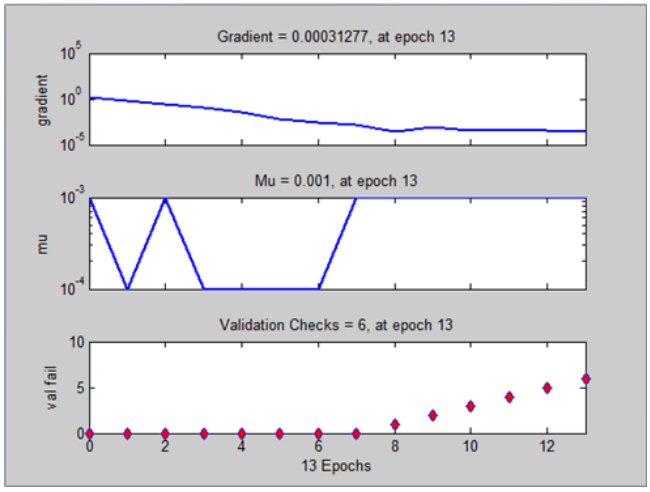



**Figura 126** - Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e *biases* para a rede com duas camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto

A dinâmica do erro médio quadrático durante as três fases de obtenção das redes está na Figura 127.

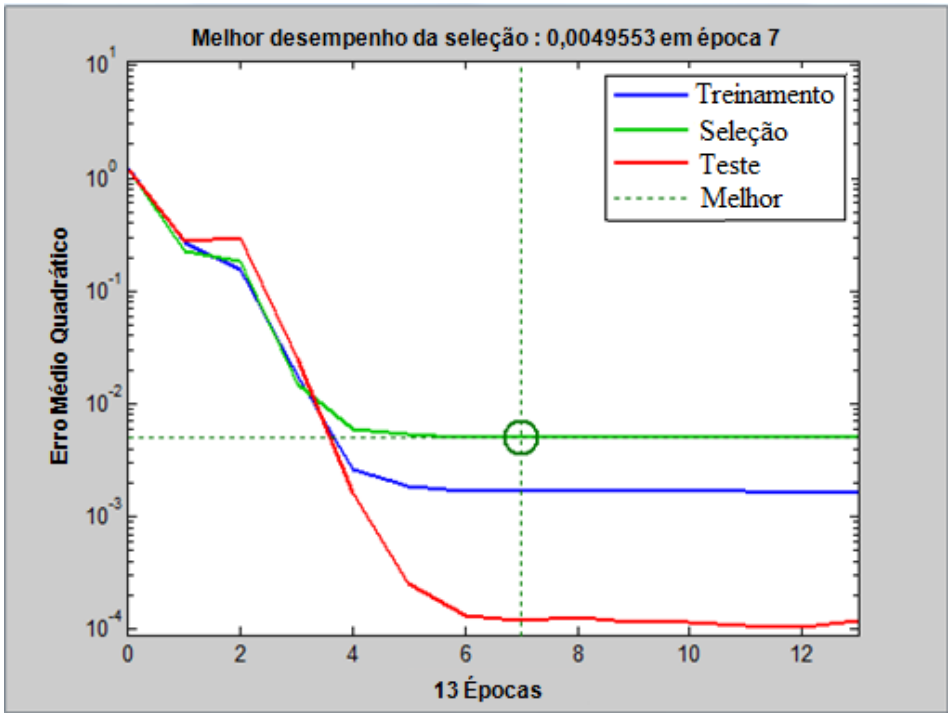



**Figura 127** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto

Assim como observado para a rede selecionada com uma camada escondida, a rede MLP com duas camadas escondidas, estima bem os valores do teor de solúveis em xileno durante a produção de copolímeros de impacto, até mesmo para valores dentro da faixa intermediária, como é possível observar no gráfico de valores preditos versus observados construído durante a fase de teste, apresentado na Figura 128.

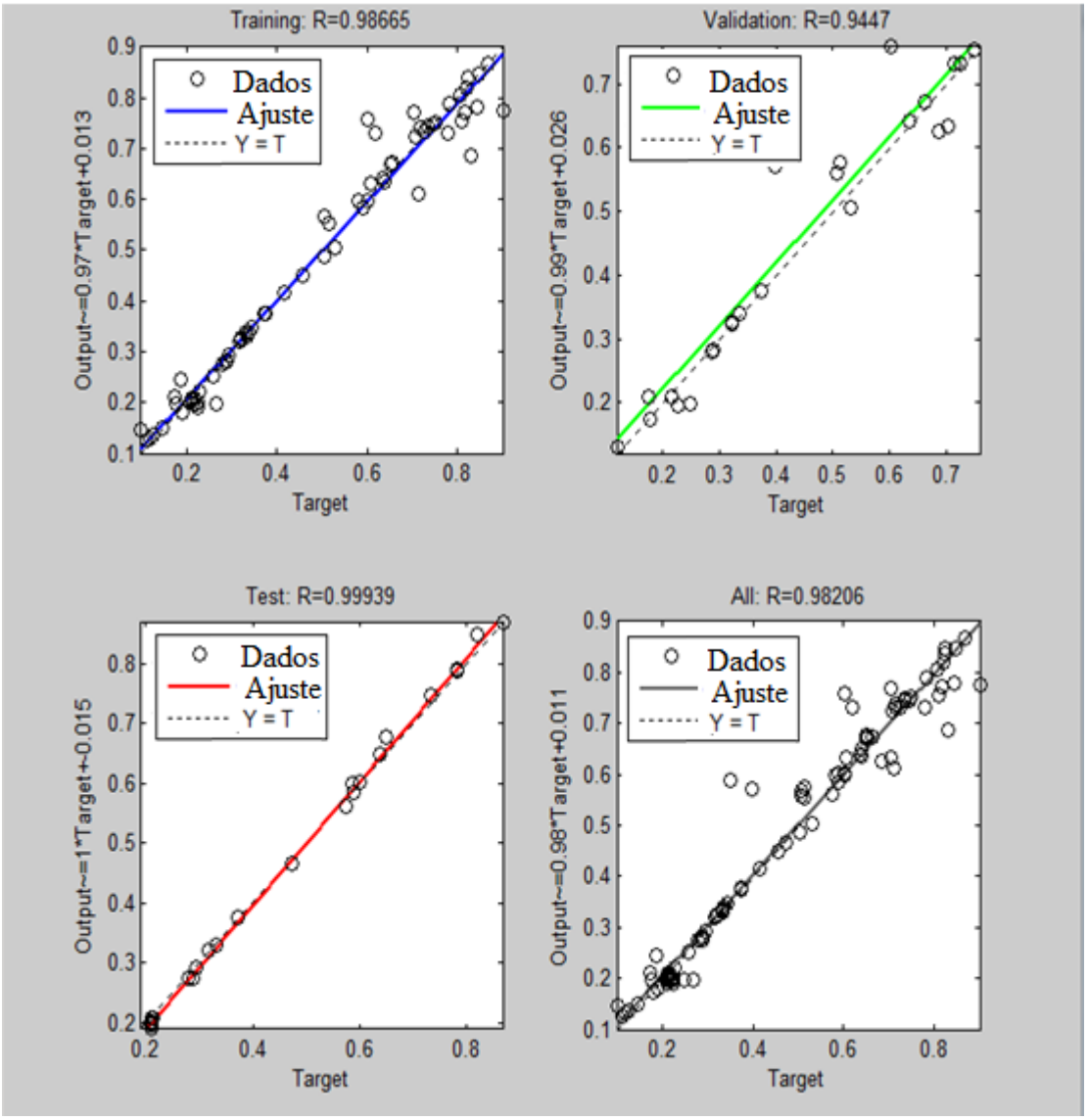



**Figura 128** - desempenho da rede com duas camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados. São apresentados coeficientes para a fase de treinamento, seleção, teste e global, que inclui todos os pontos.

A Figura 129 mostra uma representação da rede com duas camadas escondidas obtida.

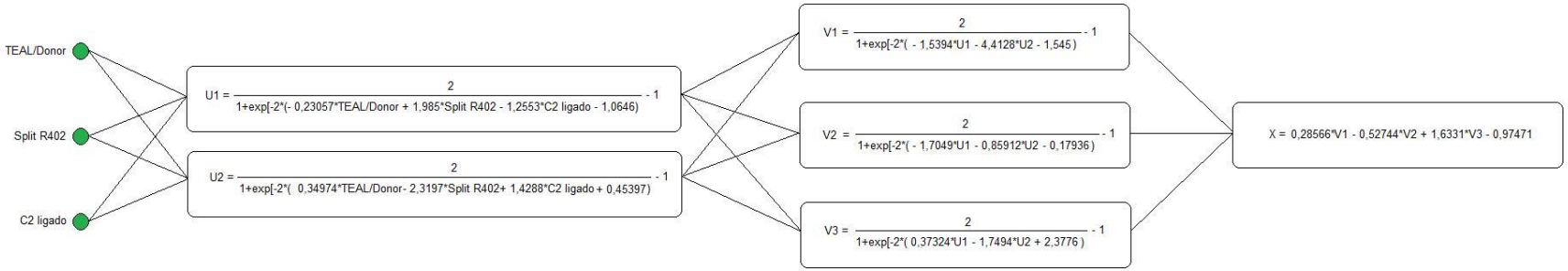



**Figura 129** - Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo 3 variáveis de entrada, 2 neurônios na camada escondida1, 3 neurônios na camada escondida 2 e 1 neurônio na camada de saída para estimação do teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto

#### 5.4.1.3.3. Redes com três camadas escondidas

As redes com três camadas escondidas para a predição do teor de solúveis em xileno estão mostradas na Tabela 50. Funções de ativação do tipo logística simétrica foram utilizadas nos neurônios das camadas internas. Neurônios das camadas de saída utilizaram a função linear como ativadora.

**Tabela 50** - 5 melhores resultados para redes neuronais com três camadas escondidas treinadas a partir de dados expandidos para inferência do teor de solúveis em xileno em copolímeros de impacto

| Rede | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | SD ratio |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 3:3 - 3 - 1 - 2 - 1:1** | 0,9843 | 0,8588 | 0,9736 | 0,9620 | 0,1326 |
| **MLP 3:3 - 1 - 3 - 2 - 1:1** | 0,9794 | 0,9818 | 0,9073 | 0,9665 | 0,1471 |
| **MLP 3:3 - 1 - 1 - 2 - 1:1** | 0,9764 | 0,9876 | 0,8832 | 0,9633 | 0,1558 |
| **MLP 3:3 - 2 - 1 - 2 - 1:1** | 0,9773 | 0,9227 | 0,9537 | 0,9647 | 0,1560 |
| **MLP 3:3 - 2 - 2 - 3 - 1:1** | 0,9750 | 0,9356 | 0,9748 | 0,9656 | 0,1572 |

As razões SD obtidas para as cinco melhores redes foram inferiores a 0,2 e com valores bem próximos uns dos outros. Desta maneira, foi adotado o maior coeficiente de determinação, observado durante a fase de teste, para seleção da melhor rede.

A Figura 130 mostra o desempenho da fase de treinamento. A partir da época 8, a taxa de aprendizagem permanece em $10^{-2}$. Os pesos e *biases* são definidos após a época 48, quando o algoritmo de otimização é interrompido.

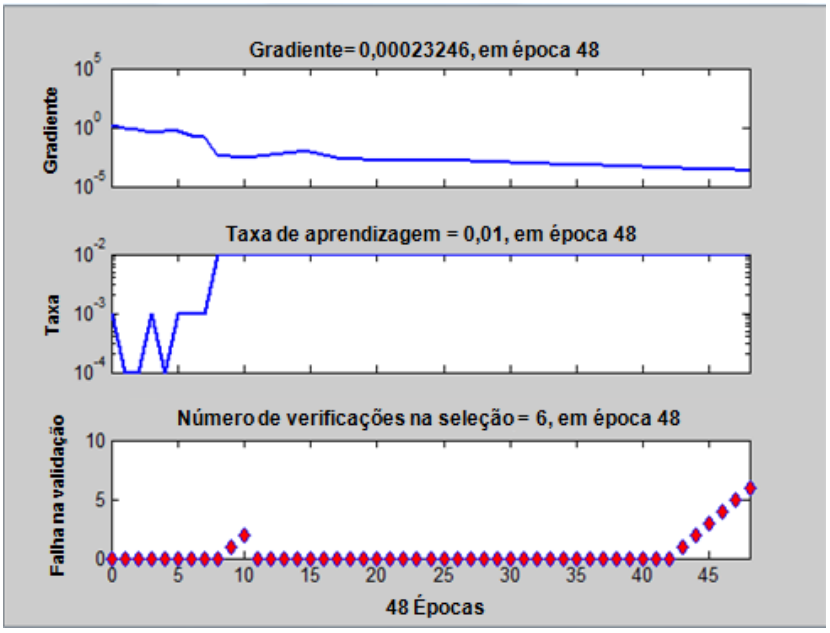



**Figura 130** - Evolução dos parâmetros de ajuste dos pesos sinápticos e *biases* para a rede com três camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímero de impacto

A Figura 131 mostra a evolução dos erros quadráticos médios para treinamento, seleção e teste.

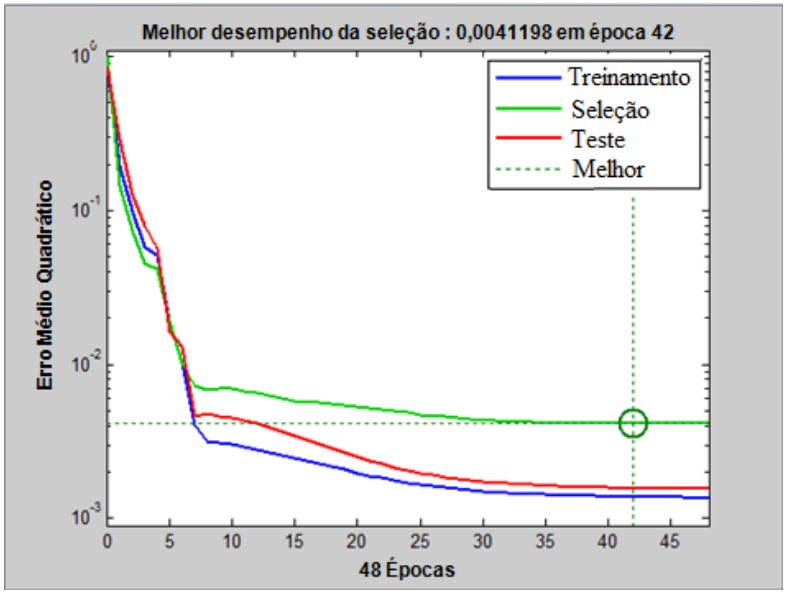



**Figura 131** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímero de impacto

Em comparação às redes com uma e duas camadas escondidas, parece haver menor capacidade de predição na faixa superior de XS pela rede com três camadas escondidas, como evidencia o gráfico de dados preditos versus observados na fase de teste, na Figura 132.

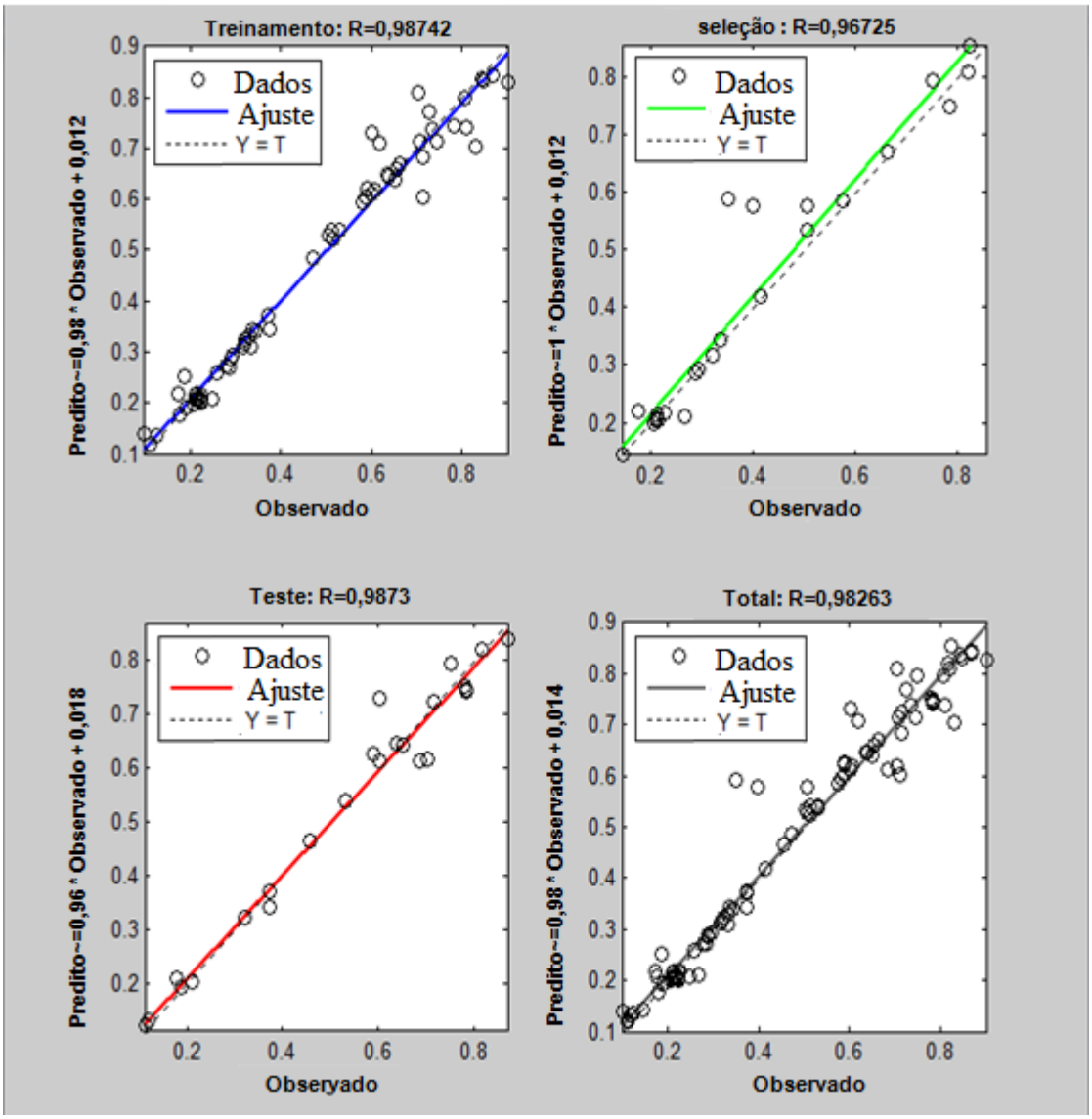



**Figura 132** – desempenho da rede com três camadas escondidas para estimação de teor de solúveis em xileno na produção de copolímero de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados são apresentados para a fase de treinamento, seleção, teste e global, que inclui todos os pontos.

#### 5.4.1.3.4. Comparação entre os modelos neuronais obtidos

A Tabela 51 mostra a comparação entre as redes obtidas pelas três estratégias de construção utilizadas.

**Tabela 51** – Comparação entre as redes obtidas nas diferentes estratégias utilizadas na estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | 0,9732 | 0,9815 | 0,9405 | 0,9687 | 0,1673 |
| **MLP 3:3 - 2 - 3 - 1:1** | 0,9735 | 0,8925 | 0,9988 | 0,9644 | 0,1730 |
| **MLP 3:3 - 2 - 2 - 3 - 1:1** | 0,9750 | 0,9356 | 0,9748 | 0,9656 | 0,1572 |

O número de parâmetros para as melhores redes de cada arquitetura está na Tabela 52. A rede com uma camada escondida foi a que gerou o maior número de parâmetros, seguida da rede com três camadas e, por último, a rede com duas camadas escondidas.

**Tabela 52** – Número de parâmetros das redes

| Redes | Camadas escondidas | Número de parâmetros | Épocas |
|---|---|---|---|
| **MLP 3:3 - 8 - 1:1** | 1 | 41 | 18 |
| **MLP 3:3 - 2 - 3 - 1:1** | 2 | 21 | 13 |
| **MLP 3:3 - 2 - 2 - 3 - 1:1** | 3 | 27 | 48 |

A média dos erros de predição para os três casos é muito próxima de zero, o que satisfaz a condição de erro aleatório. A forma da curva de distribuição de erros deve, para tanto, seguir um formato de sino, conforme mostram os histogramas da Figura 133, obtidos para os erros de predição das redes para inferência do teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto.

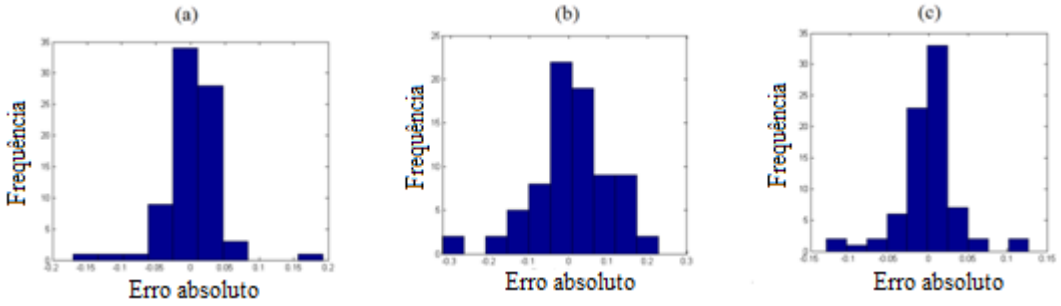



**Figura 133** – Distribuição de erros de predição obtidos. (a) rede com uma camada escondida. (b) rede com duas camadas escondidas. (c) rede com três camadas escondidas. Predição do teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto.

A rede com uma camada escondida apresenta melhor coeficiente de regressão entre dados observados e preditos na seleção e melhor coeficiente de correlação total. A rede com duas camadas escondidas apresenta o melhor coeficiente de correlação no teste. A rede com três camadas escondidas apresenta melhor coeficiente de correlação na fase de treinamento e melhor razão SD. Seu coeficiente de correlação total é bem próximo do obtido na rede com uma camada escondida. Considerando a baixa razão SD e os razoáveis coeficientes de correlação, a rede três foi considerada a melhor dentre as três avaliadas.

A Figura 134 mostra uma representação da melhor rede de três camadas escondidas para predição do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto.

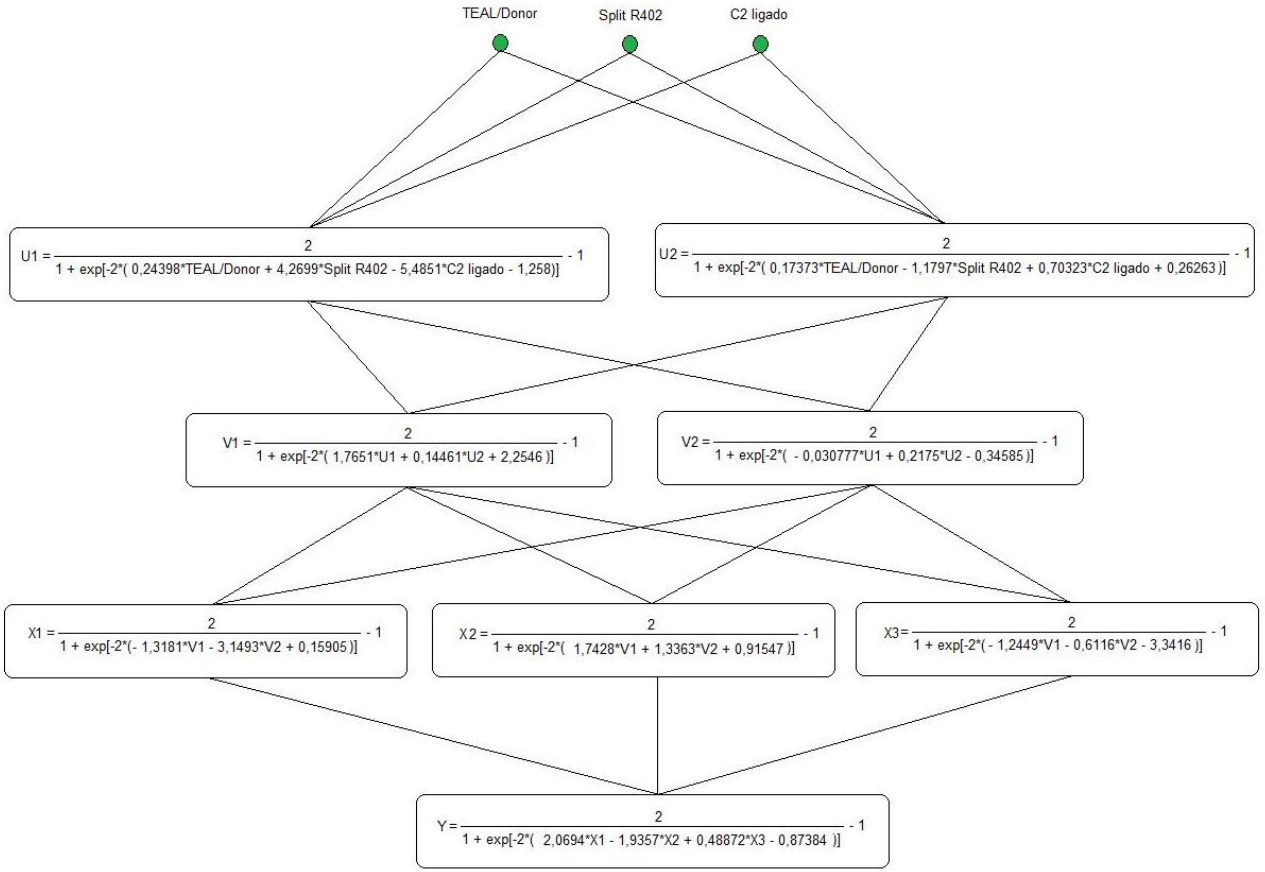



**Figura 134 -** Representação da rede neuronal artificial Perceptrons de Múltipla Camada (MLP) contendo três variáveis de entrada, dois neurônios na camada escondida 1, dois neurônios na camada escondida 2, três neurônios na camada escondida 3 e 1 neurônio na camada de saída para inferência do teor de solúveis em xileno para copolímeros de impacto

### 5.4.2. Grupo de dados B

A análise de componentes principais (PCA) cria novas variáveis, ortogonais entre si, a partir de combinações lineares das variáveis originais do processo de interesse. São criadas, no máximo, o mesmo número de variáveis que o espaço vetorial das variáveis originais, no caso do **conjunto de dados B**, 22 componentes.

Os gráficos das variâncias explicadas para os casos de homopolímeros e copolímeros randômicos (Figura 135) e copolímero de impacto (Figura 136) mostram que são necessários cerca de 10 componentes principais para explicar cerca de 90% da variância dos dados.

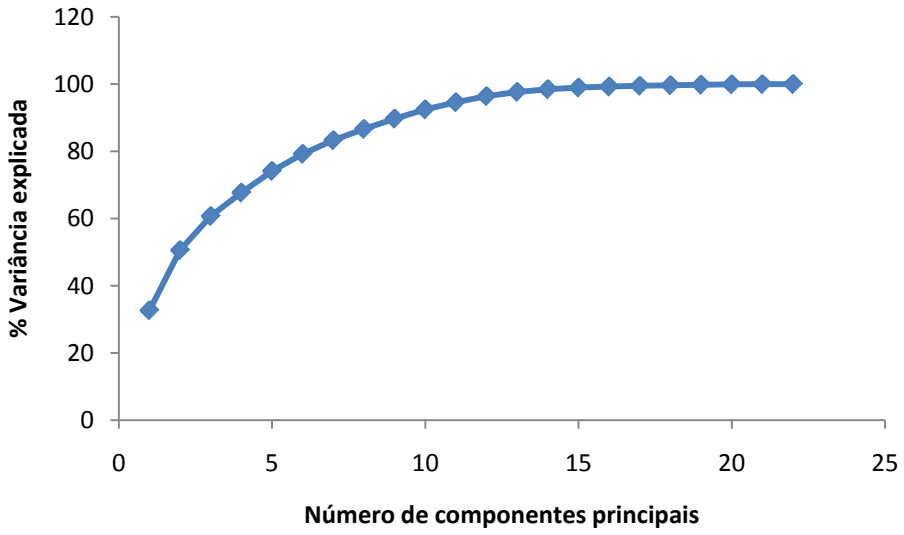



**Figura 135** – Percentagem de variância explicada para os 22 componentes principais no caso de homopolímeros e copolímeros randômicos

De forma a contar com um número reduzido de variáveis de entrada para treinamento das redes neuronais, decidiu-se por utilizar, *a priori*, apenas cinco componentes principais, responsáveis por cerca de 70% da variância.

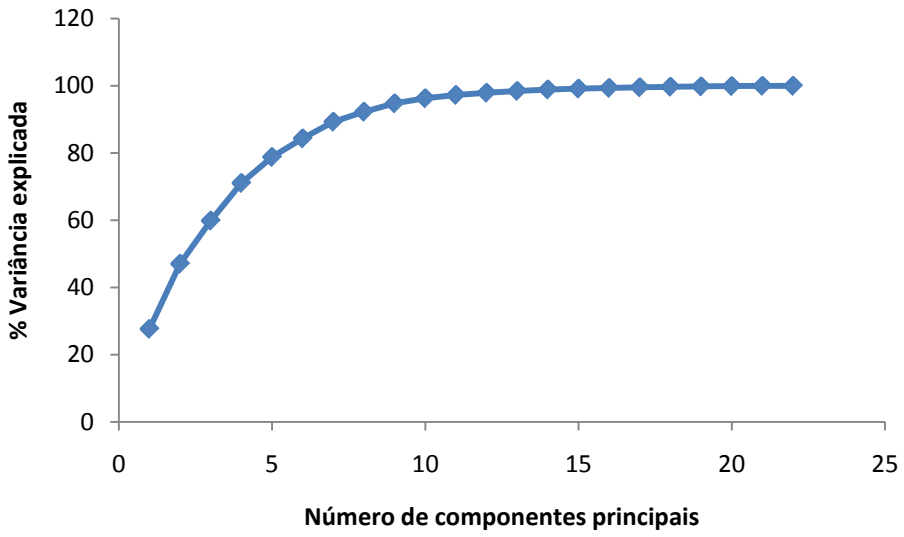



**Figura 136** – Percentagem de variância explicada para os 22 componentes principais no caso de copolímeros de impacto

Os resultados obtidos paras ambas as estratégias são apresentados a seguir.

#### 5.4.2.1. 5 componentes principais

Foram treinadas redes neuronais artificiais multicamadas no Matlab R2009a, conforme anteriormente. Neste caso, foi utilizado um código para treinamento de 100 redes (ver Apêndice F), variando o número de neurônios nas camadas escondidas e as funções de ativação.

##### 5.4.2.1.1. Índice de fluidez

Para estimação do índice de fluidez, foram consideradas amostras coletadas na saída do primeiro reator *loop* fase *Bulk* R-201 e no secador D-502 no caso da produção de homopolímeros e copolímeros randômicos e no filtro F-300 e no secador D-502 no caso da produção de copolímeros de impacto. Com o grupo de dados do B foi possível a estimação em outros pontos do sistema além do secador D-502.

#### 5.4.2.1.1.1. Índice de fluidez - Homopolímero e copolímero randômico

O índice de fluidez de homopolímeros e copolímeros randômicos foi estimado em dois pontos distintos, no secador D-502 e na saída do 1° reator *loop* R-201. Neste caso, variáveis dos reatores R 401 e R402 não possuem nenhuma influência sobre os produtos de interesse, entretanto estas variáveis fazem parte dos componentes principais, o que pode atrapalhar a adequação das redes.

##### 5.4.2.1.1.1.1. Reator *bulk* R-201

A estimação do índice de fluidez na saída do primeiro reator *loop* R-201 não foi bem correlacionada pelas redes MLP, conforme mostram as Tabelas 53, 55 e 56, respectivamente para os modelos com uma, duas e três camadas escondidas. A Tabela 54 mostra as funções de ativação utilizadas pelos neurônios da rede com uma camada escondida. As redes com duas e três camadas escondidas utilizaram a função logística simétrica para os neurônios das camadas escondidas e a função linear para os neurônios das camadas de saída.

**Tabela 53** - 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do reator R201. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | 0,7291 | 0,0522 | 0,0000 | 0,3327 | 0,5309 |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | 0,6738 | 0,0064 | 0,0102 | 0,1293 | 0,5914 |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | 0,6525 | 0,0107 | 0,0045 | 0,1415 | 0,6050 |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | 0,5644 | 0,0548 | 0,0950 | 0,0012 | 0,6732 |
| **MLP 5:5 – 7 – 1:1** | 0,5452 | 0,0035 | 0,0006 | 0,0565 | 0,6882 |
| **MLP 5:5 – 1 – 1:1** | 0,5080 | 0,1091 | 0,0022 | 0,0854 | 0,7389 |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | 0,4632 | 0,0291 | 0,0001 | 0,0113 | 0,7858 |
| **MLP 5:5 – 20 – 1:1** | 0,3636 | 0,0001 | 0,1159 | 0,0086 | 0,8155 |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | 0,3793 | 0,0528 | 0,0229 | 0,0614 | 0,8313 |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | 0,3347 | 0,0393 | 0,0163 | 0,1478 | 0,8321 |

**Tabela 54**- Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtida na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no secador R201

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 7 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 1 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 20 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |

**Tabela 55** - 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 4 – 5 – 1:1** | 0,6651 | 0,1344 | 0,0009 | 0,3195 | 0,5935 |
| **MLP 5:5 – 2 – 3 – 1:1** | 0,5078 | 0,1028 | 0,0545 | 0,3234 | 0,7186 |
| **MLP 5:5 – 4 – 4 – 1:1** | 0,3161 | 0,0175 | 0,1547 | 0,1136 | 0,8435 |
| **MLP 5:5 – 5 – 4 – 1:1** | 0,3376 | 0,0094 | 0,0884 | 0,0000 | 0,8574 |
| **MLP 5:5 – 2 – 2 – 1:1** | 0,2725 | 0,2944 | 0,0101 | 0,1206 | 0,8716 |

**Tabela 56** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 3 – 1 – 3 -1:1** | 0,3078 | 0,0529 | 0,0020 | 0,1733 | 0,8610 |
| **MLP 5:5 – 2 – 1 – 3 – 1:1** | 0,2363 | 0,0692 | 0,0012 | 0,0816 | 0,8943 |
| **MLP 5:5 – 3 – 2 – 2 – 1:1** | 0,2321 | 0,1391 | 0,3232 | 0,1506 | 0,8975 |
| **MLP 5:5 – 1 – 2 – 2 – 1:1** | 0,1521 | 0,0427 | 0,0386 | 0,0011 | 0,9392 |
| **MLP 5:5 – 2 – 3 – 1 – 1:1** | 0,1871 | 0,0008 | 0,0131 | 0,0459 | 0,9638 |

#### 5.4.2.1.1.1.2. Filtro F-300

O filtro F-300 encontra-se em uma etapa intermediária, entre a produção de homopolímeros/copolímeros randômicos (reatores *loop*) e copolímeros de impacto (reatores fase gasosa). Portanto, variáveis inferidas neste equipamento poderão ser utilizadas para correlação com propriedades finais dos copolímeros de impacto.

Todos os polímeros utilizados para análise de dados nesta seção (Filtro F-300), embora enquanto analisados em laboratório após coleta se constituíam em homopolímeros ou copolímeros randômicos, seu destino final era o reator fase gasosa, com objetivo de produção de copolímero de impacto.

Os dados relativos às redes de uma camada para inferência do índice de fluidez na saída do filtro manga F-300, estão resumidos na Tabela 57 para as 10 melhores redes com 1 camada escondida. A seleção foi baseada primeiramente na menor razão SD, combinada com os valores dos coeficientes de determinação.

**Tabela 57** - 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | 0,9921 | 0,5921 | 0,0879 | 0,1127 | 0,0633 |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | 0,9917 | 0,5480 | 0,0476 | 0,3125 | 0,0648 |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | 0,9903 | 0,5595 | 0,0601 | 0,2504 | 0,0700 |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | 0,9901 | 0,5374 | 0,1317 | 0,0265 | 0,0706 |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | 0,9898 | 0,5345 | 0,0887 | 0,1835 | 0,0716 |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | 0,9898 | 0,6372 | 0,0682 | 0,2475 | 0,0718 |
| **MLP 5:5 – 2 – 1:1** | 0,9891 | 0,5626 | 0,1049 | 0,0878 | 0,0739 |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | 0,9874 | 0,4765 | 0,4460 | 0,5455 | 0,0797 |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | 0,9875 | 0,3490 | 0,0190 | 0,2029 | 0,0803 |
| **MLP 5:5 – 7 – 1:1** | 0,9858 | 0,4185 | 0,0706 | 0,0673 | 0,0848 |

Os resultados do treinamento são surpreendentes, com valores de coeficiente de determinação bem próximos a 1. Este comportamento, no entanto, não é notado para as fases de seleção e teste. As razões SD acompanham o bom desempenho do treinamento.

As funções de ativação utilizadas nas camadas escondidas estão descritas na Tabela 58.

**Tabela 58** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes de uma camada escondida obtida na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no filtro F-300.

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 2 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 7 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |

Nenhuma função de ativação linear foi utilizada nos neurônios da camada escondida, o que pode estar relacionado com uma forte característica não-linear do sistema. Mesmo assim, os coeficientes de determinação não são adequados, principalmente para as etapas de seleção e teste, que contribuem para valores ruins de coeficiente de determinação total.

A rede selecionada foi a única, dentre as dez com menores razões SD, que não possui coeficiente de correlação negativo.

A Figura 137 permite observar os elevados erros na etapa de seleção e teste, se comparados aos erros de treinamento. A partir da 23° época ocorre estabilização dos erros de seleção.

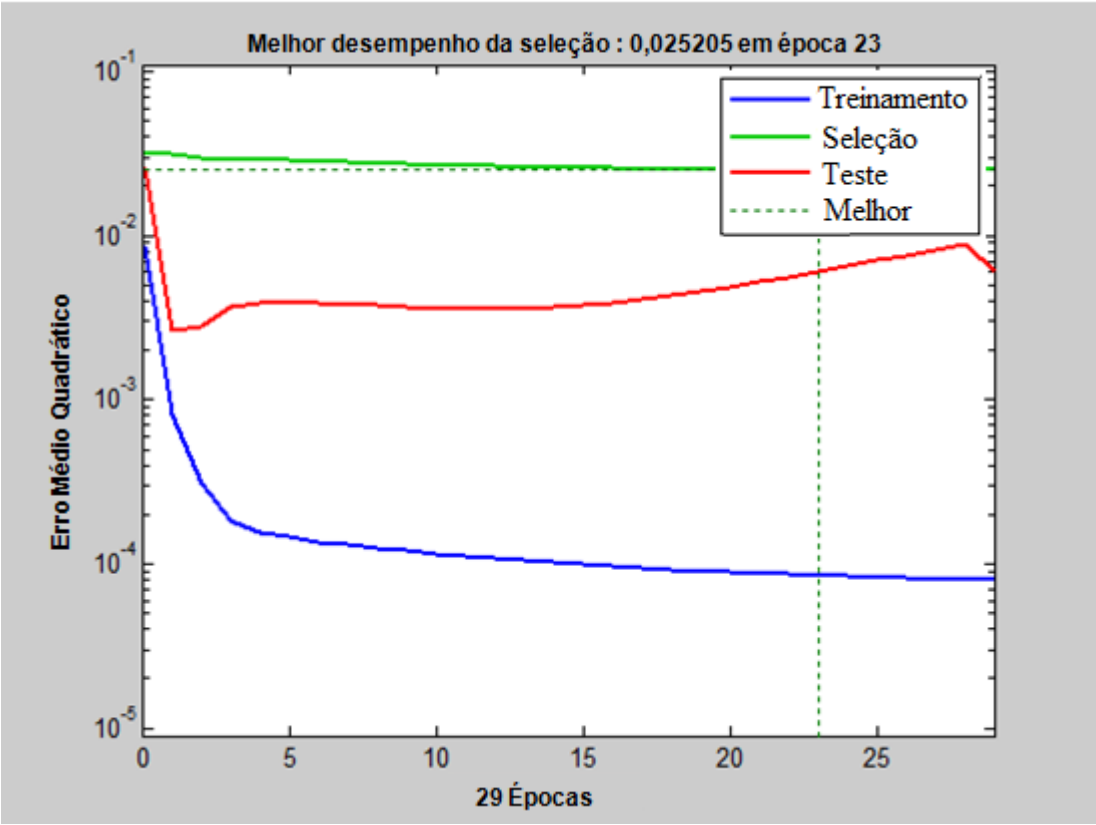



**Figura 137 -** Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na saída do filtro F-300

A Figura 138 mostra as retas que correlacionam os dados preditos e os observados, além de mostrar os coeficientes de correlação e as inclinações e coeficientes lineares das curvas obtidas.

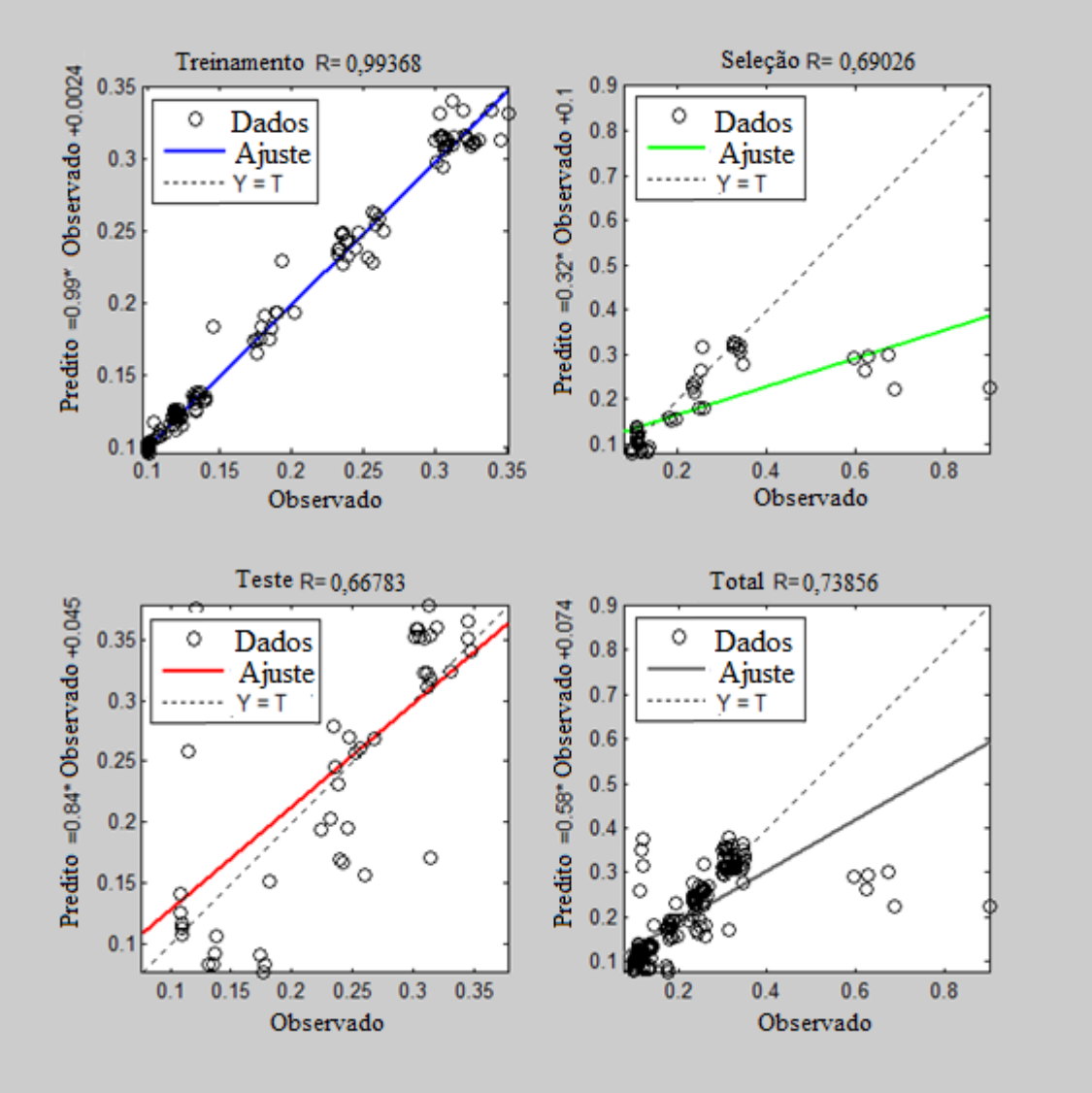



**Figura 138** - Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do índice de fluidez após a saída do filtro manga F-300. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

Os dados de treinamento foram selecionados na primeira metade do intervalo de dados, o que prejudicou a etapa de seleção e, consequentemente, a capacidade de predição da rede, o que pode ser comprovado pela dispersão dos dados na etapa de teste. É possível identificar uma tendência à inclinação de 45° na etapa de seleção no intervalo de 0,1 a 0,35 de valores alvo, exatamente onde as redes mostraram bom desempenho na etapa de treinamento. Esta rede deve ser avaliada para predições na faixa entre 0,1 e 0,35 (valores normalizados pata MFI)

As redes com duas camadas escondidas produziram dados com características parecidas aos obtidos com as redes de uma camada escondida. Mais uma vez os valores de razão SD acompanham os coeficientes de determinação da fase de treinamento, conforme dados da Tabela 59.

**Tabela 59** - 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na saída do filtro F-300. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 5 – 3 – 1:1** | 0,9898 | 0,5824 | 0,0715 | 0,1679 | 0,0716 |
| **MLP 5:5 – 4 – 4 – 1:1** | 0,9870 | 0,5495 | 0,0961 | 0,4850 | 0,0811 |
| **MLP 5:5 – 5 – 4 – 1:1** | 0,9825 | 0,5265 | 0,1709 | 0,5497 | 0,0964 |
| **MLP 5:5 – 2 – 4 – 1:1** | 0,9798 | 0,3899 | 0,6080 | 0,5419 | 0,1010 |
| **MLP 5:5 – 1 – 4 – 1:1** | 0,9771 | 0,5119 | 0,0077 | 0,4226 | 0,1073 |

Os erros médios quadráticos são mostrados na Figura 139, onde se percebe que a 10° apresentação de dados foi a melhor em termos de erros associados à etapa de seleção. A partir deste ponto, os erros para a seleção foram constantes durante seis épocas consecutivas, condição para interrupção do algoritmo de treinamento.

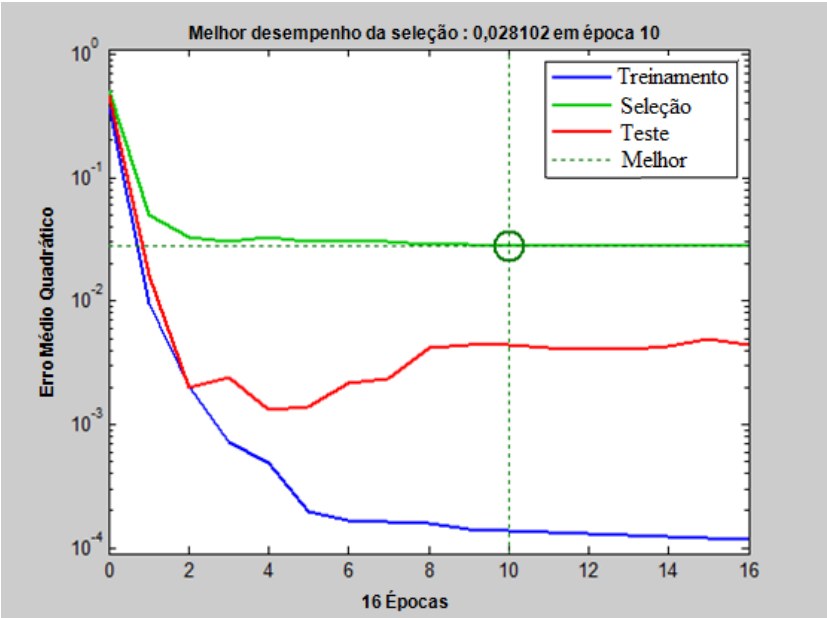



**Figura 139** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na saída do filtro F-300

A Figura 140 mostra a correlação entre dados observados e preditos nas etapas de treinamento, seleção e teste.

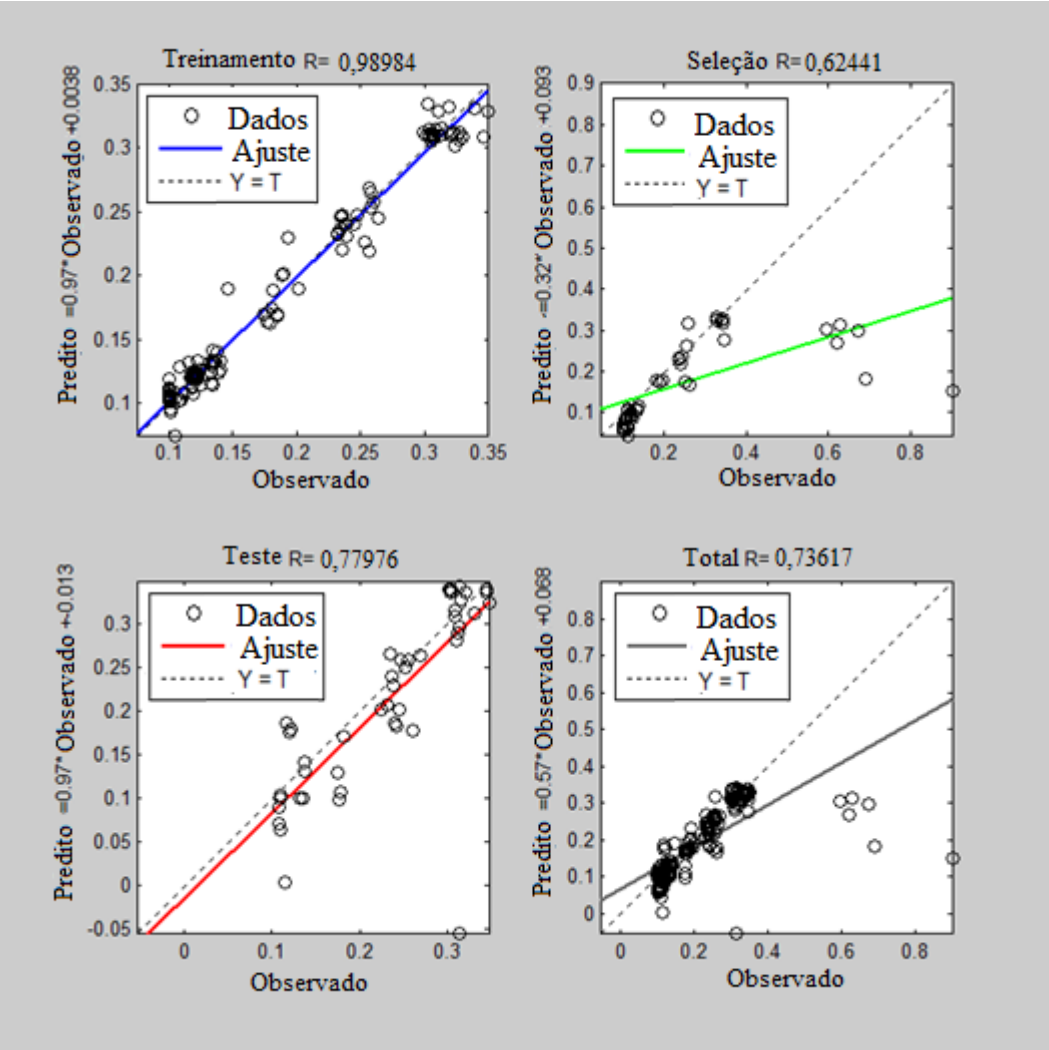



**Figura 140** - Desempenho da rede com duas camadas escondidas na predição do índice de fluidez após a saída do filtro manga F-300. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

A etapa de seleção utilizou dados fora da faixa de treinamento. Embora os dados mostrem boa inclinação na etapa de teste, o coeficiente de correlação é baixo, o que pode estar relacionado à inadequação dos dados de seleção.

As redes com três camadas parecem acompanhar a tendência observada nas redes com uma e duas camadas escondidas, haja vista os excelentes coeficientes de determinação e razões SD, e deficiência nas etapas de seleção e treinamento, conforme Tabela 60.

**Tabela 60** - 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na saída do filtro F-300. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 2 – 2 – 2 – 1:1** | 0,9900 | 0,5312 | 0,1471 | 0,1232 | 0,0709 |
| **MLP 5:5 – 3 – 3 – 1 – 1:1** | 0,9891 | 0,5618 | 0,1049 | 0,1072 | 0,0740 |
| **MLP 5:5 – 3 – 2 – 2 – 1:1** | 0,9890 | 0,5333 | 0,6041 | 0,5895 | 0,0743 |
| **MLP 5:5 – 3 – 1 – 1 – 1:1** | 0,9887 | 0,4840 | 0,2550 | 0,5200 | 0,0755 |
| **MLP 5:5 – 2 – 3 – 2 – 1:1** | 0,9871 | 0,4992 | 0,3115 | 0,0968 | 0,0808 |

A Figura 141 mostra perfil de evolução dos erros quadráticos médios muito parecido ao obtido com as redes de duas camadas escondidas, a não ser pelos erros da etapa de teste que estão mais elevados na época de melhor desempenho na seleção.

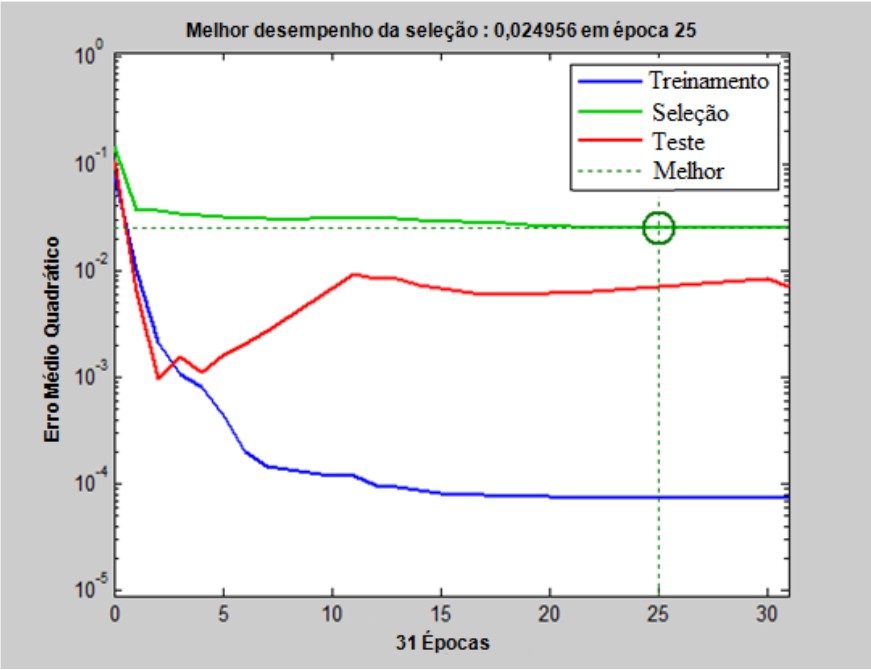



**Figura 141** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na saída do filtro F-300

A Figura 142 deixa claro que embora os resultados da fase de treinamento tenham se mostrado comportados e a faixa de valores de variável alvo tenha sido a mesma na etapa de teste, a rede selecionada parece não generalizar bem, conforme mostra a inclinação da reta entre dados observados e preditos (teste).

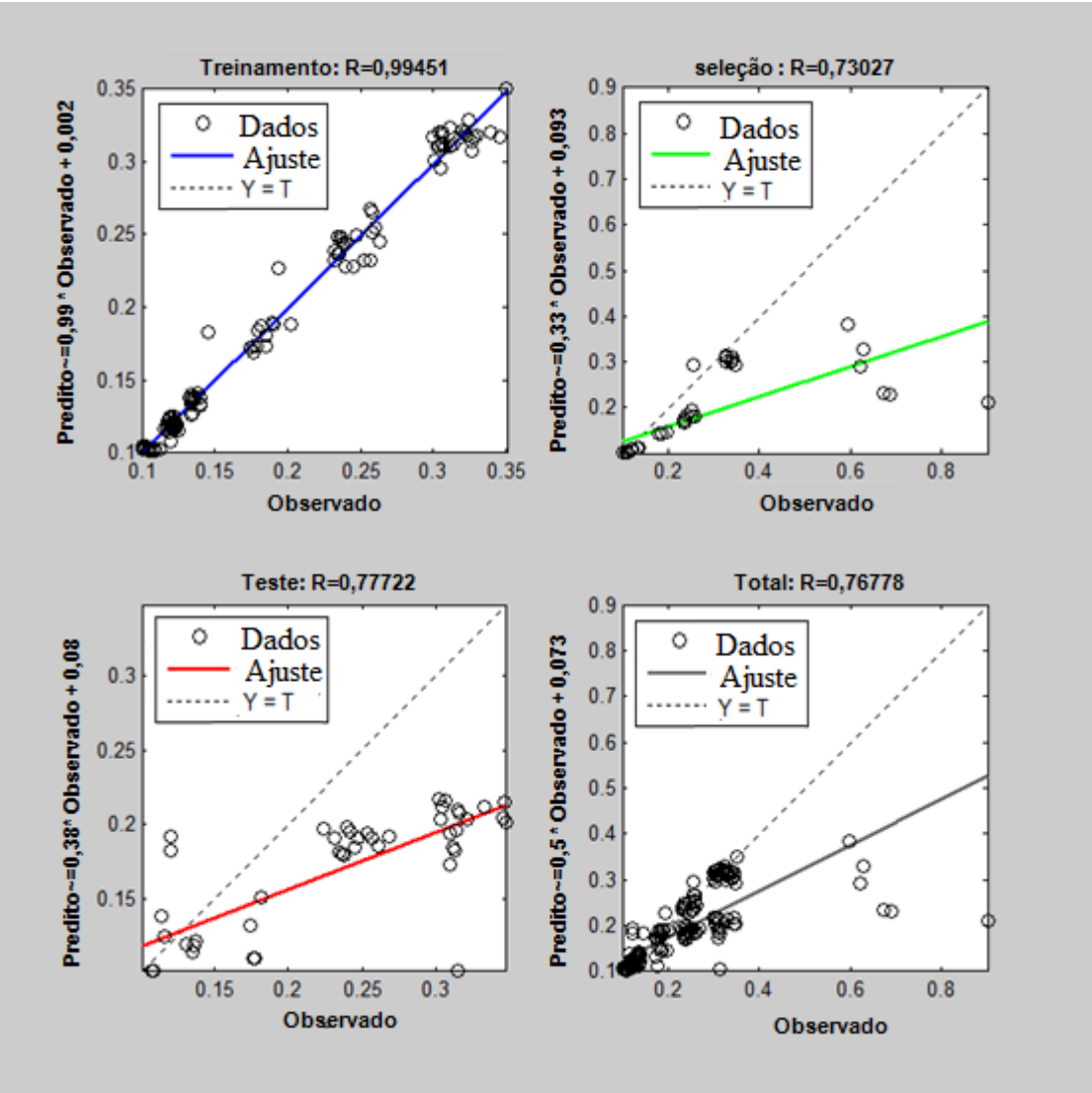



**Figura 142** - Desempenho da rede com três camadas escondidas na predição do índice de fluidez após a saída do filtro manga F-300. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

#### 5.4.2.1.1.1.3. Secador D-502

As redes com uma camada escondida não resultaram em estimadores de bom desempenho, conforme dados apresentados na Tabela 61. As razões SD estão acima de 0,3, enquanto os coeficientes de determinação estão abaixo de 0,8 tanto para a etapa de seleção quanto de teste. As funções de ativação utilizadas estão descritas na Tabela 62 para cada uma das 10 melhores redes.

**Tabela 61** - 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a inferência do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | 0,8981 | 0,3131 | 0,0768 | 0,3862 | 0,3281 |
| **MLP 5:5 – 2 – 1:1** | 0,8635 | 0,6065 | 0,2333 | 0,5546 | 0,3799 |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | 0,8635 | 0,2039 | 0,7170 | 0,6420 | 0,3803 |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | 0,8622 | 0,4922 | 0,7414 | 0,5102 | 0,3819 |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | 0,8594 | 0,1280 | 0,6149 | 0,6041 | 0,3884 |
| **MLP 5:5 – 4 – 1:1** | 0,8632 | 0,5192 | 0,0902 | 0,5090 | 0,3950 |
| **MLP 5:5 – 6 – 1:1** | 0,8364 | 0,1304 | 0,7478 | 0,2101 | 0,4161 |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | 0,8281 | 0,5551 | 0,0787 | 0,2607 | 0,4263 |
| **MLP 5:5 – 4 – 1:1** | 0,8074 | 0,7281 | 0,7212 | 0,6551 | 0,4512 |
| **MLP 5:5 – 2 – 1:1** | 0,8021 | 0,5397 | 0,7637 | 0,5408 | 0,4581 |

**Tabela 62** - Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes de uma camada escondida obtidas na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no secador D502

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 2 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 4 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 6 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 4 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 2 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |

A Figura 143 mostra os erros elevados para todas as etapas de construção e estimação da rede MLP 5:5 – 5 – 1:1, em especial para a etapa de teste o que mostra que o modelo não consegue generalizar bem.

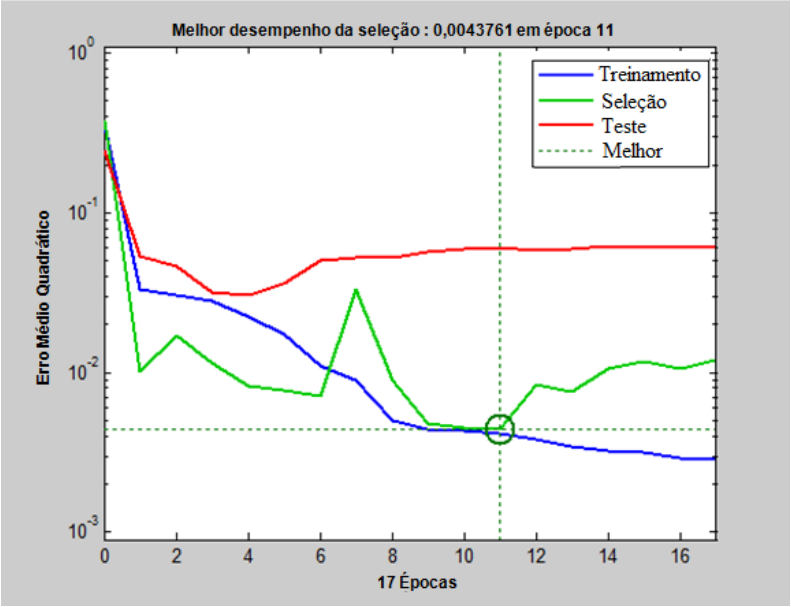



**Figura 143** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

Os coeficientes de correlação e as inclinações das retas obtidas entre os dados preditos e observados são representados na Figura 144.

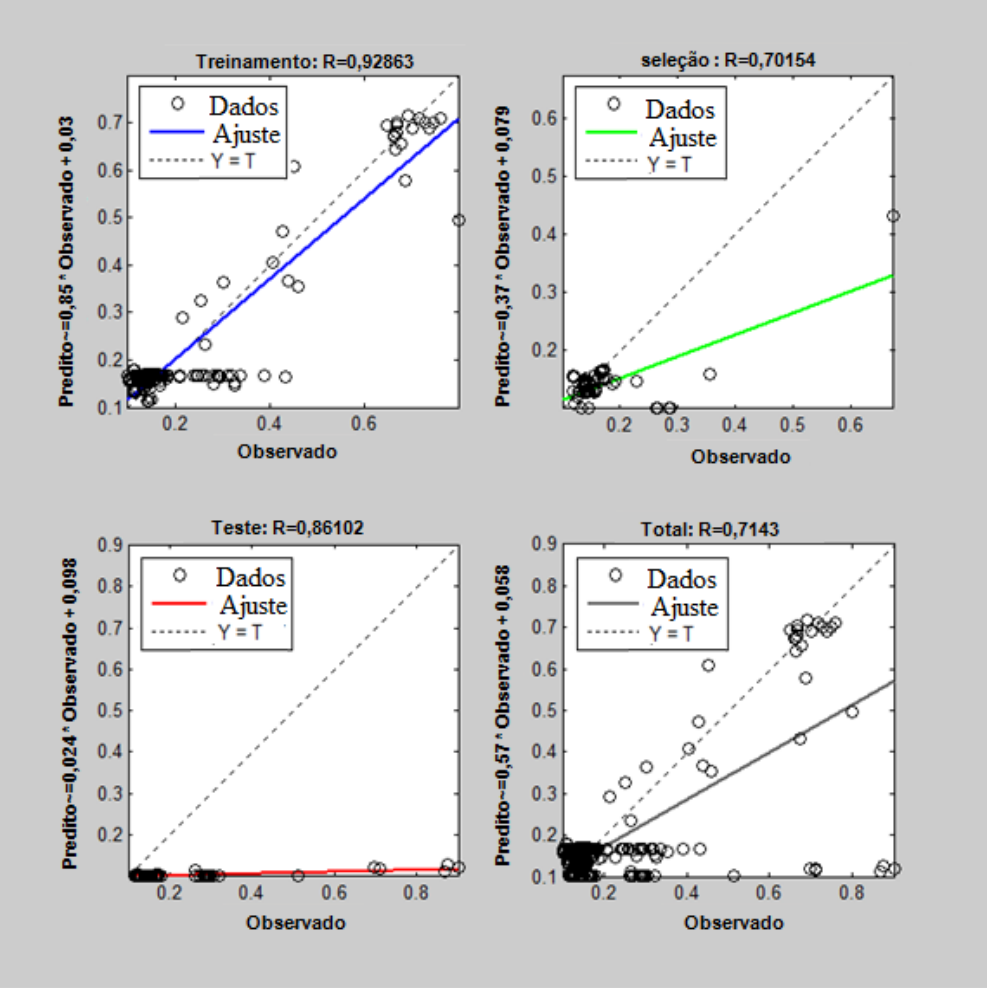



**Figura 144** – Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do índice de fluidez para homopolímeros e copolímeros randômicos após a saída do secador D502. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

Embora a tendência das saídas das redes na fase de treinamento seja razoável, os resultados obtidos nas etapas de seleção e teste são inaceitáveis.

As redes com duas camadas escondidas, neste caso, apresentam coeficientes de determinação melhores em relação às redes com uma única camada escondida, conforme valores apresentados na Tabela 63. As razões SD, entretanto, mostram que não houve boa adequação dos dados, uma vez que seus valores se encontram acima de 0,3.

As funções de ativação utilizadas nos neurônios das camadas escondidas foram do tipo logística simétrica. As razões SD são mais baixas que as observadas nas redes com uma camada escondida, embora ainda não traduzam boa adequação das redes aos dados utilizados.

**Tabela 63** - 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 1 – 3 – 1:1** | 0,8063 | 0,7567 | 0,8177 | 0,5271 | 0,4526 |
| **MLP 5:5 – 3 – 4 – 1:1** | 0,8127 | 0,7745 | 0,0515 | 0,5333 | 0,4530 |
| **MLP 5:5 – 1 – 2 – 1:1** | 0,8028 | 0,7860 | 0,7551 | 0,5299 | 0,4566 |
| **MLP 5:5 – 1 – 1 – 1:1** | 0,7982 | 0,6816 | 0,6917 | 0,5251 | 0,4618 |
| **MLP 5:5 – 2 – 2 – 1:1** | 0,7975 | 0,6815 | 0,7075 | 0,5266 | 0,4631 |

A Figura 145 mostra a evolução do erro médio quadrático para cada etapa de obtenção das redes. Ainda que sejam baixos na etapa de seleção, os erros da etapa de treinamento deixam clara a incapacidade de generalização, ou seja, de prever novos dados.

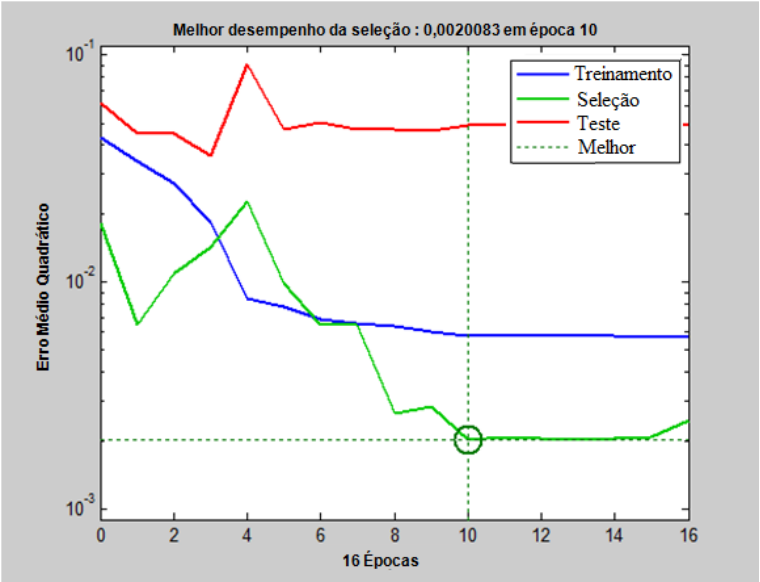



**Figura 145** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

Os coeficientes de correlação entre dados preditos e observados, mostrados na Figura 146, reiteram a análise anterior de que a rede não se adéqua bem a novos dados.

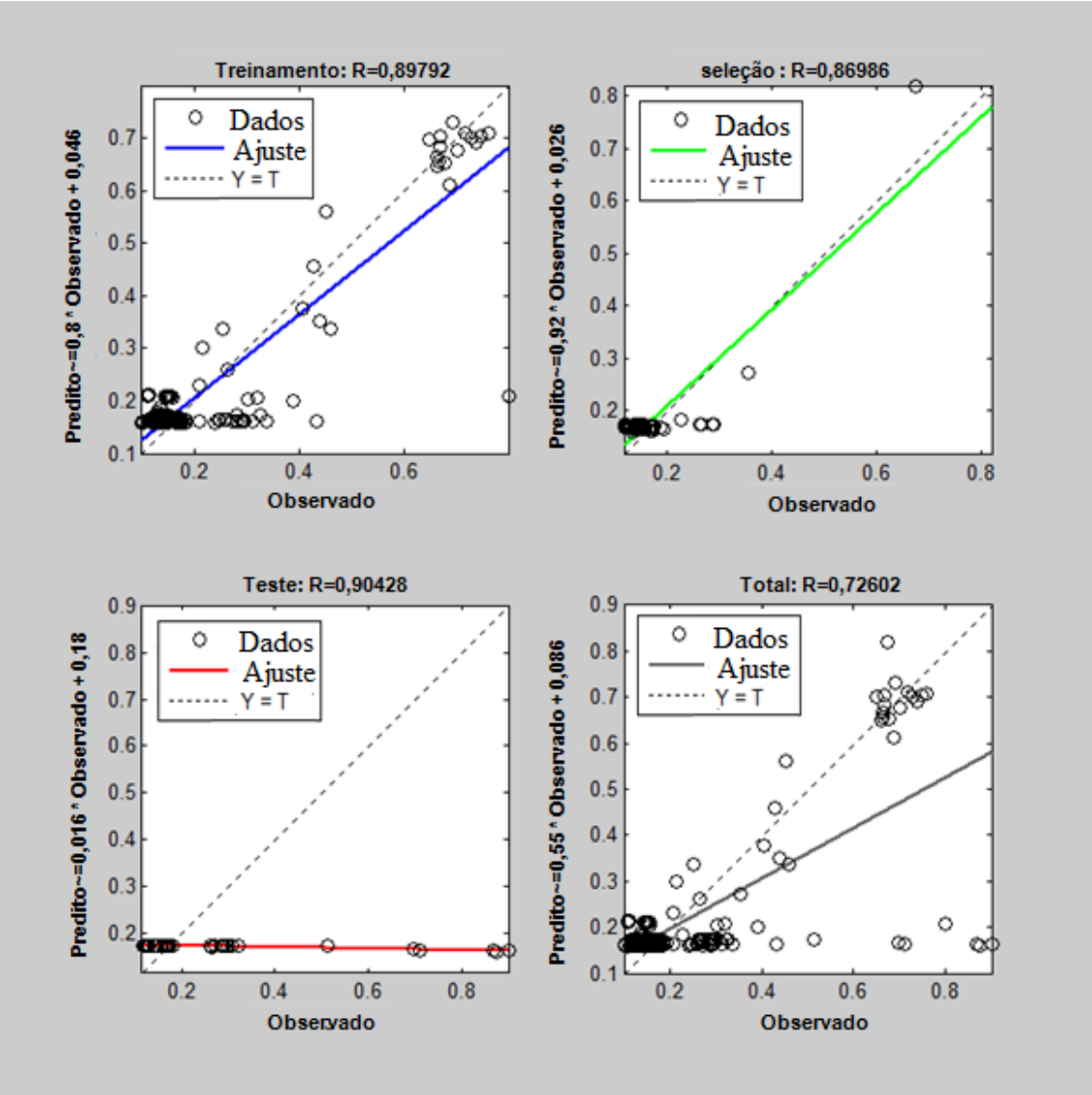



**Figura 146** – Desempenho da rede com duas camadas escondidas na predição do índice de fluidez após a saída do secador D502 pra homopolímeros e copolímeros randômicos. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

Redes com três camadas escondidas se comportam de maneira semelhante às redes com duas camadas escondidas mostrando incapacidade de representar bem os dados quando em situações diferentes das observadas durante treinamento. A Tabela 64 mostra os coeficientes de determinação e as razões SD para as 5 melhores redes com três camadas.

**Tabela 64** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 3 – 2 – 2 – 1:1** | 0,8621 | 0,7797 | 0,4287 | 0,5668 | 0,3817 |
| **MLP 5:5 – 2 – 3 – 1 – 1:1** | 0,8629 | 0,6569 | 0,7354 | 0,5491 | 0,3975 |
| **MLP 5:5 – 2 – 3 – 3 – 1:1** | 0,8140 | 0,5263 | 0,0000 | 0,4792 | 0,4435 |
| **MLP 5:5 – 3 – 3 – 3 – 1:1** | 0,8129 | 0,4946 | 0,6979 | 0,6133 | 0,4447 |
| **MLP 5:5 – 1 – 3 – 1 – 1:1** | 0,7997 | 0,7666 | 0,6026 | 0,5524 | 0,4601 |

A Figura 147 mostra o erro médio quadrático elevado para a fase de teste em contraste com os erros observados nas fases de treinamento e seleção.

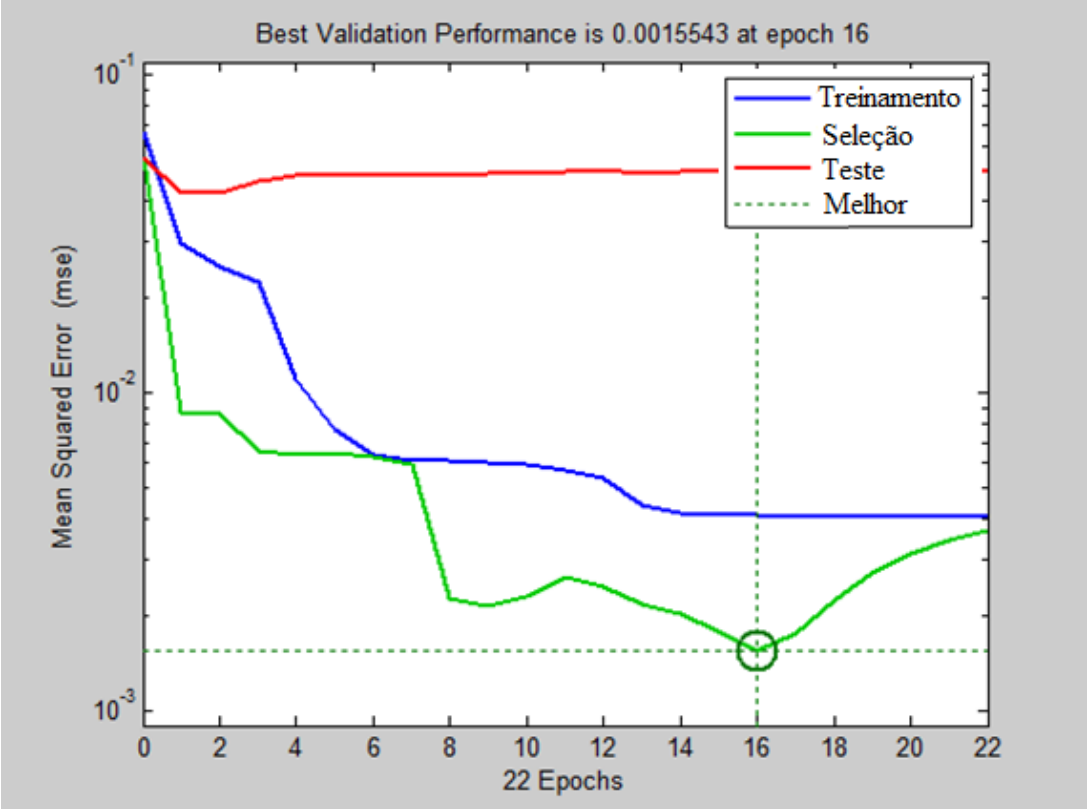



**Figura 147** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Inferência de índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

A Figura 148 confirma a inadequação da rede MLP 5:5 3 – 2 – 2 – 1:1 frente à capacidade para descrição dos dados na inferência do índice de fluidez na saída do secador D502.

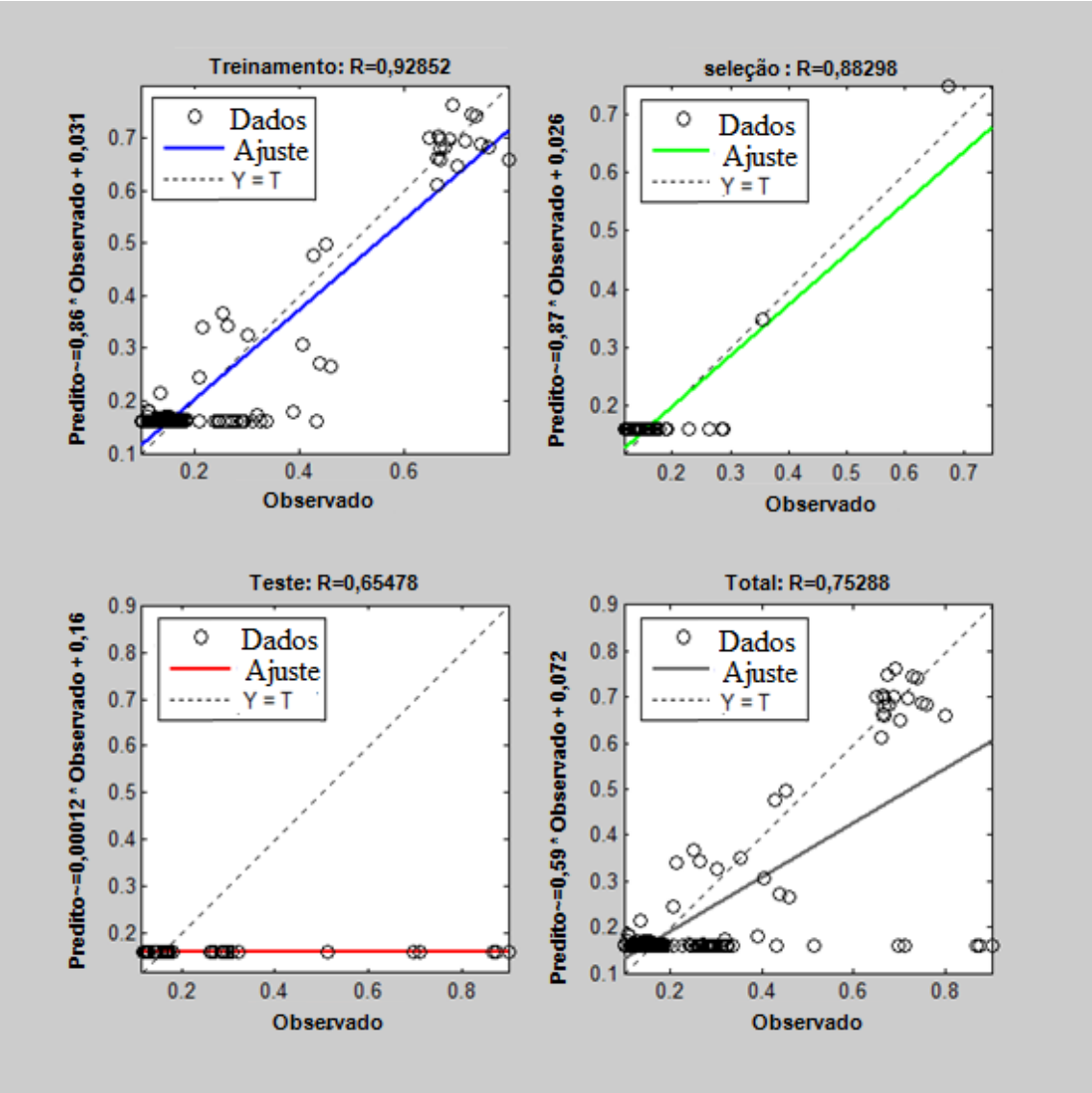



**Figura 148** – Desempenho da rede com três camadas escondidas na predição do índice de fluidez após a saída do secador D502. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

#### 5.4.2.1.1.2. Índice de fluidez - Copolímero de impacto

##### 5.4.2.1.1.2.1. Secador D-502

Os produtos que saem do secador D-502 já se encontram no estágio final do processo de produção, seguindo para a área de secagem, aditivação e estocagem. A Tabela 65 mostra os parâmetros de avaliação das redes neuronais com uma camada geradas e treinadas para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto. Esta análise se aplica aos dados de entrada na forma de componentes principais.

**Tabela 65** - 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | 0,9851 | 0,6430 | 0,3965 | 0,7347 | 0,1319 |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | 0,9845 | 0,2845 | 0,6620 | 0,8219 | 0,1356 |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | 0,9811 | 0,3098 | 0,7195 | 0,7666 | 0,1485 |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | 0,9569 | 0,4952 | 0,3187 | 0,7384 | 0,2248 |
| **MLP 5:5 – 3 – 1:1** | 0,9305 | 0,5572 | 0,8690 | 0,8376 | 0,2891 |
| **MLP 5:5 – 6 – 1:1** | 0,9131 | 0,2931 | 0,8590 | 0,7868 | 0,3197 |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | 0,9156 | 0,6479 | 0,2830 | 0,7500 | 0,3320 |
| **MLP 5:5 – 7 – 1:1** | 0,9030 | 0,1928 | 0,7335 | 0,6277 | 0,3719 |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | 0,8786 | 0,6480 | 0,4665 | 0,7296 | 0,3767 |
| **MLP 5:5 – 4 – 1:1** | 0,8599 | 0,0093 | 0,6573 | 0,5930 | 0,4050 |

Os resultados de treinamento, em termos de coeficiente de determinação, estão bastante coerentes, ao contrário dos obtidos nas etapas de seleção e treinamento. A razão SD das três primeiras redes indica a adequação dos dados. Como os valores de desvio-padrão utilizados para cálculo da razão SD foram os relativos ao erro da etapa de treinamento, existe uma adequação aparente dos dados. A Tabela 66 apresenta as funções de ativação utilizadas nos neurônios das camadas escondidas e de saída.

**Tabela 66** - Funções de ativação utilizadas no treinamento das redes apresentadas na Tabela 64

| Redes | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 3 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 6 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 7 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 4 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |

A Figura 149 mostra que a rede perde capacidade de generalização a partir da 16° época, mas os erros médios quadráticos na fase de teste já são elevados a partir da 7° época. Os erros observados para estas etapas diferem em uma ordem de grandeza da etapa de treinamento.

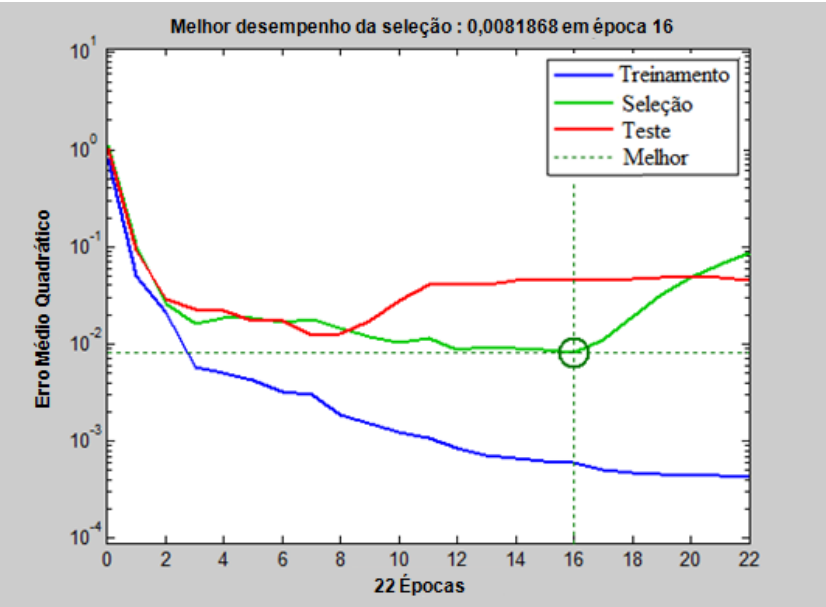



**Figura 149** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto

A rede com oito neurônios na camada escondida e função de ativação logística para estes neurônios e linear para o neurônio da camada de saída produz os gráficos da Figura 150 quando do treinamento, seleção e teste. É possível conformar o bom desempenho durante a fase de treinamento e uma dispersão elevada para as etapas de seleção e teste, que contribuem para resultados pífios numa avaliação global.

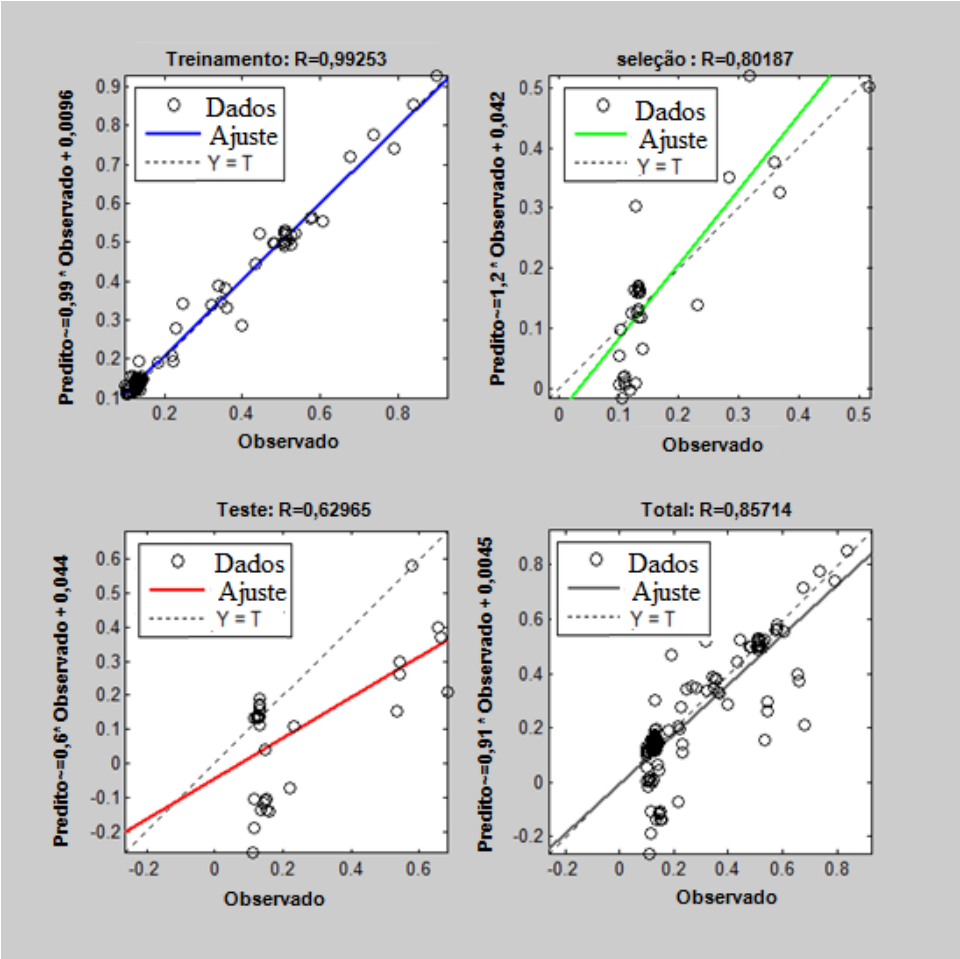



**Figura 150** - Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do índice de fluidez no secador D-502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

As redes com duas camadas apresentadas na Tabela 67 mostram que houve uma queda na qualidade dos resultados obtidos durante o treinamento e seleção, mas na etapa de teste as redes se mostraram mais eficientes que as de uma camada escondida. Como a razão SD está relacionada aos dados de treinamento, pode-se fazer a mesma comparação com as redes de uma camada, ou seja, pior desempenho na etapa de treinamento.

**Tabela 67** - 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 5 – 2 – 1:1** | 0,9171 | 0,7484 | 0,7252 | 0,8087 | 0,3114 |
| **MLP 5:5 – 4 – 2 – 1:1** | 0,9152 | 0,4905 | 0,7247 | 0,7829 | 0,3158 |
| **MLP 5:5 – 4 – 3 – 1:1** | 0,9049 | 0,5507 | 0,8739 | 0,8634 | 0,3435 |
| **MLP 5:5 – 4 – 5 – 1:1** | 0,8901 | 0,7014 | 0,6866 | 0,7495 | 0,3589 |
| **MLP 5:5 – 1 – 4 – 1:1** | 0,8786 | 0,5909 | 0,5163 | 0,6842 | 0,3771 |

A Figura 151 apresenta a evolução dos erros quadráticos médios para todas as etapas durante as apresentações das épocas. O melhor resultado foi obtido durante a 7° época. Os erros relativos à etapa de teste parecem permanecer constantes após a 3° época.

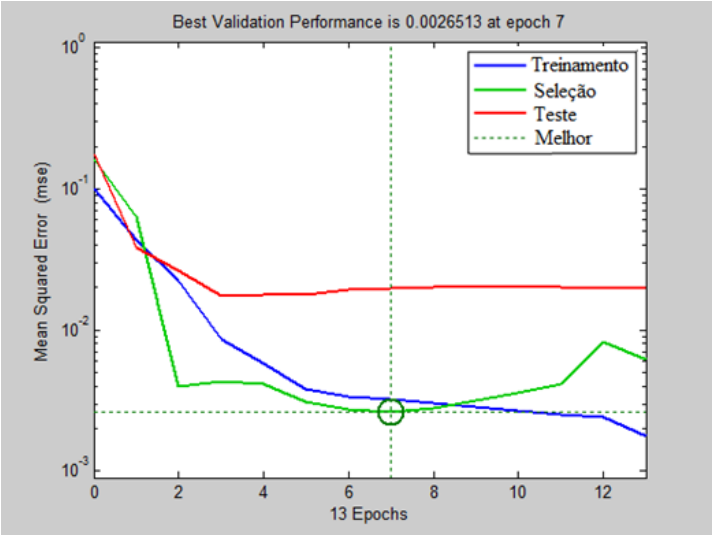



**Figura 151** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto

A Figura 152 mostra que, embora o coeficiente de determinação da etapa de teste seja aceitável, a inclinação da reta obtida entre os dados preditos e observados está completamente aquém do ideal.

Os dados utilizados nas etapas de seleção e teste estão compreendidos dentro da faixa utilizada durante o treinamento, o que invalida a hipótese de má distribuição de dados, embora a quantidade dos mesmos pareça ser insuficiente para permitir o aprendizado adequado.

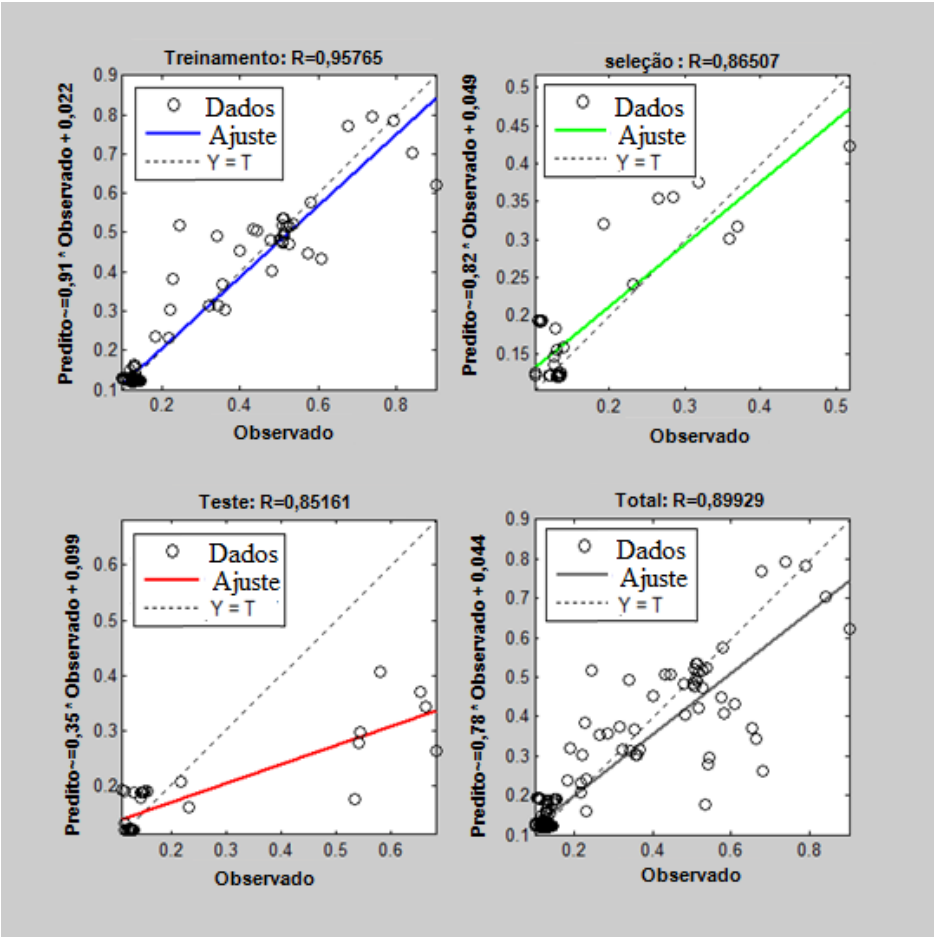



**Figura 152** - Desempenho da rede com duas camadas escondidas na predição do índice de fluidez no secador D-502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

As redes com três camadas escondidas possuem coeficientes de determinação nas etapas de seleção e teste melhores em relação às redes com uma e duas camadas escondidas. Entretanto, a etapa de treinamento não se mostra muito favorável, com coeficientes de determinação abaixo de 0,90 e razões SD acima de 0,4, conforme a Tabela 68.

**Tabela 68** – 5 melhores redes neuronais com 3 camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 1 – 2 – 2 – 1:1** | 0,8166 | 0,7394 | 0,7582 | 0,7367 | 0,4673 |
| **MLP 5:5 – 3 – 2 – 2 – 1:1** | 0,8947 | 0,6137 | 0,8187 | 0,8376 | 0,4790 |
| **MLP 5:5 – 1 – 1 – 1 – 1:1** | 0,7870 | 0,6333 | 0,8846 | 0,7333 | 0,5035 |
| **MLP 5:5 – 1 – 3 – 3 – 1:1** | 0,8282 | 0,1687 | 0,2776 | 0,5819 | 0,5106 |
| **MLP 5:5 – 3 – 1 – 3 – 1:1** | 0,7937 | 0,6525 | 0,5724 | 0,6578 | 0,5446 |

Talvez a utilização de diferentes funções de ativação nas camadas escondidas e de saída das redes com duas e três camadas escondidas pudesse resultar em alguma melhoria no desempenho das redes.

A Figura 153 mostra que a evolução dos erros quadráticos médios decai de maneira comportada e estabiliza após a 7° época. A princípio, pode-se dizer que a rede tem uma excelente capacidade de generalização, mas se for considerada a ordem de grandeza dos valores preditos ($10^{-1}$), os erros quadráticos médios estão apenas a uma ordem de grandeza abaixo.

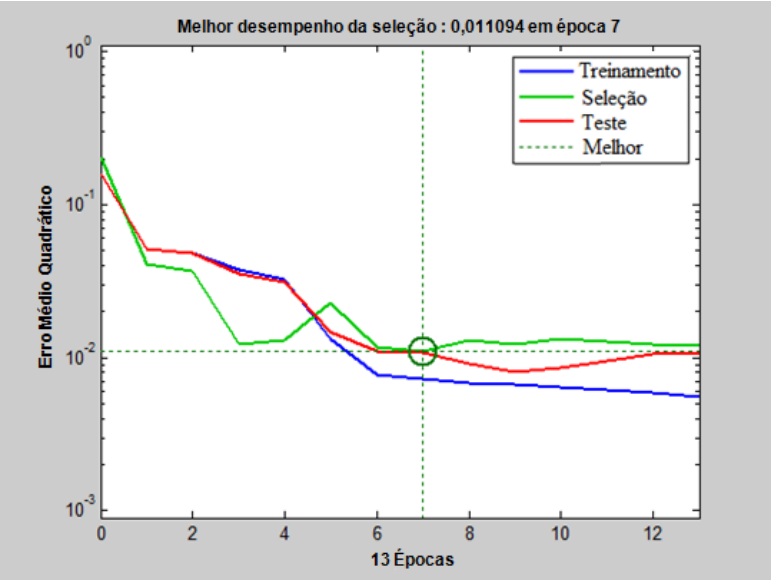



**Figura 153** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto

A Figura 154 mostra o mau desempenho na etapa de treinamento, que não consegue prever valores acima de 0,5.

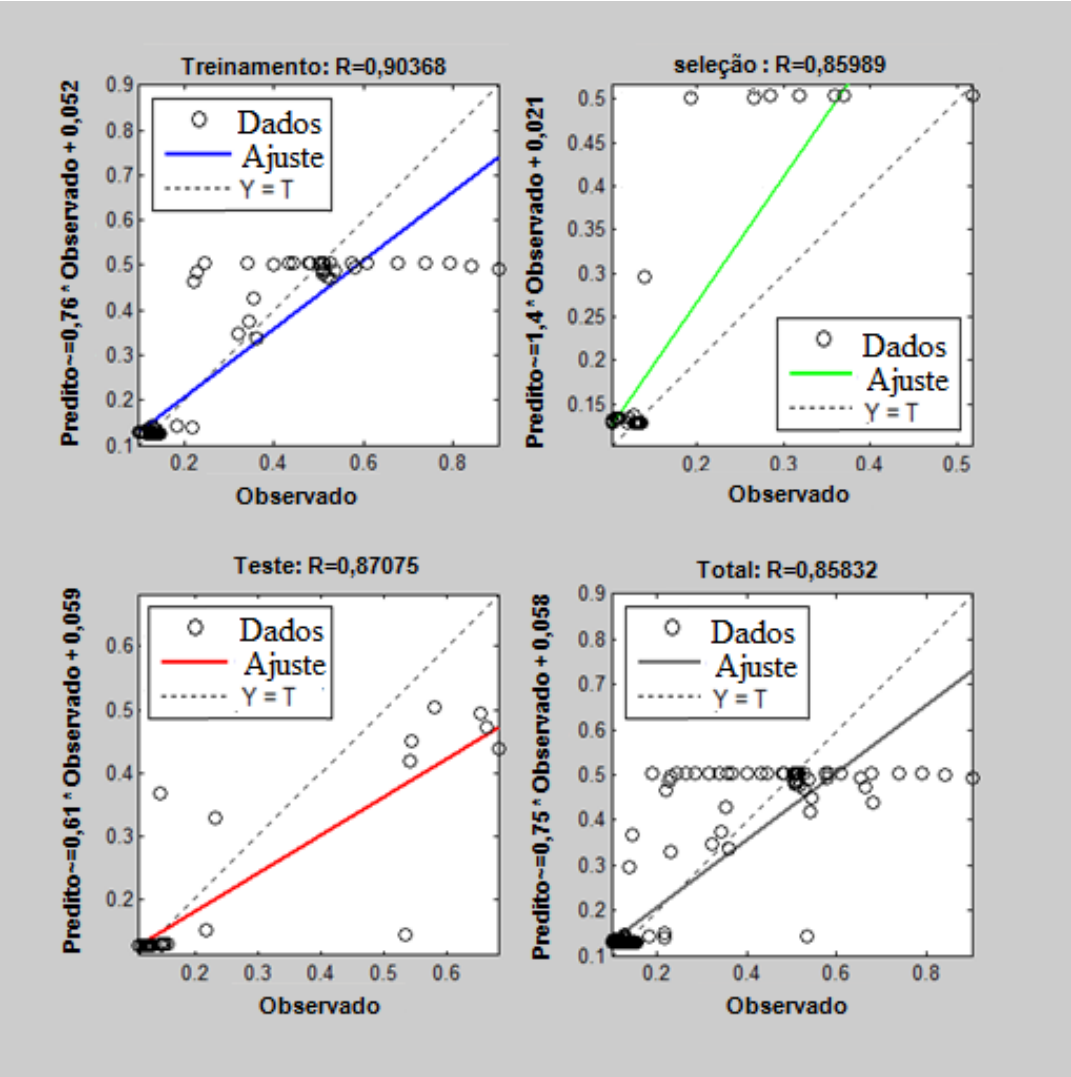



**Figura 154** – Desempenho da rede com três camadas escondidas na predição do índice de fluidez no secador D-502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

A dispersão dos dados e as inclinações das retas mostram um mau funcionamento das redes. Os dados com valores mais elevados não conseguiram ser bem representados. Talvez a utilização de funções logarítmicas contornasse esta questão.

#### 5.4.2.1.2. Teor de solúveis em xileno

Os dados foram divididos entre a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos (HOMO) e copolímeros de impacto (HECO), cada qual com distintos pontos de amostragem, precisamente, o filtro F-300, após a produção do homopolímero/copolímero randômico e o secador D 502, de onde o polímero produzido segue para os silos.

##### 5.4.2.1.2.1. Teor de solúveis em xileno - Homopolímeros e copolímeros randômicos

O teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos é analisado na saída do filtro F-300 e na saída do secador D-502, antes de encaminhar o polímero produzido para a silagem.

###### 5.4.2.1.2.1.1. Filtro F-300

As amostras coletadas no filtro manga F-300 são homopolímeros/copolímeros randômicos que podem seguir para a produção de copolímeros de impacto ou para uma seção lavagem com vapor para posterior silagem de homopolímeros ou copolímeros randômicos. Os dados utilizados nesta seção referem-se a homopolímeros/copolímeros randômicos que serão enviados para produção de copolímero de impacto.

As variáveis de processo referentes à produção de copolímeros de impacto não são esperadas de afetar as propriedades do produto coletado neste equipamento e os termos utilizados no cálculo dos componentes principais podem ser excessivos e atuar de maneira negativa na descrição de propriedades. Além disso, como os esses componentes são combinações lineares ponderadas das variáveis de processo (MARTIN *ET AL*,2002), é natural que correlações não lineares não sejam consideradas, o que pode resultar em má adequação de dados durante sua apresentação às redes. Os resultados obtidos para as redes com uma, duas e três camadas escondidas estão apresentados a seguir.

A Tabela 69 mostra as 10 melhores redes obtidas de um total de 100 redes geradas para a estimação do teor de solúveis em xileno de produtos coletados no F-300.

**Tabela 69** - 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na saída do F-300. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | 0,7648 | 0,0041 | 0,4440 | 0,4842 | 0,5556 |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | 0,7073 | 0,0651 | 0,0587 | 0,1360 | 0,6195 |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | 0,6979 | 0,0226 | 0,0948 | 0,4460 | 0,6289 |
| **MLP 5:5 – 3 – 1:1** | 0,6721 | 0,0214 | 0,0751 | 0,3991 | 0,6556 |
| **MLP 5:5 – 8 - 1:1** | 0,6760 | 0,0522 | 0,0975 | 0,5000 | 0,6567 |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | 0,6558 | 0,0256 | 0,1318 | 0,2676 | 0,6715 |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | 0,6543 | 0,0587 | 0,0691 | 0,5211 | 0,6725 |
| **MLP 5:5 – 6 – 1:1** | 0,6510 | 0,0003 | 0,1831 | 0,3838 | 0,6760 |
| **MLP 5:5 – 7 – 1:1** | 0,6356 | 0,0593 | 0,0469 | 0,4971 | 0,6935 |
| **MLP 5:5 – 4 – 1:1** | 0,6403 | 0,0491 | 0,0674 | 0,2874 | 0,6972 |

Os coeficientes de correlação das demais redes, que não a selecionada, foram em sua grande maioria negativos (não apresentados), indicando obtenção de redes não adequadas as dados apresentados. As redes com 15 neurônios na camada escondida não foram considerados para termos de análises devido ao elevado número de parâmetros obtidos (para o caso de 5 variáveis de entrada são gerados 106 parâmetros). Para tanto, seriam necessários, no mínimo, 318 dados para treinamento, seleção e teste.

As funções de ativação utilizadas e dispostas na Tabela 70 indicam uma forte tendência a não linearidade do sistema, uma vez que, dentre as 10 melhores redes obtidas, nenhuma apresenta a função linear na camada escondida e apenas a 40% delas utilizam esta função na camada de saída.

**Tabela 70** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes de uma camada escondida obtida na descrição do teor de solúveis em xileno de amostras coletadas no filtro F-300

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 3 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 8 - 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 6 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 7 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 4 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |

A Figura 155 mostra os erros médios quadráticos para as fases de treinamento, seleção e teste. É possível observar que os erros não são baixos e aumentam conforme mais épocas são apresentadas às redes em treinamento. No caso da seleção, que é a etapa responsável pela definição da parada do treinamento, observa-se que a 5° época de apresentação é a fase em que os pesos e *biases* obtidos são os mais adequados para a generalização das redes.

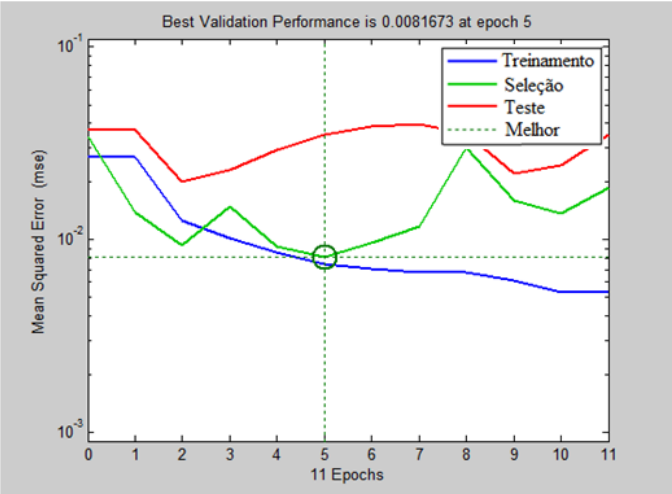



**Figura 155** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de XS na saída do filtro F-300

A Figura 156 mostra as relações entre dados preditos e observados, os coeficientes de correlação obtidos e as inclinações das retas e coeficientes lineares para as fases de treinamento, seleção e teste.

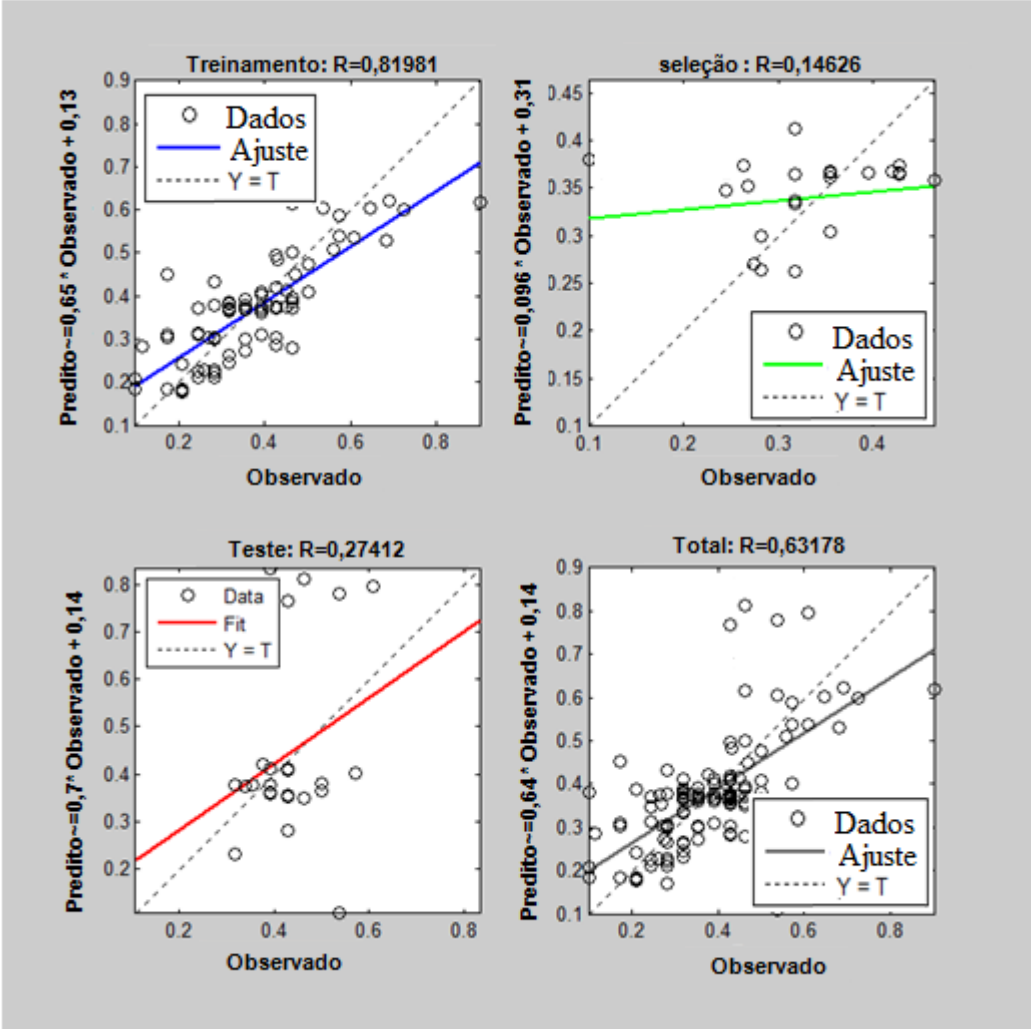



**Figura 156** - Desempenho da rede com uma camada escondida. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

Os dados para treinamento e teste parecem estar concentrados na primeira metade do intervalo considerado (0,1 a 0,9), conforme a Figura 156, enquanto os de seleção estão na segunda metade. Esta pode ser a causa de erros elevados nas etapas de seleção e teste. A questão pode ser contornada a partir de melhor seleção de dados para treinamento, seleção e teste, de forma a uniformizar a faixa de dados de cada etapa. É importante salientar que, embora o algoritmo utilizado para construção e treinamento das redes considere a divisão dos dados em 60% para treinamento, 20% para seleção e 20% para teste, a função utilizada para

gerenciar esta divisão a fazia em blocos, sendo assim, os primeiros 60% da faixa de dados foram reservados ao treinamento, os 20% seguintes à seleção e os últimos 20% foram reservados ao teste. Os dados haviam sido previamente distribuídos de forma aleatória na tentativa de eliminar qualquer tipo de tendência na formação dos blocos. Mesmo assim, não foi possível evitar a segregação observada. Talvez a escolha manual dos dados, embora trabalhosa, fosse mais eficiente.

As redes com duas camadas escondidas estão resumidas na Tabela 71, onde são apresentados os coeficientes de determinação, as razões SD e a dimensão das redes, constituída pelo número de neurônios e de camadas escondidas.

**Tabela 71** – 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na saída do filtro F-300. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 -3 - 1 – 1:1** | 0,6959 | 0,0796 | 0,1565 | 0,1989 | 0,6308 |
| **MLP 5:5 -2 - 3 – 1:1** | 0,6913 | 0,0703 | 0,1005 | 0,3493 | 0,6360 |
| **MLP 5:5 – 3 – 2 – 1:1** | 0,6882 | 0,0786 | 0,0592 | 0,4548 | 0,6394 |
| **MLP 5:5 – 4 – 3 – 1:1** | 0,6545 | 0,0629 | 0,2091 | 0,5245 | 0,6722 |
| **MLP 5:5 – 5 – 2 – 1:1** | 0,6376 | 0,0120 | 0,1057 | 0,4279 | 0,6885 |

Os coeficientes de determinação foram muito baixos, o que mostra que as redes de duas camadas escondidas são inadequadas para descrever o teor de solúveis em xileno a partir dos dados apresentados.

As redes de três camadas geradas são mostradas na tabela 72.

**Tabela 72 -** 5 melhores redes neuronais com 3 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na saída do filtro F-300. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 3 - 1 – 2 – 1:1** | 0,5831 | 0,0608 | 0,1243 | 0,1506 | 0,7383 |
| **MLP 5:5 – 1 - 3 – 3 – 1:1** | 0,5552 | 0,0464 | 0,1868 | 0,3691 | 0,7628 |
| **MLP 5:5 – 1 - 1 – 3 – 1:1** | 0,5359 | 0,0237 | 0,1025 | 0,3828 | 0,7794 |
| **MLP 5:5 – 2 - 2 – 2 – 1:1** | 0,4374 | 0,0927 | 0,1231 | 0,3378 | 0,8580 |
| **MLP 5:5 – 1 - 3 – 2 – 1:1** | 0,3845 | 0,0158 | 0,1531 | 0,1964 | 0,9240 |

As redes de três camadas também não foram bem sucedidas em descrever os dados apresentados. Mais uma vez, a solução pode estar na adequação dos dados de entrada.

#### 5.4.2.1.2.1.2. Secador D-502

O primeiro caso analisado é o de redes com uma camada escondida. A Tabela 73 resume os parâmetros obtidos para as 10 melhores redes construídas. As funções de ativação utilizadas pelas redes estão na Tabela 74.

**Tabela 73 -** 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | 0,4828 | 0,1799 | 0,0000 | 0,1551 | 0,6590 |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | 0,4175 | 0,4901 | 0,0891 | 0,3289 | 0,7016 |
| **MLP 5:5 – 6 – 1:1** | 0,3982 | 0,4764 | 0,0478 | 0,2439 | 0,7139 |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | 0,3448 | 0,0906 | 0,0003 | 0,0228 | 0,7484 |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | 0,3164 | 0,4671 | 0,1116 | 0,3219 | 0,7590 |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | 0,3120 | 0,0996 | 0,0987 | 0,1934 | 0,7627 |
| **MLP 5:5 – 2 – 1:1** | 0,3075 | 0,5214 | 0,1050 | 0,3037 | 0,7629 |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | 0,3085 | 0,3538 | 0,0060 | 0,1651 | 0,7708 |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | 0,3257 | 0,5425 | 0,0000 | 0,2575 | 0,7791 |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | 0,3019 | 0,4978 | 0,0986 | 0,1194 | 0,7808 |

**Tabela 74** - Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes de uma camada escondida obtida na descrição do teor de solúveis em xileno de amostras coletadas no secador D-502

| Redes | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 6 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 2 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |

Neste caso, os componentes principais também têm influência negativa, uma vez que termos que não interferem nas propriedades de homopolímeros e copolímeros randômicos, como por exemplo, a vazão de propeno, de eteno e hidrogênio nos reatores R 401 e R402, estão presentes na formação das novas variáveis (componentes principais).

Os coeficientes de determinação observados na Tabela 73 são baixos. Bem como as inclinações das retas entre dados observados e preditos (não mostrado). A Figura 157 mostra esses parâmetros para a rede **MLP 5:5 – 2 – 1:1** com funções de ativação Logística e Logística simétrica. Nota-se nesta figura o coeficiente de correlação negativo na etapa de teste.

É interessante notar que em todos os casos onde não houve adequação das redes aos dados os valores das razões SD são elevados, acima de 0,3.

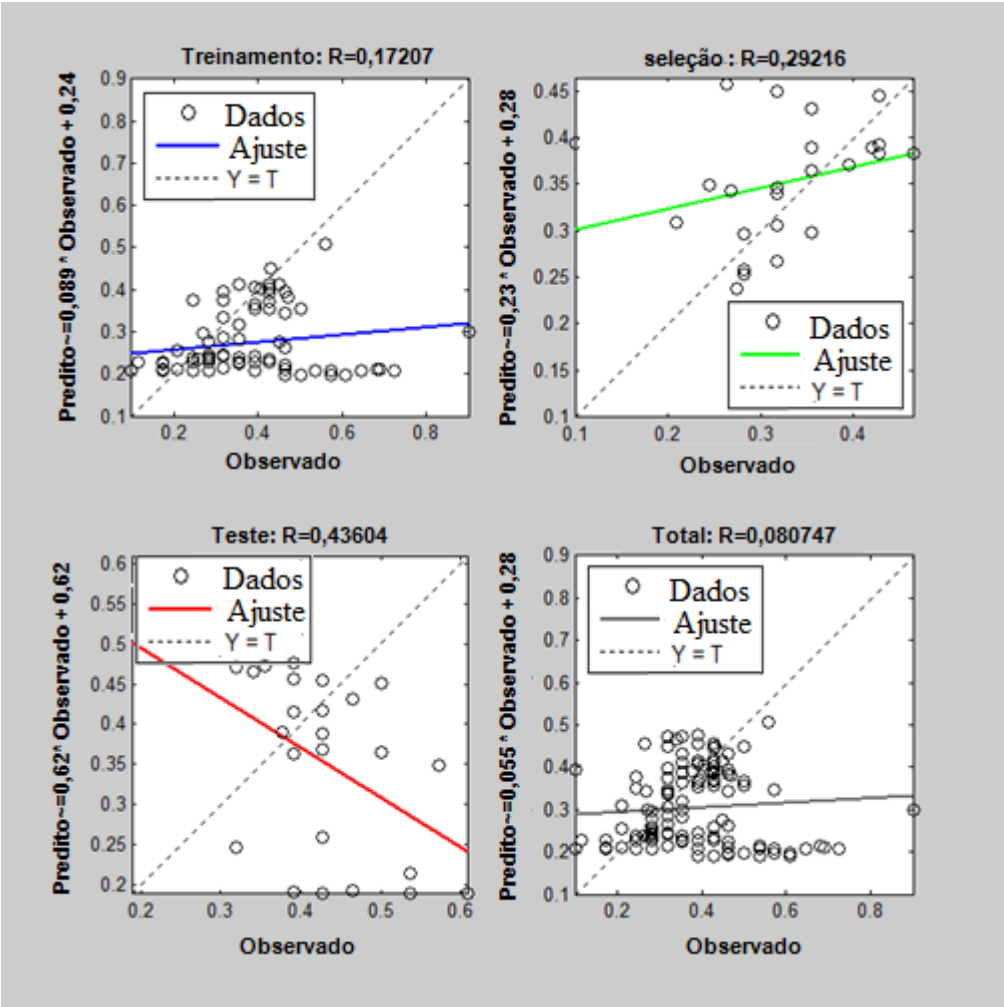



**Figura 157** - Desempenho da rede MLP 5:5 – 2 – 1:1 com uma camada escondida. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

Mais uma vez, os dados de treinamento estão agrupados em uma região e os de seleção em outra, o que pode ter contribuído de maneira negativa para o ajuste dos pesos e *biases* durante a fase de treinamento.

As redes com duas camadas estão representadas na Tabela 75.

**Tabela 75** - 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 2 – 4 – 1:1** | 0,3728 | 0,0229 | 0,0571 | 0,1528 | 0,7268 |
| **MLP 5:5 – 3 – 4 – 1:1** | 0,3639 | 0,0008 | 0,0012 | 0,0652 | 0,7463 |
| **MLP 5:5 – 5 – 4 – 1:1** | 0,3006 | 0,0645 | 0,1182 | 0,1027 | 0,7675 |
| **MLP 5:5 – 3 – 1 – 1:1** | 0,2617 | 0,6136 | 0,0807 | 0,3204 | 0,7873 |
| **MLP 5:5 – 4 – 3 – 1:1** | 0,2378 | 0,6665 | 0,0462 | 0,3101 | 0,8000 |

Para as redes com duas camadas escondidas, houve piora nos coeficientes de determinação obtidos. Além de valores elevados de razão SD.

A Tabela 76 mostra as redes com três camadas escondidas.

**Tabela 76** – 5 melhores redes neuronais com 3 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 3 – 2 – 2 – 1:1** | 0,4441 | 0,3686 | 0,0934 | 0,1210 | 0,6882 |
| **MLP 5:5 – 2 – 3 – 3 – 1:1** | 0,3531 | 0,3523 | 0,0396 | 0,1850 | 0,7511 |
| **MLP 5:5 – 2 – 1 – 3 – 1:1** | 0,3441 | 0,6618 | 0,0261 | 0,3697 | 0,7513 |
| **MLP 5:5 – 1 – 1 – 3 – 1:1** | 0,3015 | 0,5676 | 0,0915 | 0,3279 | 0,7664 |
| **MLP 5:5 – 3 – 3 – 3 – 1:1** | 0,2605 | 0,6026 | 0,0040 | 0,1939 | 0,7879 |

Embora os coeficientes de determinação da seleção tenham melhorado em relação aos obtidos para as redes de uma e duas camadas escondidas, os coeficientes obtidos na fase de teste continuam muito ruins, assim como as razões SD.

De uma forma geral, a utilização de cinco componentes principais como variáveis de entrada não fornece redes capazes de representar adequadamente os dados na estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos.

#### 5.4.2.1.2.2. Solúveis em xileno - Copolímero de impacto

##### 5.4.2.1.2.2.1. Secador D-502

As 10 melhores redes com uma camada escondida, em termos de razão SD, estão mostradas na Tabela 77, enquanto a Tabela 78 mostra as funções de ativação utilizadas nestas mesmas redes.

**Tabela 77** – 10 melhores redes neuronais com 1 camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Rede | $R^2$ teste | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | 0,9126 | 0,7604 | 0,6548 | 0,8039 | 0,2923 |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | 0,9107 | 0,8015 | 0,7067 | 0,8168 | 0,2956 |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | 0,9049 | 0,6649 | 0,8847 | 0,8636 | 0,3049 |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | 0,9040 | 0,5502 | 0,7260 | 0,7736 | 0,3063 |
| **MLP 5:5 – 20 - 1:1** | 0,9041 | 0,8433 | 0,8891 | 0,8949 | 0,3066 |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | 0,8987 | 0,5613 | 0,8802 | 0,8342 | 0,3148 |
| **MLP 5:5 – 16 – 1:1** | 0,8976 | 0,6637 | 0,9541 | 0,8745 | 0,3175 |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | 0,8950 | 0,6931 | 0,7701 | 0,8304 | 0,3205 |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | 0,8940 | 0,8393 | 0,9241 | 0,8743 | 0,3220 |
| **MLP – 5:5 – 9 – 1:1** | 0,8930 | 0,7726 | 0,8144 | 0,8448 | 0,3235 |

**Tabela 78** – Funções de ativação utilizadas no treinamento das redes apresentadas na Tabela 77

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 20 - 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 5:5 – 16 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 5:5 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP – 5:5 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |

Nesta primeira abordagem, foram construídas redes de 1 camada escondida. Os valores do fator de determinação ($R^2$) e razão SD indicam adequação não muito boa e são inferiores em qualidade, se comparados com os obtidos para as redes com TEAL/Donor, Split R401 e C2 ligado como variáveis de entrada.

A evolução dos erros ao longo das épocas está representada na Figura 158.

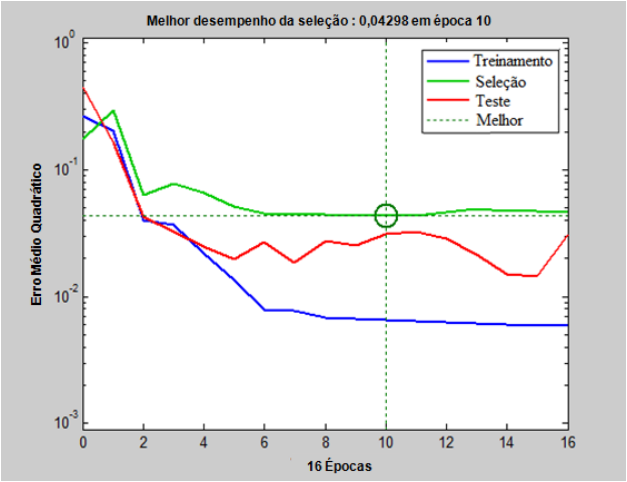



**Figura 158** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de XS na produção de copolímeros de impacto

A Figura 159 mostra as curvas entre os dados preditos e observados nas diversas etapas de treinamento. Conforme apresentado na Tabela 77, os coeficientes de correlação não foram adequados, principalmente nas fases de seleção e teste, o que pode ser verificado na Figura 158, onde os erros médios quadráticos de predição são mostrados em forma de gráfico em função das épocas. Nota-se, por esta figura, que a partir da 16° época, há um super especialização da rede, ou seja, ela se adéqua somente aos dados utilizados para treinamento, qualquer outro dado fora deste conjunto não consegue ser bem representado.

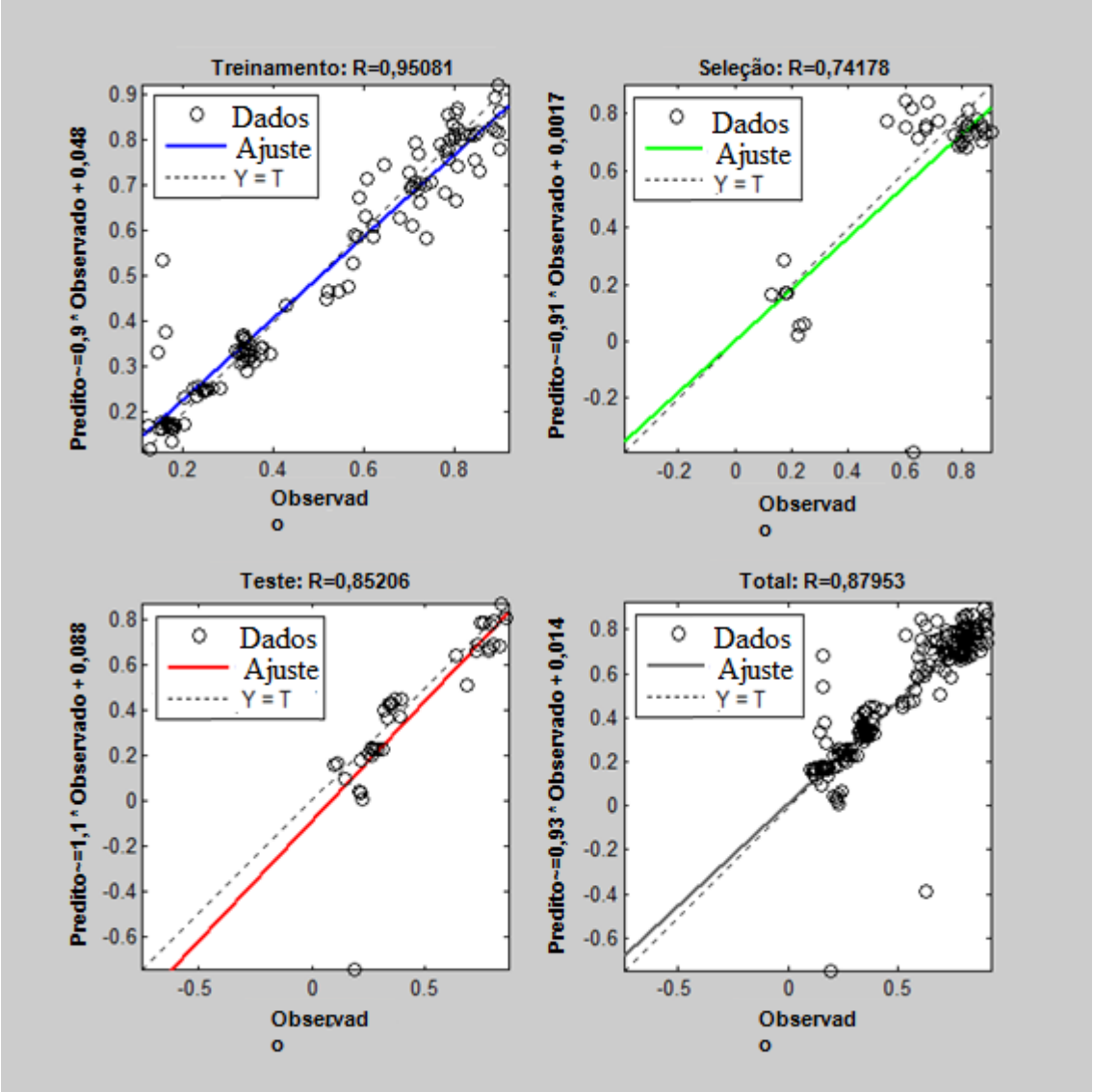



**Figura 159** – Desempenho da rede com uma camada escondida. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

Na tentativa de obter melhores parâmetros, redes de duas camadas foram construídas e treinadas. A Tabela 79 mostra as 5 melhores redes com duas camadas escondidas obtidas.

**Tabela 79** - 5 melhores redes neuronais com 2 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 - 4 – 2 – 1:1** | 0,9054 | 0,8511 | 0,8157 | 0,8724 | 0,3041 |
| **MLP 5:5 - 4 – 1 – 1:1** | 0,9048 | 0,6865 | 0,8895 | 0,8668 | 0,3052 |
| **MLP 5:5 – 5 – 3 – 1:1** | 0,8946 | 0,8615 | 0,9582 | 0,9060 | 0,3210 |
| **MLP 5:5 – 3 – 5 – 1:1** | 0,8897 | 0,7746 | 0,9683 | 0,8907 | 0,3285 |
| **MLP 5:5 – 5 – 5 – 1:1** | 0,8885 | 0,7995 | 0,9714 | 0,8879 | 0,3302 |

Os erros médios quadráticos estão representados na Figura 160.

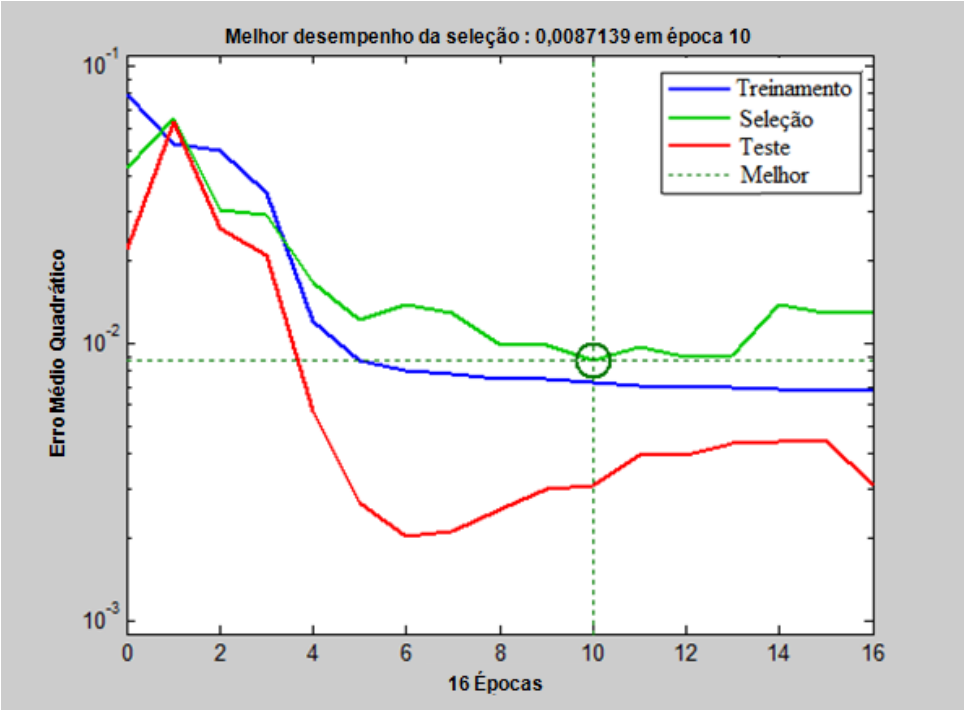



**Figura 160** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de XS na produção de copolímeros de impacto

Os coeficientes de correlação da Figura 161 mostram boa correlação entre os dados previstos e observados. As inclinações das curvas são muito próximas da ideal, assim como seus coeficientes lineares.

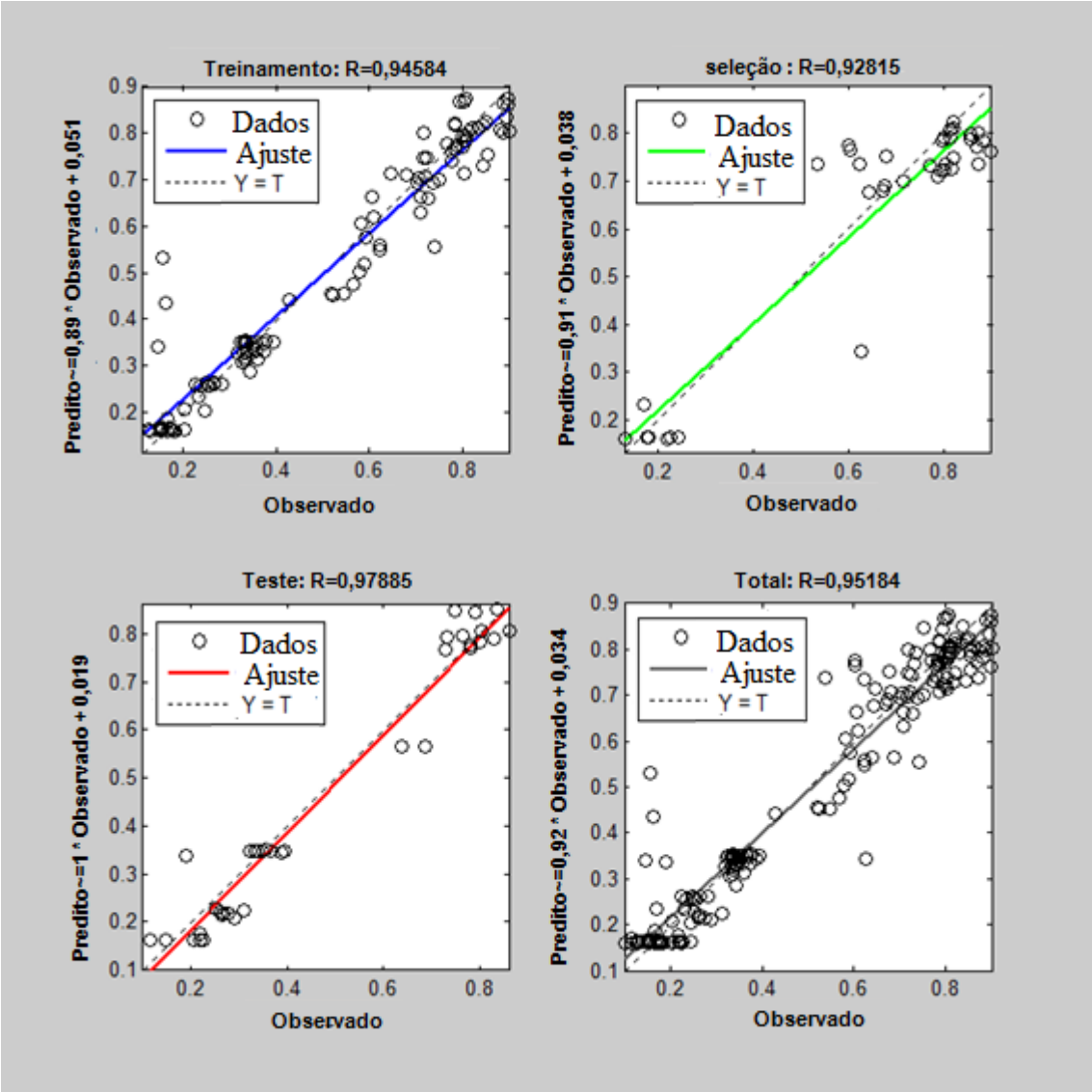



**Figura 161** – Desempenho da rede com duas camadas escondidas. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

Redes com três camadas foram obtidas para termos de comparação e avaliação de desempenho. A Tabela 80 mostra as cinco melhores redes obtidas no Matlab® R2009a *Neural Network Tools*.

**Tabela 80** - 5 melhores redes neuronais com 3 camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto. Foram utilizados 5 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 5:5 – 2 – 3 – 2 – 1:1** | 0,8853 | 0,8126 | 0,9222 | 0,8813 | 0,3353 |
| **MLP 5:5 – 3 – 1 – 1 – 1:1** | 0,8734 | 0,7508 | 0,7658 | 0,8339 | 0,3524 |
| **MLP 5:5 – 1 – 3 – 3 – 1:1** | 0,8720 | 0,7755 | 0,9581 | 0,8762 | 0,3539 |
| **MLP 5:5 – 1 – 3 – 2 – 1:1** | 0,8636 | 0,8110 | 0,9456 | 0,8759 | 0,3653 |
| **MLP 5:5 – 3 – 2 – 3 – 1:1** | 0,8666 | 0,8181 | 0,9357 | 0,8742 | 0,3724 |

A Figura 162 mostra a evolução do erro médio quadrático para as fases de treinamento, seleção e teste. Esta figura mostra o momento onde a rede começa a apresentar super especialização, impedindo, a partir daí, que novos dados sejam corretamente representados. Este ação ocorre logo na 4° época, o que não permitiu um ajuste adequado dos pesos e *biases*.

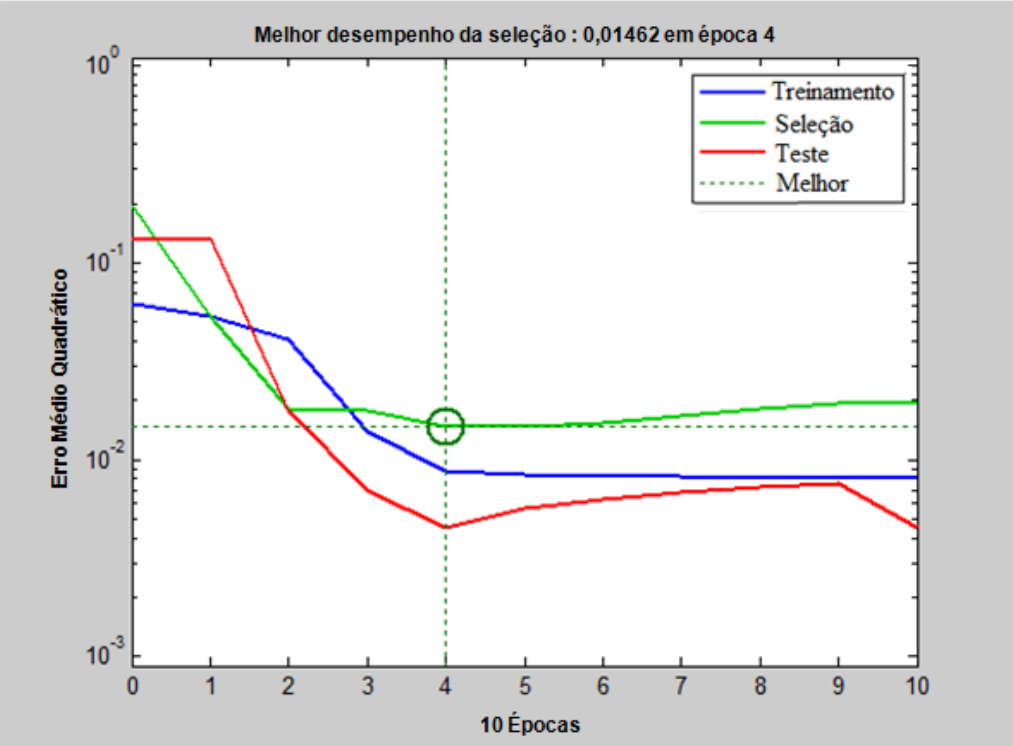



**Figura 162** - Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas. Variáveis de entrada: 5 componentes principais. Estimação de XS na produção de copolímeros randômicos

A Figura 163 mostra os coeficientes de correlação e as inclinações das retas de regressão dos obtidas entre os dados previstos pela rede MLP 5:5 – 1 – 3 – 3 – 1:1 de três camadas e os dados observados.

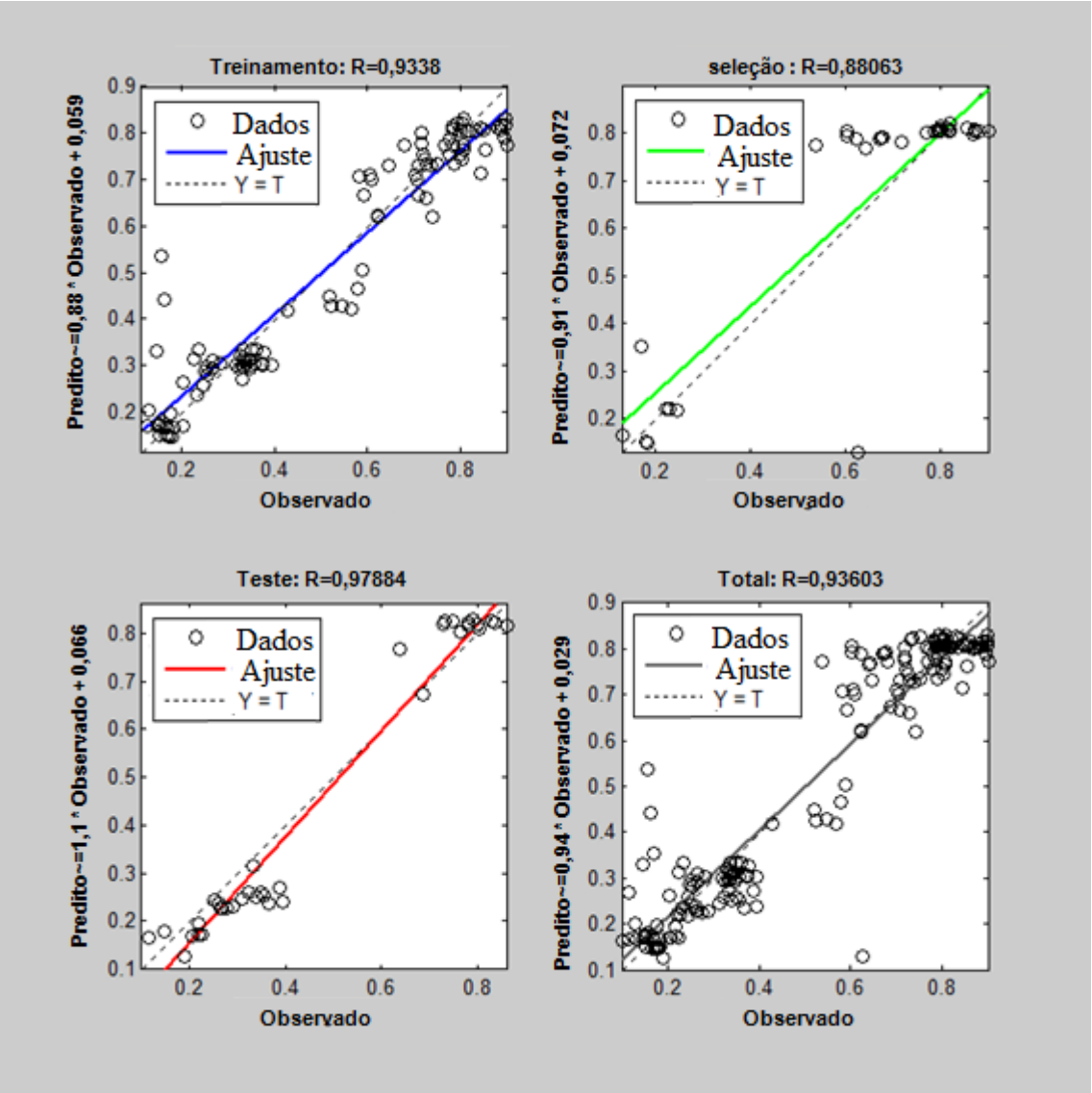



**Figura 163** - Desempenho da rede com três camadas escondidas. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 5 componentes principais

Os dados se mostram segregados em dois padrões, um para elevados MFIs e outro para baixos MFIs. Talvez, neste caso se justificaria a utilização de redes de base radial (RBF) para classificação e redes de camadas múltiplas em série para identificação do processo. Comparando-se o desempenho das três arquiteturas em questão, Figuras 159, 161 e 163, a rede com duas camadas parece ser a melhor opção.

Em relação às redes obtidas no treinamento de variáveis selecionadas pelos operadores da planta, é notório que as redes que utilizaram 5 componentes principais possuem desempenho ruim. Este fato pode ser explicado baseando-se na dependência linear entre variáveis associadas pela análise de componentes principais. Além disso, foi utilizada quantidade de componentes responsável por explicar apenas 70% da variância dos dados. Uma alternativa é a utilização de mais variáveis de entrada.

#### 5.4.2.2. 10 componentes principais

De forma a verificar a influência do número de componentes principais como variáveis de entrada das redes, foram adicionados mais cinco variáveis às cinco originais da seção anterior. Entretanto, para seguir a heurística de treinamento que profere que a quantidade de dados dever ser, no mínimo, igual a três vezes o número de parâmetros, para as redes de uma única camada, o número máximo de neurônios utilizados foi cinco. Seguindo este critério, as quarenta e cinco primeiras redes contêm um máximo de 61 parâmetros. Para que fosse gerado um universo de 100 amostras, foram criadas redes com até 20 neurônios na camada escondida, mesmo que o número de parâmetros ultrapassasse o máximo permitido, devido ao número limitado de dados de entrada.

##### 5.4.2.2.1. Índice de fluidez

O índice de fluidez foi estimado na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos e de copolímeros de impacto em pontos distintos ao longo da produção. Para referência, consultar a Figura 94.

###### 5.4.2.2.1.1. Índice de fluidez - Homopolímero e copolímero randômico

As amostras foram coletadas no primeiro reator *bulk Loop* R201, no filtro F300 e no secador D502.

#### 5.4.2.2.1.1.1. Reator *loop* R-201

As redes com uma camada escondida para estimação do índice de fluidez de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do primeiro reator *loop* estão representadas na Tabela 81. Em relação às redes correspondentes que utilizam cinco componentes principais como variáveis de entrada, pode ser notada uma ligeira melhora nos coeficientes de correlação das etapas de treinamento e seleção, mas a generalização das redes continuou bastante fraca, como pode ser compreendido dos coeficientes da etapa de teste. As razões SD foram um pouco melhores para as redes com 10 componentes principais, devido à melhor desempenho na etapa de treinamento.

**Tabela 81** – 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do reator R201. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,7810 | 0,5702 | 0,0626 | 0,4623 | 0,4777 |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | 0,7506 | 0,5208 | 0,0360 | 0,3979 | 0,5099 |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | 0,7466 | 0,4035 | 0,0003 | 0,5044 | 0,5137 |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | 0,7302 | 0,3818 | 0,1790 | 0,3087 | 0,5308 |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | 0,7321 | 0,1806 | 0,0256 | 0,4160 | 0,5309 |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | 0,7377 | 0,1828 | 0,0001 | 0,0338 | 0,5399 |
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | 0,7129 | 0,4266 | 0,0010 | 0,5229 | 0,5483 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,7067 | 0,0046 | 0,1046 | 0,1740 | 0,5535 |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | 0,6840 | 0,3765 | 0,0084 | 0,3566 | 0,5733 |
| **MLP 10:10 – 3 – 1:1** | 0,6836 | 0,4390 | 0,0120 | 0,3599 | 0,5751 |

As funções de ativação utilizadas nas camadas interna e de saída estão representadas na Tabela 82.

**Tabela 82** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no reator R201 durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 3 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |

As redes com duas camadas escondidas seguem a tendência das redes com uma camada escondida, conforme pode ser observado na Tabela 83. As funções de ativação utilizada foram as do tipo logística simétrica para os neurônios das camadas escondidas e linear para os neurônios da camada de saída.

**Tabela 83** – 10 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do reator R201. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 4 – 2 – 1:1** | 0,6793 | 0,4249 | 0,0314 | 0,5820 | 0,5776 |
| **MLP 10:10 – 4 – 5 – 1:1** | 0,6722 | 0,3571 | 0,0167 | 0,1602 | 0,5850 |
| **MLP 10:10 – 5 – 3 – 1:1** | 0,6405 | 0,0951 | 0,0113 | 0,2836 | 0,6126 |
| **MLP 10:10 – 2 – 4 – 1:1** | 0,6079 | 0,1157 | 0,0074 | 0,3319 | 0,6406 |
| **MLP 10:10 – 5 – 1 – 1:1** | 0,6036 | 0,2331 | 0,5387 | 0,5018 | 0,6423 |

As redes com três camadas estão representadas na Tabela 84.

**Tabela 84** – 10 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do reator R201. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 - 2 – 3 – 3 – 1:1** | 0,5808 | 0,0010 | 0,0200 | 0,0383 | 0,6958 |
| **MLP 10:10 – 3 – 1 – 3 – 1:1** | 0,5002 | 0,2912 | 0,0890 | 0,4072 | 0,7211 |
| **MLP 10:10 – 3 – 3 – 2 – 1:1** | 0,4553 | 0,2528 | 0,0985 | 0,2922 | 0,7563 |
| **MLP 10:10 – 3 – 3 – 1 – 1:1** | 0,4346 | 0,2938 | 0,2131 | 0,3857 | 0,7673 |
| **MLP 10:10 – 1 – 1 – 2 – 1:1** | 0,4106 | 0,2650 | 0,2437 | 0,3408 | 0,7837 |

Melhores coeficientes de determinação para as etapas de treinamento e seleção e coeficientes baixos na etapa de teste conferem às redes características de super especialização, ou seja, baixa capacidade para generalização.

#### 5.4.2.2.1.1.2. Filtro F-300

Os *grades* tomados como amostra neste equipamento foram utilizados na produção de copolímero de impacto, ou seja, seguiram, para o reator fase gasosa R401.

Redes com uma camada escondida treinadas para estimação do índice de fluidez após saída do filtro F300 mostram coeficientes de determinação e razões SD apresentadas na Tabela 85. Os dados para a fase de treinamento são excepcionais, enquanto a fase de seleção se mostra apenas razoável e a fase de teste completamente inadequada. As redes mais uma vez se mostram com baixa capacidade de generalização.

**Tabela 85** – 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do índice de fluidez na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | 0,9937 | 0,7502 | 0,2853 | 0,2231 | 0,0562 |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | 0,9937 | 0,7856 | 0,0622 | 0,2733 | 0,0562 |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | 0,9930 | 0,7891 | 0,2602 | 0,5055 | 0,0593 |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | 0,9924 | 0,8031 | 0,1843 | 0,4754 | 0,0620 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,9924 | 0,8190 | 0,4012 | 0,5013 | 0,0621 |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | 0,9923 | 0,8287 | 0,0078 | 0,3717 | 0,0625 |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | 0,9921 | 0,6823 | 0,0303 | 0,2047 | 0,0631 |
| **MLP 10:10 – 15 – 1:1** | 0,9921 | 0,8161 | 0,0014 | 0,2284 | 0,0632 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,9918 | 0,8761 | 0,1788 | 0,5454 | 0,0644 |
| **MLP 10:10 – 3 – 1:1** | 0,9914 | 0,6989 | 0,0018 | 0,3125 | 0,0660 |

As funções de ativação utilizadas estão dispostas na Tabela 86

**Tabela 86** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no filtro F300

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 3 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |

As redes com duas camadas escondidas construídas e treinadas para estimação do índice de fluidez no filtro F300 estão descritas na Tabela 87. Os coeficientes de determinação das etapas de treinamento e seleção são superiores aos observados nas redes com duas camadas escondidas utilizando cinco componentes principais como variáveis de entrada (Tabela 58).

As razões SD são ligeiramente menores para as redes com dez componentes principais. Os valores de coeficiente de determinação para a fase teste são similares às redes de duas camadas com cinco componentes principais.

**Tabela 87** – 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 4 – 1 – 1:1** | 0,9924 | 0,7756 | 0,0576 | 0,2114 | 0,0636 |
| **MLP 10:10 – 4 – 5 – 1:1** | 0,9920 | 0,8833 | 0,0819 | 0,0769 | 0,0637 |
| **MLP 10:10 – 3 – 4 – 1:1** | 0,9920 | 0,7176 | 0,1217 | 0,3876 | 0,0637 |
| **MLP 10:10 – 5 – 4 – 1:1** | 0,9918 | 0,6321 | 0,4301 | 0,7213 | 0,0642 |
| **MLP 10:10 – 4 – 4 – 1:1** | 0,9918 | 0,7461 | 0,0308 | 0,5425 | 0,0645 |

A Figura 164 mostra as relações lineares entre dados preditos e observados na estimação do índice de fluidez para a rede com duas camadas escondidas selecionadas. É importante salientar que os dados de treinamento contaram com uma faixa de valores de saída (índice de fluidez) bem estreita, entre 0,10 e 0,35 (pontos normalizados), enquanto as etapas de seleção continha valores numa faixa mais ampla (0,10 a 0,90), este fato pode ter contribuído negativamente para o desempenho da rede, uma vez que a etapa de teste possui alguns valores preditos completamente errôneos. Apesar desta observação, a inclinação da reta e o coeficiente linear são adequados.

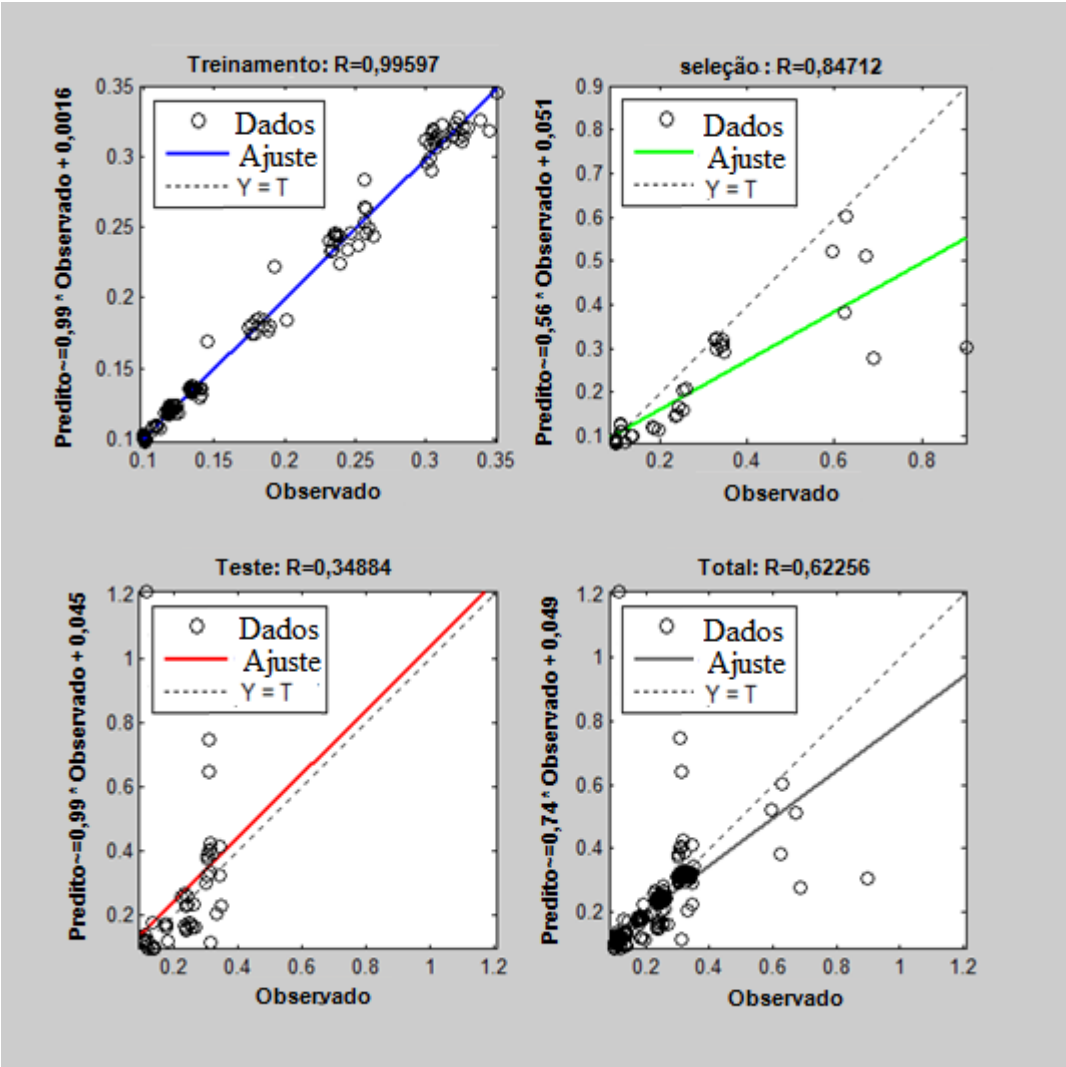



**Figura 164** - Desempenho da rede com duas camadas escondidas na predição do índice de fluidez após a saída do filtro F300. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais

Redes com três camadas escondidas estão representadas na Tabela 88, onde coeficientes de determinação para a fase de treinamento são bastante aceitáveis, conforme os obtidos para redes com três camadas escondidas e cinco componentes principais como variáveis de entrada.

**Tabela 88** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 3 – 2 – 3 – 1:1** | 0,9916 | 0,5836 | 0,4592 | 0,3599 | 0,0651 |
| **MLP 10:10 – 2 – 1 – 2 – 1:1** | 0,9895 | 0,6941 | 0,0074 | 0,2940 | 0,0727 |
| **MLP 10:10 – 3 – 3 – 2 – 1:1** | 0,9895 | 0,7684 | 0,0012 | 0,3321 | 0,0729 |
| **MLP 10:10 – 2 – 3 – 2 – 1:1** | 0,9888 | 0,7116 | 0,0055 | 0,2889 | 0,0752 |
| **MLP 10:10 – 2 – 3 – 3 – 1:1** | 0,9880 | 0,5637 | 0,1731 | 0,4236 | 0,0778 |

O coeficientes de determinação para as etapas de seleção e teste deixam claro a baixa capacidade de generalização das redes.

#### 5.4.2.2.1.1.3. Secador D-502

Os dados da Tabela 89 confirmam que as redes com uma camada escondida e dez componentes principais como variáveis de entrada oferecem melhores coeficientes de determinação para as fases de treinamento, seleção e teste. As razões SD estão razoáveis, com valores abaixo de 0,3 para algumas redes.

**Tabela 89** – 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | 0,9439 | 0,7816 | 0,1130 | 0,6731 | 0,2455 |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | 0,9363 | 0,6237 | 0,3455 | 0,6386 | 0,2595 |
| **MLP 10:10 – 2 – 1:1** | 0,9363 | 0,6738 | 0,7574 | 0,7766 | 0,2596 |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | 0,9281 | 0,2454 | 0,1593 | 0,5162 | 0,2765 |
| **MLP 10:10 – 1 – 1:1** | 0,9114 | 0,8296 | 0,8710 | 0,8904 | 0,3059 |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | 0,9097 | 0,7577 | 0,7090 | 0,7863 | 0,3101 |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | 0,9050 | 0,5838 | 0,0917 | 0,6105 | 0,3175 |
| **MLP 10:10 – 2 – 1:1** | 0,8965 | 0,7731 | 0,0005 | 0,5791 | 0,3406 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,8788 | 0,6959 | 0,5009 | 0,6375 | 0,3588 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,8737 | 0,6876 | 0,5780 | 0,5754 | 0,3655 |

A Tabela 90 mostra as funções de ativação utilizadas para cada rede da Tabela 89.

**Tabela 90** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no secador D502 durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 2 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 1 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 2 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |

A Figura 165 mostra a evolução dos erros médios quadráticos para todas as etapas.

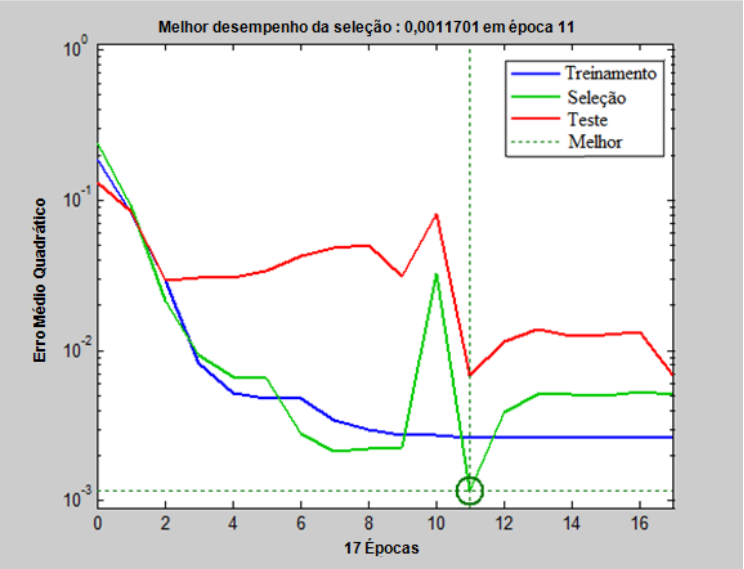



**Figura 165 -** Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 10 componentes principais. Estimação do índice de fluidez no secador D502 durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

Os erros médios quadráticos observados para as etapas de treinamento e seleção são relativamente baixos, se comparados às demais redes obtidas.

A Figura 166 mostra os coeficientes de correlação entre dados preditos e observados para todas as etapas. Além das inclinações e coeficientes lineares das retas.

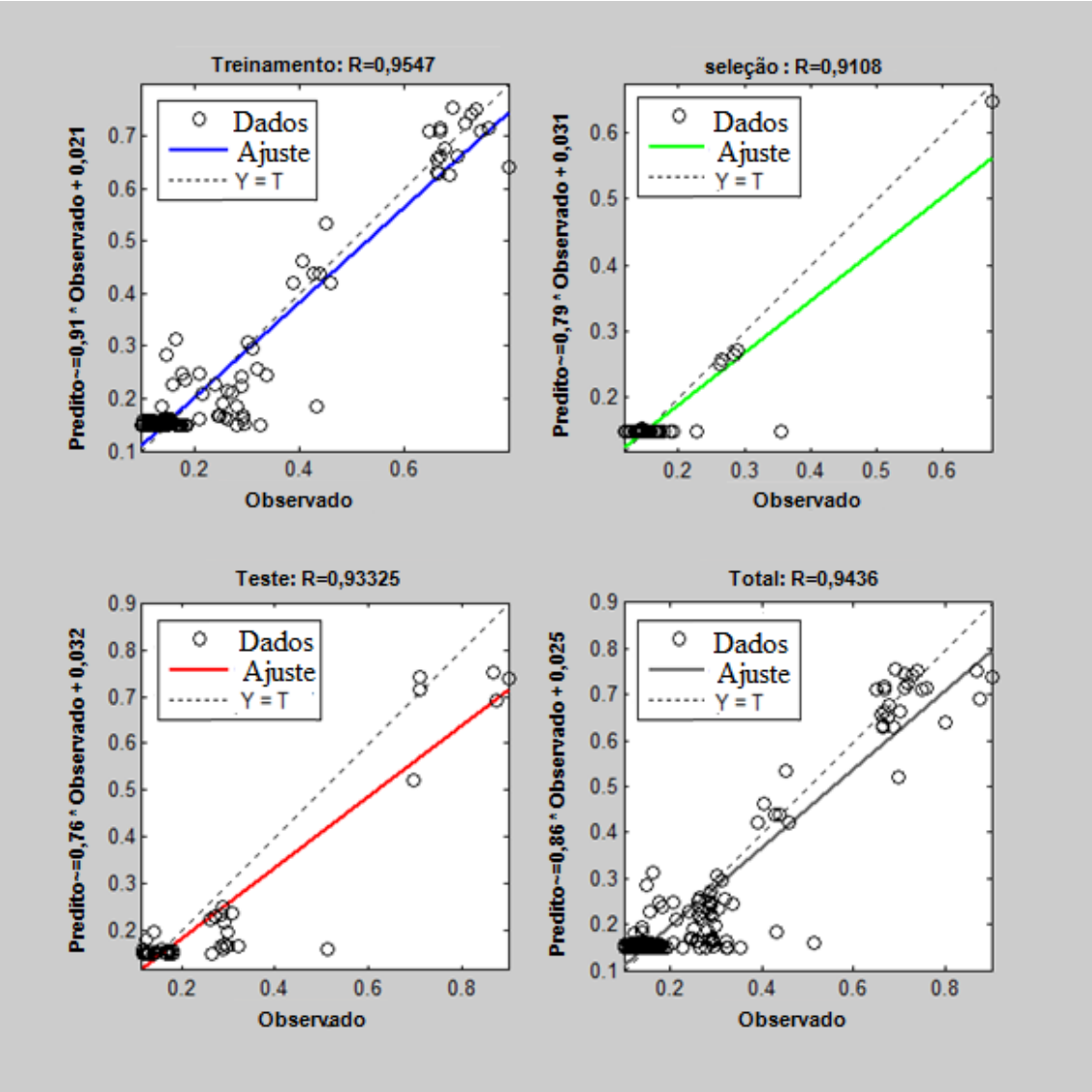



**Figura 166** - Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do índice de fluidez após a saída do secador D502 durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais

Embora os coeficientes de correlação sejam razoáveis, as inclinações das retas, principalmente no caso da seleção e do teste, não estão muito próximas de 1, mas mostram melhor desempenho da rede em relação ao caso em que uma camada escondida foi utilizada na arquitetura com cinco componentes principais como variáveis de entrada (Tabela 61).

As redes com duas camadas escondidas estão representadas na Tabela 91. Os coeficientes de determinação da fase de treinamento, neste caso, foram superiores aos das redes correspondentes quando se utilizaram cinco componentes principais como variáveis de entrada. A capacidade de generalização das redes é mais limitada, de acordo com os coeficientes para as etapas de seleção e treinamento.

**Tabela 91** – 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 5 – 3 – 1:1** | 0,9400 | 0,4895 | 0,6206 | 0,7840 | 0,2517 |
| **MLP 10:10 – 5 – 1 – 1:1** | 0,9242 | 0,9346 | 0,0609 | 0,5598 | 0,2834 |
| **MLP 10:10 – 1 – 2 – 1:1** | 0,8994 | 0,6703 | 0,7584 | 0,8001 | 0,3261 |
| **MLP 10:10 – 1 – 5 – 1:1** | 0,9026 | 0,6727 | 0,6819 | 0,6632 | 0,3339 |
| **MLP 10:10 – 2 – 1 – 1:1** | 0,8925 | 0,5931 | 0,2180 | 0,6073 | 0,3371 |

As redes com três camadas escondidas na Tabela 92 mostra tendência parecida à observada para as redes com duas camadas escondidas.

**Tabela 92** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 3 – 2 – 3 – 1:1** | 0,9315 | 0,6569 | 0,3736 | 0,6772 | 0,2691 |
| **MLP 10:10 – 1 – 1 – 3 – 1:1** | 0,9184 | 0,7035 | 0,5890 | 0,5861 | 0,2937 |
| **MLP 10:10 – 1 – 1 – 2 – 1:1** | 0,9021 | 0,6796 | 0,7846 | 0,8373 | 0,3268 |
| **MLP 10:10 – 2 – 3 – 2 – 1:1** | 0,8951 | 0,7430 | 0,7252 | 0,7384 | 0,3386 |
| **MLP 10:10 – 3 – 3 – 2 – 1:1** | 0,8876 | 0,7220 | 0,6444 | 0,6146 | 0,3448 |

#### 5.4.2.2.1.2. Índice de fluidez - Copolímero heterofásico

Foram selecionados e utilizados dados coletados no secador D502.

##### 5.4.2.2.1.2.1. Secador D-502

A Tabela 93 mostra os valores obtidos para redes neuronais com uma camada escondida. Os coeficientes de determinação obtidos para a fase de treinamento são adequados, de maneira similar aos obtidos no caso em que cinco componentes principais foram utilizados como variáveis de entrada (Tabela 65). Entretanto, os valores obtidos para as fases de seleção e teste não são razoáveis, mostrando uma baixa capacidade de generalização das redes.

A Tabela 94 mostra as funções de ativação utilizadas nas camadas interna e de saída. Em termos gerais, a rede MLP 10:10 – 9 – 1:1 com funções de ativação logística para camada escondida e linear para a camada de saída mostra o melhor conjunto de desempenho, entretanto, o coeficiente de correlação para a fase de teste se mostra negativo, conforme mostra gráfico da Figura 167.

**Tabela 93** – 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,9900 | 0,4604 | 0,0749 | 0,2128 | 0,1084 |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | 0,9761 | 0,2307 | 0,3567 | 0,1711 | 0,1672 |
| **MLP 10:10 – 15 – 1:1** | 0,9790 | 0,2804 | 0,0636 | 0,1990 | 0,1914 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,9623 | 0,7605 | 0,1983 | 0,6090 | 0,2318 |
| **MLP 10:10 – 2 – 1:1** | 0,9605 | 0,4291 | 0,1309 | 0,1416 | 0,2428 |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | 0,9358 | 0,2598 | 0,0146 | 0,5164 | 0,2784 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,9400 | 0,2562 | 0,5420 | 0,1280 | 0,2800 |
| **MLP 10:10 – 3 – 1:1** | 0,9504 | 0,1052 | 0,2355 | 0,1208 | 0,2971 |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | 0,9262 | 0,0774 | 0,0215 | 0,4334 | 0,3141 |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | 0,9473 | 0,4375 | 0,0926 | 0,4839 | 0,3251 |

**Tabela 94** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do índice de fluidez de amostras coletadas no secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | LINEAR | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 15 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 2 – 1:1** | LINEAR | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | LINEAR | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 3 – 1:1** | LINEAR | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | LINEAR | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |

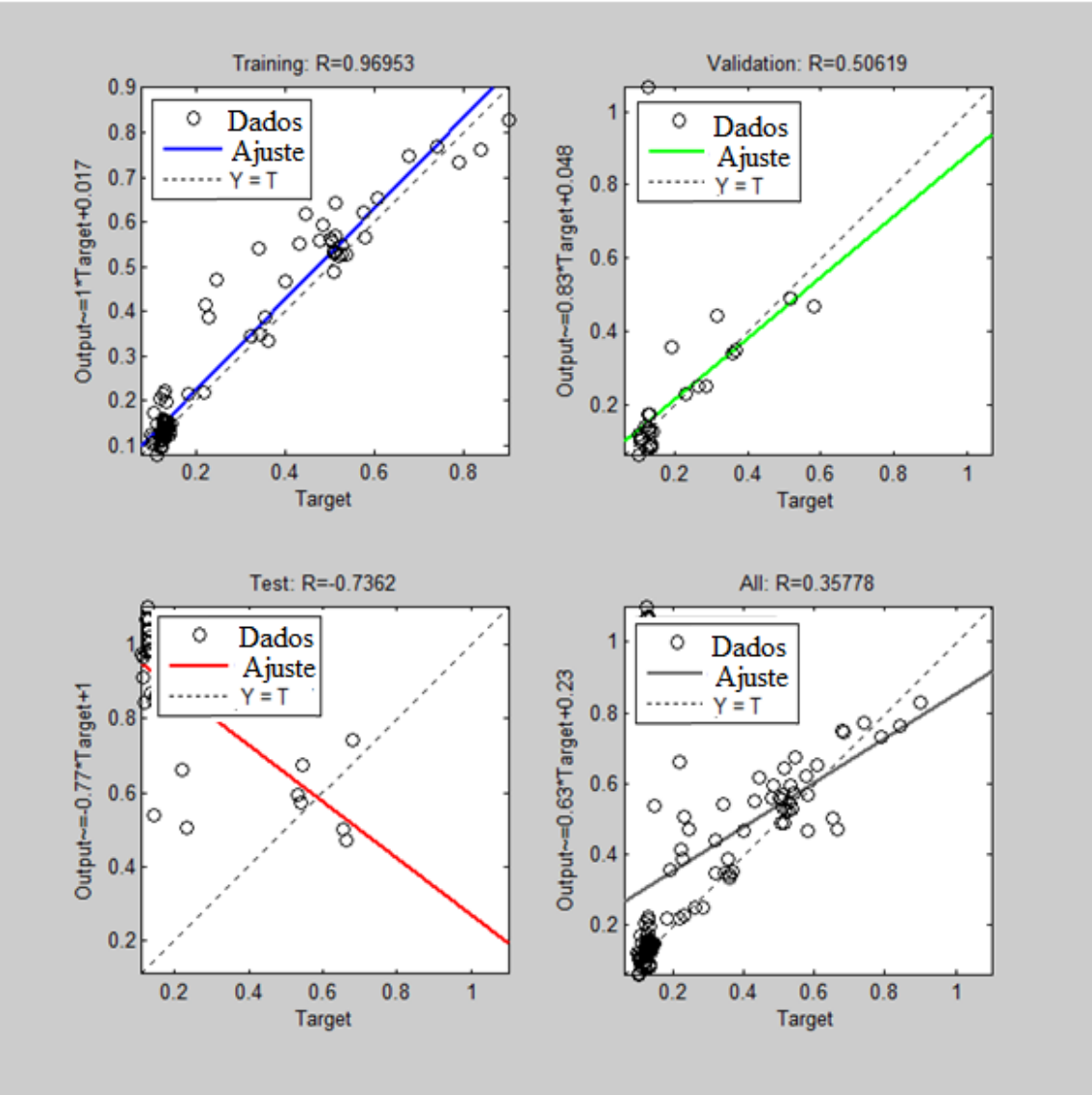



**Figura 167** - Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do índice de fluidez após a saída do secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais

A Tabela 95 mostra os dados originados para redes com duas camadas escondidas. Numa comparação com as redes de duas camadas escondidas obtidas considerando cinco componentes principais como variáveis de entrada, é possível observar que a etapa de treinamento adéqua razoavelmente bem os dados tanto quanto as redes anteriores, entretanto as etapas de seleção e teste, especialmente esta, são incoerentes com os dados observados.

**Tabela 95** – 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 4- 2- 1:1** | 0,9862 | 0,3782 | 0,1960 | 0,1582 | 0,1268 |
| **MLP 10:10 – 4 – 3 – 1:1** | 0,9833 | 0,7095 | 0,5653 | 0,8138 | 0,1425 |
| **MLP 10:10 – 4 – 5 – 1:1** | 0,9774 | 0,2570 | 0,2651 | 0,1911 | 0,1672 |
| **MLP 10:10 – 2 – 3 – 1:1** | 0,9649 | 0,4477 | 0,3403 | 0,1071 | 0,2097 |
| **MLP 10:10 – 3 – 3 – 1:1** | 0,9402 | 0,1912 | 0,3576 | 0,2605 | 0,3568 |

Redes com três camadas escondidas mostram desempenho um pouco pior que as redes com duas camadas escondidas (Tabela 95), segundo dados constantes da Tabela 96, os coeficientes de determinação são similares em ambas as arquiteturas na etapa de seleção e piores para as redes com três camadas escondidas na fase de teste.

**Tabela 96** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do índice de fluidez na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 2 – 3 – 3 – 1:1** | 0,9702 | 0,8255 | 0,1568 | 0,1337 | 0,2069 |
| **MLP 10:10 – 2 – 3 – 2 – 1:1** | 0,9626 | 0,5627 | 0,0039 | 0,4816 | 0,2311 |
| **MLP 10:10 – 3 – 2 – 3 – 1:1** | 0,9049 | 0,0651 | 0,0393 | 0,6210 | 0,3335 |
| **MLP 10:10 – 1 – 3 – 2 – 1:1** | 0,8748 | 0,6486 | 0,3694 | 0,7381 | 0,3993 |
| **MLP 10:10 – 1 – 1 – 3 – 1:1** | 0,8674 | 0,4968 | 0,0006 | 0,2431 | 0,4200 |

#### 5.4.2.2.2. Teor de solúveis em xileno

##### 5.4.2.2.2.1. Teor de solúveis em xileno - Homopolímero e copolímero randômico

As propriedades estimadas para a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos serão mostradas nesta seção. Os dados são referentes à coleta nas saídas do filtro F-300 e do secador D502.

###### 5.4.2.2.2.1.1. Filtro F-300

A adição de mais variáveis de entrada na forma de componentes principais não resulta em melhora no desempenho das redes, conforme sugere a comparação das Tabelas 97 e 69.

**Tabela 97 -** 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 2 – 1:1** | 0,7878 | 0,0079 | 0,2011 | 0,3622 | 0,5521 |
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | 0,7275 | 0,0057 | 0,0735 | 0,2372 | 0,5970 |
| **MLP 10:10 – 3 – 1:1** | 0,6517 | 0,0385 | 0,0602 | 0,2405 | 0,6796 |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | 0,6306 | 0,0612 | 0,0060 | 0,3847 | 0,6946 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,6300 | 0,0357 | 0,1706 | 0,2346 | 0,6956 |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | 0,6267 | 0,0015 | 0,1293 | 0,3044 | 0,6994 |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | 0,6250 | 0,0146 | 0,0159 | 0,3081 | 0,7021 |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | 0,6212 | 0,0168 | 0,2034 | 0,0822 | 0,7031 |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | 0,6200 | 0,0099 | 0,2024 | 0,0820 | 0,7048 |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | 0,6207 | 0,0144 | 0,2008 | 0,0809 | 0,7055 |

As funções de ativação utilizadas nas camada escondida e de saída de cada rede estão representadas na Tabela 98.

**Tabela 98** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do teor de solúveis em xileno de amostras coletadas no filtro F300 durante a produção de copolímeros de impacto

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 2 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 3 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LINEAR | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | LINEAR | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | LINEAR | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | LINEAR | LINEAR |

Os gráficos de correlação entre dados preditos e observados não serão mostrados por apresentarem baixo desempenho e pela dificuldade em encontrar uma rede que descreva adequadamente os dados

Redes com duas camadas escondidas estão representadas na Tabela 99. Os resultados são bastante similares aos obtidos para redes com duas camadas escondidas utilizando cinco componentes principais como variáveis de entrada (Tabela 71).

**Tabela 99** - 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| MLP 10:10 – 3 – 5 – 1:1 | 0,6228 | 0,0027 | 0,2617 | 0,3642 | 0,7039 |
| MLP 10:10 – 3 – 1 – 1:1 | 0,5906 | 0,0017 | 0,1275 | 0,2641 | 0,7375 |
| MLP 10:10 – 4 – 2 – 1:1 | 0,5583 | 0,0001 | 0,2116 | 0,1908 | 0,7595 |
| MLP 10:10 – 5 – 3 – 1:1 | 0,5468 | 0,0682 | 0,0000 | 0,3168 | 0,7696 |
| MLP 10:10 – 1 – 3 – 1:1 | 0,5266 | 0,0059 | 0,0459 | 0,3719 | 0,8097 |

As redes com três camadas escondidas para representar os dados de teor de solúveis em xileno contando com 10 componentes principais na camada de entrada têm seus desempenhos

explicitados na Tabela 100. Os valores não diferem significativamente do caso com duas camadas (Tabela 99) e das redes com três camadas escondidas para cinco componentes principais como variáveis de entrada (Tabela 72).

**Tabela 100** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros heterofásicos na saída do filtro F300. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ treinamento | $R^2$ seleção | $R^2$ teste | $R^2$ total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 1 – 3 – 2 – 1:1** | 0,5819 | 0,0080 | 0,1465 | 0,2212 | 0,7387 |
| **MLP 10:10 – 3 – 3 – 3 – 1:1** | 0,5276 | 0,0686 | 0,2351 | 0,4447 | 0,7927 |
| **MLP 10:10 – 1 – 2 – 3 – 1:1** | 0,4972 | 0,0261 | 0,0077 | 0,2413 | 0,8109 |
| **MLP 10:10 – 3 – 3 – 2 – 1:1** | 0,4782 | 0,0299 | 0,0388 | 0,2843 | 0,9070 |
| **MLP 10:10 – 1 – 3 – 3 – 1:1** | 0,3358 | 0,0276 | 0,1521 | 0,2272 | 0,9420 |

Os gráficos foram suprimidos exatamente por não mostrarem relação adequada entre os dados preditos e observados, conforme preconizam as tabelas discutidas.

#### 5.4.2.2.2.1.2. Secador D-502

A Tabela 101 mostra os dados referentes às redes com uma camada escondida. De acordo com os resultados apresentados, os cinco componentes agregados aos cinco já existentes como variáveis de entrada não contribuíram para a descrição adequada dos dados operacionais na estimação do teor de solúveis em xileno durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos. Os coeficientes de determinação são baixos em todas as etapas, especialmente na fase de teste.

**Tabela 101** - 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variáveis de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | 0,6437 | 0,1298 | 0,0978 | 0,1978 | 0,5498 |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | 0,5253 | 0,0018 | 0,0334 | 0,0302 | 0,6275 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,4480 | 0,2590 | 0,0798 | 0,2749 | 0,6820 |
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | 0,3465 | 0,4575 | 0,0029 | 0,3089 | 0,7388 |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | 0,2704 | 0,2997 | 0,1820 | 0,2370 | 0,7825 |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | 0,2575 | 0,4862 | 0,1204 | 0,2352 | 0,7850 |
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | 0,2437 | 0,4431 | 0,1082 | 0,2730 | 0,7925 |
| **MLP 10:10 – 3 – 1:1** | 0,3680 | 0,4875 | 0,1369 | 0,1734 | 0,7943 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,2351 | 0,2178 | 0,1570 | 0,1870 | 0,7995 |
| **MLP 10:10 – 1 – 1:1** | 0,2249 | 0,0782 | 0,1893 | 0,1091 | 0,8042 |

A Tabela 102 mostra as funções de ativação utilizadas nas camadas interna e de saída.

**Tabela 102** – Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtidas na descrição do teor de solúveis em xileno de amostras coletadas no secador D502 durante a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | LINEAR | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 8 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 3 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 1 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |

As rede com duas camadas não mostraram êxito melhor que as redes apresentadas na Tabela 101. A Tabela 103 mostra os coeficientes de determinação e as razões entre desvios-padrão obtidas para cinco redes com melhores desempenhos.

**Tabela 103** – 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 2- 2- 1:1** | 0,3762 | 0,5199 | 0,1204 | 0,3221 | 0,7193 |
| **MLP 10:10 – 3 – 4 – 1:1** | 0,3400 | 0,0829 | 0,0708 | 0,1966 | 0,7404 |
| **MLP 10:10 – 5 – 5 – 1:1** | 0,3377 | 0,5157 | 0,0043 | 0,2951 | 0,7433 |
| **MLP 10:10 – 2 – 4 – 1:1** | 0,3172 | 0,5482 | 0,1185 | 0,1990 | 0,7525 |
| **MLP 10:10 – 5 – 4 – 1:1** | 0,2996 | 0,5748 | 0,1014 | 0,3328 | 0,7621 |

As melhores redes com três camadas escondidas não são diferentes, em termos de desempenho e adequação, que as redes com duas camadas escondidas apresentadas anteriormente. A Tabela 104 mostra os coeficientes de determinação e as razões SD obtidas para cada caso.

**Tabela 104** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de homopolímeros e copolímeros randômicos na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 2 – 1 – 1 – 1:1** | 0,3065 | 0,5816 | 0,1223 | 0,3439 | 0,7584 |
| **MLP 10:10 – 1 – 1 – 2 – 1:1** | 0,2866 | 0,5477 | 0,1243 | 0,3099 | 0,7734 |
| **MLP 10:10 – 3 – 1 – 3 – 1:1** | 0,3055 | 0,4426 | 0,0416 | 0,1113 | 0,7754 |
| **MLP 10:10 – 2 – 2 – 3 – 1:1** | 0,2464 | 0,2968 | 0,0102 | 0,2100 | 0,7911 |
| **MLP 10:10 – 1 – 2 – 3 – 1:1** | 0,2270 | 0,0729 | 0,0586 | 0,0345 | 0,8053 |

#### 5.4.2.2.2.2. Teor de solúveis em xileno - *Copolímeros heterofásicos*

##### 5.4.2.2.2.2.1. Secador D-502

O desempenho das redes obtidas com 10 componentes principais para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto e com ponto de coleta no secador D502 está descrito na Tabela 105.

**Tabela 105** - 10 melhores redes neuronais com uma camada escondida para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,9382 | 0,6258 | 0,2130 | 0,5793 | 0,2470 |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | 0,9352 | 0,5995 | 0,2455 | 0,5450 | 0,2533 |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | 0,9295 | 0,4944 | 0,3349 | 0,7311 | 0,2632 |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | 0,9286 | 0,7839 | 0,6669 | 0,8491 | 0,2651 |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | 0,9176 | 0,3650 | 0,3912 | 0,5253 | 0,2846 |
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | 0,9090 | 0,3875 | 0,4551 | 0,6644 | 0,2994 |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | 0,9106 | 0,3197 | 0,1404 | 0,4857 | 0,2999 |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | 0,9088 | 0,8877 | 0,6912 | 0,8633 | 0,3008 |
| **MLP 10:10 – 2 – 1:1** | 0,8985 | 0,6626 | 0,7929 | 0,8352 | 0,3163 |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | 0,8983 | 0,6626 | 0,8028 | 0,8350 | 0,3165 |

Os resultados para treinamento se mostram razoáveis, inclusive, ligeiramente superiores aos obtidos para o mesmo ponto considerando cinco componentes principais como variáveis de entrada, como pode ser notado pelas razões SD e coeficientes de determinação na etapa de treinamento, entretanto, a generalização se mostra bastante fraca, como observado pelos coeficientes de determinação das etapas de seleção e teste. Este fato pode estar relacionado à quantidade de dados utilizados nas respectivas etapas.

As funções de ativação utilizadas deixam clara a natureza não linear do sistema, conforme Tabela 106. Ressalta-se a utilização de função tangente hiperbólica na camada de saída.

**Tabela 106** - Funções de ativação utilizadas nas 10 melhores redes com uma camada escondida obtida na descrição do teor de solúveis em xileno de amostras coletadas no secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto

| Rede | Função de ativação camada escondida | Função de ativação saída |
|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 10 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 9 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 7 – 1:1** | LOGÍSTICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 5 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LINEAR |
| **MLP 10:10 – 6 – 1:1** | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 2 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| **MLP 10:10 – 4 – 1:1** | LOGÍSTICA | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |

A Figura 168 mostra a evolução dos erros quadráticos médios para as três etapas. Verifica-se que os erros são elevados mesmo na etapa de treinamento, o que está de acordo com os coeficientes de determinação observados.

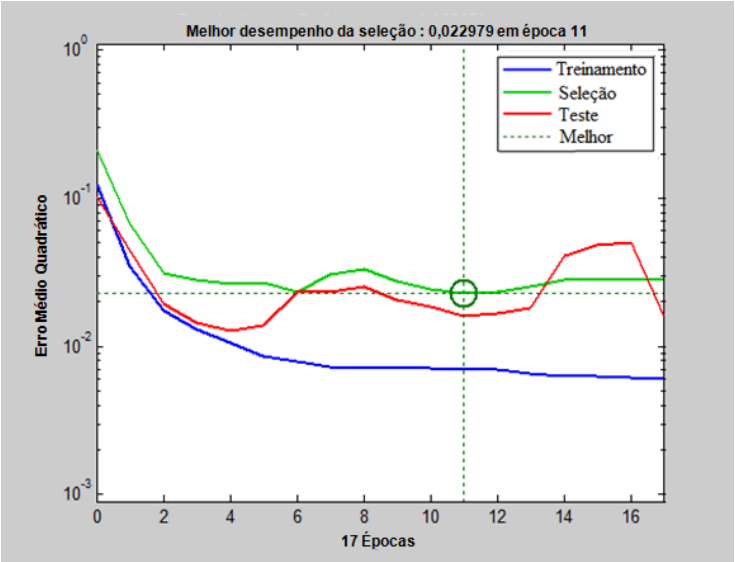



**Figura 168**- Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com uma camada escondida. Variáveis de entrada: 10 componentes principais. Estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto

A Figura 169 mostra as relações entre dados preditos pela rede selecionada e dados observados, além dos coeficientes de correlação para as várias etapas de formação e avaliação da rede.

É possível observar que as inclinações das retas nas etapas de treinamento e teste e na correlação total são bem próximas de 1 com coeficientes lineares próximos de 0, indicando boa descrição de tendência.

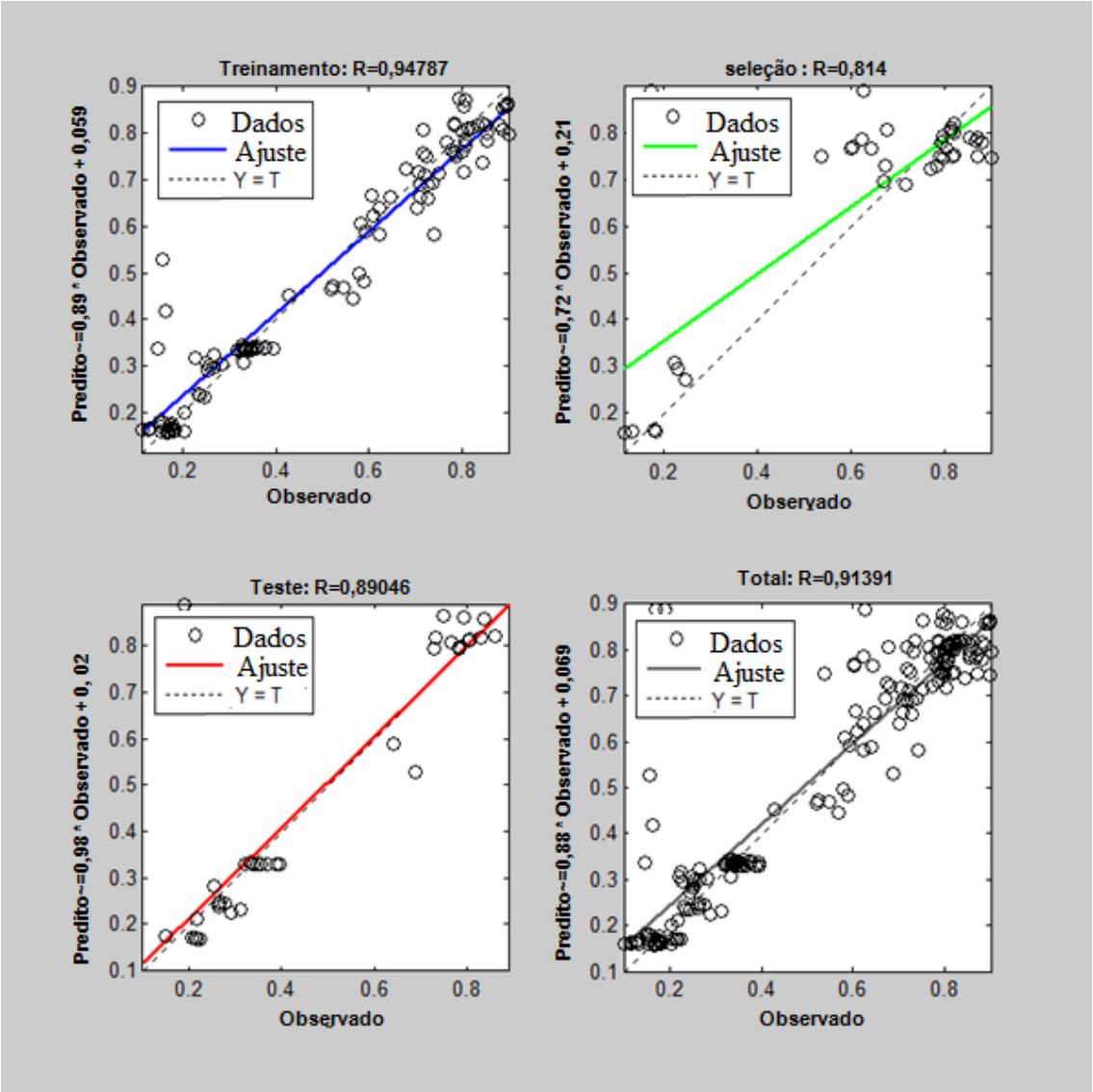



**Figura 169** - Desempenho da rede com uma camada escondida na predição do teor de solúveis em xileno após a saída do secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais

As redes com duas camadas escondidas obtidas estão representadas na Tabela 107. Os valores dos coeficientes de determinação nas etapas de treinamento e seleção são comparáveis aos obtidos com as redes com duas camadas escondidas geradas para cinco componentes principais como variáveis de entrada. A etapa de teste, entretanto, se mostra ligeiramente pior quando se consideram 10 componentes principais.

**Tabela 107** - 5 melhores redes neuronais com duas camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 3 – 5 – 1:1** | 0,9001 | 0,9096 | 0,7254 | 0,8645 | 0,3134 |
| **MLP 10:10 – 4 – 5 – 1:1** | 0,8973 | 0,7971 | 0,6539 | 0,8011 | 0,3178 |
| **MLP 10:10 – 1 – 2 – 1:1** | 0,8938 | 0,6691 | 0,7900 | 0,8272 | 0,3231 |
| **MLP 10:10 – 1 – 5 – 1:1** | 0,8872 | 0,7147 | 0,9592 | 0,8675 | 0,3347 |
| **MLP 10:10 – 4 – 2 – 1:1** | 0,8826 | 0,8471 | 0,8679 | 0,8696 | 0,3398 |

As razões SD são comparáveis em ambos os casos.

Assim como no caso da rede com uma camada escondida e da rede com duas camadas escondidas e cinco componentes principais como variáveis de entrada, os erros se mostram bastante elevados para todas as etapas, em especial, a etapa de teste, conforme Figura 170.

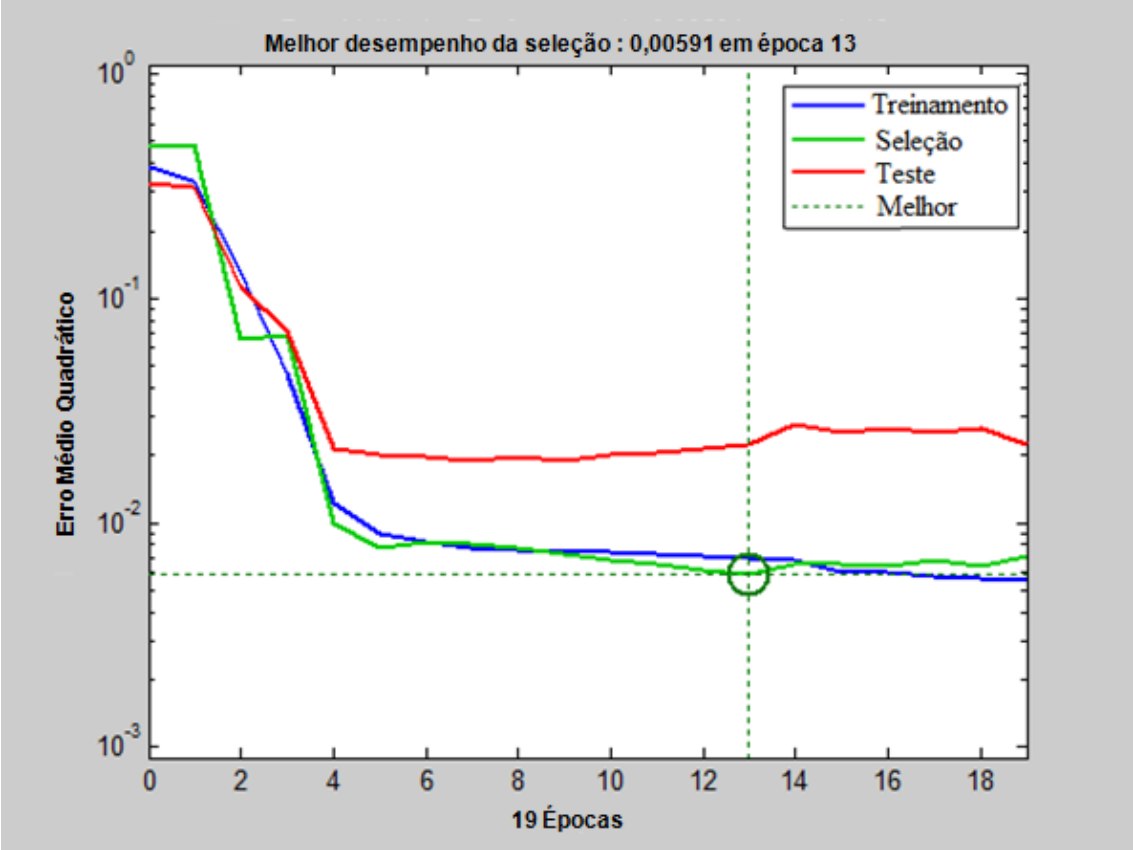



**Figura 170** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com duas camadas escondidas. Variáveis de entrada: 10 componentes principais. Estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto

A Figura 171 mostra que para todas as etapas as inclinações das retas obtidas na relação entre dados preditos e observados são próximas de 1 e os coeficientes lineares, de 0, sendo o pior caso a etapa de seleção. Os coeficientes de correlação de cada etapa também estão explicitados na figura.

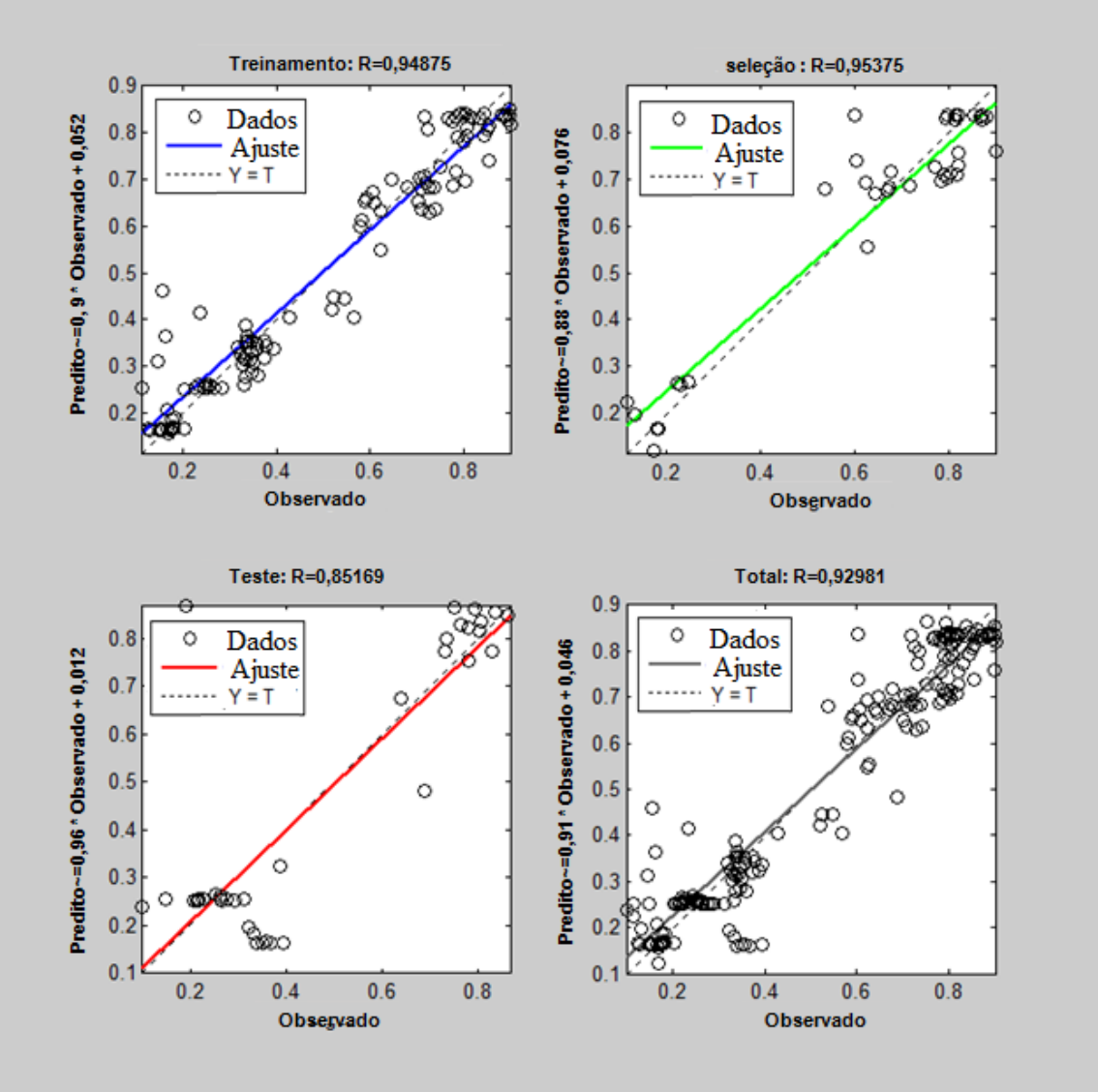



**Figura 171** – Desempenho da rede com duas camadas escondidas na predição do teor de solúveis em xileno após a saída do secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais

As redes com três camadas escondidas mostram a mesma tendência das redes com duas camadas escondidas vistas anteriormente e mostram desempenho global inferior às redes obtidas para cinco componentes principais como variáveis de entrada (Tabela 80). Atenção especial deve ser dada ao desempenho durante o teste, onde os valores apresentados na Tabela 108 são bastante inferiores aos da Tabela 80, indicando capacidade pobre das redes construídas em generalizar suas predições.

**Tabela 108** – 5 melhores redes neuronais com três camadas escondidas para a estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto na saída do secador D502. Foram utilizados 10 componentes principais como variável de entrada. Dados normalizados a partir dos valores máximos e mínimos

| Redes | $R^2$ - treinamento | $R^2$ - seleção | $R^2$ - teste | $R^2$ - total | Razão SD |
|---|---|---|---|---|---|
| **MLP 10:10 – 3 – 2 – 2 – 1:1** | 0,9235 | 0,6477 | 0,4476 | 0,7321 | 0,2761 |
| **MLP 10:10 – 1 – 2 – 1 – 1:1** | 0,8909 | 0,6698 | 0,7260 | 0,7840 | 0,3275 |
| **MLP 10:10 – 1 – 2 – 2 – 1:1** | 0,8902 | 0,7096 | 0,7909 | 0,8257 | 0,3285 |
| **MLP 10:10 – 1 – 2 – 3 – 1:1** | 0,8880 | 0,8551 | 0,9472 | 0,8938 | 0,3332 |
| **MLP 10:10 – 2 – 2 – 3 – 1:1** | 0,8923 | 0,2747 | 0,7188 | 0,7345 | 0,3366 |

Os erros de predição são tão elevados quanto o caso anterior e para a seleção, sobem depressa logo após a 9° época, conforme mostra a Figura 172.

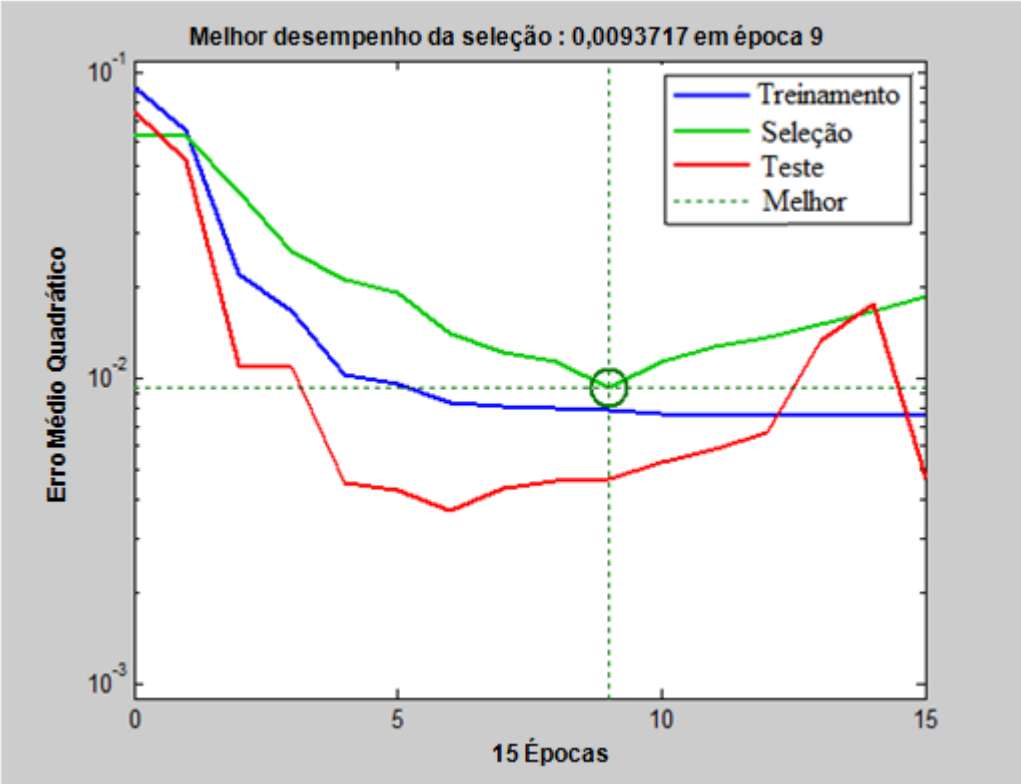



**Figura 172** – Erro médio quadrático em função das épocas apresentadas durante o treinamento da rede com três camadas escondidas. Variáveis de entrada: 10 componentes principais. Estimação do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto

A Figura 173 é bastante similar à Figura 160, quando foi utilizada rede com duas camadas escondidas com 5 componentes principais como variáveis de entrada, a não ser pela inclinação e ligeiro deslocamento da reta entre valores preditos e observados na etapa de teste para a rede com três camadas escondidas.

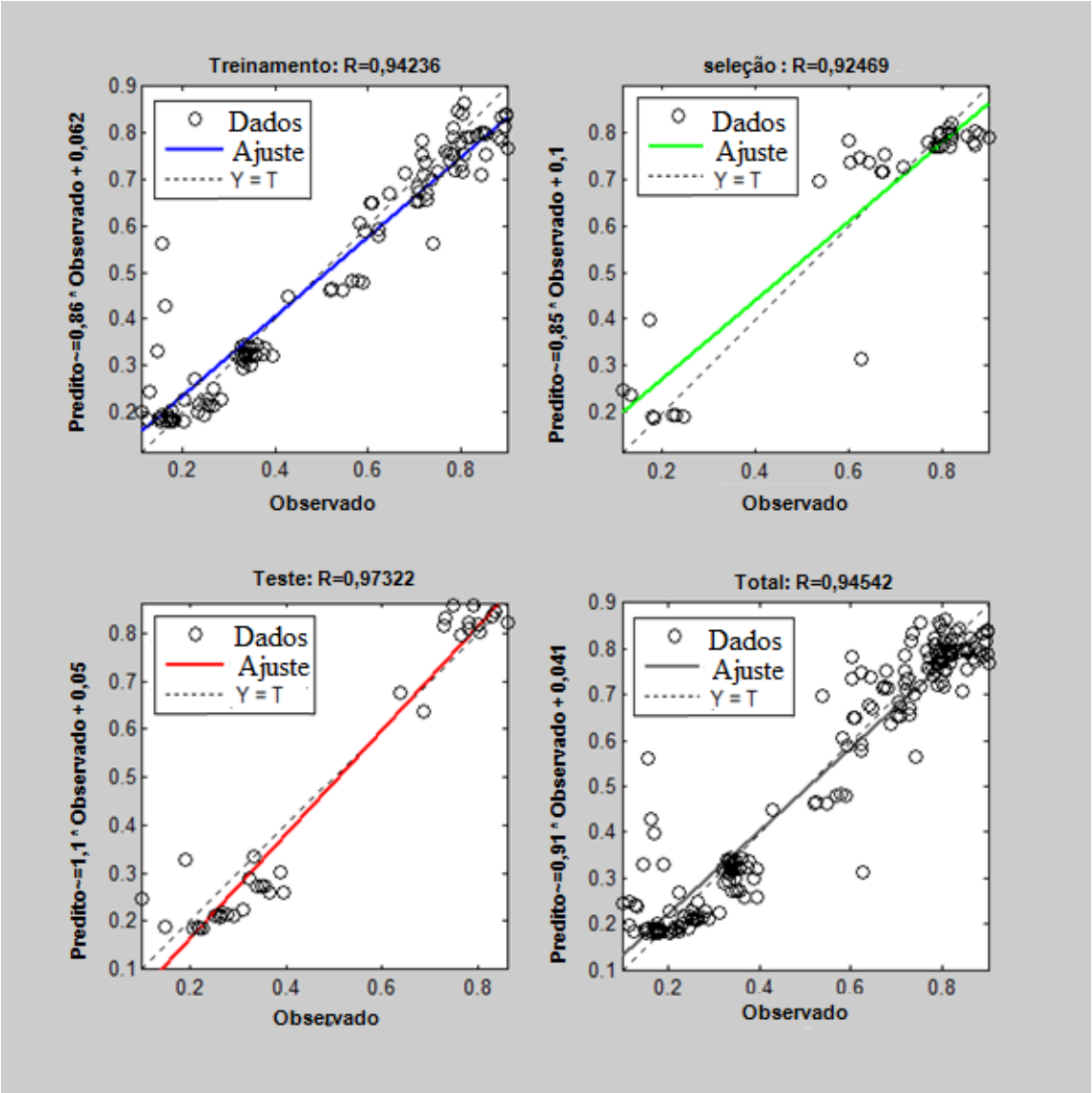



**Figura 173** – Desempenho da rede com três camadas escondidas na predição do teor de solúveis em xileno após a saída do secador D502 durante a produção de copolímeros de impacto. Coeficientes de correlação entre valores preditos e observados para as fases de treinamento, seleção, teste e total. Variáveis de entrada: 10 componentes principais

### 5.4.3. Validação dos modelos obtidos

Como forma de verificar o comportamento diante de novos dados de operação, foi realizada a análise de erros para as redes obtidas a partir do grupo de dados A. Os resultados estão separados por variável de inferência.

Assim como sensores físicos, os virtuais operam em determinada faixa, imposta pelos limites máximos e mínimos das variáveis primárias (de entrada) e estimadas (de saída). Desta maneira, seu desempenho só é garantido dentro desta faixa.

Foram realizadas medições com os modelos heurísticos e com o modelo estatístico utilizado na produção, com vistas à comparação de desempenho de ambos os estimadores.

#### 5.4.3.1. MFI

Os novos dados, um conjunto com 336 padrões, recebidos para validação das redes quanto à inferência do índice de fluidez estavam numa faixa mais ampla que a utilizada na ocasião do treinamento. Desta maneira, foi necessário o tratamento para ajuste dos limites a serem utilizados na validação.

As variáveis de entrada foram: concentração de hidrogênio em ppm, vazão mássica de propileno no reator R201 (kg/h), razão entre cocatalisador e doador externo de elétrons (kg/kg) e rendimento do catalisador (kg de PP/kg de catalisador) e a variável de saída, o índice de fluidez, em g/10min.

No caso da vazão de propileno, todos os dados estavam abaixo do limite inferior. Entretanto, uma análise de sensibilidade, mostrada na sequencia, onde os valores da variável testada são substituídos por sua média, realizada para todas as variáveis de entrada deixa claro que a vazão de propileno é a que menos influencia os resultados do modelo.

A aplicação do teste *t de Student* mostra que há diferença entre médias comparadas do conjunto de dados para o caso em que a concentração de hidrogênio e a razão entre cocatalisador e doador externo de elétrons são substituídas por suas respectivas médias. A

Equação 5.15 mostra o estimador para comparação com a estatística *t* para o caso em que os desvios-padrão das amostras em comparação são diferentes (não homoscedástico). Caso este valor seja maior que o tabelado em função dos graus de liberdade, há diferença entre as médias.

$$Z_0 = \frac{\bar{y} - \mu_0}{\frac{\sigma}{\sqrt{n}}} \quad \textbf{(5.15)}$$

tal que:

$\bar{y}$ = média a ser comparada (variável estimada assumindo o valor médio da variável de entrada cuja sensibilidade é avaliada);
$\mu_o$ = Média dos dados observados;
$\sigma$ = desvio padrão dos dados observados;
n = número de observações.

A Tabela 109 mostra a análise de sensibilidade da rede com uma camada escondida (MLP 4:4 – 10 – 1:1) obtida no item 5.4.1.1, em relação às variáveis de entrada.

**Tabela 109** – Análise de sensibilidade baseada em estatística *t* de *Student* para a rede com uma camada escondida. Variáveis em ordem decrescente de importância

| Variável | Média para MI | Desvio padrão | Graus de liberdade | Estatística $Z_o$ |
|---|---|---|---|---|
| Concentração de $H_2$ | 22,9 | 12,6 | 464 | 7,663 |
| TEAL/Doador externo | 23,2 | 30,6 | 386 | 4,722 |
| Vazão de C3 | 13,3 | 17,8 | 496 | 0,326 |
| Atividade do cat | 12,9 | 15,2 | 494 | 0,053 |
| **Dados observados** | **12,8** | **16,6** | **-** | **-** |

Para graus de liberdade acima de 120, e intervalo de confiança de 99% a estatística *t* assume valor de 2,576. Para valores acima deste (ou abaixo de -2,576), a hipótese de igualdade entre as médias (hipótese nula) é invalidada.

Para cálculo da estatística *t* foi adotado que o grau de liberdade assume a forma da Equação (5.16).

$$\upsilon = \frac{\left(\frac{S_1{}^2}{n_1} + \frac{S_2{}^2}{n_2}\right)^2}{\sqrt{\frac{\left(S_1{}^2/n_1\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(S_2{}^2/n_2\right)^2}{n_2 - 1}}} \qquad \textbf{(5.16)}$$

tal que:

$S_i$ = desvio padrão da variável *i*;
$n_i$ = número de observações da variável *i*.
$\upsilon$ = graus de liberdade

Em função da baixa influência exercida pela variável vazão de propileno sobre a predição do MFI, decidiu-se por utilizar os valores tais como recebidos nos dados para validação. Para as demais variáveis (entrada e saída) foi aplicado um filtro de corte nos limites mínimos e máximos.

As Figuras 174 a 176 mostram os gráficos de desempenho da etapa de validação paras as redes MLP 4:4 – 10 – 1:1, MLP 4:4 – 5 – 1 – 1:1 e MLP 4:4 – 3 – 1 – 1 – 1:1, respectivamente, com 1, 2 e 3 camadas escondidas obtidas no item 5.4.1.1.

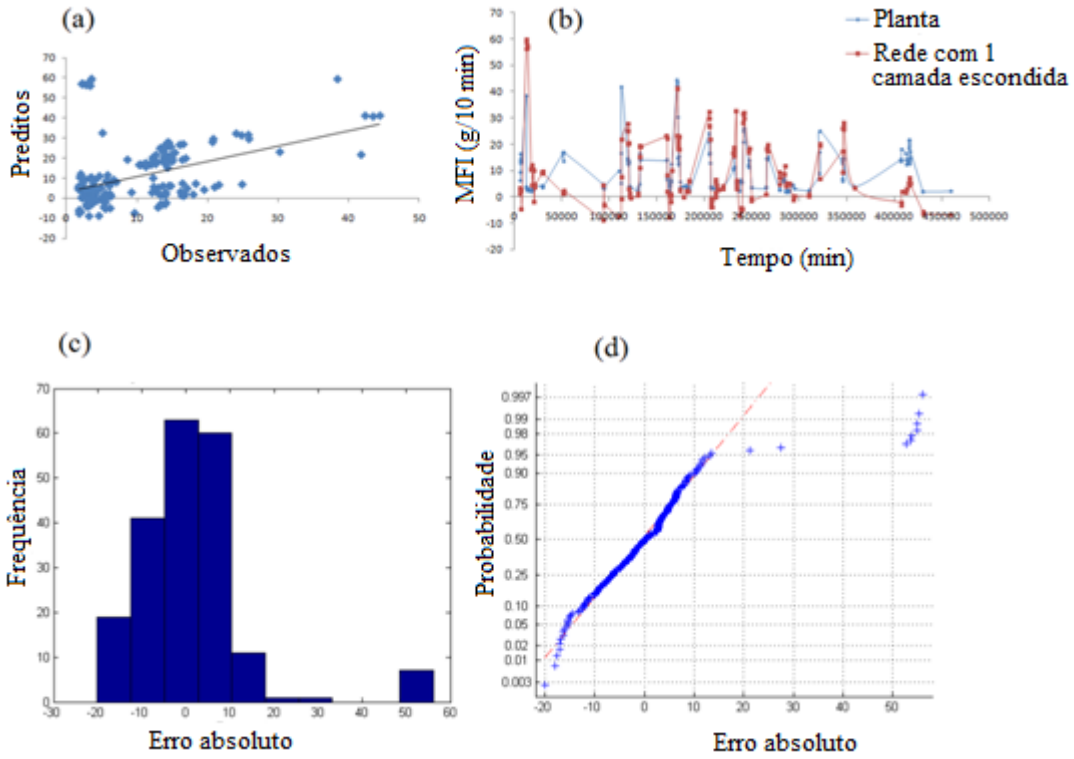



**Figura 174** – Desempenho da rede neuronal com uma camada escondida MLP 4:4 – 10 – 1:1, com função logística na camada escondida e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 10 meses (203 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal

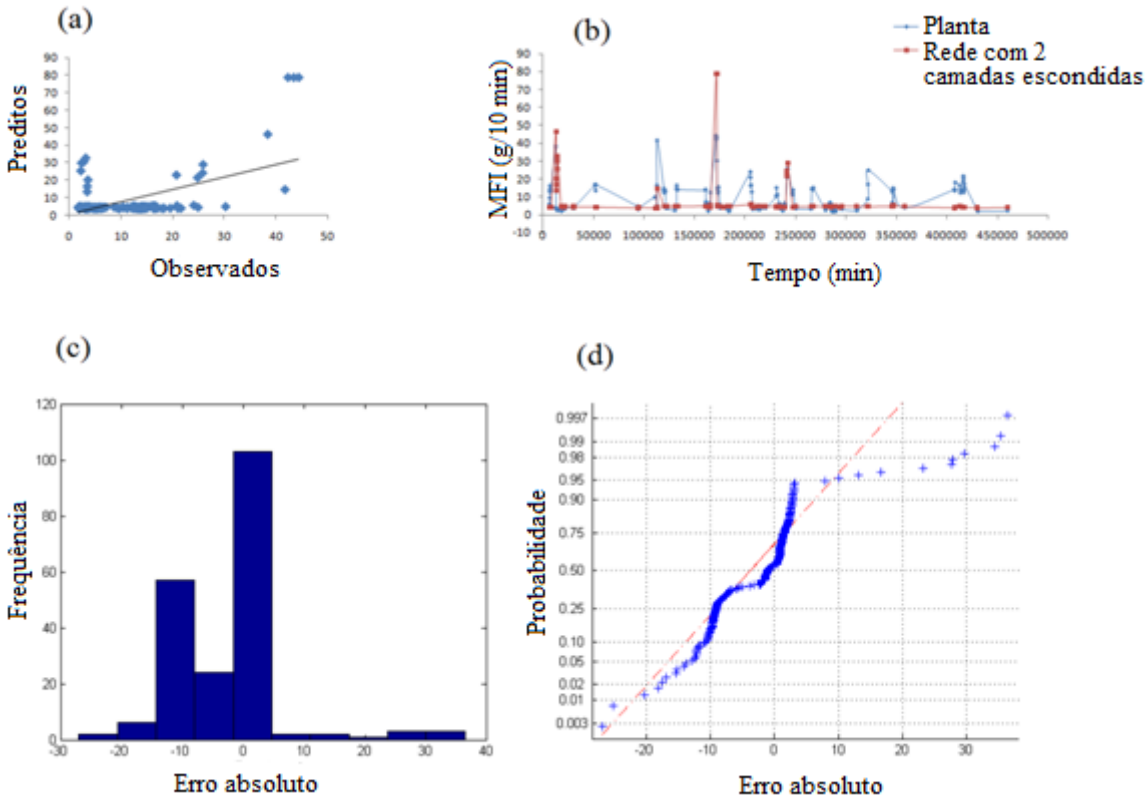



**Figura 175** – Desempenho da rede neuronal com duas camadas escondidas MLP 4:4 – 5 – 1 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 10 meses (203 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal

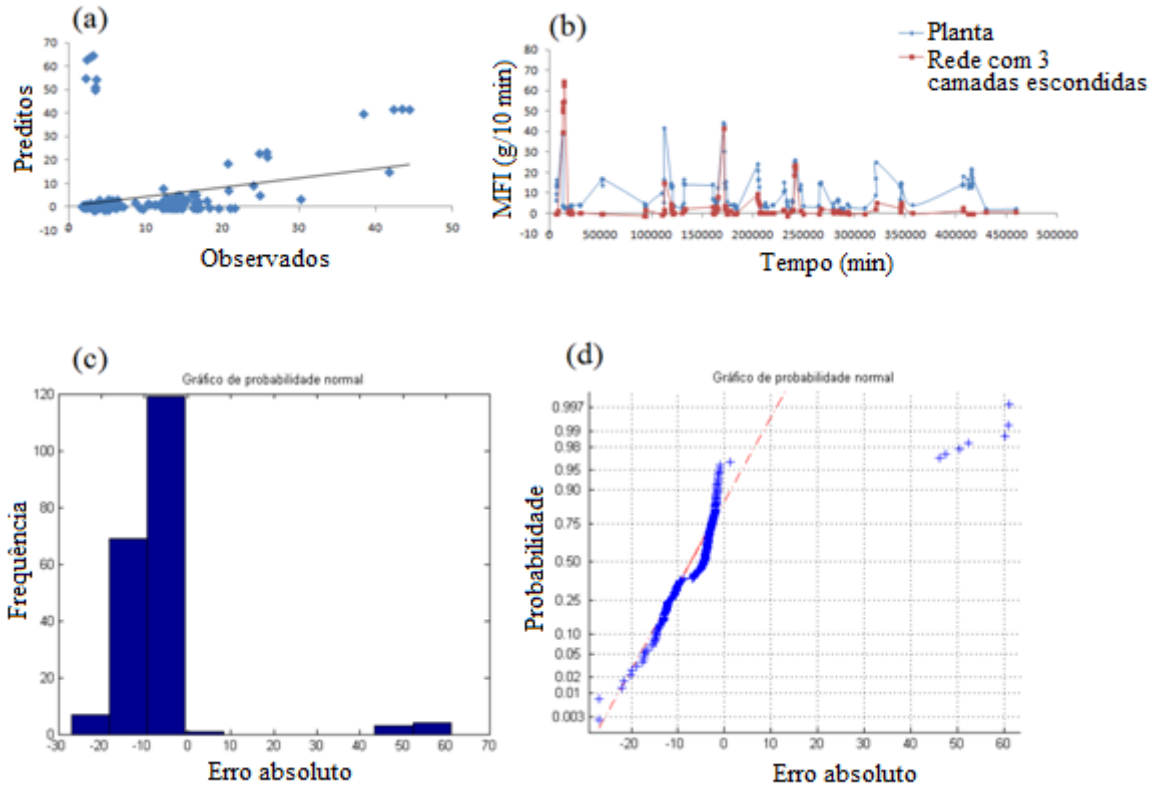



**Figura 176** – Desempenho da rede neuronal com três camadas escondidas MLP 4:4 – 3 – 1 – 1 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 10 meses (203 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal

Os gráficos de comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras (gráficos (b) nas Figuras 174 a 176) mostram o comportamento dos sensores virtuais em operação. Quanto mais parecidos aos dados observados, melhor seu desempenho. A distribuição dos erros absolutos deve descrever um comportamento de normalidade, com histograma em forma de sino, média em torno de 0 e gráfico de probabilidade o mais próximo possível de uma reta. Seguindo estes critérios, a rede com uma camada escondida é a que possui melhor desempenho na predição de MFI de homopolímero e copolímeros de polipropileno produzido em processo Spheripol.

A Tabela 110 mostra a comparação entre os coeficientes de correlação obtidos entre dados preditos e observados dos gráficos anteriores.

**Tabela 110** – Coeficientes de correlação entre dados preditos e observados

| Modelo | Inclinação | Coeficiente linear | Coeficiente de correlação |
|---|---|---|---|
| Rede com 1 camada escondida | 0,7590 | 3,1285 | 0,4366 |
| Rede com duas camadas escondidas | 0,7095 | 0,3413 | 0,5556 |
| Rede com três camadas escondidas | 0,3998 | 0,3330 | 0,2717 |
| Modelo estatístico | 0,5941 | 7,5435 | 0,4238 |

A relação entre dados preditos pelo modelo estatístico e a rede neuronal de uma camada escondida está representada no gráfico da Figura 177. O coeficiente de correlação é de 0,9294, e a inclinação é de 1,1524 com coeficiente linear -4,8751. Os modelos possuem desempenho bastante parecido.

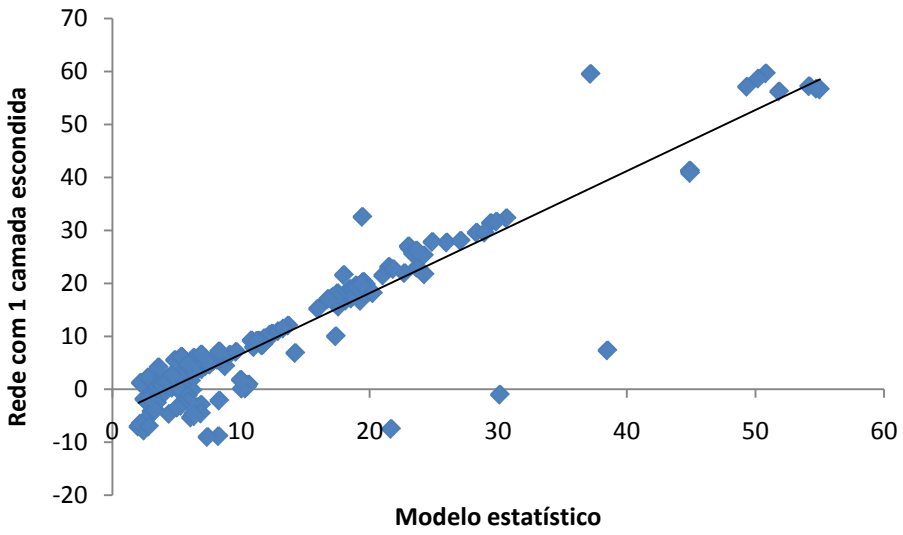



**Figura 177** – Comparação entre dados preditos pelo modelo estatístico da produção e pela rede neuronal com 1 camada escondida

Apesar de mostrar baixa influência sobre a predição do MFI, quanto menor a vazão de propileno, maior a concentração de hidrogênio no reator, o que contribui para elevação do MFI (massas molares médias menores). Desta maneira, os erros absolutos, tomados como a diferença entre o MFI estimado e o observado são negativos. Esses valores, vislumbrados na parte esquerda do histograma e do gráfico de probabilidade normal da Figura 174(c) e (d), não possuem significado físico e devem ser filtrados.

#### 5.4.3.2. XS - homopolímeros e copolímeros randômicos

Os dados para validação do teor de solúveis em xileno, assim como no caso anterior, continham dados numa faixa mais ampla de valores, sendo necessário o tratamento para definição de limites dentro da funcionalidade do sensor virtual.

Uma comparação do desempenho das três arquiteturas de rede utilizadas, ou seja, as redes MLP 3:3 – 1 – 1:1, MLP 3:3 – 4 – 5 – 1:1 e MLP 3:3 – 3 – 3 – 1 – 1:1 obtidas no item 5.4.1.2 pode ser feita através das Figuras 178, 179 e 180.

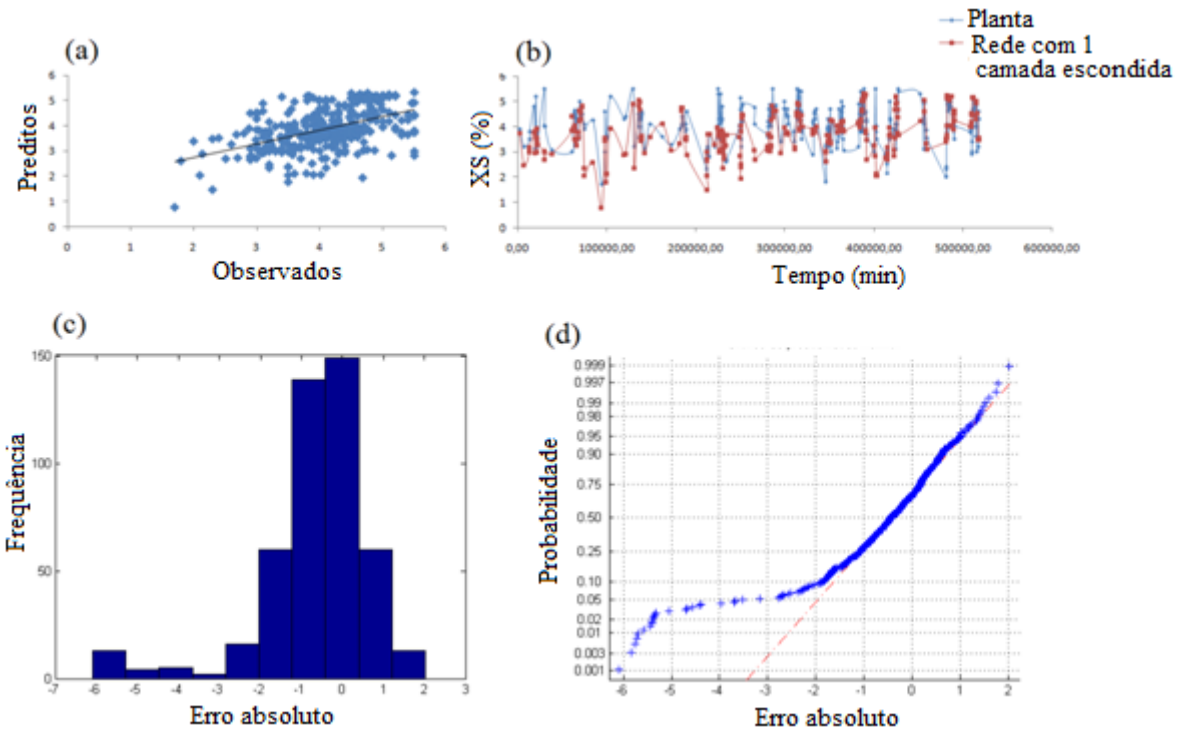



**Figura 178** - Desempenho da rede neuronal com uma camada escondida MLP 3:3 – 1 – 1:1, com função logística na camada escondida e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (336 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal

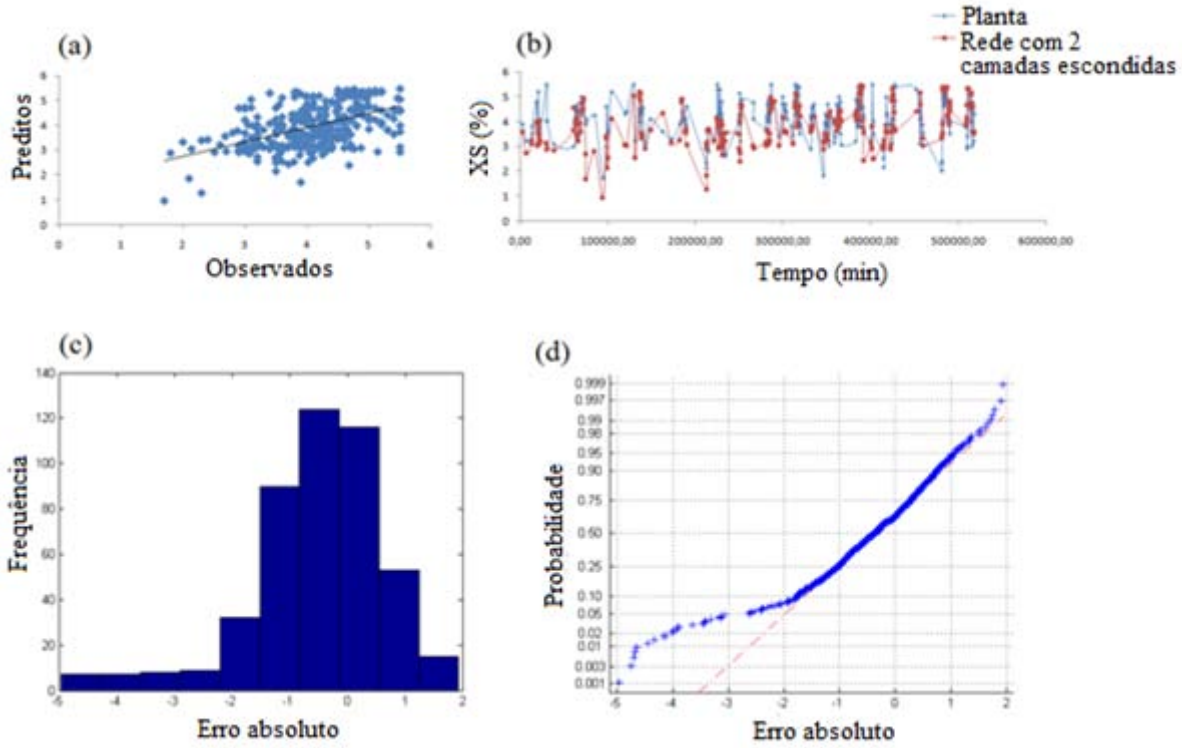



**Figura 179** – Desempenho da rede neuronal com duas camadas escondidas MLP 3:3 – 4 – 5 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (336 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal

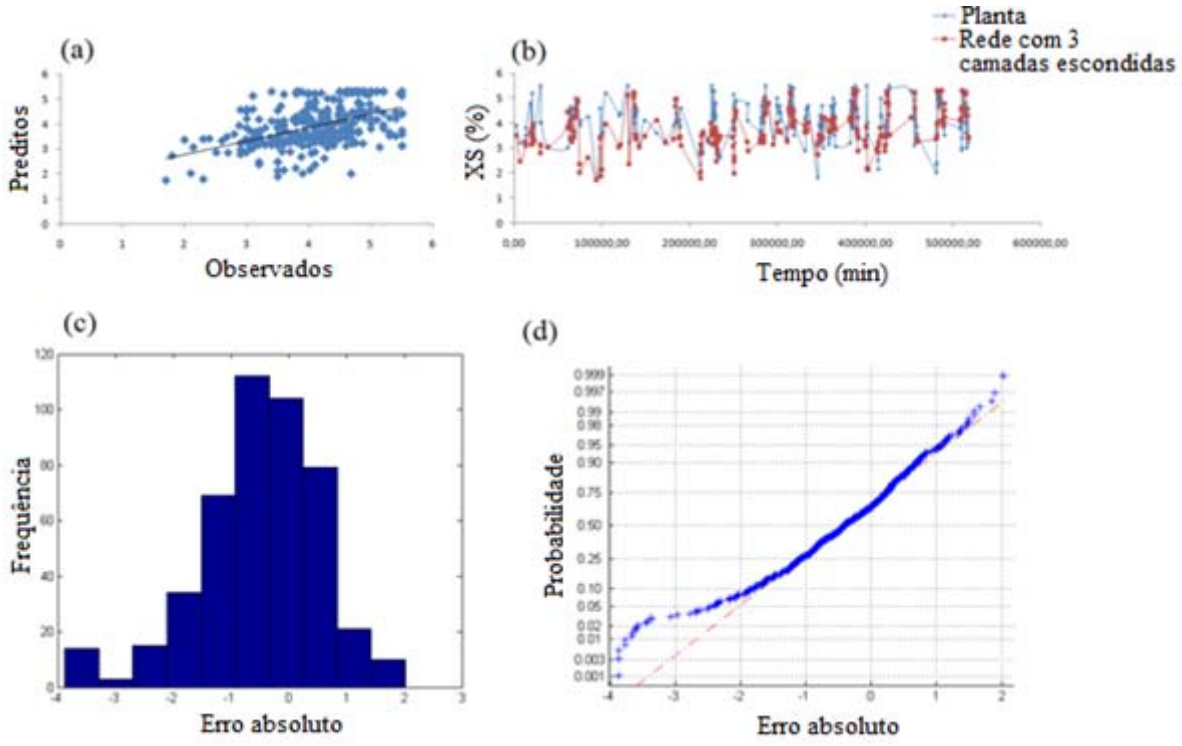



**Figura 180** – Desempenho da rede neuronal com três camadas escondidas MLP 3:3 – 3 – 3 – 1 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (336 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal

Embora apresentem maior dispersão nos dados, conforme mostrados nos gráficos (a), (c) e (d) das Figuras 178 a 180, as redes para predição do teor de solúveis em xileno parecem acompanhar mais precisamente o perfil das amostras analisadas em laboratório. Este comportamento havia sido notado na etapa de treinamento, com coeficientes de correlação acima de 0,95 na etapa de teste.

A Tabela 111 mostra os coeficientes de correlação entre dados preditos e observados. O desempenho do modelo estatístico utilizado na planta, não mostrado em forma de gráfico, aparece na Tabela 111 para termos de comparações.

**Tabela 111** - Coeficientes de correlação entre dados preditos e observados

| Modelo | Inclinação | Coeficiente linear | Coeficiente de correlação |
|---|---|---|---|
| Rede com 1 camada escondida | 0,5473 | 1,6372 | 0,5038 |
| Rede com duas camadas escondidas | 0,5796 | 1,5870 | 0,5101 |
| Rede com três camadas escondidas | 0,5427 | 1,6940 | 0,4901 |
| Modelo estatístico | 0,5647 | 1,6750 | 0,5030 |

Dentre as três arquiteturas, a com três camadas escondidas apresenta erros de predição com maior caráter normal, que pode ser observado pela forma de sino do histograma, com média bem próxima de 0 e o gráfico de probabilidade normal mais aproximado de uma reta, principalmente na faixa mais central de erros.

A análise de sensibilidade, realizada tal qual metodologia do item anterior (inferência de MFI), revela que todas as variáveis exercem a mesma influência sobre o teor de solúveis em xileno. Os valores das estatísticas encontram-se na Tabela 112.

**Tabela 112** – Análise de sensibilidade para a rede com uma camada escondida. Variáveis em ordem decrescente de importância

| Variável | Média para XS | Desvio padrão | Graus de liberdade | Estatística $Z_o$ |
|---|---|---|---|---|
| TEAL/Doador externo | 3,778 | 0,667 | 227 | -0,1850 |
| Split R201 | 3,778 | 0,894 | 256 | -0.1654 |
| TEAL/Ti | 3,778 | 0,840 | 252 | -0,1699 |
| **Dados observados** | **3,797** | **0,984** | **-** | **-** |

Todas as variáveis possuem graus de importância parecidos, haja vista a similaridade entre as estatísticas $Z_o$, todas acima do limite inferior de *t de Student* (igual a -2,576 para intervalo de 99% de significância).

#### 5.4.3.3. XS - copolímeros de impacto

As Figuras 181, 182 e 183 mostram os desempenhos para as redes construídas com finalidade de predição do teor de solúveis em xileno na produção de copolímeros de impacto, mais precisamente as redes MLP 3:3 – 8 – 1:1, MLP 3:3 – 2 – 3 – 1:1, MLP 3;3 – 2 – 2 – 3 – 1:1, obtidas no item 5.4.2.3

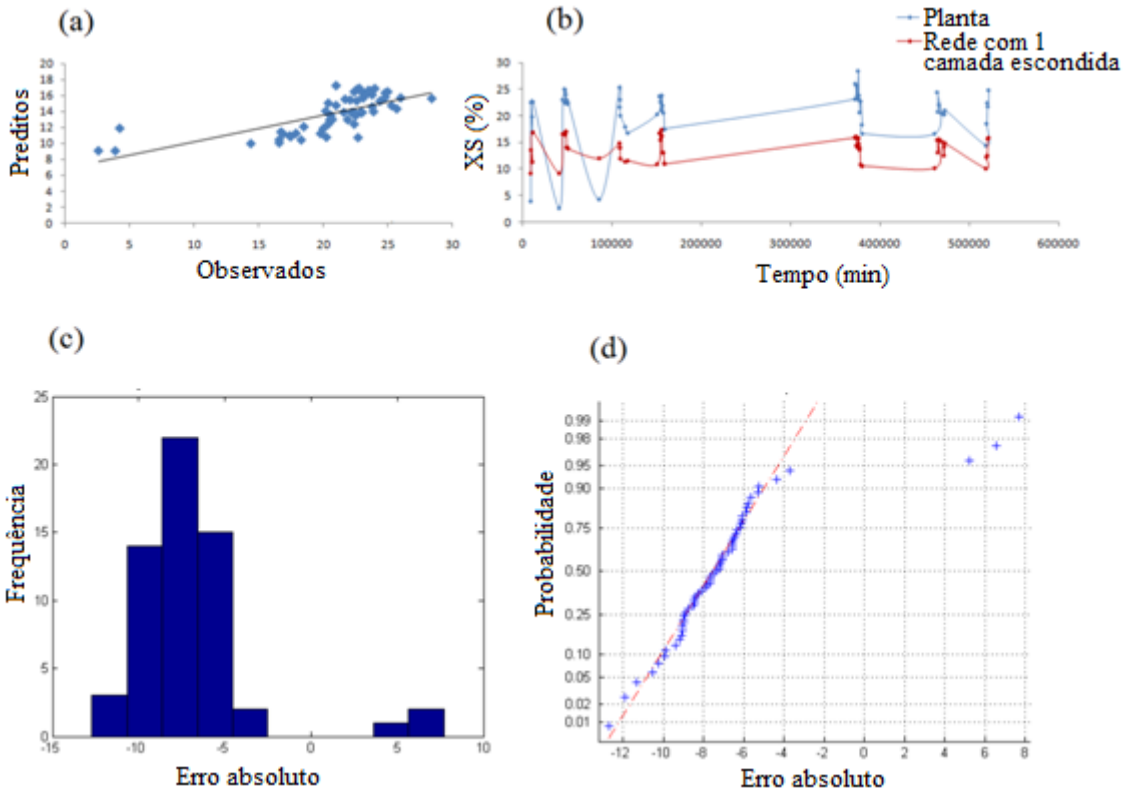



**Figura 181** – Desempenho da rede neuronal com uma camada escondida MLP 3:3 – 8 – 1:1, com função logística simétrica na camada escondida e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (59 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal

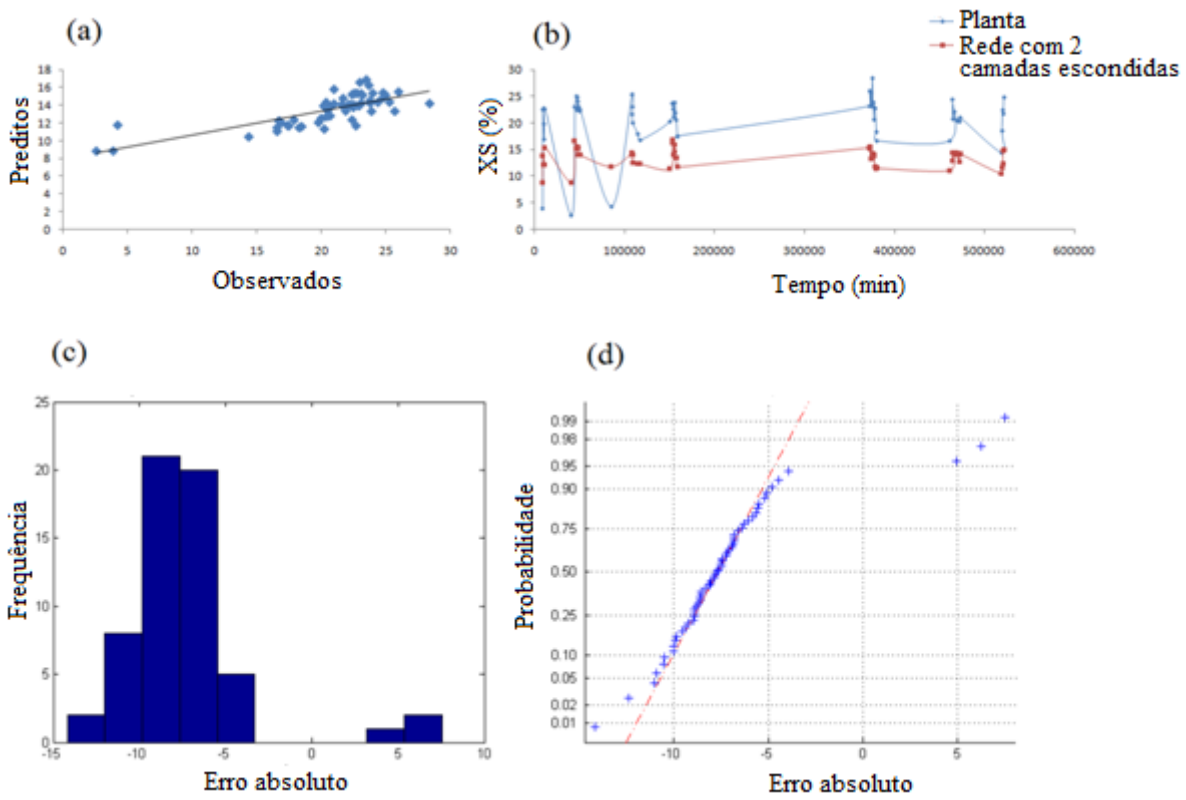



**Figura 182** – Desempenho da rede neuronal com duas camadas escondidas MLP 3:3 – 2 – 3 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (59 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal

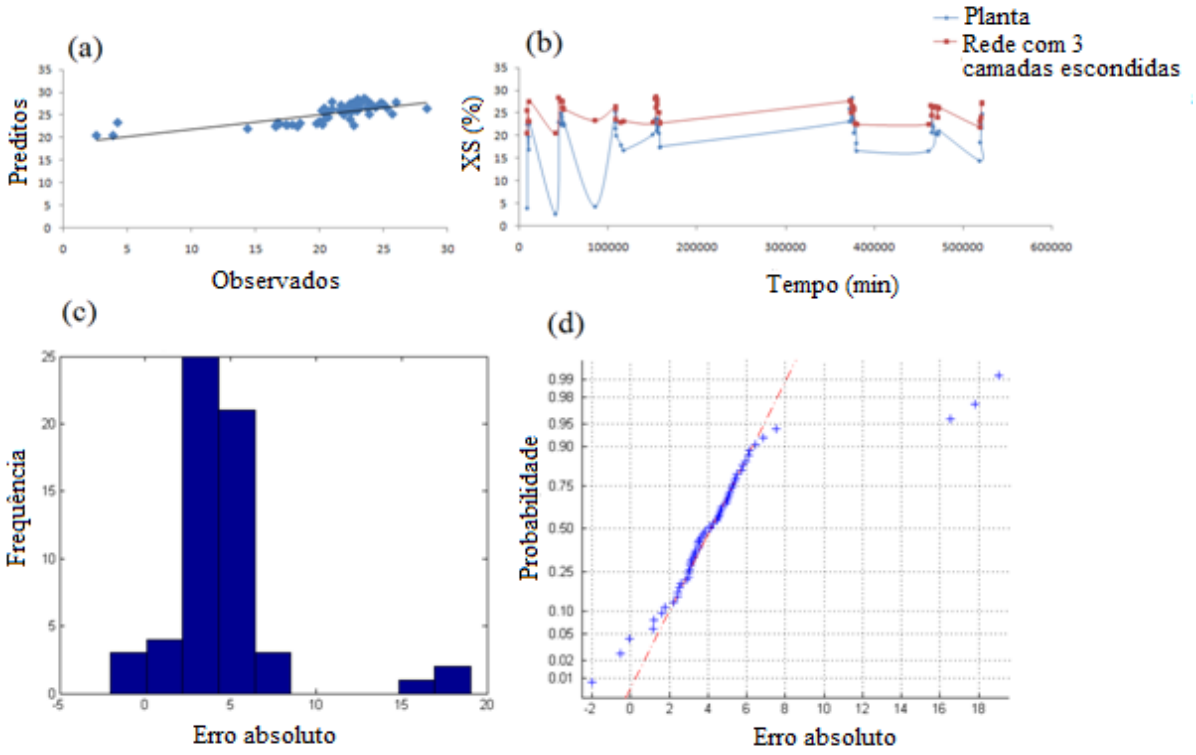



**Figura 183** – Desempenho da rede neuronal com três camadas escondidas MLP 3:3 – 2 – 2 – 3 – 1:1, com função logística simétrica nas camada escondidas e linear na camada de saída. (a) Dados preditos versus dados observados na produção. (b) Comparação dos dados preditos e observados durante tomadas de amostras em um período aproximado de 12 meses (59 amostras). (c) Distribuição dos erros absolutos da predição em relação aos dados observados. (d) Gráfico de probabilidade normal

A Tabela 113 mostra os coeficientes de correlação entre dados preditos pelas três arquiteturas e observados durante análises de amostras da produção.

**Tabela 113** – Coeficientes de correlação entre dados preditos e observados

| Modelo | Inclinação | Coeficiente linear | Coeficiente de correlação |
|---|---|---|---|
| Rede com 1 camada escondida | 0,3323 | 6,8970 | 0,7086 |
| Rede com duas camadas escondidas | 0,2726 | 7,8954 | 0,7624 |
| Rede com três camadas escondidas | 0,3208 | 18,6630 | 0,7431 |
| Modelo estatístico | 0,2867 | 7,3973 | 0,7625 |

Os resultados de dispersão dos erros de predição estão muito parecidos para as três arquiteturas. O mesmo comportamento é seguido pelo modelo estatístico da planta (não disponibilizado no trabalho), ou seja, não há tendência à distribuição normal, o que sugere resultados não totalmente explicados pelo conjunto de variáveis escolhidos para apresentação na entrada das redes. Novos estimadores devem ser buscados com ênfase na adição de novas variáveis, como vazão ou concentração de hidrogênio e vazão de propileno. Uma estratégia alternativa é a utilização de empilhamento de redes, haja vista que as redes isoladas apresentam regiões de melhor desempenho.

A análise de sensibilidade da rede com 1 camada escondida está na Tabela 114.

**Tabela 114** – Análise de sensibilidade para a rede com uma camada escondida

| Variável | Média para XS | Desvio padrão | Graus de liberdade | Estatística $Z_o$ |
|---|---|---|---|---|
| TEAL/Doador externo | 13,8307 | 4,0034 | 252 | 0,2891 |
| Split R402 | 13,3912 | 5,9603 | 207 | -0,5069 |
| C2 ligado | 13,6824 | 6,6399 | 193 | -0,0222 |
| **Dados observados** | **13,6970** | **3,4318** | **-** | **-** |

Em termos estatísticos, todas as médias são iguais, com significância de 99%, portanto, as variáveis contribuem de maneira semelhante.

Embora as redes treinadas para predição do teor de solúveis em xileno na produção de copolímero de impacto, no item 5.4.1.3 tenham mostrado os melhores coeficientes de correlação e razões SD na etapa de treinamento, parece que cada rede específica, prediz bem intervalos diferentes, como mostram os gráficos (b) das Figuras 181 a 183.

# Capítulo

# 6

# Conclusões e sugestões

## 6.1. Apresentação

Este capítulo reúne as principais conclusões obtidas após a realização deste trabalho e fornece algumas sugestões para realização de trabalhos futuros.

## 6.2. Conclusões

Sobre a inferência de propriedades finais de polímeros utilizando dados de laboratório, podem ser citadas as seguintes conclusões:

1. Todas as variáveis independentes utilizadas no planejamento de experimentos fatorial fracionário, ou seja, teor de iniciador, concentração de borracha e velocidade de agitação, contribuem para as propriedades finais do poliestireno de alto impacto (HIPS). No caso das propriedades mecânicas, como resistência à tração e resistência ao impacto, as tendências encontradas em literatura são seguidas;

2. Não foram encontrados em fontes bibliográficas públicas modelos que pudessem predizer as propriedades mecânicas do HIPS em função das variáveis iniciais do processo. Os modelos gerados possuem coeficientes de correlação acima de 0,98;

3. Algumas das variáveis preditas possuem forte colinearidade entre si, como é o caso da $\bar{M}_w$, polidispersão e diâmetro volumétrico de partícula;

4. As tendências encontradas para a $\bar{M}_w$ e para a polidispersão são contrárias às observadas em literatura, indicando que é necessário completar os experimentos do planejamento fracionário e aprofundar o estudo do comportamento das cadeias de poliestireno na fase de desvolatilização;

5. O diâmetro de partícula depende linearmente da concentração de borracha e da agitação e de forma não linear da concentração do iniciador (relacionado à distribuição de massa molar);

Sobre a inferência de propriedades finais de polímeros por modelos heurísticos e híbridos a partir de dados industriais históricos, podem ser citadas as seguintes conclusões:

1. Dados provenientes de histórico industrial devem ser pré-tratados devido à variabilidade das informações. É possível que ocorram erros de medição, falha na gravação dos dados, mudanças no processo etc.;

2. O desempenho de redes neuronais depende da distribuição dos dados utilizados para seu treinamento;

3. A seleção de variáveis para construção de modelos a partir de dados de operação deve ser baseada, principalmente, na experiência dos operadores do processo. Desta forma, o processo de construção de sensores virtuais baseados em dados de processo deve

contemplar entrevistas com os operadores e visitas frequentes para acompanhamento das operações envolvidas;

4. Redes neuronais artificiais de múltiplas camadas se adéquam bem aos dados industriais na descrição do índice de fluidez e do teor de solúveis em xileno durante a produção de homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de impacto de propileno, mostrando seu excelente desempenho através de coeficientes de determinação entre 0,87 e 0,97 e razões SD abaixo de 0,2.

5. Redes com duas ou três camadas escondidas descrevem as variáveis (MFI e XS) tão bem quanto redes com uma camada escondida, sem necessariamente, se utilizar de número elevado de parâmetros;

6. Modelos híbridos conjugando componentes principais e redes neuronais não foram adequados para descrição do índice de fluidez e teor de solúveis em xileno na produção de polipropilenos no processo Spheripol. Muito provavelmente a natureza não linear do processo impediu a combinação adequada das variáveis de operação para formação das novas variáveis de estado;

7. A seleção de dados destinados a cada uma das três etapas de obtenção de redes neuronais (treinamento, validação e teste) deve ser aleatória, sob pena de não gerar estimadores adequados à descrição das variáveis de interesse;

8. A validação das redes mostrou que sua capacidade em descrever novos dados é elevada, sendo que os modelos obtidos podem ser utilizados como sensores para acompanhamento da qualidade dos polímeros obtidos.

Com base nos resultados apresentados e discutidos neste trabalho, a problemática da medição de variáveis envolvidas no controle de qualidade de processos de polimerização ganha novas dimensões, haja vista que modelos empíricos se mostram adequados para previsão direta de propriedades finais de polímeros a partir de condições operacionais. Desta maneira, é possível que tais processos sejam mais bem monitorados e controlados.

A abordagem empírica na construção de sensores virtuais se consolida como a mais adequada, uma vez que são capazes de representar o processo com base em observações, como em investigações de laboratório, como mostrado no capítulo 4 para o caso do

poliestireno de alto impacto. Neste caso, há necessidade de realização de planejamentos de experimentos de forma a identificar a influência das variáveis, sendo que planejamentos fracionários podem se mostrar insuficientes na obtenção de modelos descritivos.

A disponibilidade de dados históricos é fundamental quando não há liberdade para interferências no processo, diminuindo a dependência de planejamentos de experimentos (obtenção de respostas controladas). Neste caso, as redes neuronais artificiais se mostram excelentes estimadores, tanto em aplicações para dados simulados (polimerização radicalar controlada), como para dados reais, a exemplo da produção de polipropileno. Neste cenário, o presente trabalho confirma as redes neuronais multicamadas como excelente alternativa para o desenvolvimento de sensores virtuais para processos industriais, principalmente, devido à sua capacidade em representar dados não-lineares e características de generalização. O sensor desenvolvido para inferência do índice de fluidez e do teor de solúveis em xileno foi validado e pode ser usado em aplicações futuras de controle e otimização.

Para o conhecimento do autor, o desenvolvimento de sensores para predição de propriedades de HIPS em batelada e de homopolímeros e copolímeros (randômico e de impacto) de polipropileno no processo Spheripol são inéditos na literatura especializada.

### 6.3. Sugestões

Sobre a inferência de propriedades finais de polímeros utilizando dados de laboratório, são sugeridos:

1. Validação dos modelos com novos dados de processo;

2. Completar planejamento de experimentos fracionário;

3. Verificar adequação do tempo reacional ao tempo de meia vida dos iniciador utilizado e avaliar sua influência no processo de desvolatilização;

4. Realizar experimentos com vistas a obter informações mais precisas na etapa de desvolatilização, por exemplo, em termos de enrijecimento das partículas de borracha, evolução da distribuição de massa molar, comportamento das oclusões de poliestireno;

5. Análise de viscosidade, distribuição de massa molar ao longo das bateladas e correlação com variáveis operacionais do sistema.

Sobre a inferência de propriedades finais de polímeros por modelos heurísticos e híbridos a partir de dados industriais históricos, são sugeridos:

1. Utilizar MFI como variável de entrada na predição do teor de solúveis em xileno;

2. Obter conjunto de dados mais uniforme ao longo da faixa de interesse para as variáveis preditas;

3. Treinar redes diferentes para faixas específicas (menores) das variáveis preditas; Associar redes de classificação de modo a direcionar os dados para a rede mais apropriada para predição;

4. Utilizar a influência de termos de atraso sobre as variáveis preditas;

5. Utilizar PCA não linear para redução de variáveis;

6. Testar outros métodos de seleção de variáveis (algoritmos genéticos, $C_p$ de Mellow, regressão por métodos, etc.).

# Capítulo 7

# Referências bibliográficas

*Livros, artigos técnicos, teses, dissertações, reportagens, normas técnicas, patentes, resenhas, páginas da internet utilizadas para o desenvolvimento do trabalho.*


AAMIR, E., NAGY, K., RIELLY, C.D., KLEINERT, T., JUDAT, B., *Combined quadrature method of moments and method of characteristics approach for efficient solution of population balance models for dynamic modeling and crystal size distribution control of crystallization process*, Ind. Eng. Chem. Res. **48**, 2009, pp. 8575-8584;

ALFREY JR., T., *Structure-Property Relationships in Polymers, in Applied Polymer Science – ACS Symposium Series 285*, edited by Roy W. Tess and Gary W. Poehlein, American Chemical Society, 1985;

ALONSO, F., BELETSKAYA, I.P., YUS, M., *Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon-carbon coupling: a critical overview. Part 1: The Heck reaction*, Tetrahedron, **61**, 2005, pp. 11771-11835;

AMESTICA, R., GONZALEZ, G.D., MENACHO, J., BARRIA, J., *A mechanistic state equation model for semiautogenous mills*, Int. J. Miner. Process. **44-45**, 1996, pp. 349-360;

AMORIM, R. F., *Curso catalisadores para poliolefinas (PE) e (PP)*, Rio de Janeiro, 2009

AMUNDSON, N. R., LUSS, D., *Polymer Molecular Weight Distributions*, J. Macromol. Sci., Reviews in Macromolecular Chemistry, C2 (1968), 145-152;

ANDRADE, J. E. P., PAN, S. S. K., ZAPORSKI, J., MELO, K. C. A., *A Indústria Petroquímica*, BNDES, 1995;

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 America Applied Research, **31**, 1999, pp. 525-531;

ASHBY, W. R., *Design for a brain*, Wiley, New York, 1952;

AUBINEAU, C., AUDEBERT, R., *Les Polymères Organiques*, Collection SUP, Presses Universitaires de France, 1974;

BALDI, P. HORNIK, K., *Neural networks and principal component analysis: Learning from examples without local minima*, Neural Networks, V.2, I.1, 1989, PP 53-58;

BAMFORD, C. H., JENKINS, A. D., *The Coupling of Polymers – Part I: Size Distribution and Intrinsic Viscosities*, Trans. Faraday Soc., 56 (1960), 907-931;

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., *Como Fazer Experimentos*, Editora UNICAMP, 2003;

BASTOS, V., *Desafios da petroquímica brasileira no cenário global, BNDES setorial, Rio de Janeiro*, No. 29, 2009, PP. 321-358;

BATUR, C., VHORA, M.H., CAKMAK, M., SERHATKULU, T., *On-line crystallinity measurement using laser Raman spectrometer and neural network*, ISA Transactions, **38**, 1999, pp.139-148;

BAUGHMAN, D. R., LIU, Y.A., *Neural networks in bioprocessing and chemical engineering*, Academic Press, San Diego, CA, 1995;

BAUMHARDT NETO, R., *Raio X - in Técnicas de Caracterização de Polímeros*, editado por CANEVAROLO JR., S. V., ABPol/Artlieber Editora, 2004;

BEIGZADEH, D., SOARES, J. B. P., DUEVER, T. A., *Modeling of fractionation in CRYSTAF Using Monte Carlo Simulation of Crystallizable Sequences Lengths: Ethylene/1-octene Copolymers Synthesized with Single-Site-Type catalysts*, J. Appl. Polym., Sci., 80 (2001), 2200 – 2206;

BILLMEYER JR., F. W., *Textbook of Polymer Science*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Toppan Company, Ltd., 1971;

BRAGA, A., DE CARVALHO, A., LUDERMIR, T., *Redes neurais artificiais – Teoria e aplicações*, 2ª edição, LTC, Rio de Janeiro, RJ, 2007;

BRAUNECKER, W., MATYJASZEWSKI, K, *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives*, Prog. Polym. Sci. **32**, 2007, 93-146;

BRETAS, R. E. S., D´AVILA, M. A., *Reologia de Polímeros Fundidos*, Editora da UFSCar/FAPESP, 2000;

BROOMHEAD, D. S., LOWE, D., *Multivariable functional interpolation and adaptive networks*, Complex Systems, **v. 2**, 1988, pp. 321-355;

CALADO, V., MONTGOMERY, D. C., *Planejamento de Experimentos Usando o Statistica*, E-Papers Serviços Editoriais, 2003;

CANEVAROLO JR., S. V. [(A)], *Ciência dos Polímeros – Um texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*, ABPol/Artlieber Editora, 2004;

CANEVAROLO JR., S. V. [(B)], *Cromatografia de Exclusão por Tamanho - in Técnicas de Caracterização de Polímeros*, editado por Canevarolo Jr., S. V., ABPol/Artlieber Editora, 2004;

CANTO L. B., PESSAN, L.A., *Resistência à tração, flexão e compressão - in Técnicas de Caracterização de Polímeros*, editado por CANEVAROLO JR., S. V., ABPol/Artlieber Editora, 2004;

CHAPPELEAR, D. C., SIMON, R. H. M., *Polymerization Reaction Engineering – in Addition and Condensation Polymerization Processes*, Editado por PLATZER, N. J., American Chemical Society – Adv. Chem. Sci., n° 91 (1969), 1-24;

CHAVES, E. G., *Estudo do Desempenho de Catalisadores Metalocênicos Binários e Avaliação das Propriedades de Polipropilenos*, Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2005;

CHEN, T., REN, J., *Bagging for Gaussian process regression*, Neurocomputing, **72**, 2009, pp.1605-1610;

CHU, Y.-H., LEE, Y.-H, HAN, C., *Improved quality estimation and knowledge extraction in a batch process by bootstrapping-based generalized variable selection*, Ind. Eng. Chem. Res., **43**, 2004, pp. 2680-2690;

CONTANT, S., *Modelagem de reatores de polimerização: Determinística e por redes neurais*, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2007;

CORREA, C.A., Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jan./Mar., 1995, p. 24

COSTEAUX, S., ANANTAWARASKUL, S., WOOD-ADAMS, P. M., SOARES, J. B. P., *Distribution of the Longest Ethylene Sequence in Ethylene/α-Olefin Copolymers Synthesized with Single-Site-Type catalysts*, Macromol. Theory Simul., 11 (2002), 326-341;

COUTINHO, F.M.B.; OLIVEIRA, C.M.F., *Reações de polimerização em cadeia – Mecanismo e cinética*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2006;

CROWLEY, T. J., CHOI, K. Y., *Experimental Studies on Optimal Molecular Weight Distribution Control in a Batch-Free radical Polymerization Process*, Chemical Engineering Science, 53 (1998), 2769-2790;

CUNHA, F.R., *Curso básico de polímeros*, Petrobras, Rio de Janeiro, 2009;

CUNHA, F.R., DE SOUZA JR., M.B., FOLLY, R.O.M., *Inferência por redes neuronais de propriedades finais de poliestireno produzido via polimerização radicalar "viva"*, Petro&Química, 314, 2009;

CUNHA, M.C.C., *Métodos numéricos*, Editora Unicamp, Campinas, SP, 2003

DAL PIZZOL, M. F., *Desenvolvimento de Poliestireno de Alto Impacto com Balanço Otimizado de Propriedades Mecânicas*, Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2005;

DAL PIZZOL, M.F., GRASSI, V.G., ANGIOLINI, F.E., SANDRINI, G.R., *Sistema integrado de polimerização em escala laboratorial e método*, PI 0400572-4, 2005;

DE ANDRADE, J.E.P., PAN, S.S.K., ZAPORSKI, J., MELO, K.C.A., *A indústria petroquímica*, BNDES, 1995;

DE SOUZA JR., M. B., *Redes Neuronais Multicamadas Aplicadas a Modelagem e Controle de Processos Químicos*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 1993, Brasil;

DEBUIGNE, A., POLI, R., JÉRÔME, C., JÉRÔME, R., DETREMBLEUR, C., *Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects*, Progress in Polymer Science, **34**, 2009, pp. 211-239;

DEL VILLAR, R.G., THIBAULT, J., DEL VILLAR, R., *Development of a sensor for particle size monitoring*, Minerals engineering, **9**, No.1, 1996, pp. 55-72;

DELGADO, M. R., NAGAI, E. Y., ARRUDA, L.V.R., *A neuro-coevolutionary genetic fuzzy system to design soft sensors*, SoftComputing **13**, 2009, pp. 481-495;

DONG, J.-Y., HU, Y., *Design and synthesis of structurally well-defined functional polyolefins via transition metal-mediated olefin polymerization chemistry*, Coordination Chemistry Reviews **250** (2006) 47-65;

DUAILIBI, J., *Quem vazou? – Informação privilegiada na venda da Ipiranga é um desafio novo para a bolsa brasileira*, Revista Veja, Editora Abril, No. 2001, 28/03/2007

EMBIRUÇU, M., *Modelagem, Estimação e Controle em Reatores Industriais de Polimerização de etileno com Catálise Ziegler-Natta Solúvel*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1998;

FACCO, P, DOPLICHER, F., BEZZO, F., BAROLO, M., *Moving average PLS soft sensor for online product quality estimation in an industrial batch polymerization process*, Journal of Process Control, **19**, 2009, pp.520-529;

FACCO, P., BEZZO, F., BAROLO, M., *Nearest-neighbor method for the automatic maintenance of multivariate statistical soft sensors in batch processing*, Ind. Eng. Chem. Res., **49**, 2010, 2336-2347;

FEIL, B., ABONYL, J., PACH, P., NEMETH, M., NAGY, G., *Semi-mechanistic models for state-estimation – Soft sensor for polymer melt index prediction*, ICAISC 2004, LNAI 3070, pp. 1111-1117;

FLECK, J.L., *Modelo de redes neuronais artificiais para inferência da qualidade de um processo polimérico*, Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008;

FLORES-TLACUAHUAC, A., ZAVALA-TEJEDA, V., SALDÍVAR-GUERRA, E., *Complex non-linear behavior in the full-scale high-impact polystyrene process*, Ind. Eng. Chem. Res., **44**, 2005, pp.2802-2814;

FONSECA, A.P., *Modelagem híbrido-neuronal do processo de extração supercrítica*, Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1999;

FORTE, M., C. [(A)]; COUTINHO, F. M. B., *Highly active magnesium chloride supported Ziegler-Natta catalysts with controlled morphology*, European Polymer Journal, **Vol 32**, No. 2, pp 223-231, 1996;

FORTE, M., C.[(B)]; COUTINHO, F. M. B., *The influence of catalyst system and polymerization conditions on polypropylene properties*, European Polymer Journal, **Vol 32**, No. 5, pp 605-611, 1996 B;

FORTUNA, L.[A], GRAZIANI, S., RIZZO, A., XIBILIA, M., *Soft sensors for monitoring and control of industrial processes*, Springer, -Verlag, London, UK, 2007;

FORTUNA, L.[B], GIANNONE, P., GRAZIANI, S., XIBILIA, M.G., *Virtual instruments based on stacked neural networks to improve product quality monitoring in a refinery*, IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement, 56, No1, 2007, pp. 95-101;

FORTUNA, L., GRAZIANI, S., XIBILIA, M. G., *Comparison of soft-sensor design methods for industrial plants using small data sets*, IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement, **v 58**, no 8, 2009, pp. 2444-2451;

FRANÇOIS, B., WIDAWSKI, G., RAWISO, M., CESAR, B., *Block-copolymers with conjugated segments: Synthesis and structural characterization*, Synthetic Metals, **69**, 1995, PP.463-466;

FU, Y., SU, H., CHU, J., *MIMO soft-sensor model of nutrient content for compound fertilizer based on hybrid modeling technique*, Chinese Journal of Chemical Engineering, **15**, No 4, 2007, pp. 554-559;

GABOR, D., *Communication theory and cybernetics*, IRE Transactions on Circuit Theory, **v CT-1**, 1954, pp. 19-31;

GAHLEITNER, M. , BERNREITNER, NEIBL, W., PAULIK, C., RATAJSKI, E., *Influence of molecular structure on crystallization behaviour and mechanical properties of polypropylene*, Polymer Testing, 14 (1995), 173-187;

GAHLEITNER, M. , WOLFSCHWENGER, J., BACHNER, C., BERNREITNER, NEIBL, W., *Crystallinity and mechanical properties of PP-homopolymers as influenced by molecular structure and nucleation*, J. Appl. Polym. Sci., 61 (1996), 649;

GAHLEITNER, M., *Melt Rheology of Polyolefins*, Prog. Polym. Sci., 26 (2001), 895-944;

GALLAND, G., B., TAVARES, M. I. B., *Ressonância Magnética Nuclear - in Técnicas de Caracterização de Polímeros*, editado por CANEVAROLO JR., S. V., ABPol/Artlieber Editora, 2004;

GALLI, P., VECELLIO, G., *Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins*, Prog. Polym. Sci., 26 (2001), 1287-1336;

GOMES, G., DVORSAK, P., HEIL, T., *Indústria petroquímica brasileira: Situação atual e perspectivas*, BNDES setorial, Rio de Janeiro, No 21, 2005, PP. 75-104;

GONZAGA, J.C.B., MELEIRO, L.A.C., KIANG, C., MACIEL FILHO, R., *ANN-based soft-sensor for real-time process monitoring and control of an industrial polymerization process, Computers and Chemical Engineering*, **33**, 2009, 43-49;

GOTO, A., FUKUDA, T., *Kinetics of living radical polymerization*, Prog. Polym. Sci. **29**, 2004, 329-385

GOTO, A., TSUJII, Y., FUKUDA, T., *Reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP): A new class of living radical polymerization*, Polymer, **49**, 2008, 5177-5185;

GRASSI, V. G., FORTE, M. M. C., DAL PIZZOL, M. F., *Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11 (2001), n° 3, 158-168;

GROSSBERG, S., *How does a brain build a cognitive code?*, Psychological Review, **v 87**, 1980, pp. 1-51;

GUALDRÓN, O., LLOBET, E., BREZMES, J., VILANOVA, X., CORREIG, X., *Coupling fast variable selection methods to neural network-based classifiers: Application to multisensor systems*, Sensors and Actuators B, **114**, 2006, PP. 522-529;

GUYON, I., ELISSEEFF, A., *An introduction to variable and feature selection*, Journal of Machine Learning Research, **v 3**, 2003, pp. 1157-1182;

HAGE JR., E., *Resistência ao Impacto - in Técnicas de Caracterização de Polímeros*, editado por CANEVAROLO JR., S. V., ABPol/Artlieber Editora, 2004;

HAYKIN, S., *Redes Neuronais – princípios e práticas, 2ª edição*, Bookman, 2001

HEBB, D. O., *The organization of behavior: a neuropsychologicla theory*, Wiley, New York, 1949;

HOLMSTRÖM, L., KOISTINEN, P., *Using additive noise in back-propagation training*, IEEE transaction on Neural Networks, **V3**, I1, 1992, pp. 24;

HOPFIELD, J. J., *Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities*, Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, **v 79**, 1982, pp. 2554-2558;

HOYOS, M., TIEMBLO, P., GÓMEZ-ELVIRA, J. M., *The Role of Microstructure, Molar Mass and Morphology on Local relaxations in Isotactic Polypropylene*. The α Relaxation, Polymer, 48 (2007), 183-194;

JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W., *Characteristic Intervals in Suspension Polymerisation Reactors: An Experimental and Modelling Study, Chemical Engineering Science*, 60 (2005), 5574-5589;

JOHNSON, A. F. [(b)], *Uses and Application of Polymers, in Polymer Reactor Engineering*, Edited by C. McGreavy, Blackie Academic & Professional, VCH Publishers, Inc., Chapman & Hall, 1994;

JOHNSON, A.F. [(a)], *Polymer Characterization, in Polymer Reactor Engineering*, Edited by C. McGreavy, Blackie Academic & Professional, VCH Publishers, Inc., Chapman & Hall, 1994;

JOSEPH, B., BASILOW, C.B., *Inferential control of processes: Part I. Steady state analysis and design*, AIChE Journal, 24, 1978, pp. 485-509;

JUDITSKY, A., HJALMARSSON, H., BENVENISTE, A., DELYON, B., LJUNG, L., SJÖBERG, J., ZHANG, Q., *Nonlinear black-box models in system identification: mathematical foundations*, Automatica, **31**, No 12, 1995, pp 1725-1750;

KADLEC, P., GABRYS, B., STRANDT, S., *Data-driven soft sensors n the process industry*, Computers and Chemical Engineering, **33**, 2009, 795-814;

KANEKO, H.[A], ARAKAWA, M., FUNATSU, K., *Development of a new soft sensor method using independent component analysis and partial least squares*, Process systems engineering, **55**, No1, 2009, pp. 87-98;

KANEKO, H.[B], ARAKAWA, M., FUNATSU, K., *Proposition of a new fault detection method using independent component analysis and support vector machine for developing of high predictive soft sensor*, Kakoronbunshu, **35**, No4, 2009, pp. 382-389;

KAROL, F. J., *Coordinated Anionic Polymerization and Polymerization Mechanisms*, in Applied Polymer Science, Edited by Tess, R. W. & Poehlein, G. W., American Chemical Society – ACS Symposium Series 285, 1985, Second Edition;

KHAN, M.Y., XUE, Z., HE, D., NOH, S.K., LYOO, W.S., *Comparative study of a variety of ATRP systems with high oxidation state metal catalyst system*, Polymer **51**, 2010, pp69-74;

KHATIBISEPEHR, S., HUANG, B., *Dealing with irregular data in soft sensors: Bayesian method and comparative study*, Ind. Eng. Chem. Res., **47**, 2008, pp. 8713-8723;

KIM, M.J, LEE, Y.H., HAN, I.S., *Clustering-based soft sensor for an industrial polypropylene process with grade changeover operation*, Industrial and Engineering Chemical Research, **44**, No. 2, 2005, pp. 334-342;

KOHONEN, T., *Self-organized formation of topologically correct feature maps*, Biological Cybernetics, **v 43**, 1982, pp. 59-69;

KOURTI, T., *Application of latent variable methods to process control and multivariate statistical process control in industry*, Int. J. of Adapt. Control Signal Process., **19**, 2005, pp. 213-246;

LAHIRI, S.K., KHALFE, N. M., *Soft sensor development and optimization of the commercial petrochemical plant integrating support vector regression and genetic algorithm*, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, **15**, No 3, 2009, 175-187;

LATADO, A., EMBIRUÇU, M., NETO, A.G.M., PINTO, J.C., *Modeling of end-use properties of poly(propylene/ethylene) resins*, Polymer Testing, **20**, 2001, pp. 419-439;

LAURENCE, R.L., GALVAN, R., TIRRELL, M.V., *Mathematical Modelling of Polymerization Kinetics, in Polymer Reactor Engineering*, Edited by C. McGreavy, Blackie Academic & Professional, VCH Publishers, Inc., Chapman & Hall, 1994;

LENZI, M. K., LIMA, E., L., PINTO, J. C., *Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 14 (2004), n˚ 2, 112-121;

LEONARD, J., KRAMER, M. A., *Improvement of the backpropagation algorithm for training neural networks, Computers and Neural Engineering*, **14**, No3, 1990, 337-341;

LIN, B., RECKE, B., KNUDSEN, J.K.H., JØRGENSEN, S. B., *A systematic approach for soft sensor development*, Computers and Chemical Engineering, **31**, 2007, pp. 419 – 425;

LIU, Y.-L., CHEN, M.-H., HSU, K.-Y., *Preparation of dendron-like polystyrenes from atom transfer radical polymerization (ATRP) and direct chain-end functionalization*, Reactive & Functional Polymers, **69**, 2009, pp. 424-428;

LIU, X.G., *Product quality prediction with support vector machines, advances in neural networks*, **3973**, 2006, pp. 1126-1131;

LOTTI, C., CANEVAROLO, S. V., *Temperature Calibration of a Dynamic-Mechanical Thermal Analyser*, Polymer Testing, 17 (1998), 523-530;

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., Monteiro, E., *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, Série Instituto de macromoléculas, e-papers Editora, 2001;

MA, M.-D., KO, J.-W., WANG, S.-J., WU, M.-F., JANG, S.-S., SHIEH, S.-S, WONG, D.S.-H., *Development of adaptive soft sensor based on statistical identification of key variables*, Control Engineering Practice, **17**, 2009, pp. 1026-1034;

MACHADO, L. D. B., MATOS, J. R., ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - *in Técnicas de Caracterização de Polímeros*, editado por CANEVAROLO JR., S. V., ABPol/Artlieber Editora, 2004;

MAIER, C., CALAFUT, T., *Polypropylene – The Definitive User´s Guide and Databook*, PDL Handbook Series, Plastic Design Library, 1998;

MANO, E. B., MENDES, L.C., *Identificação de plásticos, borrachas e fibras*, 1º Edição revista e ampliada, Editora Edgard Blücher LTDA., 2000;

MANO, E. B., MENDES, L.C., *Introdução a Polímeros*, 2º Edição revista e ampliada, Editora Edgard Blücher LTDA., 2001;

MARJANOVIC, O., LENNOX, B., SANDOZ, D., SMITH, K., CROFTS, M., *Real-time monitoring of an industrial batch process*, Computers and Chemical Engineering, **30**, 2006, pp. 1476-1481;

MARK, J. E., NGAI, K., GRAESSLEY, W., MANDELKERN, L., SAMULSKI, E., KOENIG, J., WIGNALL, G., *Physical Properties of Polymers*, Third Edition, Cambridge University Press, 2004;

MARTIN, E., MORRIS, J., LANE, S., *Monitoring process manufacturing performance*, IEEE Control System Magazine, p. 26 – 39, October, 2002

MARTIN, M. F., VIOLA, J. P., WUENSCH, J. R., *Preparation, properties and applications of high-impact polystyrene*, in *Modern styrenic polymers: polystyrene and styrenic copolymers*, edited by SCHIERS, J, PRIDDY, D, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, Inglaterra, 2003.

MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., *Steady-state modeling of slurry and bulk propylene polymerizations*, Chemical Engineering Science, **56**, 2001, 4043-4057;

MATYJASZEWSKI, K., *Macromolecular engineering: From rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties*, Prog. Polym. Sci., 30 (2005), 858 – 875;

MCCULLOCH, W. S., PITTS, W., *A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity*, Bulletin of Methematical Biophysics, **v 5**, 1943, pp. 115-133;

MCGREAVY, C., NAUMAN, E.B., *Some More General Process Design Considerations, in Polymer Reactor Engineering*, Edited by C. McGreavy, Blackie Academic & Professional, VCH Publishers, Inc., Chapman & Hall, 1994;

MCMILLAN, F. M., *Polyolefins, in Applied Polymer Science – ACS Symposium Series 285*, edited by Roy W. Tess and Gary W. Poehlein, American Chemical Society, 1985;

MELEIRO, L.A.C., MACIEL FILHO, R., *State and parameter estimation based on nonlinear filter applied to an industrial process control of ethanol production*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, **17**, No 4-7, 2000;

MILANIC, S., SEL, D., HVALA, H., STRMONIK, S., KARBA, R., *Applying artificial neural network models to control a time variant chemical plant*, Computers Chem. Eng. 21, supp. S637 (1997)

MINSKY, M. L., *Theory of a neural-analog reinforcement systems and its application to the brain-model problem*, Ph.D. thesis, Princeton University, Pronceton, N.J., 1954;

MINSKY, M. L., PAPERT, S. A., *Perceptrons*, MIT Press, Cambridge, MA, 1960;

MONTGOMERY, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 5th edition, John Wiley & Sons, 2001;

MOREIRA, C., FERNANDES, E., GOMES, G.L., DVORSAK, P., HEIL, T.B.B., BASTOS, V.D., *Potencial de investimentos no setor petroquímico brasileiro 2001-1010*, BNDES, 2007;

MOURAD, A. -H. I., BEKHEET, N., EL-BUTCH, A., ABDEL-LATIF, L., NAFEE, D., BARTON, D. C., *The Effects of Process Parameters on the Mechanical Properties of Die Drawn Polypropylene*, Polymer Testing, 24 (2005), 169-180;

MU, S., ZENG, Y., LIU, R., WU, P., SU, H., CHU, J., *Online dual updating with recursive PLS model and its application in predicting crystal size of purified terephthalic acid (PTA) process, Journal of Process Control*, **16**, 2006, pp. 557-566;

NASCIMENTO JR., C., YONEYAMA, T., *Inteligência artificial em controle e automação*, editora Edgard Blücher, 2000;

NAUMAN, E.B., *Polymerization Reactor Design - in Polymer Reactor Engineering*, Edited by C. McGreavy, Blackie Academic & Professional, VCH Publishers, Inc., Chapman & Hall, 1994;

NILSSON, N. J., *Learning machines: foundations of trainable pattern-classifying systems*, McGraw-Hill, New York, 1965;

NODA, T., GRICE, A.J., LEVERE, M.E., HADDLETON, D.M., *Continuous process for ATRP: Synthesis of homo and block copolymers*, European Polymer Journal, **43**, 2007, pp 2321-2330;

NØRGAARD, M., RAVN, O., POULSEN, N. K., HANSEN, L. K., *System identification with neural networks*, in *Neural networks for modelling and control of dynamic systems*, Spronger-Verlag, 2000;

ODIAN, G., *Principles of Polymerization*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2004;

OSORIO, D., PÉREZ-CORREA, J.R., AGOSIN, E., CABRERA, M., *Soft-sensor for on-line estimation of ethanol concentration in wine stills*, Journal of Food Engineering, 87, 2008, pp. 571-577;

OTSU, T., MATSUNAGA, T., DOI, T., MATSUMOTO, A., *Features of living radical polymerization of vinyl monomers in homogeneous system using N,N-diethyldithiocarbamate derivatives as photoiniferters*, European Polymer Journal, **31**, No 1, 1995, pp.67-78;

PARDO, M., SISCK, B.C., SBERVEGLIERI, G., LEWIS, N.S., *Comparison of Fisher's linear discriminant to multilayer perceptron networks in the classification of vapors using sensor array data*, Sensors and Actuators B, **115**, No 2, 2006, pp 647-655;

PARK, S., HAN, C., *A nonlinear Soft Sensor Based on Multivariate Smoothing Procedure for Quality Estimation in Distillation Columns*, Computer and Chemical Engineering, 24 (2000), 871-877;

PARSONS, P. J., *The Use of Free Radical Reactions In Organic Synthesis, Série de Textos da Escola de Verão em Química Orgânica*, Editora da UFSCar, 1993;

PATER, J.T.M., WEICKERT, G., LOOS, J., VAN SWAAJ, W.P.M., *High precision prepolymerization of propylene at extremely low reaction rates – kinetics and morphology*, Chemical Engineering Sciences, **56**, 2001, pp. 4107-4120;

PATER, J.T.M., WEICKERT, G., VAN SWAAJ, W.P.M., *Polymerization of liquid propylene with a 4$^{th}$ generation Ziegler-Natta Catalyst – Influence of temperature, hydrogen and monomer concentration and prepolymerization method on polymerization kinetics*, Chemical Engineering Science, **v 57**, I 16, 2002, pp. 3461-3477;

PATER, J.T.M., WEICKERT, G., VAN SWAAJ, W.P.M., *Polymerization of liquid propylene with a 4$^{th}$ generation Ziegler-Natta Catalyst – Influence of temperature, hydrogen and monomer concentration, and prepolymerization method on powder morphology*, J. Appl. Polym. Sci., **v 87**, I 9, 2003, 1421-1435;

PIMENTEL, M.F., GALVÃO, R.K.H., ARAÚJO, M.C.U., *Recomendações para calibração em química analítica. Parte 2. Calibração multianalito*, Quím. Nova, vol. 31, no 2, 462-467, 2008

PLÁSTICOS EM REVISTA, *O Plástico no Brasil*, Agosto 2005, nº 507, Ano 43, 10ª edição, p. 78;

PRASETYA, A., LIU, L., LITSTER, J., WATANABE, F., MITSUTANI, K., KO, G.H., *Dynamic model development for residence time distribution control in high impact polypropylene copolymer process*, Chemical Engineering Science, **54**, 1999, 3263-3271;

RAY, W. H., *On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors*, J. Macromol. Chem, C8(1), 1-56, 1972;

REGINATO, A., S., ZACCA, J., J., SECCHI, A., R., *Modeling and Simulation of Propylene Polymerization in Nonideal Loop Reactors*, AIChE journal, 49 (2003), 2642-2654;

RIOS-GUERRERO, L., KESKKULA, H., PAUL, D. R., *Deformation Process in High Impact Polystyrene as Revealed by Analysis of Arrested Cracks, Polymer*, 41 (2000), 5415 – 5421;

RITZ, P., LÁTALOVÁ, P., JANATA, M., TOMAN, L., KŘÍŽ, J., GENZER, J., VLČEK, P., *Synthesis of amphiphilic copolymers by ATRP initiated with a bifunctional initiator containing trichloromethyl groups*, Reactive & Functional Polymers, **67**, 2007, pp 1027-1039;

ROSENBLATT, F., *The perceptron: a probabilistic model for information storage and organization in the brain*, Psychological Review, **v 65**, 1958, pp. 386-408;

ROUSSON, V., GOŞONIU, N.F., *An R-square coefficient based on final prediction error*, Statistical Methodology 4 (2007) 331-340;

ROY, N. K., POTTER, W. D., LANDAU, D. P., *Polymer property prediction and optimization using neural networks*, IEEE Trans. on Neural. Networks, **v. 17**, I 4, p 1001-1014, 2006;

RUMELHART, D. E., HINTON, G. E., WILLIAMS, R. J., *Learning representation of back-propagation errors*, Nature, **v 323**, 1986, pp. 533-536;

RUMELHART, D. E., MCCLELLAND, J. L., *Parallel distributed processing: explorations in the microstructure of cognition*, **v 1**, MIT Press, Cambridge, MA, 1986;

SACCHI, M. C., FORLINI, F., TRITTO, I., MENDICHI, R., ZANNONI, G., NORISTI, L., *Activation effect of Alkoxysilanes as external donors in $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts*, Macromolecules 1992, **25**, 5914-5918;

SAHIN, S., YAYLA, P., *Effects of Testing Parameters on the Mechanical Properties of Polypropylene Random Copolymer*, Polymer Testing, 24 (2005), 613-619;

SAMSON, J.J., VAN MIDDELKOOP, B., WEICKERT, G., WESTERTERP, K.R., *Gas-phase polymerization of propylene with a highly active Ziegler-Natta catalyst*, AIChE Journal, **45**, No. 7, 1999, pp 1548-1558;

SALVATORE, L., *Inferência do teor de enxofre em unidades de hidrotratamento de Diesel baseada em modelagem heurística*, Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007;

SCHIERS, J, PRIDDY, D., *Modern styrenic polymers: polystyrene and styrenic copolymers*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, Inglaterra, 2003;

SCHORK, F.J., *Reactor Operation and Control, in Polymer Reactor Engineering*, Edited by C. McGreavy, Blackie Academic & Professional, VCH Publishers, Inc., Chapman & Hall, 1994;

SEAVEY, K. C., JONES, A. T., KORDON, A. K., SMITS, G. F., *Hybrid genetic programming – first principles approach to process and product modeling*, Ind. Eng. Chem. Res., **v 49**, 2010, pp. 2273-2285;

SEVERN, J. R., CHADWICK, J. C., DUCHATEAU, R., FRIEDERICHS, N., *"Bound but not gagged" – Immobilizing Single-Site α-Olefin Polymerization Catalysts*, Chem. Rev., 2005, 105, 4073-4147;

SHAKIL, M., ELSHAFEI, M., HABIB, M.A., MELEKI, F.A., *Soft sensor for $NO_X$ and $O_2$ using dynamic neural networks*, Computers and Electrical Engineering, **35**, 2009, pp578-586;

SHARMIN, R., SUNDARARAJ, U., SHAH, S., GRIEND, L.V., SUN, Y.-J, *Inferential sensors for estimation of polymer quality parameters: Industrial application of a PLS-based soft sensor for a LDPE plant*, Chemical Engineering Science, V.61, 2006, pp 6372-6384;

SHI, J., LIU, X., Melt, *Melt index prediction by neural soft-sensor based on multi-scale analysis and principal component analysis*, Chinese Journal of Chemical Engineering, **13**, No. 6, 2005, 849-852;

SHI, J., LIU, X., SUN, Y., *Melt Index Prediction by neural networks based on independent component analysis and multi-scale analysis*, Neurocomputing, **70**, No 1-3, 2006, 280-287;

SHI, J., LIU, X., *Melt index prediction by weighted least squares supports vector machines*, Journal of Applied Polymer Science, **101**, No. 1, 2006, pp. 285-289;

SMITH, A.E., XU, X., MCCORMICK, C.L., *Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization*, Progress in Polymer Science, **35**, 2010, pp. 45-93;

SOARES, J. B. P., HAMIELEC, A. E.[A] , *Kinetics of propylene polymerization with a non-supported heterogeneous Ziegler-Natta catalyst – effect of hydrogen on rate of polymerization, stereoregularity, and molecular weight distribution*, Polymer, **37**, No 20, 1996, pp. 4607-4614;

SOARES, J. B. P., HAMIELEC, A. E.[B] , *Effect of hydrogen and of catalyst prepolymerization with propylene on the polymerization kinetics of ethylene with a non—supported heterogeneous Ziegler-Natta catalyst*, Polymer, **37**, No 20, 1996, pp 4599-4605;

SOARES, J. B. P., KIM, J. D., REMPEL, G. L., *Analysis and Control of the Molecular Weight and Chemical Composition Distributions of Polyolefins Made with Metalocene and Ziegler-Natta Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., 36 (1997), 1144-1150;

SOARES, P., *Alta do preço do petróleo pressiona cadeia do plástico*, Folha de São Paulo, 03 de maio de 2008;

SROUR, M.H., *Advanced modelling of emulsion terpolymerization for online optimization and control*, Tese de PhD, Universidade de Sidnei, Australia, 2008;

SPRING, R., *Soft-sensors and filters in mineral processing*, CIM Bulletin, 85, No 965, 1992, pp. 68-69;

STAŃCZYK, M., *Study on Modelling of PMMA Bone Cement Polymerisation*, Journal of Biomechanics, 38 (2005), 1397-1403;

STEINBUCH, K., *Die Lernmatrix*, Kybernetik, **v 1**, 1961, pp.36-45;

TATIZAWA, N., *Síntese de polipropileno utilizando um sistema catalítico Ziegler-Natta suportado em óxido de magnésio modificado*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Prof. Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1989;

TAYLOR, W. K., *Electrical simulation of sme nervous system functional activities*, Information Theory, v 3, E. C. Cherry ed., Butterworths, London, 1956, pp. 314-328;

TSEN, A.Y.D., JANG, S.S., WONG, D.S.H., JOSEPH, B., *Predictive control of quality in batch polymerization using hybrid ANN models*, AIChE, **42**, 455 (1996)

ULMER II, C.W., SMITH, D.A., SUMPTER, B.G., NOID, D.I., *Computational neural networks and the rational design of polymeric materials: the next generation polycarbonates*, Computational and Theoretical Polymer Science, **8**, No3-4, 1998, pp. 311-321;

VAN VLACK, L. H., *Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais*, Tradução da 4ª Edição atualizada e ampliada, Editora Campus, 1994;

VASILE, C., *Handbook of polyolefins – 2nd edition, revised and expanded*, Marcel Dekker, EUA, 2000;

VIEIRA, A.F.C., DAL BELLO, L.H.A., *Experimentos com mistura para otimização de processos: uma aplicação com respostas não normais*, Pesquisa Operacional, v.26, n3. p.605-623, 2006

VIRKKUNEN, V., LAARI, P., PITKÄNEN, P., SUNDHOLM, F., *Tacticity Distribution of Isotactic Polypropylene Prepared with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst. 1. Fractionation of Polypropylene*, Polymer, 45 (2004), 3091-3098;

WAGER, C.M., HADDLETON, D., M., BON, S.A.F., *A simple method to convert atom transfer polymerization (ATRP) initiators into reversible addition fragmentation chain-transfer (RAFT) mediators*, European Polymer Journal, **40**, 2004, pp.641-645;

WANG, D., LIU, J., SRINIVASAN, R., *Data-driven soft sensor approach for quality prediction in a refining process*, IEEE Trans. on Ind. Informatics, **6**, No1, 2010, 11-17;

WARNE, K., PRASAD, G., REZVANI, S., MAGUIRE, L., *Statistical and computational intelligence techniques for inferential model development: a comparative evaluation and a novel proposition for fusion*, Engineering Application of Artificial Intelligence, **17**, 2004, pp.871-885;

WATSON, W., D., WALLACE, T., C., *Polystyrene and Styrene Copolymers – in Applied Polymer Science – ACS Symposium Series 285*, Editado por TESS, R., W., POEHLEIN, G., W., 1985;

WEI, J., FAN, S., XU, Y., ZHANG, J., *Dynamic Modelling of an Industrial Polypropylene Reactor and its Application in Melt Index Prediction during Grade Transitions*, Proceedings of The American Control Conference, 2002, Volume 4, 2725 – 2730;

WIDROW, B., HOFF, M. E., *Adaptive switching circuits*, IRE WESCON Convention Record, 1960, pp.96-104;

WIENER, N., *Cybernetics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1961

WILLSHAW, D. J., BUNEMAN, O. P., LONGUET-HIGGINS, H. C., *Non-holographic associative memory*, Nature, **v 222**, 1969, pp.960-962;

XIONG, Z. ZHANG, J., *A Batch-to-batch Interactive Optimal Control Strategy Based on Recurrent Neural Network Models*, Journal of Process Control 15 (2005), 11 – 21;

XU, J., FENG L., YANG, S., YANG, Y., KONG, X., *Temperature Rising Elution fractionation of Polypropylene Produced by Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*, Europ. Polym. J., 34 (1998), 431-434;

YAN, W., SHAO, H., WANG, X., *Soft sensing modeling based on support vector macshine and Bayesian model selection*, Computers and Chemical Engineering, **v 28**, 2004, pp. 1489-1498;

ZETTERLUNG, B., SAKA, Y., MCHALE, R., NAKAMURA, T., ALDABBAGH, F., OKUBO, M., *Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene: Experimental evidence of chain transfer to monomer*, Polymer **47**, 2006, pp7900-7908;

ZHANG, J., *A Reliable Neural Network Model Based Optimal Control Strategy for a Batch Polymerization Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 1030 – 1038;

ZHANG, J., *Inferential Estimation of Polymer Quality Using Bootstrap Aggregated Neural Networks*, Neural Networks, 12 (1999), 927 – 938;

ZHANG, J., MORRIS, A. J., MARTIN, E. B., KIPARISSIDES, C., *Estimation of Impurity and Fouling in Batch Polymerisation Reactors Through the Application of Neural Networks*, Computers and Chemical Engineering, 23 (1999), 301 – 314;

ZHANG, J., MORRIS, A. J., MARTIN, E. B., KIPARISSIDES, C., *Prediction of Polymer Quality in Batch Polymerisation Reactors Using Robust Neural Networks*, Chemical Engineering Journal (1998), 135 – 143;

ZHANG, L., XU, Q.-F., LU, J.-M., LI, N.-J., YAN, F., WANG, L.-H., *Synthesis, characterization and fluorescence adjustment of well-defined polymethacrylates with pendant π-conjugated benzothiazole via atom transfer radical polymerization (ATRP)*, Polymer, **50**, 2009, pp.4807-4812;

ZHANG, M., RAY, H., *Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors*, Journal of Applied Polymer Science, vol. 86, (2002), 1630 – 1662;

ZHAO, S.J., ZHANG, J., XU, Y.M., XIONG, Z.H., *Nonlinear projection to latent structures method and its applications*, Ind. Eng. Chem. Res., **45**, 2006, pp. 3843-3852.

ZHOU, N., ZHANG, Z., ZHANG, W., ZHU, J., ZHU, X., *RAFT polymerization of styrene mediated by naphthalene-containing RAFT agents and optical properties of polymers*, Polymer, **50**, 2009, pp 4352-4362;

**PÁGINAS DA INTERNET**


1. BARBOSA, R., *Gigante petroquímica nasce de Braskem e Quattor*, Veja Online, 22/01/2010 (http://veja.abril.com.br/agencias/reuters/reuters-brasil/detail/2010-01-22-682022.shtml);

2. BIANCONI, C., *Com Quattor, Braskem vira 8ª petroquímica do mundo*, Veja Online, 22/01/2010 (http://veja.abril.com.br/agencias/reuters/reuters-brasil/detail/2010-01-22-681424.shtml)

3. FUTEMA, F., *Entenda o nó da indústria petroquímica*, Folha Online (http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/copene-no.shtml);

4. PAVANI, L., *Petroquímica Braskem compra Sunoco por $ 350 mi*, Veja Online, 01/02/2010 (http://veja.abril.com.br/agencias/ae/economia/detail/2010-02-01-881623.shtml)

5. MONTENEGRO, R. S. P., ZAPORSKI, J., *A situação atual e futura do polipropileno* – (http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/polipr2a.pdf)

6. MONTENEGRO, R. S. P., ZAPORSKI, J., RIBEIRO, M. C. M., MELO, K. C. A., *Polipropileno* (http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/polipr2a.pdf)

7. SALLES, Y., Petroquímica brasileira ganha força para mercado global, 30/11/2007, Folha Online (http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u350222.shtml)

8. FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS – Estireno (http://www.innova.ind.br/Imagenes/eInnova/FIS%20Estireno%20portugues.pdf)

9. https://www.brainshark.com/brainshark/vu/view.asp?pi=30749634

10. http://www.innova.ind.br/portal/site/PB-eInnova/menuitem.a5a6b332b08fd6fa5cf21c91ed04f0a0/;jsessionid=12vzLd4Kl6F2yqtQfzPhvKQvS5WgRkJvN7Cl226yn2vT0JxJl6My!337936310

11. HTTP://www.isiknowledge.com

12. http://www.observatoriosocial.org.br/portal/index2.php?option=content&do_pdf=1&id=50

13. http://www.petroquisa.com.br/paginadinamica.asp?publicacao=45&grupo=251

14. http://www.petroquisa.com.br/PaginaDinamica.asp?Grupo=250&Publicacao=577&APRES=PUBL&WT=1&ID_home=HOME-245&ID_noticias=Petroquisa+celebra+40+anos-577&ID_TIPO=P

15. http://www.plastico.com.br/revista/pm356/pp2.htm

16. www.propilven.com/sitio_ingles/pro_proceso.asp

17. http://www.quattor.com.br/quattorweb/pt/index.aspx

18. http://www.star.bnl.gov/~sunil/polymer/rheopoly-chpt-two.pdf

19. http://www.unipar.ind.br/unipar/web/index_pt.htm

**NORMAS TÉCNICAS**

ASTM D1238 – 04C – Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer;

ASTM D256/06a – Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics;

ASTM D638/03 – Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics;

ASTM 4703/03 – Standard Practice for Compression Molding Thermoplastic Materials into Test Specimens, Plaques or Sheets;

ASTM 5227/01 – Standard Test Method for Measurement of Hexane Extractable Content of polyolefins;

ASTM 5492/06 – Standard Test Method for Determination of Xylene Solubles in Propylene Plastics;

ISO 179/1 eU – Determination of Charpy impact properties;

ISO 1133:2005(E) – Plastics – Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics;

ISO 16152:2005(E) – Plastics – Determination of xylene-soluble matter in polypropylene.

# Apêndice

Obtenção de sensores virtuais a partir de dados de simulação de polimerização radicalar ‘viva’;

Grades comerciais de polipropileno (homopolímero e copolímero) passíveis de terem suas propriedades descritas pelos sensores virtuais construídos neste trabalho;

Tabelas de arquitetura de redes neuronais com 1, 2 e 3 camadas;

Códigos das Macros Excel para tratamento de dados industriais;

Códigos em Matlab para treinamento de redes e implementação dos sensores virtuais

## Apêndice A – Obtenção de sensores virtuais a partir de dados de simulação de polimerização radicalar 'viva'

### A.1. Introdução

O objetivo do estudo apresentado neste apêndice é verificar a capacidade de predição de redes neuronais artificiais para propriedades finais de poliestireno obtido através de polimerização radicalar 'viva'.

Este tipo de sistema foi demonstrado pela primeira vez por *Michael Szwarc* em meados da década de 50 (ODIAN, 2004; CONTANT, 2007). A característica que o diferencia de outras reações de adição é a possibilidade de manter ativos os sítios de propagação, o controle do tamanho e de composição de cadeias poliméricas. Desta premissa deriva o nome 'polimerização controlada'.

No caso de reações via radical livre, existem cinco possibilidades de mecanismos, segundo (CONTANT, 2007): polimerização via radical livre estável – SFRP (GOTO E FUKUDA, 2004; ZETTERLUNG, 2006; BRAUNECKER E MATYJASZEWSKI, 2007), polimerização via radicais livres por transferência de átomo por catalisador baseado em metal de transição – ATRP (NODA ET AL, 2007; RITZ ET AL, 2007; WAGER ET AL, 2007; LIU ET AL, 2009; ZHANG ET AL, 2009; Khan et AL 2010), Transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação – RAFT (ZHOU ET AL, 2009; SMITH ET AL, 2010), polimerização por iniciador / agente de transferência / terminador – iniferter (FRANÇOIS ET AL, 1995; OTSU ET AL, 1995) e polimerização por radical livre mediada por organotelúrio (Alonso et al, 2005; Goto et al, 2008; Debuigne et al, 2009).

Nas polimerizações vivas existe um equilíbrio entre as espécies propagantes e outras em estado de dormência. No caso das SFRPs, este equilíbrio é proporcionado por agentes de mediação ou de controle. Dentre os nitróxidos, um dos mais estudados é o 2, 2, 6, 6 tetrametilpiperidiniloxi (TEMPO).

A principal aplicação dos polímeros de cadeia controlada é a síntese de materiais estruturados, dentre eles copolímeros em bloco, estruturas estreladas e estruturas para liberação controlada. A área vem ganhando força com estudos na área de nanotecnologia.

### A.2. Metodologia

Foram estimados, através de redes neuronais artificiais, a massa molar numérica média ($\overline{M_n}$), a massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$), a polidispersão (PD) e a conversão de poliestireno obtido em emulsão. Como seria necessário um número elevado de reações, utilizou-se um código em Fortran desenvolvido por (LENZI ET AL., 2004) para simular reações de polimerização radicalar vivas.

As condições são para reação de polimerização 'viva' em emulsão de estireno utilizando peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador e 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxi (TEMPO) como agente de controle de cadeia. As corridas consideram um intervalo fixo de 300 minutos para o tempo reacional. O reator considerado é do tipo CSTR. O modelo cinético para a

polimerização segue um mecanismo de iniciação e propagação via radicais livres, similar ao encontrado no item A.6.

Foram utilizadas temperaturas e concentrações de TEMPO variadas. As simulações para cada condição levaram em torno de 30 minutos em computador Pentium 4, com 1,8 GHz e 256 MB de RAM.

Para treinamento e validação das redes neuronais foi utilizado o pacote de ***Redes Neuronais*** do programa ***Statistica***, da ***Statsoft***. Após definição da topologia, foi escolhida a rede de melhor desempenho e foi utilizada nova condição de reação, validada pelos resultados da simulação do modelo fenomenológico.

Duas estratégias foram utilizadas. A primeira considerou uma topologia com quatro neurônios de saída, respectivamente, um para conversão, um para $M_n$, um para $M_w$ e outro para polidispersão. A segunda considerou redes neuronais individuais para cada uma das propriedades do sistema, ou seja, uma rede para predição da conversão, uma para $M_n$, outra para $M_w$ e outra para polidispersão. Ambas as estratégias consideraram temperatura e a relação mássica entre agente de controle de cadeia e iniciador (mTEMPO/mBPO) como entradas do sistema,

O item mostra os resultados das simulações para várias temperaturas e massas de iniciador. Esses dados foram utilizados para a obtenção das redes neuronais. A observação dos resultados do item A.7 evidencia que, para uma determinada temperatura, quanto menor a relação mTEMPO/mBPO, maiores são as conversões e as massas molares numérica e ponderal médias ($M_n$ e $M_w$). No caso da polidispersão, para temperaturas mais baixas (faixa de 105 a 140ºC) verifica-se proporcionalidade inversa em relação à razão mTEMPO/mBPO. Entre 141 e 152ºC, a polidispersão mostra um perfil com pico máximo em função da razão agente de controle de cadeia/iniciador. A partir de 153ºC, a relação é diretamente proporcional

Na fase de treinamento, foram comparadas 100 redes e destas mantiveram-se as 10 melhores, entre os tipos linear e MLP (*Multi-layer Perceptron*). Foram usados 308 dados para treinamento e 150 para a validação das redes. Esta partição, 2/3 para treinamento e 1/3 para validação, é normalmente utilizada na obtenção de redes neuronais (DE SOUZA JR., 1993).As redes retidas foram as melhores dentro de cada tipo (*Balance Error Against Diversity*). Para as redes MLP, definiu-se que o mínimo de neurônios na camada escondida seria 1 e o máximo, 10 e foram empregados neurônios com função de ativação logística em ambas as camadas

### A.3. Resultados e discussão

A Tabela A1 mostra os resultados obtidos para as 10 melhores redes no caso com quatro neurônios na camada de saída. A razão SD (*Standard deviation*), que é o quociente entre o desvio padrão do erro de predição e o desvio padrão dos dados, mostra o desempenho das redes. Geralmente, razões SD menores que 0,1 resultam em desempenhos muito bons. Além disso, os erros obtidos no treinamento e na validação devem ser os menores possíveis. As conversões são baseadas na massa de poliestireno obtida.

Tabela A1 – resultados para as redes com as três neurônios saídas, conversão, Mn, Mw e PD

| Índice | Rede | parâmetro | conversão (%) | $M_n$ | $M_w$ | PD |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Linear 1:1 – 4:4 | Razão SD | 0,679 | 0,712 | 0,778 | 0,966 |
| | | Correlação | 0,734 | 0,703 | 0,629 | 0,260 |
| 2 | Linear 2:2 – 4:4 | Razão SD | 0,531 | 0,553 | 0,738 | 0,955 |
| | | Correlação | 0,847 | 0,833 | 0,674 | 0,300 |
| 3 | MLP 2:2 – 3 – 4:4 | Razão SD | 0,227 | 0,129 | 0,444 | 0,887 |
| | | Correlação | 0,979 | 0,981 | 0,896 | 0,461 |
| 4 | MLP 2:2 - 4 – 4:4 | Razão SD | 0,213 | 0,209 | 0,260 | 0,552 |
| | | Correlação | 0,981 | 0,978 | 0,966 | 0,834 |
| 5 | MLP 2:2 – 5 – 4:4 | Razão SD | 0,145 | 0,140 | 0,201 | 0,390 |
| | | Correlação | 0,990 | 0,990 | 0,980 | 0,920 |
| 6 | MLP 2:2 – 7 – 4:4 | Razão SD | 0,144 | 0,143 | 0,199 | 0,377 |
| | | Correlação | 0,990 | 0,990 | 0,980 | 0,926 |
| 7 | MLP 2:2 – 10 – 4:4 | Razão SD | 0,153 | 0,125 | 0,193 | 0,379 |
| | | Correlação | 0,989 | 0,992 | 0,981 | 0,925 |
| 8 | MLP 2:2 – 9 – 4:4 | Razão SD | 0,150 | 0,099 | 0,174 | 0,379 |
| | | Correlação | 0,990 | 0,995 | 0,985 | 0,926 |
| 9 | MLP 2:2 – 10 – 4:4 | Razão SD | 0,133 | 0,114 | 0,168 | 0,375 |
| | | Correlação | 0,991 | 0,994 | 0,986 | 0,927 |
| 10 | MLP 2:2 – 10 – 4:4 | Razão SD | 0,135 | 0,104 | 0,154 | 0,361 |
| | | Correlação | 0,991 | 0,995 | 0,988 | 0,932 |

Os perfis das redes estão demonstrados na tabela de acordo com o número de entradas (2), relacionado ao número de operadores de normalização (2), logo a relação entre entradas e operadores se indica por 2:2. Em seguida, o número de neurônios na camada interna e o número de neurônios na camada se saída, também relacionado a operadores de transformação de variáveis (operação inversa da normalização). Desta maneira, considera-se a rede 10 como sendo a melhor Em verdade, as características das redes 5, 6, 7, 8, 9 e 10 são bastante parecidas. Dentre essas, se fosse levado em consideração o número de parâmetros necessários para o desempenho da rede, a 5 seria a escolhida, pois possui menor número de parâmetros (39, segundo a Equação 2.6). As simulações futuras, relativas a este caso serão realizadas utilizando-se a rede 10. Sua topologia está indicada na Figura A1.

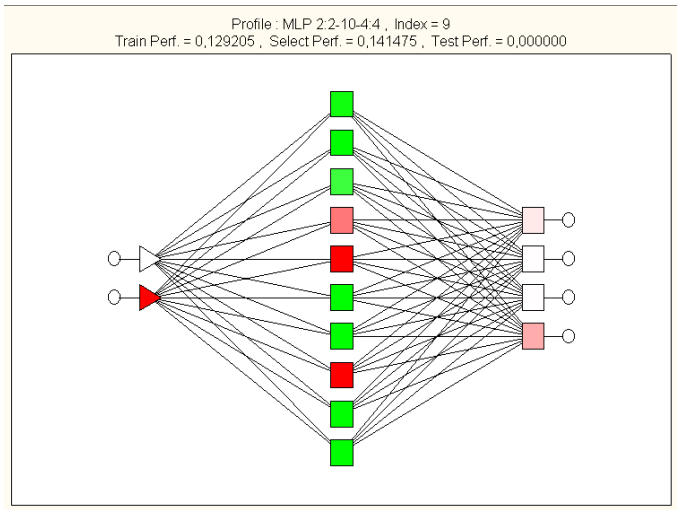



**Figura A1** – Topologia da rede 7. Existem 9 neurônios na camada escondida

Os símbolos triangulares referem-se aos neurônios de entrada. Os quadrados representam os neurônios com funções sinápticas de produto escalar (encontrados em redes MLP) da camada escondida. A cor verde indica ativação negativa, enquanto a cor vermelha, as positivas. Os círculos pequenos não coloridos representam as variáveis de entrada (esquerda) e as de saída (direita).

A Tabela A2 mostra a análise de sensibilidade das 10 melhores redes geradas. Os valores de razão refletem os quocientes entre os resultados da rede sem a variável em consideração (substituída pela sua média) e os resultados originais da rede, ou seja, levando em consideração todas as variáveis de entrada. Nota-se que para todos os casos a relação mTEMPO/mBPO é a variável mais importante .

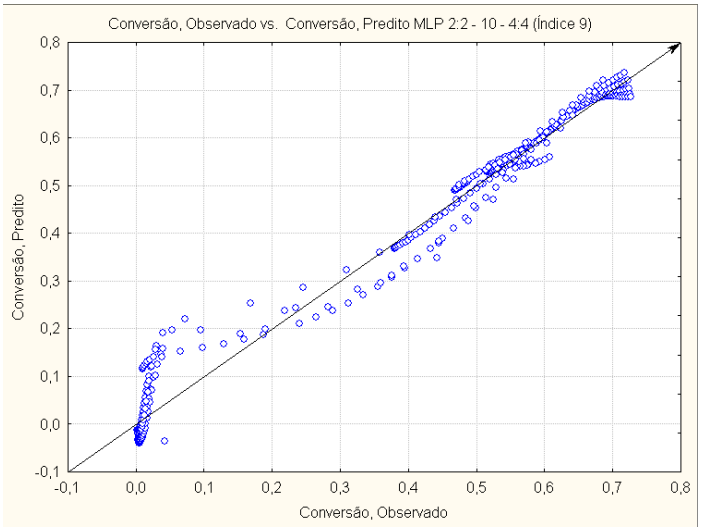
Tabela A2 – Análise de sensibilidade para a topologia com três neurônios de saída

| **Rede** | | **Temperatura (˚C)** | **mTEMPO/mBPO** |
|---|---|---|---|
| 1 | razão | | 1,365 |
| | ranque | | 1 |
| 2 | razão | 1,181 | 1,486 |
| | ranque | 2 | 1 |
| 3 | razão | 1,900 | 3,039 |
| | ranque | 2 | 1 |
| 4 | razão | 2,713 | 4,154 |
| | ranque | 2 | 1 |
| 5 | razão | 3,760 | 5,887 |
| | ranque | 2 | 1 |
| 6 | razão | 3,804 | 5,914 |
| | ranque | 2 | 1 |
| 7 | razão | 3,990 | 6,143 |
| | ranque | 2 | 1 |
| 8 | razão | 4,233 | 6,841 |
| | ranque | 2 | 1 |
| 9 | razão | 4,345 | 6,695 |
| | ranque | 2 | 1 |
| 10 | razão | 4,549 | 7,242 |
| | ranque | 2 | 1 |

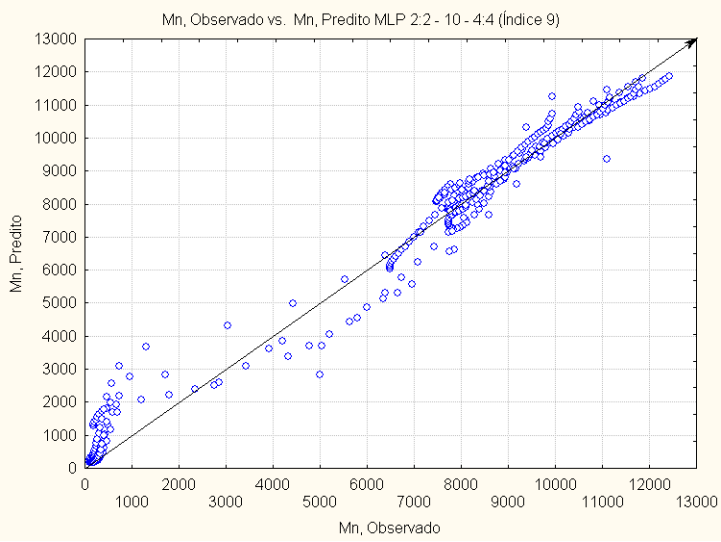
A Figura A2 mostra os gráficos dos dados preditos pela rede 9 contra os observados durante todas as etapas de treinamento (treinamento e validação)

Nota-se uma correlação razoável entre os dados da rede (preditos) e os simulados pelo modelo fenomenológico (observados).

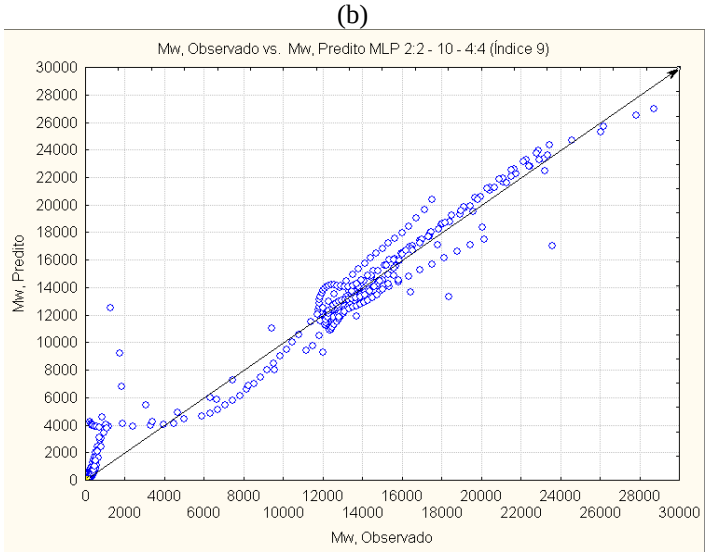
As imprecisões estão relacionadas diretamente ao baixo número de dados utilizados para treinamento da rede, principalmente na região inicial.


Conversão, Observado vs. Conversão, Predito MLP 2:2 - 10 - 4:4 (Índice 9)
Conversão, Predito
Conversão, Observado
-0,1
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8

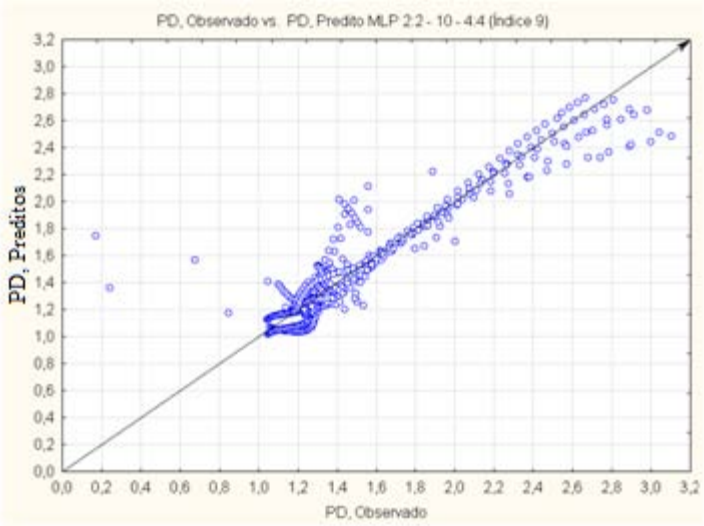
(a)


Mn, Observado vs. Mn, Predito MLP 2:2 - 10 - 4:4 (Índice 9)
Mn, Predito
Mn, Observado
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
10000
11000
12000
13000

(b)


Mw, Observado vs. Mw, Predito MLP 2:2 - 10 - 4:4 (Índice 9)
Mw, Predito
Mw, Observado
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
16000
18000
20000
22000
24000
26000
28000
30000

(c)

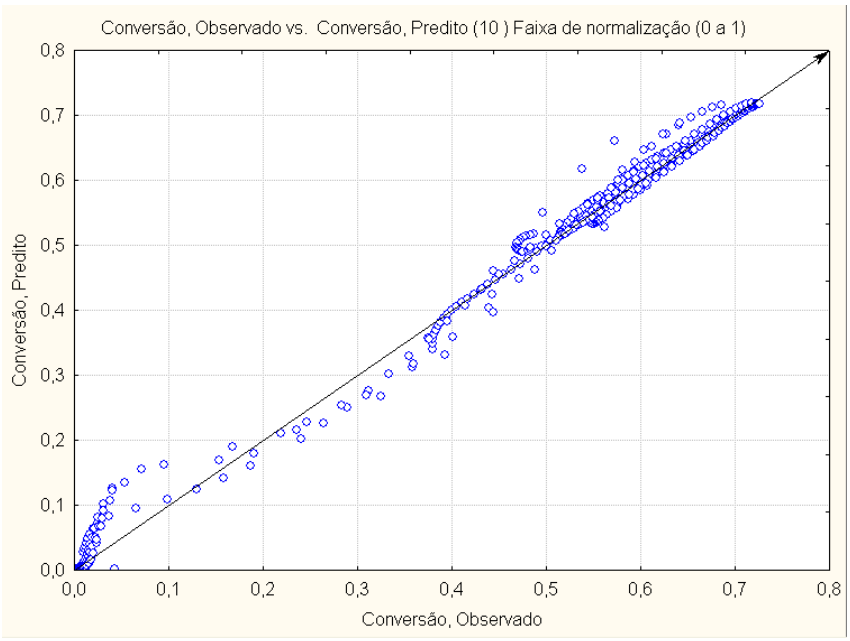



(d)

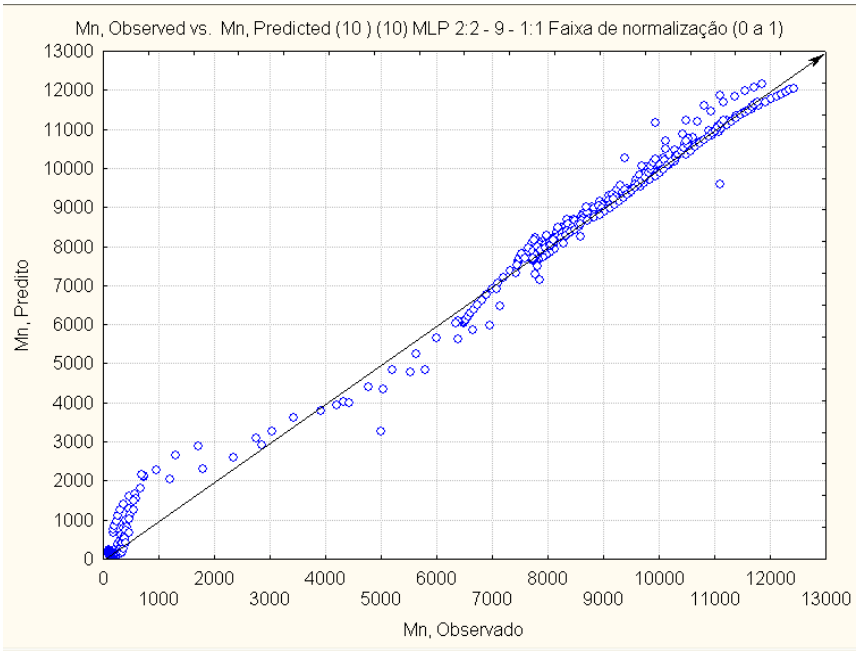
**Figura A2** – Dados previstos contra observados para a rede 7. (a) conversão, (b) $M_n$, (c) $M_w$ e (d) PD

A partir da Figura A3, são mostrados os resultados para as redes obtidas com apenas um neurônio na saída. Cada rede, neste caso, é específica para uma variável resposta.

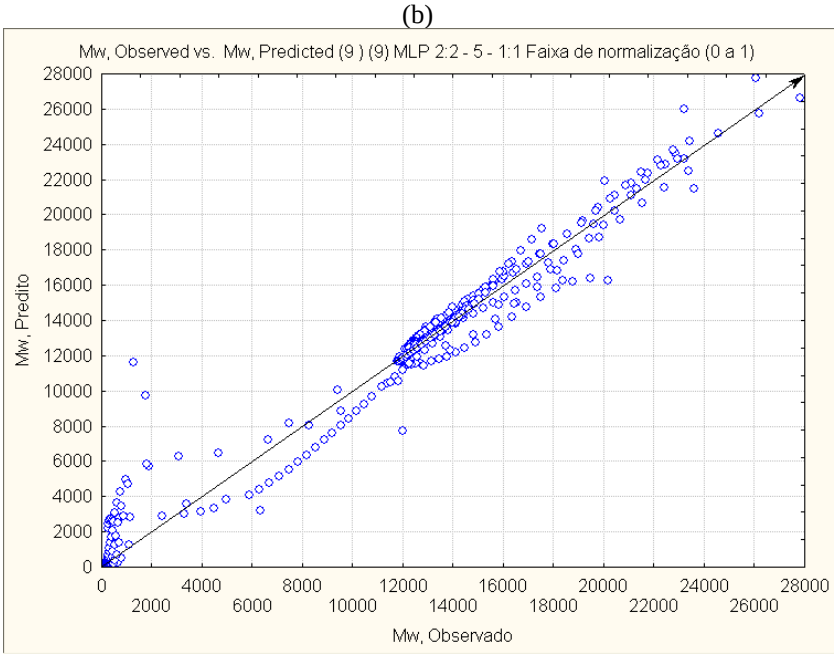
A Figura A4 representa a topologia para as quatro redes geradas, respectivamente, para previsão de conversão, peso molecular numérico médio, peso molecular ponderal médio e polidispersão.



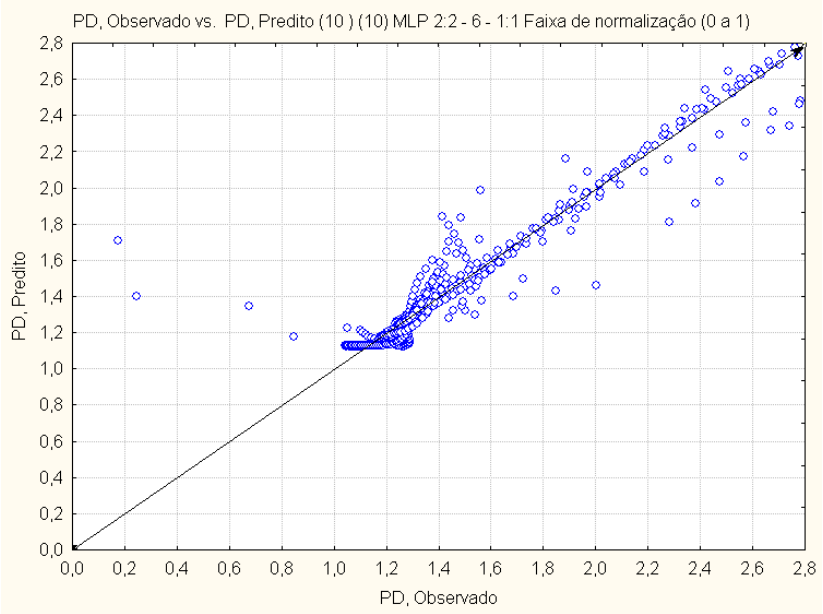

(a)


Mn, Observed vs. Mn, Predicted (10 ) (10) MLP 2:2 - 9 - 1:1 Faixa de normalização (0 a 1)
Mn, Predito
Mn, Observado
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
10000
11000
12000
13000

(b)

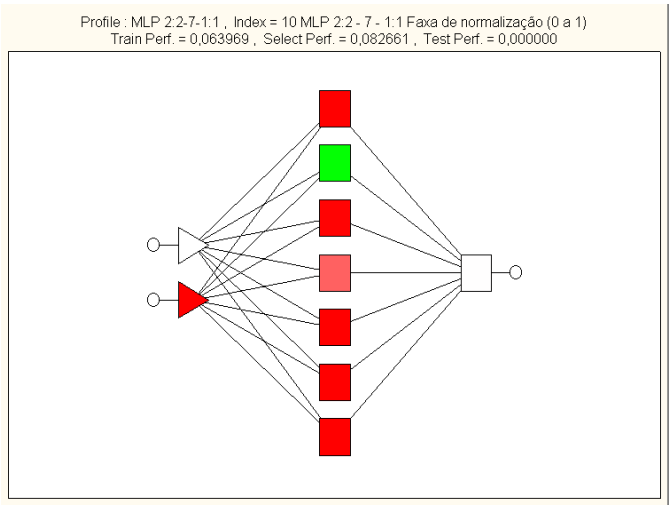

Mw, Observed vs. Mw, Predicted (9 ) (9) MLP 2:2 - 5 - 1:1 Faixa de normalização (0 a 1)
Mw, Predito
Mw, Observado
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
16000
18000
20000
22000
24000
26000
28000

(c)

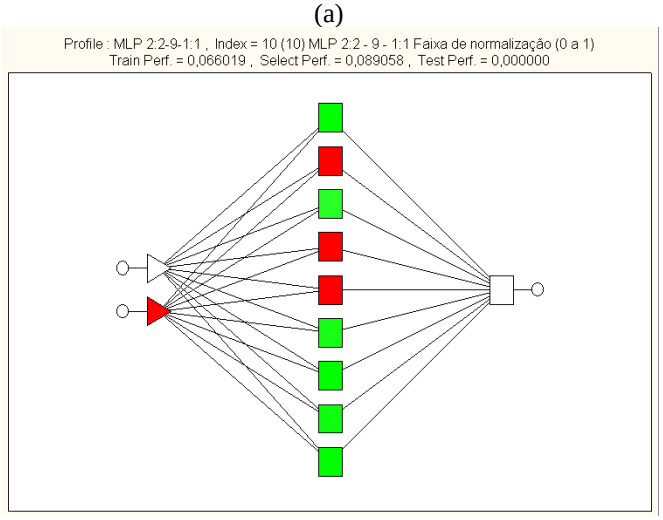



(d)

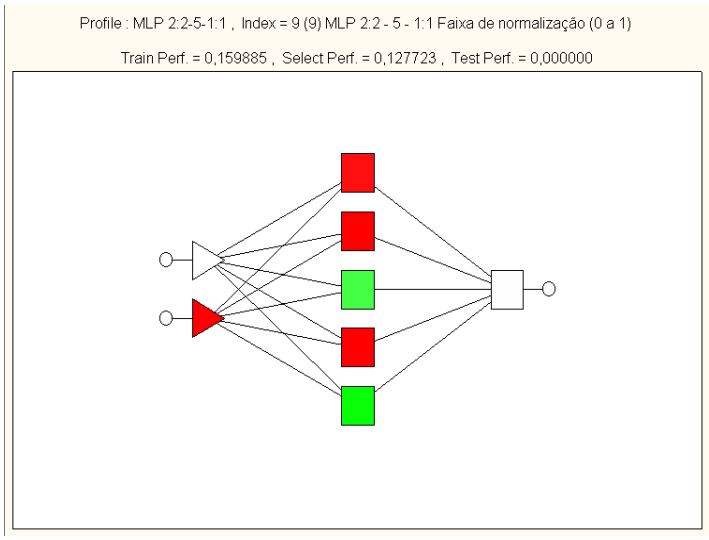
**Figura A3** – Dados previstos contra observados para as redes com um neurônio de saída. (a) Conversão, (b) $M_n$, (c) $M_w$ e (d) PD. Foi utilizada uma rede para cada variável de saída



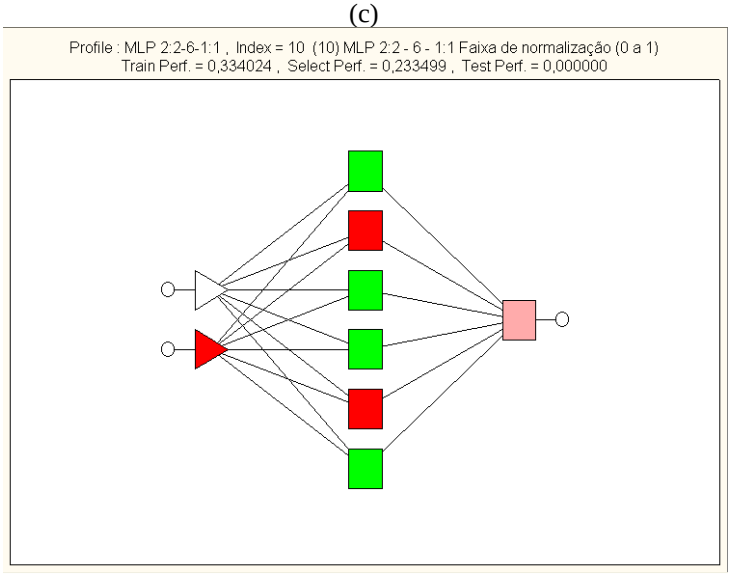

(a)




(b)




(c)




(d)

**Figura A4** – Topologia para as redes com 1 neurônio na saída. (a) Conversão, (b) $M_n$, (c) $M_w$ e (d) PD

A rede para previsão da massa molar ponderal média ($M_W$) é a mais simples de todas, pois possui apenas quatro neurônios na camada escondida. A massa molar numérica média e a conversão possuem redes mais complexas devido à grande variabilidade mostrada nos dados para treinamento.

Tomadas as comparações entre as topologias com uma única saída e a estrutura para predição das quatro variáveis de uma vez, esta apresenta um número total de parâmetros menor e, portanto, é preferida para inferência das propriedades finais de poliestireno obtido por polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido.

### A.4. Conclusões

1. Tanto topologias de redes com uma ou várias saída são adequadas para descrever as propriedades de polímeros obtidos por reação de radicais livres controlada;

2. Os erros observados na predição da conversão, massa molar numérica média e massa molar ponderal média são razoáveis e comparáveis aos erros experimentais;

### A.5. Sugestões

1. Utilizar redes empilhadas na avaliação das predições;

2. Validação dos modelos com dados experimentais;

3. Ampliar a natureza das variáveis de entrada. Utilizar a concentração de estireno, concentração de agente surfactante e a taxa de agitação para correlação com as variáveis preditas;

4. Aplicar ruídos aos dados simulados, de forma a gerar robustez aos inferidores.

## A.6. Mecanismo de reação de polimerização viva

*Iniciação*

*Iniciador* $I \xrightarrow{K_{inic}} 2P_0$

*Reação reversível*

*De espécies protetoras primárias* $P_0 + CAP \xleftrightarrow{K_{Prot\,Prim}} CAP_{Prim} \quad (+CAT)$

*Iniciação especial* $y(i)M_i \xrightarrow{K_{iesp}} x(i)P_{\sigma i,j}$

*Iniciação da cadeia* $P_0 + M_i \xrightarrow{K_{ic}} P_{\sigma i,j}$

*Propagação* $P_{n,j} + M_i \xrightarrow{K_P} P_{n+\sigma i,j}$

*Transferência de cadeia*

*Para o solvente* $P_{ni} + S \xrightarrow{K_{tcs}} D_n + S\bullet$

*Para o agente de TC* $P_{ni} + ATC \xrightarrow{K_{tcatc}} D_n + ATC\bullet$

*Para o monômero* $P_{ni} + M \xrightarrow{K_{tcm}} D_n + P_{\sigma i,j}$

*Espontânea* $P_{ni} \xrightarrow{K_{tcesp}} D_n + H\bullet$

*Reiniciação* $S\bullet; \quad ATC\bullet; \quad H\bullet + M \xrightarrow{K_{ic}} P_{\sigma i,j}$

*Reação de proteção reversível* $P_{ni} + CAP \xleftrightarrow{K_{Prot}} Q_{ni} \quad (+CAT)$

*Reação degenerativa* $P_{ni} + Q_{mi} \xleftrightarrow{K_{termdeg}} P_{mi} + Q_{ni}$

*Terminação de cadeia*

*Por inibição* $P_{ni} + X \xrightarrow{K_{trini}} D_n$

$P_0 + X \xrightarrow{K_{tr}} Fragmentos$

*Por desproporcionamento* $P_{ni} + P_{mi} \xrightarrow{K_{trdesp}} D_n + D_m$

*Por combinação* $P_{ni} + P_{mi} \xrightarrow{K_{trcomb}} D_{n+m}$

*Decomposição de espécies* dormentes $Q_n \xrightarrow{K_{decomp}} D_n + Fragmentos$

## A.7. Dados de simulação para treinamento e validação das redes neuronais no caso da polimerização de estireno com BPO e agente de controle de cadeia TEMPO

| Temperatura (ºC) | mTEMPO/mBPO | Conversão (%) | $M_n$ (g/mol) | $M_w$ (g/mol) | PD |
|---|---|---|---|---|---|
| 105 | 2,1950 | 0,0023 | 109,23 | 114,08 | 1,0445 |
| 105 | 1,5568 | 0,0032 | 109,65 | 114,94 | 1,0483 |
| 105 | 1,2061 | 0,0042 | 111,03 | 117,66 | 1,0597 |
| 105 | 0,9844 | 0,005 | 109,74 | 115,33 | 1,0509 |
| 105 | 0,8315 | 0,0097 | 178,22 | 251,84 | 1,4131 |
| 105 | 0,7197 | 0,3804 | 6495,30 | 20171,44 | 3,1055 |
| 105 | 0,6345 | 0,4871 | 7779,02 | 23191,23 | 2,9813 |
| 105 | 0,5672 | 0,5564 | 8343,54 | 23446,19 | 2,8101 |
| 105 | 0,5129 | 0,6075 | 8584,26 | 22882,33 | 2,6656 |
| 106 | 2,1950 | 0,0023 | 109,75 | 115,06 | 1,0485 |
| 106 | 1,5568 | 0,0032 | 110,24 | 116,06 | 1,0528 |
| 106 | 1,2061 | 0,0042 | 111,82 | 119,16 | 1,0656 |
| 106 | 0,9844 | 0,0054 | 116,52 | 128,26 | 1,1008 |
| 106 | 0,8315 | 0,0105 | 193,80 | 278,75 | 1,4383 |
| 106 | 0,7197 | 0,3801 | 6490,12 | 19460,30 | 2,9985 |
| 106 | 0,6345 | 0,483 | 7712,68 | 22467,26 | 2,9130 |
| 106 | 0,5672 | 0,5502 | 8249,38 | 22788,83 | 2,7625 |
| 106 | 0,5129 | 0,6003 | 8482,57 | 22279,85 | 2,6265 |
| 107 | 2,1950 | 0,0023 | 110,32 | 116,14 | 1,0528 |
| 107 | 1,5568 | 0,0033 | 110,89 | 117,30 | 1,0578 |
| 107 | 1,2061 | 0,0043 | 112,69 | 120,81 | 1,0720 |
| 107 | 0,9844 | 0,0054 | 118,08 | 131,16 | 1,1108 |
| 107 | 0,8315 | 0,0116 | 213,15 | 311,43 | 1,4611 |
| 107 | 0,7197 | 0,3804 | 6494,46 | 18777,19 | 2,8913 |
| 107 | 0,6345 | 0,479 | 7648,70 | 21772,39 | 2,8465 |
| 107 | 0,5672 | 0,5443 | 8161,83 | 22139,55 | 2,7126 |
| 107 | 0,5129 | 0,5934 | 8385,46 | 21688,28 | 2,5864 |
| 108 | 2,1950 | 0,0024 | 110,95 | 117,32 | 1,0575 |
| 108 | 1,5568 | 0,0033 | 111,61 | 118,66 | 1,0631 |
| 108 | 1,2061 | 0,0043 | 113,67 | 122,64 | 1,0789 |
| 108 | 0,9844 | 0,0055 | 119,83 | 134,36 | 1,1213 |
| 108 | 0,8315 | 0,0129 | 237,36 | 350,88 | 1,4783 |
| 108 | 0,7197 | 0,3814 | 6509,35 | 18127,88 | 2,7849 |
| 108 | 0,6345 | 0,4758 | 7596,76 | 21092,73 | 2,7765 |
| 108 | 0,5672 | 0,539 | 8081,61 | 21506,00 | 2,6611 |
| 108 | 0,5129 | 0,5868 | 8292,67 | 21113,06 | 2,5460 |
| 109 | 2,1950 | 0,0024 | 111,64 | 118,62 | 1,0625 |
| 109 | 1,5568 | 0,0033 | 112,42 | 120,16 | 1,0689 |
| 109 | 1,2061 | 0,0044 | 114,76 | 124,65 | 1,0862 |
| 109 | 0,9844 | 0,0056 | 121,80 | 137,92 | 1,1323 |
| 109 | 0,8315 | 0,0147 | 268,71 | 400,94 | 1,4921 |
| 109 | 0,7197 | 0,3829 | 6533,93 | 17506,58 | 2,6793 |
| 109 | 0,6345 | 0,473 | 7551,41 | 20435,37 | 2,7062 |
| 109 | 0,5672 | 0,5342 | 8007,91 | 20889,62 | 2,6086 |
| 109 | 0,5129 | 0,5764 | 8094,74 | 20435,07 | 2,5245 |
| 110 | 2,1950 | 0,0024 | 112,41 | 120,37 | 1,0708 |
| 110 | 1,5568 | 0,0034 | 113,31 | 121,81 | 1,0751 |
| 110 | 1,2061 | 0,0044 | 115,97 | 126,88 | 1,0941 |
| 110 | 0,9844 | 0,0058 | 124,01 | 141,85 | 1,1439 |
| 110 | 0,8315 | 0,017 | 311,52 | 468,99 | 1,5055 |
| 110 | 0,7197 | 0,3854 | 6574,49 | 16915,07 | 2,5728 |
| 110 | 0,6345 | 0,471 | 7517,80 | 19793,06 | 2,6328 |
| 110 | 0,5672 | 0,5296 | 7939,46 | 20286,31 | 2,5551 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 110 | 0,5129 | 0,5748 | 8121,72 | 19993,08 | 2,4617 |
| 111 | 2,1950 | 0,0024 | 113,26 | 121,59 | 1,0735 |
| 111 | 1,5568 | 0,0034 | 114,29 | 123,62 | 1,0816 |
| 111 | 1,2061 | 0,0045 | 117,32 | 129,34 | 1,1025 |
| 111 | 0,9844 | 0,0059 | 126,49 | 146,19 | 1,1558 |
| 111 | 0,8315 | 0,0203 | 370,49 | 563,76 | 1,5217 |
| 111 | 0,7197 | 0,3881 | 6618,45 | 16364,77 | 2,4726 |
| 111 | 0,6345 | 0,4694 | 7490,57 | 19174,90 | 2,5599 |
| 111 | 0,5672 | 0,5261 | 7885,79 | 19696,19 | 2,4977 |
| 111 | 0,5129 | 0,5696 | 8047,28 | 19451,57 | 2,4172 |
| 112 | 2,1950 | 0,0025 | 114,19 | 123,27 | 1,0796 |
| 112 | 1,5568 | 0,0035 | 115,40 | 125,63 | 1,0887 |
| 112 | 1,2061 | 0,0046 | 118,82 | 132,04 | 1,1113 |
| 112 | 0,9844 | 0,006 | 129,27 | 150,99 | 1,1680 |
| 112 | 0,8315 | 0,0256 | 465,84 | 727,07 | 1,5608 |
| 112 | 0,7197 | 0,3916 | 6676,81 | 15839,47 | 2,3723 |
| 112 | 0,5672 | 0,5227 | 7833,91 | 19125,85 | 2,4414 |
| 112 | 0,5129 | 0,5648 | 7979,22 | 18919,68 | 2,3711 |
| 113 | 2,1950 | 0,0025 | 115,21 | 125,11 | 1,0860 |
| 113 | 1,5568 | 0,0035 | 116,60 | 127,80 | 1,0961 |
| 113 | 1,2061 | 0,0046 | 120,49 | 135,02 | 1,1205 |
| 113 | 0,9844 | 0,0062 | 132,40 | 156,28 | 1,1804 |
| 113 | 0,8315 | 0,037 | 673,41 | 1160,49 | 1,7233 |
| 113 | 0,7197 | 0,3955 | 6741,64 | 15353,16 | 2,2774 |
| 113 | 0,6345 | 0,4681 | 7463,79 | 17984,40 | 2,4096 |
| 113 | 0,5672 | 0,5189 | 7763,11 | 18530,55 | 2,3870 |
| 113 | 0,5129 | 0,5607 | 7921,27 | 18401,27 | 2,3230 |
| 114 | 2,1950 | 0,0026 | 116,35 | 127,15 | 1,0928 |
| 114 | 1,5568 | 0,0036 | 117,93 | 130,18 | 1,1039 |
| 114 | 1,2061 | 0,0047 | 122,35 | 138,27 | 1,1302 |
| 114 | 0,9844 | 0,0064 | 135,90 | 162,11 | 1,1929 |
| 114 | 0,8315 | 0,0661 | 1201,10 | 2403,60 | 2,0012 |
| 114 | 0,7197 | 0,3999 | 6814,73 | 14898,58 | 2,1862 |
| 114 | 0,6345 | 0,4691 | 7481,63 | 17448,34 | 2,3322 |
| 114 | 0,5672 | 0,518 | 7759,47 | 18028,24 | 2,3234 |
| 114 | 0,5129 | 0,556 | 7834,25 | 17876,01 | 2,2818 |
| 115 | 2,1950 | 0,0026 | 117,58 | 129,32 | 1,0998 |
| 115 | 1,5568 | 0,0036 | 119,42 | 132,81 | 1,1121 |
| 115 | 1,2061 | 0,0048 | 124,42 | 141,87 | 1,1402 |
| 115 | 0,9844 | 0,0066 | 139,84 | 168,53 | 1,2051 |
| 115 | 0,8315 | 0,0985 | 1788,22 | 3304,79 | 1,8481 |
| 115 | 0,7197 | 0,4049 | 6894,91 | 14456,26 | 2,0967 |
| 115 | 0,6345 | 0,4701 | 7496,29 | 16923,42 | 2,2576 |
| 115 | 0,5672 | 5161 | 7715,89 | 17479,80 | 2,2654 |
| 115 | 0,5129 | 0,5533 | 7791,73 | 17379,22 | 2,2305 |
| 116 | 2,1950 | 0,0026 | 118,95 | 131,71 | 1,1072 |
| 116 | 1,5568 | 0,0037 | 121,06 | 135,68 | 1,1207 |
| 116 | 1,2061 | 0,0049 | 126,73 | 145,82 | 1,1506 |
| 116 | 0,9844 | 0,0068 | 144,27 | 175,61 | 1,2172 |
| 116 | 0,8315 | 0,1295 | 2349,02 | 3956,28 | 1,6842 |
| 116 | 0,7197 | 0,411 | 6998,04 | 14097,26 | 2,0145 |
| 116 | 0,6345 | 0,471 | 7494,00 | 16378,68 | 2,1856 |
| 116 | 0,5672 | 0,5159 | 7726,35 | 17003,66 | 2,2007 |
| 116 | 0,5129 | 0,5514 | 7786,63 | 16927,77 | 2,1740 |
| 117 | 2,1950 | 0,0027 | 120,44 | 134,28 | 1,1149 |
| 117 | 1,5568 | 0,0038 | 122,86 | 138,78 | 1,1295 |
| 117 | 1,2061 | 0,005 | 129,29 | 150,12 | 1,1611 |
| 117 | 0,9844 | 0,008 | 131,55 | 149,69 | 1,1379 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 117 | 0,8315 | 0,1584 | 2868,65 | 4490,58 | 1,5654 |
| 117 | 0,7197 | 0,4173 | 7102,77 | 13751,74 | 1,9361 |
| 117 | 0,6345 | 0,4744 | 7559,62 | 15955,76 | 2,1107 |
| 117 | 0,5672 | 0,5157 | 7721,35 | 16522,20 | 2,1398 |
| 117 | 0,5129 | 0,5495 | 7753,76 | 16463,95 | 2,1233 |
| 118 | 2,1950 | 0,0028 | 122,08 | 137,07 | 1,1228 |
| 118 | 1,5568 | 0,0039 | 124,88 | 142,20 | 1,1387 |
| 118 | 1,2061 | 0,0052 | 132,13 | 154,81 | 1,1716 |
| 118 | 0,9844 | 0,0074 | 154,87 | 192,00 | 1,2397 |
| 118 | 0,8315 | 0,1873 | 4999,20 | 3390,22 | 0,6782 |
| 118 | 0,7197 | 0,4240 | 7213,99 | 13438,86 | 1,8629 |
| 118 | 0,6345 | 0,4747 | 7532,38 | 15360,93 | 2,0393 |
| 118 | 0,5672 | 0,5167 | 7735,19 | 16062,05 | 2,0765 |
| 118 | 0,5129 | 0,5488 | 7746,56 | 16025,77 | 2,0688 |
| 119 | 2,1950 | 0,0028 | 123,89 | 140,10 | 1,1309 |
| 119 | 1,5568 | 0,004 | 127,08 | 145,89 | 1,1480 |
| 119 | 1,2061 | 0,0053 | 135,29 | 159,95 | 1,1823 |
| 119 | 0,9844 | 0,0077 | 161,20 | 201,47 | 1,2498 |
| 119 | 0,8315 | 0,1901 | 3425,43 | 4989,22 | 1,4565 |
| 119 | 0,7197 | 0,431 | 7328,77 | 13157,34 | 1,7953 |
| 119 | 0,6345 | 0,4812 | 7663,80 | 15101,11 | 1,9704 |
| 119 | 0,5672 | 0,518 | 7751,94 | 15626,91 | 2,0159 |
| 119 | 0,5129 | 0,5482 | 7736,27 | 15600,36 | 2,0165 |
| 120 | 2,1950 | 0,0029 | 125,85 | 143,36 | 1,1391 |
| 120 | 1,5568 | 0,0041 | 129,51 | 149,90 | 1,1575 |
| 120 | 1,2061 | 0,0055 | 138,80 | 165,56 | 1,1928 |
| 120 | 0,9844 | 0,0081 | 168,34 | 211,94 | 1,2590 |
| 120 | 0,8315 | 0,24 | 4335,54 | 5885,21 | 1,3574 |
| 120 | 0,7197 | 0,4385 | 7454,32 | 1295,46 | 0,1738 |
| 120 | 0,6345 | 0,4829 | 7657,25 | 14574,40 | 1,9033 |
| 120 | 0,5672 | 0,5198 | 7776,68 | 15217,75 | 1,9568 |
| 120 | 0,5129 | 0,5482 | 7735,40 | 15198,27 | 1,9648 |
| 121 | 2,1950 | 0,003 | 128,01 | 146,88 | 1,1474 |
| 121 | 1,5568 | 0,0042 | 132,19 | 154,26 | 1,1670 |
| 121 | 1,2061 | 0,0057 | 142,70 | 171,69 | 1,2031 |
| 121 | 0,9844 | 0,0085 | 176,42 | 223,52 | 1,2669 |
| 121 | 0,8315 | 0,2649 | 4779,84 | 6299,44 | 1,3179 |
| 121 | 0,7197 | 0,4465 | 7586,14 | 12703,51 | 1,6746 |
| 121 | 0,6345 | 0,4898 | 7795,48 | 14370,56 | 1,8434 |
| 121 | 0,5672 | 0,5215 | 7787,95 | 14794,48 | 1,8997 |
| 121 | 0,5129 | 0,5491 | 7746,16 | 14809,60 | 1,9119 |
| 122 | 2,1950 | 0,0031 | 130,35 | 150,67 | 1,1558 |
| 122 | 1,5568 | 0,043 | 135,13 | 158,97 | 1,1764 |
| 122 | 1,2061 | 0,0059 | 147,02 | 178,36 | 1,2132 |
| 122 | 0,9844 | 0,009 | 185,58 | 236,37 | 1,2737 |
| 122 | 0,8315 | 0,2888 | 5205,31 | 6696,86 | 1,2865 |
| 122 | 0,7197 | 0,455 | 7726,78 | 12519,75 | 1,6203 |
| 122 | 0,6345 | 0,4952 | 7877,00 | 14049,46 | 1,7836 |
| 122 | 0,5672 | 0,5253 | 7855,19 | 14466,19 | 1,8416 |
| 122 | 0,5129 | 0,5505 | 7762,67 | 14440,59 | 1,8603 |
| 123 | 2,1950 | 0,0032 | 132,92 | 154,74 | 1,1642 |
| 123 | 1,5568 | 0,0044 | 138,39 | 164,11 | 1,1858 |
| 123 | 1,2061 | 0,0061 | 151,83 | 185,64 | 1,2227 |
| 123 | 0,9844 | 0,0095 | 195,99 | 250,69 | 1,2791 |
| 123 | 0,8315 | 0,3123 | 5624,59 | 7066,93 | 1,2564 |
| 123 | 0,7197 | 0,4636 | 7867,96 | 12366,15 | 1,5717 |
| 123 | 0,6345 | 0,5008 | 7963,68 | 13762,17 | 1,7281 |
| 123 | 0,5672 | 0,5625 | 7823,90 | 13998,67 | 1,7892 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 123 | 0,5129 | 0,5526 | 7790,54 | 14105,15 | 1,8105 |
| 124 | 2,1950 | 0,0033 | 135,72 | 159,13 | 1,1725 |
| 124 | 1,5568 | 0,0046 | 141,94 | 169,63 | 1,1950 |
| 124 | 1,2061 | 0,0064 | 157,16 | 193,59 | 1,2318 |
| 124 | 0,9844 | 0,0102 | 207,86 | 266,73 | 1,2832 |
| 124 | 0,8315 | 0,3337 | 6004,49 | 7455,63 | 1,2417 |
| 124 | 0,7197 | 0,4725 | 8014,61 | 12241,67 | 1,5274 |
| 124 | 0,6345 | 0,5048 | 7987,11 | 13353,39 | 1,6719 |
| 124 | 0,5672 | 0,5332 | 7967,32 | 13838,57 | 1,7369 |
| 124 | 0,5129 | 0,5553 | 7825,73 | 13781,70 | 1,7611 |
| 125 | 2,1950 | 0,0034 | 138,78 | 163,86 | 1,1807 |
| 125 | 1,5568 | 0,0048 | 145,86 | 175,61 | 1,2040 |
| 125 | 1,2061 | 0,0067 | 163,07 | 202,23 | 1,2401 |
| 125 | 0,9844 | 0,0109 | 221,42 | 284,73 | 1,2859 |
| 125 | 0,8315 | 0,355 | 6381,18 | 7820,44 | 1,2255 |
| 125 | 0,7197 | 0,4814 | 8159,01 | 12135,49 | 1,4874 |
| 125 | 0,6345 | 0,5135 | 8157,92 | 13267,12 | 1,6263 |
| 125 | 0,5672 | 0,5379 | 8034,13 | 13548,65 | 1,6864 |
| 125 | 0,5129 | 0,5582 | 7868,46 | 13484,43 | 1,7137 |
| 126 | 2,1950 | 0,0035 | 142,08 | 168,87 | 1,1886 |
| 126 | 1,5568 | 0,005 | 150,17 | 182,09 | 1,2126 |
| 126 | 1,2061 | 0,007 | 169,66 | 211,70 | 1,2478 |
| 126 | 0,9844 | 0,0118 | 237,28 | 305,88 | 1,2891 |
| 126 | 0,8315 | 0,3755 | 6742,88 | 8175,32 | 1,2124 |
| 126 | 0,7197 | 0,491 | 8317,84 | 12068,52 | 1,4509 |
| 126 | 0,6345 | 0,5183 | 8182,43 | 12910,44 | 1,5778 |
| 126 | 0,5672 | 0,543 | 8106,42 | 13301,62 | 1,6409 |
| 126 | 0,5129 | 0,5613 | 7888,63 | 13186,54 | 1,6716 |
| 127 | 2,1950 | 0,0037 | 145,68 | 174,28 | 1,1963 |
| 127 | 1,5568 | 0,0052 | 154,88 | 189,07 | 1,2208 |
| 127 | 1,2061 | 0,0074 | 176,97 | 222,06 | 1,2548 |
| 127 | 0,9844 | 0,0128 | 255,49 | 329,47 | 1,2896 |
| 127 | 0,8315 | 0,3952 | 7090,35 | 8523,73 | 1,2022 |
| 127 | 0,7197 | 0,5006 | 8475,39 | 12025,53 | 1,4189 |
| 127 | 0,6345 | 0,5275 | 8370,36 | 12892,16 | 1,5402 |
| 127 | 0,5672 | 0,5486 | 8186,53 | 13082,52 | 1,5981 |
| 127 | 0,5129 | 0,5661 | 7969,91 | 12968,90 | 1,6272 |
| 128 | 2,1950 | 0,0038 | 149,59 | 180,08 | 1,2038 |
| 128 | 1,5568 | 0,0054 | 160,06 | 196,65 | 1,2286 |
| 128 | 1,2061 | 0,0078 | 185,11 | 233,43 | 1,2610 |
| 128 | 0,9844 | 0,014 | 276,79 | 356,79 | 1,2891 |
| 128 | 0,8315 | 0,4142 | 7423,32 | 8863,41 | 1,1940 |
| 128 | 0,7197 | 0,5102 | 8632,93 | 11998,98 | 1,3899 |
| 128 | 0,6345 | 0,535 | 8484,99 | 12751,68 | 1,5029 |
| 128 | 0,5672 | 0,5542 | 8266,13 | 12874,79 | 1,5575 |
| 128 | 0,5129 | 0,5709 | 8033,69 | 12752,50 | 1,5874 |
| 129 | 2,1950 | 0,004 | 153,86 | 186,39 | 1,2114 |
| 129 | 1,5568 | 0,0057 | 165,79 | 205,01 | 1,2366 |
| 129 | 1,2061 | 0,0083 | 194,30 | 246,30 | 1,2677 |
| 129 | 0,9844 | 0,0154 | 302,01 | 388,94 | 1,2878 |
| 129 | 0,8315 | 0,4325 | 7743,92 | 9198,72 | 1,1879 |
| 129 | 0,7197 | 0,5199 | 8790,44 | 11992,64 | 1,3643 |
| 129 | 0,6345 | 0,5428 | 8603,50 | 12632,39 | 1,4683 |
| 129 | 0,5672 | 0,5607 | 8358,35 | 12708,63 | 1,5205 |
| 129 | 0,5129 | 0,5759 | 8100,16 | 12559,19 | 1,5505 |
| 130 | 2,1950 | 0,0042 | 158,46 | 193,07 | 1,2184 |
| 130 | 1,5568 | 0,006 | 172,02 | 213,92 | 1,2435 |
| 130 | 1,2061 | 0,0088 | 204,46 | 260,19 | 1,2726 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 130 | 0,9844 | 0,0171 | 332,36 | 427,49 | 1,2862 |
| 130 | 0,8315 | 0,4501 | 8052,15 | 9526,95 | 1,1832 |
| 130 | 0,7197 | 0,5296 | 8946,92 | 12002,25 | 1,3415 |
| 130 | 0,6345 | 0,5508 | 8724,91 | 12544,86 | 1,4378 |
| 130 | 0,5672 | 0,5673 | 8452,24 | 12566,15 | 1,4867 |
| 130 | 0,5129 | 0,5801 | 8113,98 | 12308,32 | 1,5169 |
| 131 | 2,1950 | 0,0044 | 163,46 | 200,25 | 1,2251 |
| 131 | 1,5568 | 0,0063 | 178,88 | 223,62 | 1,2501 |
| 131 | 1,2061 | 0,0094 | 215,83 | 275,61 | 1,2770 |
| 131 | 0,9844 | 0,0192 | 369,68 | 474,91 | 1,2847 |
| 131 | 0,8315 | 0,4672 | 8349,35 | 9850,79 | 1,1798 |
| 131 | 0,7197 | 0,5396 | 9110,07 | 12034,31 | 1,3210 |
| 131 | 0,6345 | 0,5589 | 8848,35 | 12464,49 | 1,4087 |
| 131 | 0,5672 | 0,5741 | 8548,02 | 12444,19 | 1,4558 |
| 131 | 0,5129 | 0,587 | 8248,40 | 12239,85 | 1,4839 |
| 132 | 2,1950 | 0,0047 | 168,87 | 207,96 | 1,2315 |
| 132 | 1,5568 | 0,0067 | 186,40 | 234,16 | 1,2562 |
| 132 | 1,2061 | 0,0101 | 228,64 | 292,87 | 1,2809 |
| 132 | 0,9844 | 0,0219 | 417,13 | 535,51 | 1,2838 |
| 132 | 0,8315 | 0,4838 | 8636,55 | 10164,86 | 1,1770 |
| 132 | 0,7197 | 0,549 | 9249,80 | 12043,34 | 1,3020 |
| 132 | 0,6345 | 0,5671 | 8971,69 | 12419,51 | 1,3843 |
| 132 | 0,5672 | 0,5805 | 8616,05 | 12302,78 | 1,4279 |
| 132 | 0,5129 | 0,5929 | 8327,67 | 12116,45 | 1,4550 |
| 133 | 2,1950 | 0,005 | 174,72 | 216,25 | 1,2377 |
| 133 | 1,5568 | 0,0071 | 194,64 | 245,66 | 1,2621 |
| 133 | 1,2061 | 0,0109 | 243,01 | 312,17 | 1,2846 |
| 133 | 0,9844 | 0,0255 | 480,50 | 617,32 | 1,2848 |
| 133 | 0,8315 | 0,4996 | 8909,33 | 10478,52 | 1,1761 |
| 133 | 0,7197 | 0,557 | 9311,45 | 11891,93 | 1,2771 |
| 133 | 0,6345 | 0,5754 | 9096,20 | 12388,00 | 1,3619 |
| 133 | 0,5672 | 0,5883 | 8749,94 | 12277,58 | 1,4032 |
| 133 | 0,5129 | 0,5991 | 8403,92 | 12010,98 | 1,4292 |
| 134 | 2,1950 | 0,0053 | 181,05 | 225,18 | 1,2438 |
| 134 | 1,5568 | 0,0076 | 203,70 | 258,24 | 1,2678 |
| 134 | 1,2061 | 0,0118 | 259,29 | 334,04 | 1,2883 |
| 134 | 0,9844 | 0,0308 | 573,09 | 739,27 | 1,2900 |
| 134 | 0,8315 | 0,5147 | 9170,86 | 10793,81 | 1,1770 |
| 134 | 0,7197 | 0,5691 | 9584,14 | 12222,86 | 1,2753 |
| 134 | 0,6345 | 0,5839 | 9221,86 | 12391,54 | 1,3437 |
| 134 | 0,5672 | 0,5956 | 8846,86 | 12226,49 | 1,3820 |
| 134 | 0,5129 | 0,6055 | 8486,04 | 11937,56 | 1,4067 |
| 135 | 2,1950 | 0,0056 | 188,04 | 235,06 | 1,2500 |
| 135 | 1,5568 | 0,0081 | 213,65 | 272,08 | 1,2734 |
| 135 | 1,2061 | 0,0129 | 277,85 | 359,04 | 1,2922 |
| 135 | 0,9844 | 0,0400 | 735,42 | 960,87 | 1,3066 |
| 135 | 0,8315 | 0,5294 | 11101,12 | 9422,67 | 0,8488 |
| 135 | 0,7197 | 0,5788 | 9740,59 | 12320,61 | 1,2649 |
| 135 | 0,6345 | 0,5922 | 9341,80 | 12395,09 | 1,3268 |
| 135 | 0,5672 | 0,6030 | 8946,41 | 12179,06 | 1,3613 |
| 135 | 0,5129 | 0,6121 | 8565,95 | 11868,47 | 1,3855 |
| 136 | 2,1950 | 0,0060 | 195,65 | 245,80 | 1,2563 |
| 136 | 1,5568 | 0,0087 | 224,63 | 287,36 | 1,2792 |
| 136 | 1,2061 | 0,0141 | 299,20 | 388,00 | 1,2968 |
| 136 | 0,9844 | 0,0721 | 1309,80 | 1887,65 | 1,4412 |
| 136 | 0,8315 | 0,5436 | 9664,20 | 11405,93 | 1,1802 |
| 136 | 0,7197 | 0,5883 | 9890,97 | 12422,84 | 1,2560 |
| 136 | 0,6345 | 0,6000 | 9425,28 | 12358,30 | 1,3112 |
| 136 | 0,5672 | 0,6097 | 8991,01 | 12098,67 | 1,3456 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 136 | 0,5129 | 0,6183 | 8601,90 | 11776,97 | 1,3691 |
| 137 | 2,1950 | 0,0064 | 203,36 | 256,68 | 1,2622 |
| 137 | 1,5568 | 0,0094 | 236,76 | 304,33 | 1,2854 |
| 137 | 1,2061 | 0,0155 | 324,12 | 422,14 | 1,3024 |
| 137 | 0,9844 | 0,1683 | 3041,14 | 4676,84 | 1,5379 |
| 137 | 0,8315 | 0,5572 | 9895,89 | 11708,40 | 1,1832 |
| 137 | 0,7197 | 0,5976 | 10028,12 | 12522,65 | 1,2488 |
| 137 | 0,6345 | 0,6089 | 9578,13 | 12452,75 | 1,3001 |
| 137 | 0,5672 | 0,6177 | 9133,67 | 12158,54 | 1,3312 |
| 137 | 0,5129 | 0,6256 | 8721,22 | 11806,59 | 1,3538 |
| 138 | 2,1950 | 0,0069 | 212,11 | 269,13 | 1,2688 |
| 138 | 1,5568 | 0,0102 | 250,30 | 323,43 | 1,2922 |
| 138 | 1,2061 | 0,0173 | 353,74 | 463,26 | 1,3096 |
| 138 | 0,9844 | 0,2461 | 4425,68 | 6652,48 | 1,5032 |
| 138 | 0,8315 | 0,5691 | 10084,18 | 11994,31 | 1,1894 |
| 138 | 0,7197 | 0,606 | 10110,95 | 12539,33 | 1,2402 |
| 138 | 0,6345 | 0,617 | 9687,51 | 12506,46 | 1,2910 |
| 138 | 0,5672 | 0,6252 | 9224,21 | 12172,37 | 1,3196 |
| 138 | 0,5129 | 0,6324 | 8848,30 | 11821,71 | 1,3360 |
| 139 | 2,1950 | 0,0074 | 221,65 | 282,83 | 1,2760 |
| 139 | 1,5568 | 0,011 | 265,51 | 345,12 | 1,2998 |
| 139 | 1,2061 | 0,0194 | 390,66 | 515,32 | 1,3191 |
| 139 | 0,9844 | 0,3091 | 5537,48 | 8257,49 | 1,4912 |
| 139 | 0,8315 | 0,5812 | 10278,97 | 12286,24 | 1,1953 |
| 139 | 0,7197 | 0,6162 | 10302,86 | 12769,56 | 1,2394 |
| 139 | 0,6345 | 0,6252 | 9792,24 | 12573,89 | 1,2841 |
| 139 | 0,5672 | 0,6331 | 9374,60 | 12261,49 | 1,3079 |
| 139 | 0,5129 | 0,6392 | 8937,11 | 11843,48 | 1,3252 |
| 140 | 2,1950 | 0,008 | 232,17 | 298,11 | 1,2840 |
| 140 | 1,5568 | 0,0121 | 282,87 | 370,22 | 1,3088 |
| 140 | 1,2061 | 0,0221 | 434,88 | 579,20 | 1,3319 |
| 140 | 0,9844 | 0,3582 | 6388,84 | 9558,47 | 1,4961 |
| 140 | 0,8315 | 0,5932 | 10465,33 | 12575,61 | 1,2016 |
| 140 | 0,7197 | 0,6246 | 10416,25 | 12894,93 | 1,2380 |
| 140 | 0,6345 | 0,6335 | 9957,50 | 12708,51 | 1,2763 |
| 140 | 0,5672 | 0,6402 | 9471,95 | 12306,48 | 1,2993 |
| 140 | 0,5129 | 0,6461 | 9026,08 | 11879,03 | 1,3161 |
| 141 | 2,1950 | 0,0087 | 243,70 | 315,06 | 1,2929 |
| 141 | 1,5568 | 0,0133 | 302,53 | 399,14 | 1,3193 |
| 141 | 1,2061 | 0,0257 | 495,90 | 669,55 | 1,3502 |
| 141 | 0,9844 | 0,4017 | 7137,15 | 1751,05 | 0,2453 |
| 141 | 0,8315 | 0,6031 | 10607,88 | 12866,61 | 1,2129 |
| 141 | 0,7197 | 0,6336 | 10599,54 | 13103,29 | 1,2362 |
| 141 | 0,6345 | 0,6414 | 10072,15 | 12814,90 | 1,2723 |
| 141 | 0,5672 | 0,6468 | 9505,88 | 12287,25 | 1,2926 |
| 141 | 0,5129 | 0,6531 | 9117,83 | 11953,75 | 1,3110 |
| 142 | 2,1950 | 0,0095 | 256,21 | 333,79 | 1,3028 |
| 142 | 1,5568 | 0,0145 | 323,34 | 430,53 | 1,3315 |
| 142 | 1,2061 | 0,0311 | 586,48 | 808,57 | 1,3787 |
| 142 | 0,9844 | 0,4391 | 7769,04 | 11834,96 | 1,5233 |
| 142 | 0,8315 | 0,6171 | 10896,08 | 13206,24 | 1,2120 |
| 142 | 0,7197 | 0,642 | 10727,98 | 13266,04 | 1,2366 |
| 142 | 0,6345 | 0,649 | 10181,07 | 12932,05 | 1,2702 |
| 142 | 0,5672 | 0,6546 | 9667,08 | 12475,15 | 1,2905 |
| 142 | 0,5129 | 0,6597 | 9201,60 | 12020,11 | 1,3063 |
| 143 | 2,1950 | 0,0103 | 270,21 | 355,11 | 1,3142 |
| 143 | 1,5568 | 0,0162 | 349,19 | 470,26 | 1,3467 |
| 143 | 1,2061 | 0,0403 | 742,62 | 1061,84 | 1,4299 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 143 | 0,9844 | 0,4709 | 8295,51 | 12816,94 | 1,5450 |
| 143 | 0,8315 | 0,6277 | 11070,91 | 13505,38 | 1,2199 |
| 143 | 0,7197 | 0,6499 | 10536,42 | 13416,09 | 1,2733 |
| 143 | 0,6345 | 0,6565 | 10287,44 | 13061,25 | 1,2696 |
| 143 | 0,5672 | 0,6612 | 9729,72 | 12534,21 | 1,2882 |
| 143 | 0,5129 | 0,6659 | 9280,14 | 12113,55 | 1,3053 |
| 144 | 2,1950 | 0,0113 | 285,51 | 378,91 | 1,3272 |
| 144 | 1,5568 | 0,0181 | 380,32 | 519,38 | 1,3656 |
| 144 | 1,2061 | 0,0947 | 1709,68 | 3075,07 | 1,7986 |
| 144 | 0,9844 | 0,5065 | 8949,99 | 13912,25 | 1,5544 |
| 144 | 0,8315 | 0,6377 | 11232,50 | 13807,43 | 1,2292 |
| 144 | 0,7197 | 0,6578 | 10967,21 | 13624,02 | 1,2423 |
| 144 | 0,6345 | 0,663 | 10311,33 | 13081,67 | 1,2687 |
| 144 | 0,5672 | 0,6682 | 9848,52 | 12692,11 | 1,2887 |
| 144 | 0,5129 | 0,6723 | 9360,35 | 12198,43 | 1,3032 |
| 145 | 2,1950 | 0,0124 | 302,15 | 405,45 | 1,3419 |
| 145 | 1,5568 | 0,0206 | 419,57 | 583,13 | 1,3898 |
| 145 | 1,2061 | 0,2192 | 3915,29 | 7466,11 | 1,9069 |
| 145 | 0,9844 | 0,5323 | 9386,31 | 14814,21 | 1,5783 |
| 145 | 0,8315 | 0,6472 | 11385,29 | 14110,01 | 1,2393 |
| 145 | 0,7197 | 0,6653 | 11078,80 | 13817,29 | 1,2472 |
| 145 | 0,6345 | 0,6707 | 10486,70 | 13355,52 | 1,2736 |
| 145 | 0,5672 | 0,6745 | 9931,10 | 12825,71 | 1,2915 |
| 145 | 0,5129 | 0,6784 | 9432,67 | 12313,94 | 1,3055 |
| 146 | 2,1950 | 0,0137 | 321,84 | 437,54 | 1,3595 |
| 146 | 1,5568 | 0,0238 | 469,82 | 668,07 | 1,4220 |
| 146 | 1,2061 | 0,3251 | 5792,61 | 11156,54 | 1,9260 |
| 146 | 0,9844 | 0,5554 | 9772,24 | 15680,17 | 1,6046 |
| 146 | 0,8315 | 0,6569 | 11538,77 | 14400,03 | 1,2480 |
| 146 | 0,7197 | 0,672 | 11119,67 | 13905,71 | 1,2505 |
| 146 | 0,6345 | 0,6773 | 10578,06 | 13510,20 | 1,2772 |
| 146 | 0,5672 | 0,681 | 10016,89 | 12967,36 | 1,2945 |
| 146 | 0,5129 | 0,6843 | 9509,24 | 12438,65 | 1,3081 |
| 147 | 2,1950 | 0,0154 | 345,94 | 477,77 | 1,3811 |
| 147 | 1,5568 | 0,0287 | 546,31 | 802,58 | 1,4691 |
| 147 | 1,2061 | 0,3933 | 6970,93 | 13713,21 | 1,9672 |
| 147 | 0,9844 | 0,5761 | 10115,53 | 16522,89 | 1,6334 |
| 147 | 0,8315 | 0,6658 | 11678,54 | 14691,52 | 1,2580 |
| 147 | 0,7197 | 0,6789 | 11218,27 | 14113,37 | 1,2581 |
| 147 | 0,6345 | 0,6836 | 10662,45 | 13688,54 | 1,2838 |
| 147 | 0,5672 | 0,6869 | 10091,94 | 13123,34 | 1,3004 |
| 147 | 0,5129 | 0,6899 | 9575,97 | 12584,98 | 1,3142 |
| 148 | 2,1950 | 0,0174 | 375,64 | 528,74 | 1,4076 |
| 148 | 1,5568 | 0,0381 | 700,97 | 1092,16 | 1,5581 |
| 148 | 1,2061 | 0,4447 | 7848,76 | 15848,42 | 2,0192 |
| 148 | 0,9844 | 0,5947 | 10422,34 | 17349,27 | 1,6646 |
| 148 | 0,8315 | 0,6736 | 11799,86 | 15007,48 | 1,2718 |
| 148 | 0,7197 | 0,6854 | 11308,78 | 14328,67 | 1,2670 |
| 148 | 0,6345 | 0,6897 | 10743,67 | 13877,60 | 1,2917 |
| 148 | 0,5672 | 0,6928 | 10165,87 | 13305,86 | 1,3089 |
| 148 | 0,5129 | 0,6953 | 9640,12 | 12740,40 | 1,3216 |
| 149 | 2,1950 | 0,02 | 414,33 | 597,29 | 1,4416 |
| 149 | 1,5568 | 0,1537 | 2767,45 | 6315,83 | 2,2822 |
| 149 | 1,2061 | 0,4882 | 8583,95 | 17805,02 | 2,0742 |
| 149 | 0,9844 | 0,6116 | 10696,67 | 18167,95 | 1,6985 |
| 149 | 0,8315 | 0,6811 | 11913,16 | 15329,68 | 1,2868 |
| 149 | 0,7197 | 0,6916 | 11393,60 | 14554,55 | 1,2774 |
| 149 | 0,6345 | 0,6955 | 10818,56 | 14077,47 | 1,3012 |
| 149 | 0,5672 | 0,6983 | 10233,74 | 13472,48 | 1,3165 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 149 | 0,5129 | 0,7006 | 9702,03 | 12918,64 | 1,3315 |
| 150 | 2,1950 | 0,0235 | 465,48 | 692,19 | 1,4870 |
| 150 | 1,5568 | 0,2829 | 5039,30 | 12002,64 | 2,3818 |
| 150 | 1,2061 | 0,5244 | 9189,33 | 19610,89 | 2,1341 |
| 150 | 0,9844 | 0,6269 | 10943,05 | 18989,54 | 1,7353 |
| 150 | 0,8315 | 0,6882 | 12017,82 | 15660,69 | 1,3031 |
| 150 | 0,7197 | 0,6975 | 11471,73 | 14794,33 | 1,2896 |
| 150 | 0,6345 | 0,701 | 10889,98 | 14291,16 | 1,3123 |
| 150 | 0,5672 | 0,7035 | 10296,43 | 13672,52 | 1,3279 |
| 150 | 0,5129 | 0,7055 | 9757,64 | 13096,56 | 1,3422 |
| 151 | 2,1950 | 0,0293 | 554,80 | 866,08 | 1,5611 |
| 151 | 1,5568 | 0,3762 | 6651,21 | 16457,29 | 2,4743 |
| 151 | 1,2061 | 0,555 | 9697,32 | 21311,45 | 2,1977 |
| 151 | 0,9844 | 0,6409 | 11165,07 | 19815,80 | 1,7748 |
| 151 | 0,8315 | 0,6948 | 12114,29 | 15999,59 | 1,3207 |
| 151 | 0,7197 | 0,7031 | 11544,08 | 15040,27 | 1,3029 |
| 151 | 0,6345 | 0,7062 | 10955,61 | 14521,61 | 1,3255 |
| 151 | 0,5672 | 0,7085 | 10355,86 | 13881,61 | 1,3405 |
| 151 | 0,5129 | 0,7102 | 9809,86 | 13298,20 | 1,3556 |
| 152 | 2,1950 | 0,0531 | 965,27 | 1820,81 | 1,8863 |
| 152 | 1,5568 | 0,4445 | 7811,98 | 20063,82 | 2,5683 |
| 152 | 1,2061 | 0,5812 | 10125,88 | 22962,10 | 2,2677 |
| 152 | 0,9844 | 0,6537 | 11365,51 | 20656,38 | 1,8175 |
| 152 | 0,8315 | 0,7011 | 12202,41 | 16353,08 | 1,3402 |
| 152 | 0,7197 | 0,7083 | 11609,76 | 15306,09 | 1,3184 |
| 152 | 0,6345 | 0,7111 | 11014,38 | 14762,38 | 1,3403 |
| 152 | 0,5672 | 0,7131 | 10408,62 | 14110,44 | 1,3556 |
| 152 | 0,5129 | 0,7147 | 9859,36 | 13516,00 | 1,3709 |
| 153 | 2,1950 | 0,2352 | 4196,69 | 11515,58 | 2,7440 |
| 153 | 1,5568 | 0,4966 | 8685,55 | 23203,57 | 2,6715 |
| 153 | 1,2061 | 0,604 | 10494,80 | 24577,53 | 2,3419 |
| 153 | 0,9844 | 0,6653 | 11543,50 | 21533,79 | 1,8654 |
| 153 | 0,8315 | 0,7069 | 12283,37 | 16725,89 | 1,3617 |
| 153 | 0,7197 | 0,7132 | 11669,97 | 15586,03 | 1,3356 |
| 153 | 0,6345 | 0,7158 | 11068,29 | 15020,35 | 1,3571 |
| 153 | 0,5672 | 0,7174 | 10455,39 | 14365,68 | 1,3740 |
| 153 | 0,5129 | 0,7187 | 9849,94 | 13696,61 | 1,3905 |
| 154 | 2,1950 | 0,3595 | 6346,92 | 18391,32 | 2,8977 |
| 154 | 1,5568 | 0,5386 | 9380,87 | 26053,19 | 2,7773 |
| 154 | 1,2061 | 0,624 | 10814,56 | 26190,81 | 2,4218 |
| 154 | 0,9844 | 0,6761 | 11709,88 | 22425,75 | 1,9151 |
| 154 | 0,8315 | 0,7125 | 12356,89 | 17124,00 | 1,3858 |
| 154 | 0,7197 | 0,7179 | 11724,14 | 15887,94 | 1,3551 |
| 154 | 0,6345 | 0,7202 | 11119,36 | 15306,15 | 1,3765 |
| 154 | 0,5672 | 0,7217 | 10501,42 | 14622,59 | 1,3924 |
| 154 | 0,5129 | 0,7227 | 9897,67 | 13963,37 | 1,4108 |
| 155 | 2,1950 | 0,4427 | 7756,86 | 23595,92 | 3,0419 |
| 155 | 1,5568 | 0,5726 | 9935,21 | 28715,34 | 2,8903 |
| 155 | 1,2061 | 0,6417 | 11093,38 | 27828,97 | 2,5086 |
| 155 | 0,9844 | 0,6862 | 11859,80 | 23367,63 | 1,9703 |
| 155 | 0,8315 | 0,7178 | 12425,48 | 17544,07 | 1,4119 |
| 155 | 0,7197 | 0,7224 | 11774,47 | 16213,24 | 1,3770 |
| 155 | 0,6345 | 0,7244 | 11164,77 | 15613,11 | 1,3984 |
| 155 | 0,5672 | 0,7255 | 10490,01 | 14863,19 | 1,4169 |
| 155 | 0,5129 | 0,7266 | 9942,93 | 14250,57 | 1,4332 |

Apêndice B

Grades comerciais de polipropileno (homopolímero e copolímero) passíveis de terem suas propriedades descritas pelos sensores virtuais construídos neste trabalho. As informações foram coletadas nas fichas dos produtos disponíveis atualmente na Internet. Para os grades com campos vazios, não foram encontradas fichas de descrição do produto.

## B.1. Conjunto de dados A - Estimação de MI

| Grade | MI (g/10min) | Aplicação | Tipo de polímero |
|---|---|---|---|
| **EP-200-K** | 3,5 | Embalagem Rígida, Móvel, Peça Técnica, Perfil e Chapa | Copolímero Heterofásico |
| **EP-310-D** | 0,8 | Embalagem Rígida, Peça Técnica, Perfil e Chapa | Copolímero Heterofásico |
| **EP-311-D** | 0,8 | Revestimento de Tubos de Aço | Copolímero Heterofásico |
| **EP-400-R** | | | |
| **EP-440-L** | 6 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **EP-440-N** | 12 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **EP-445-L** | 6 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **EP-448-R** | 25 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **EP-548-S** | 44 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Copolímero Heterofásico |
| **HP-400-U** | 80 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Homopolímero |
| **HP-501-K** | | | |
| **HP-502-R** | 21 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Homopolímero |
| **HP-560-P** | 16 | Têxtil | Homopolímero |
| **HP-560-R** | 25 | Têxtil | Homopolímero |
| **HP-560-S (M-128)** | | | |
| **HP-565-S** | 39 | Têxtil | Homopolímero |

**Conjunto de dados A - Estimação de MI (continuação)**

| Grade | MI (g/10min) | Aplicação | Tipo de polímero |
|---|---|---|---|
| **HP-648-S** | 40 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Homopolímero |
| **HS-648-S** | | | |
| **PEX-11053** | | | |
| **PEX-11100** | | | |
| **PEX-11113** | | | |
| **PEX-12100** | | | |
| **PEX-12110** | | | |
| **RP-225-M** | 8 | Embalagem Flexível | Copolímero Randômico |
| **RP-340-T** | | | |
| **RP-440-N** | 13 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Copolímero Randômico |

## B.2. Conjunto de dados A – Estimação de XS

| Grade | MI (g/10min) | Aplicação | Tipo de polímero |
|---|---|---|---|
| **EP-310-D** | 0,8 | Embalagem Rígida, Peça Técnica, Perfil e Chapa | Copolímero Heterofásico |
| **EP-445-L** | 6 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **HP-440-U** | 80 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Homopolímero |
| **HP-500-D** | | | |
| **HP-500-G** | | | |
| **HP-500-M** | | | |
| **HP-500-R** | | | |
| **HP-501-K** | | | |
| **HP-502-R** | 21 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Homopolímero |
| **HP-515-M** | 8 | Embalagem Flexível | Homopolímero |
| **HP-522-J** | 3 | Embalagem Flexível | Homopolímero |
| **HP-525-M** | 8 | Embalagem Flexível | Homopolímero |
| **HP-560-P** | 16 | Têxtil | Homopolímero |
| **HP-560-R** | 25 | Têxtil | Homopolímero |
| **HP-560-S (M-128)** | | | |
| **HP-565-S** | 39 | Têxtil | Homopolímero |
| **HP-648-S** | 40 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Homopolímero |
| **HS-648-S** | | | |
| **JE-6190** | 2,1 | Embalagem Rígida, Perfil e Chapa | Homopolímero |
| **PEX-11053** | | | |

**Conjunto de dados A – Estimação de XS (continuação)**

| Grade | MI (g/10min) | Aplicação | Tipo de polímero |
|---|---|---|---|
| **PEX-11100** | | | |
| **PEX-11113** | | | |
| **PEX-13117 (M-127)** | | | |
| **RP-230-C (M-127)** | | | |
| **RP-340-T** | | | |
| **RP-440-N** | 13 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Copolímero Randômico |

## B.3. Conjunto de dados B – Estimativa de MI e XS

| Grade | MI (g/10min) | Aplicação | Tipo de polímero |
|---|---|---|---|
| **EP-200-K** | 3,5 | Embalagem Rígida, Móvel, Peça Técnica, Perfil e Chapa | Copolímero Heterofásico |
| **EP-248-U** | 60 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Copolímero Heterofásico |
| **EP-310-D** | 0,8 | Embalagem Rígida, Peça Técnica, Perfil e Chapa | Copolímero Heterofásico |
| **EP-440-L** | 6 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **EP-440-N** | 12 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **EP-440-P** | 17 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **EP-445-L** | 6 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **EP-448-R** | 25 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **EP-540-S** | | | |
| **EP-548-S** | 44 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Copolímero Heterofásico |
| **ES-540-S** | 42 | Peça Técnica | Copolímero Heterofásico |
| **HP-400-U** | 80 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Homopolímero |
| **HP-422-J** | | | |
| **HP-424-J** | | | |
| **HP-500-D** | 0,8 | Embalagem Rígida, Peça Técnica, Perfil e Chapa | Homopolímero |
| **HP-500-G** | 1,5 | Embalagem Rígida, Têxtil, Peça Técnica, Perfil e Chapa | Homopolímero |
| **HP-500-N** | 11 | Embalagem Rígida, Móvel, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Homopolímero |
| **HP-501-K** | | | |
| **HP-502-H** | 2,2 | Embalagem Rígida, Embalagem Flexível, Têxtil, Perfil e Chapa | Homopolímero |
| **HP-502-R** | 21 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Homopolímero |
| **HP-523-J** | 3 | Embalagem Flexível | Homopolímero |
| **HP-525-M** | 8 | Embalagem Flexível | Homopolímero |

**Conjunto de dados B – Estimativa de MI e XS (continuação)**

| Grade | MI (g/10min) | Aplicação | Tipo de polímero |
|---|---|---|---|
| | 3,5 | Embalagem Rígida, Móvel, Utilidade Doméstica, Têxtil, Peça Técnica | Homopolímero |
| **HP-550-P** | 16 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Têxtil | Homopolímero |
| **HP-640-H** | | | |
| **HP-648-S** | 40 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Homopolímero |
| **HS-501-K** | | | |
| **HS-648-S** | | | |
| **JE-6190** | 2,1 | Embalagem Rígida, Perfil e Chapa | Homopolímero |
| **PEX-1105** | | | |
| **PEX-1111** | | | |
| **PEX-3104** | | | |
| **RP-225-L** | | | |
| **RP-225-M** | 8 | Embalagem Flexível | Copolímero Randômico |
| **RP-240-G** | 1,5 | Embalagem Rígida, Peça Técnica, Perfil e Chapa | Copolímero Randômico |
| **RP-340-N** | 12 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica, Peça Técnica | Copolímero Randômico |
| **RP-340-R** | 25 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Copolímero Randômico |
| **RP-340-S** | 45 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Copolímero Randômico |
| **RP-340-U** | 75 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Copolímero Randômico |
| **RP-440-N** | 13 | Embalagem Rígida, Utilidade Doméstica | Copolímero Randômico |

Apêndice C

## C.1. Arquitetura das redes criadas para treinamento no Matlab.

- Redes com 1 camada escondida

| Rede | Tipo de rede | Método de otimização | Função para avaliação de desempenho | Propriedades da camada escondida 1 | | Propriedades da camada de saída | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Número de neurônios | Função de transferência | Número de neurônios | Função de transferência |
| Rede 001 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 002 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 003 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 004 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 005 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 006 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 6 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 007 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 7 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 008 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 8 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 009 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 9 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 010 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 10 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 011 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 012 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 013 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 014 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 015 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 016 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 6 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 017 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 7 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 018 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 8 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 019 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 9 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 020 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 10 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 021 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 022 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 023 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 024 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 025 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 026 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 6 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 027 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 7 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 028 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 8 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 029 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 9 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 030 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 10 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 031 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 032 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 033 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 034 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 035 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 036 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 6 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |

- Redes com 1 camada escondida (continuação)

| Rede | Tipo de rede | Método de otimização | Função para avaliação de desempenho | Propriedades da camada escondida 1 | | Propriedades da camada de saída | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Número de neurônios | Função de transferência | Número de neurônios | Função de transferência |
| Rede 037 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 7 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 038 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 8 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 039 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 9 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 040 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 10 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 041 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 042 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 043 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 044 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 045 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 046 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 6 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 047 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 7 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 048 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 8 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 049 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 9 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 050 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 10 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 051 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 052 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 053 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 054 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 055 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 056 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 6 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 057 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 7 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 058 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 8 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 059 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 9 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 060 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 10 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 061 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 062 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 063 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 064 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 065 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 066 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 6 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 067 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 7 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 068 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 8 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 069 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 9 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 070 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 10 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 071 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 072 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 073 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 074 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 075 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 076 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 6 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 077 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 7 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |

- Redes com 1 camada escondida (continuação)

| Rede | Tipo de rede | Método de otimização | Função para avaliação de desempenho | Propriedades da camada escondida 1 | | Propriedades da camada de saída | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Número de neurônios | Função de transferência | Número de neurônios | Função de transferência |
| Rede 078 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 8 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 079 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 9 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 080 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 10 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 081 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 082 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 083 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 084 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 085 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 086 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 6 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 087 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 7 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 088 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 8 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 089 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 9 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 090 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 10 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 091 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 15 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 092 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 15 | LOGÍSTICA | 1 | LINEAR |
| Rede 093 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 15 | LINEAR | 1 | LINEAR |
| Rede 094 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 15 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 095 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 15 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 096 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 15 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |
| Rede 097 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 15 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 098 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 15 | LOGÍSTICA | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 099 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 15 | LINEAR | 1 | LOGÍSTICA |
| Rede 100 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 20 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA |

- **Redes com 2 camadas escondidas**

| Rede | Tipo de rede | Método de otimização | Função para avaliação de desempenho | Propriedades da camada escondida 1 | | Propriedades da camada escondida 2 | | Propriedades da camada de saída | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Número de neurônios | Função de transferência | Número de neurônios | Função de transferência | Número de neurônios | Função de transferência |
| Rede 001 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 002 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 003 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 004 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 005 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 006 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 007 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 008 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 009 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 010 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 011 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 012 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 013 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 014 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 015 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |

- Redes com 2 camadas escondidas (continuação)

| Rede | Tipo de rede | Método de otimização | Função para avaliação de desempenho | Propriedades da camada escondida 1 | | Propriedades da camada escondida 2 | | Propriedades da camada de saída | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Número de neurônios | Função de transferência | Número de neurônios | Função de transferência | Número de neurônios | Função de transferência |
| Rede 016 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 017 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 018 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 019 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 020 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 021 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 022 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 023 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 024 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 4 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 025 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 5 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |

- Redes com 3 camadas escondidas

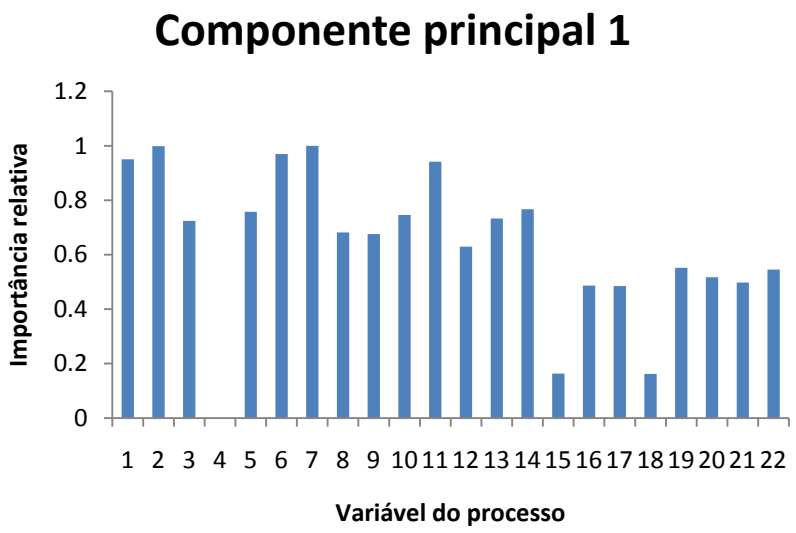
| Rede | Tipo de rede | Método de otimização | Função para avaliação de desempenho | Propriedades da camada escondida 1 | | Propriedades da camada escondida 2 | | Propriedades da camada escondida 3 | | Propriedades da camada de saída | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Número de neurônio | Função de transferência | Número de neurônio | Função de transferência | Número de neurônio | Função de transferência | Número de neurônio | Função de transferência |
| Rede 001 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 002 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 003 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 004 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 005 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 006 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 007 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 008 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 009 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 010 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 011 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 012 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 013 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 014 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 015 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 016 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 017 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |

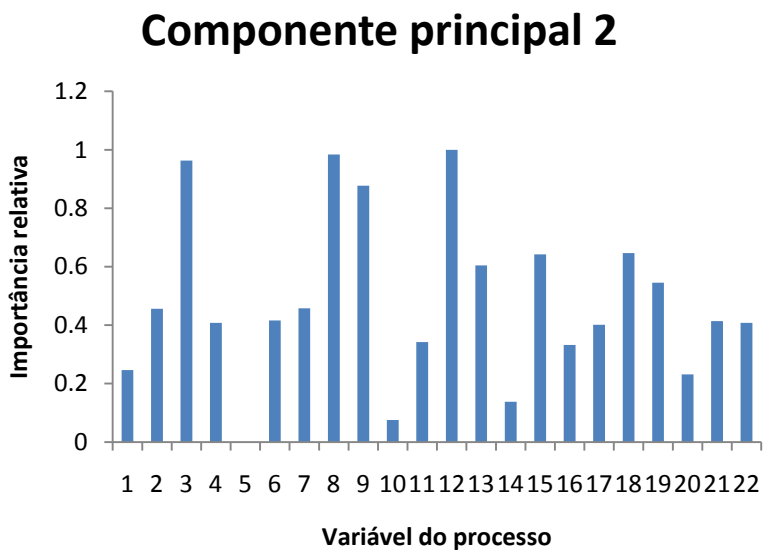
- Redes com 3 camadas escondidas (Continuação)

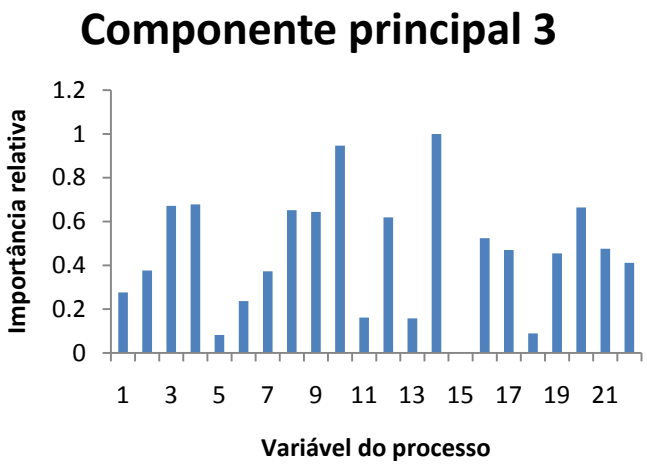
| Rede | Tipo de rede | Método de otimização | Função para avaliação de desempenho | Propriedades da camada escondida 1 | | Propriedades da camada escondida 2 | | Propriedades da camada escondida 3 | | Propriedades da camada de saída | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Número de neurônio | Função de transferência | Número de neurônio | Função de transferência | Número de neurônio | Função de transferência | Número de neurônio | Função de transferência |
| Rede 018 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 019 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 020 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 021 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 022 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 023 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 024 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 025 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 026 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 2 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |
| Rede 027 | Feed-forward backpropagation | LEVENBERG MARQUADT | MSE | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 3 | LOGÍSTICA SIMÉTRICA | 1 | LINEAR |

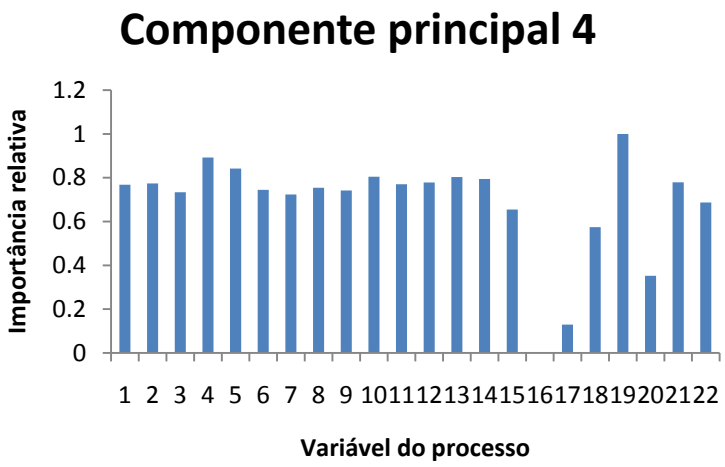
Apêndice D

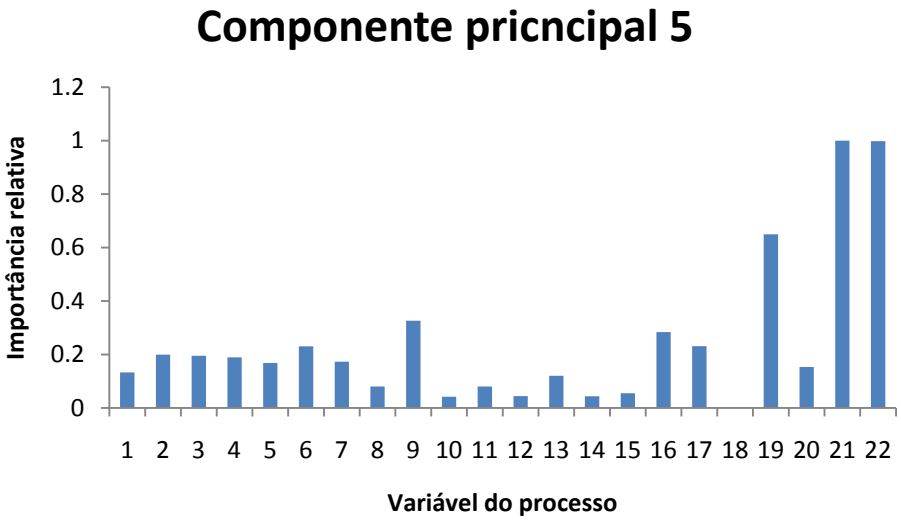
## D.1. Importância das variáveis de processo em cada componente principal

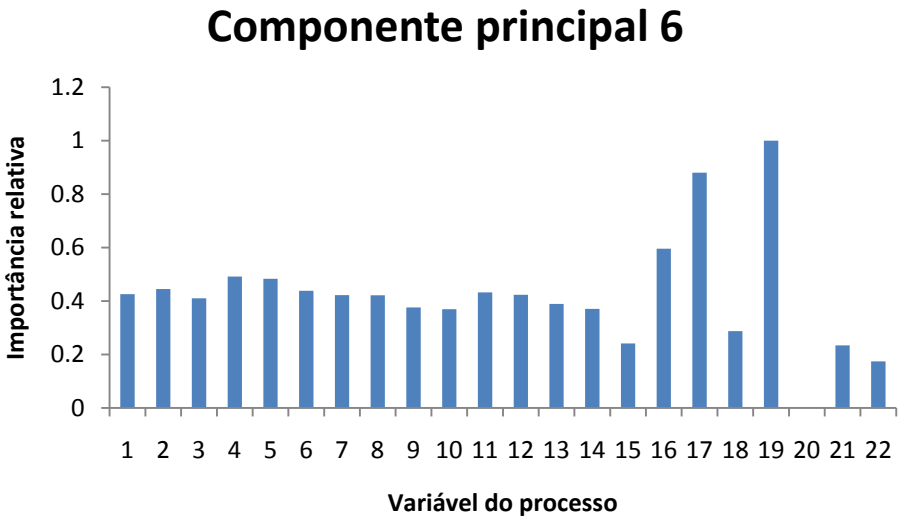


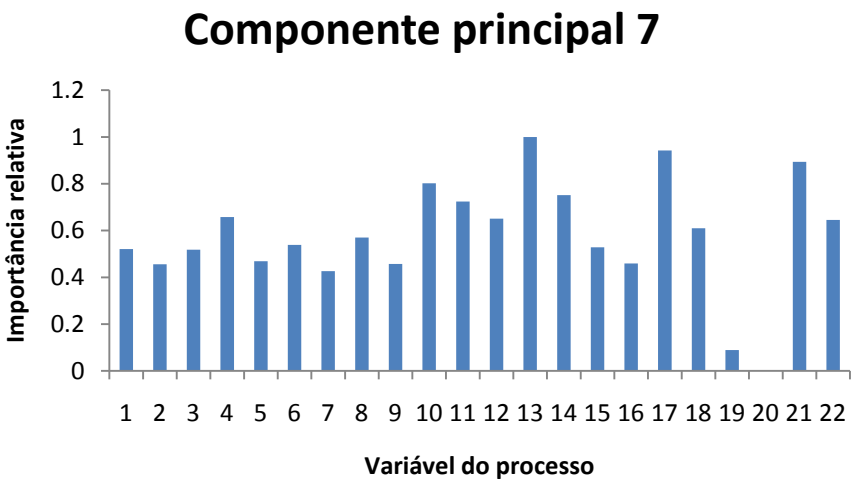



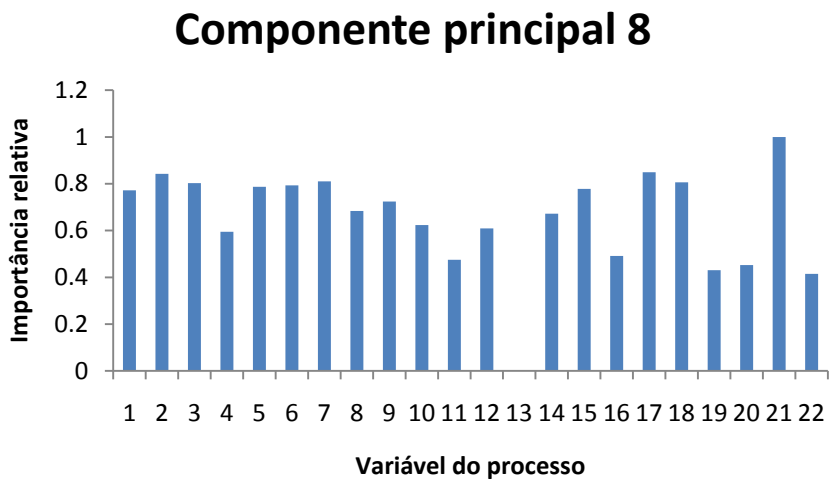

Componente principal 3
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 21
Variável do processo

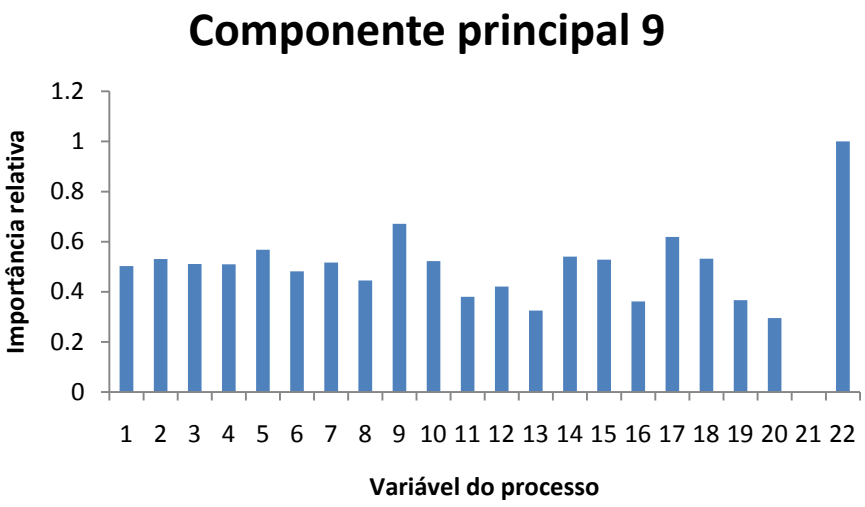

Componente principal 4
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

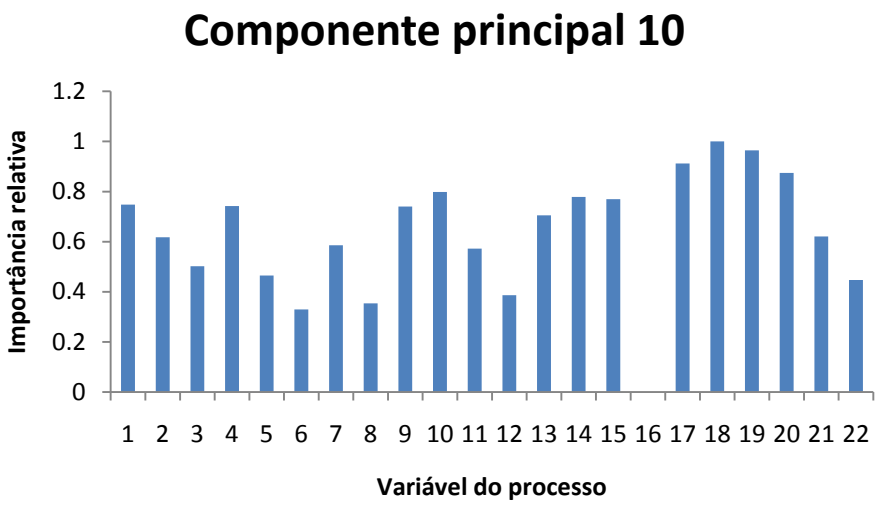

Componente pricncipal 5
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

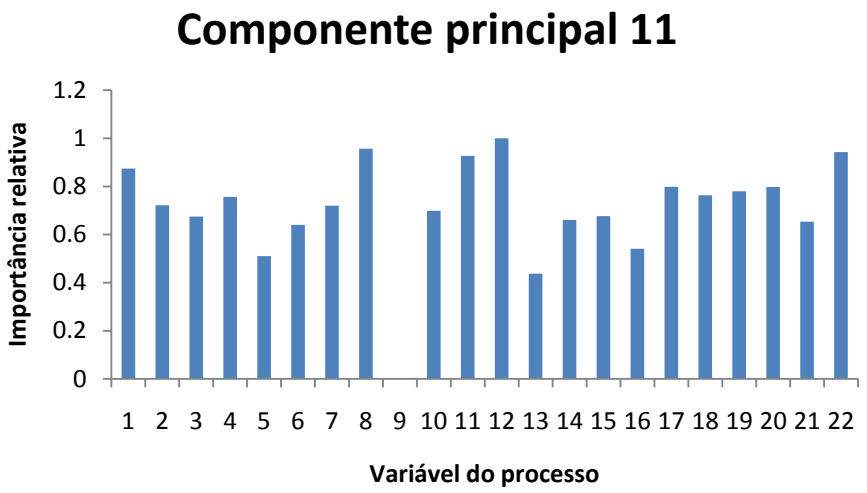

Componente principal 6
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

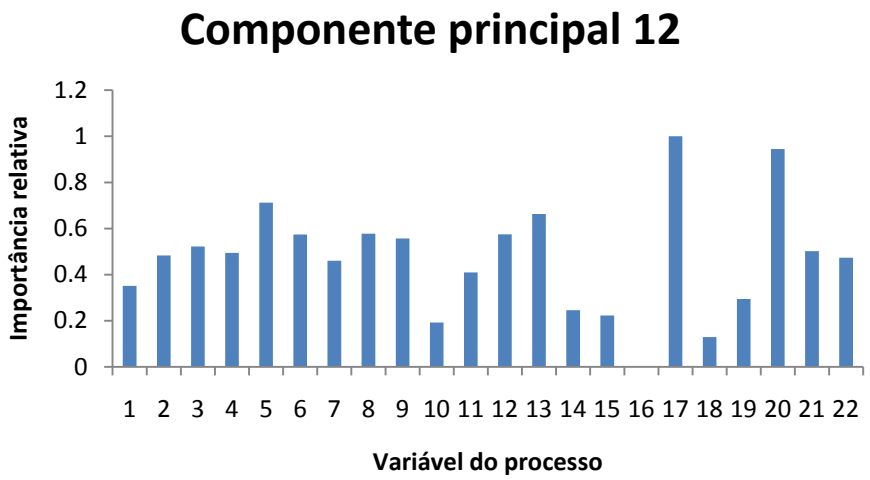

Componente principal 7
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

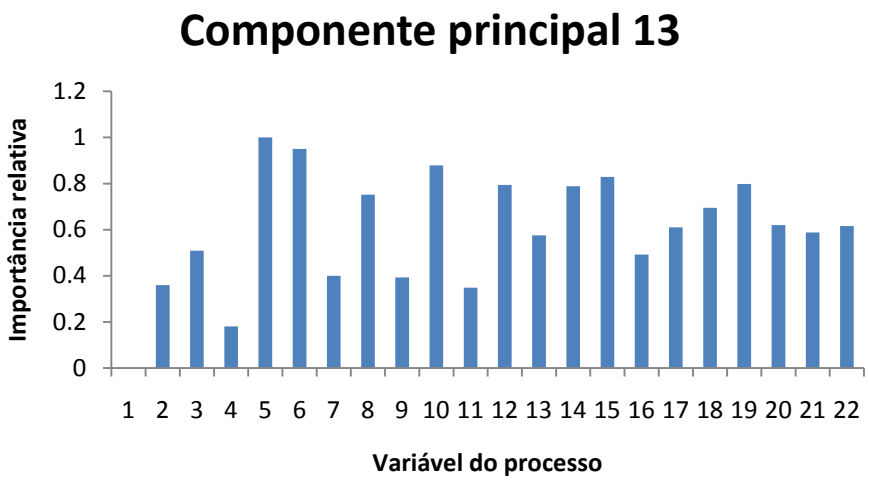

Componente principal 8
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

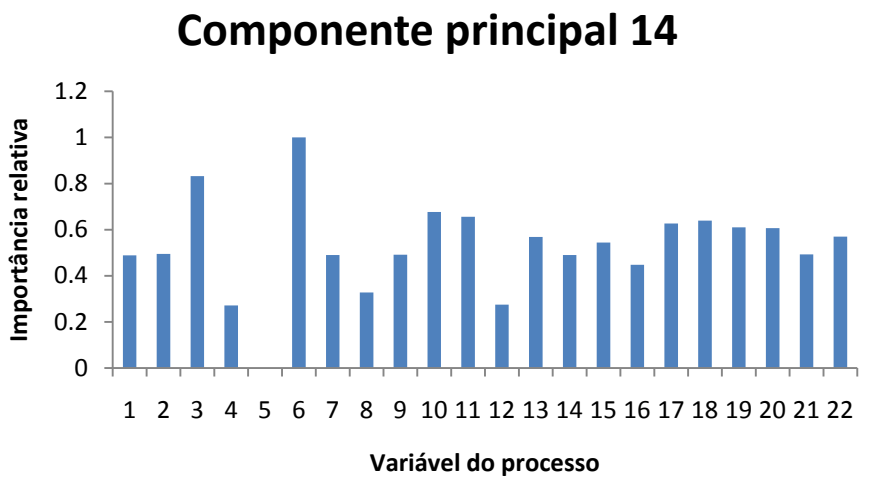

Componente principal 9
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

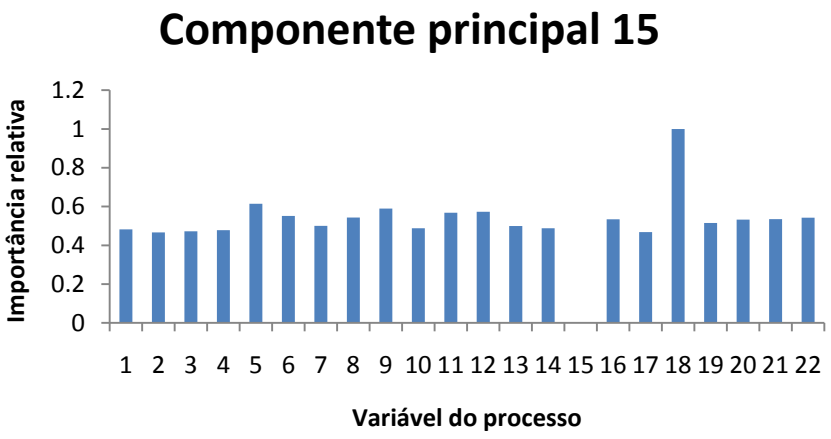

Componente principal 10
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

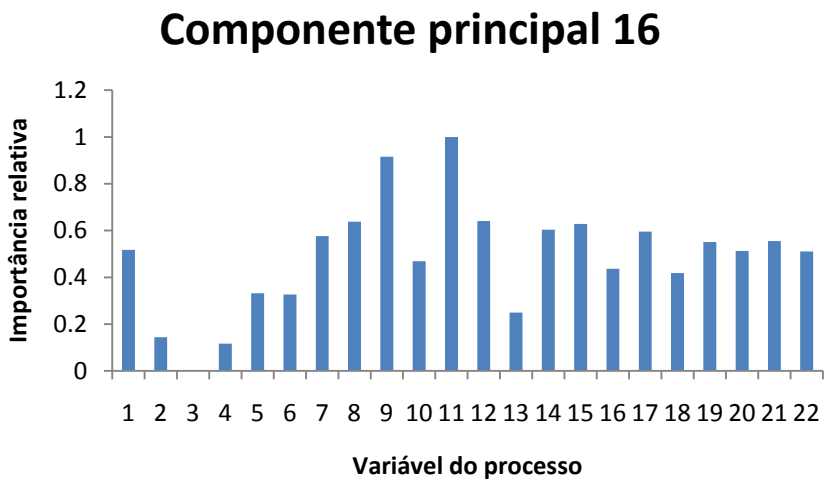

Componente principal 11
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

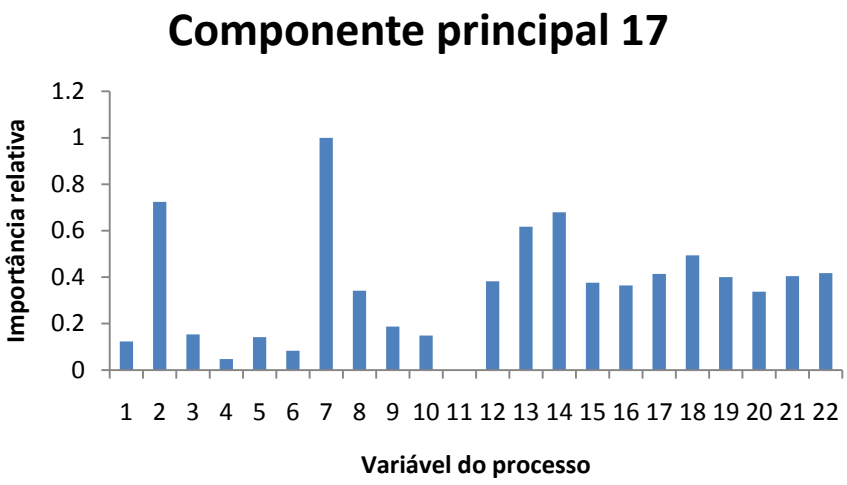

Componente principal 12
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

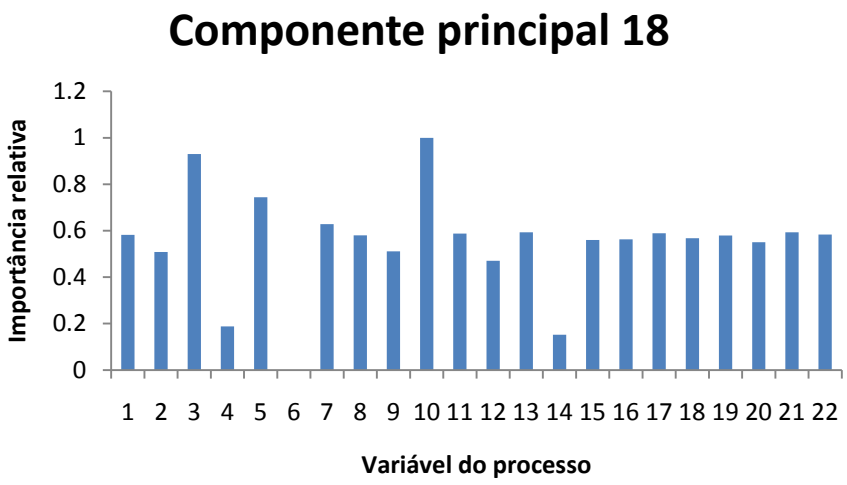

Componente principal 13
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

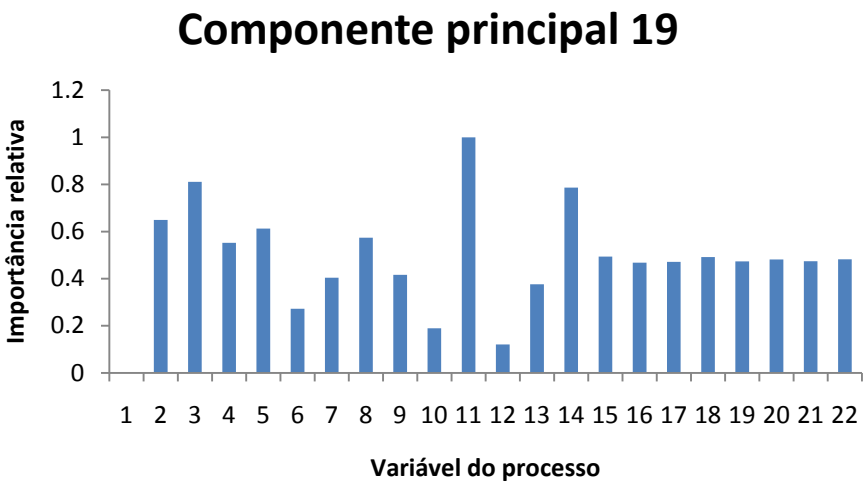

Componente principal 14
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

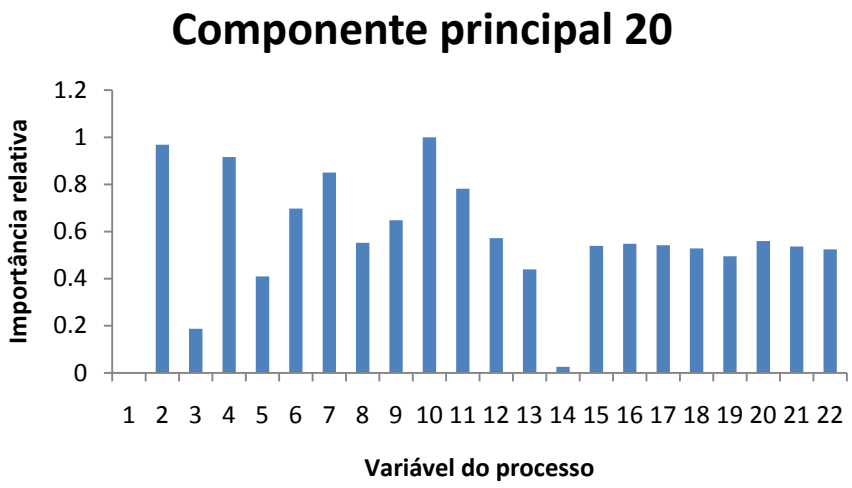

Componente principal 15
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

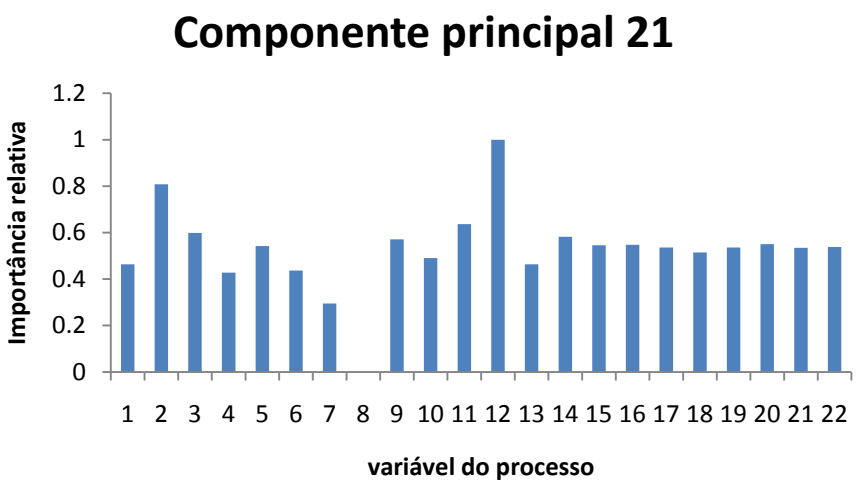

Componente principal 16
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

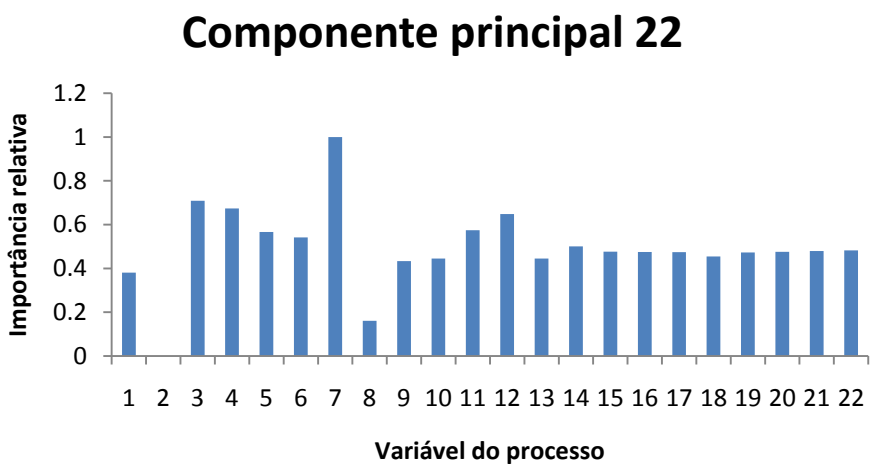

Componente principal 17
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo


Componente principal 18
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo


Componente principal 19
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo


Componente principal 20
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo


Componente principal 21
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
variável do processo


Componente principal 22
Importância relativa
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Variável do processo

Apêndice E

## E.1. Códigos para Macros do Excel para tratamento de dados industriais

I. Ajuste do tempo (transformação do tempo corrido desde a primeira medição para minutos)

```
Sub AjustaTempo()

        Dim Fecha As Object ' Define a variável Fecha como um Objeto. Neste caso,
uma célula (conforme definição abaixo)
        Dim FechaAnt As Object
        Dim Heure As Object
        Dim HeureAnt As Object
        Dim soma As Object

        TEMPOTOTAL = 0
        TEMPOTOTAL1 = 0
        TEMPOTOTAL2 = 0
        TEMPOTOTAL3 = 0

    For Counter = 9 To 3249

        Set Fecha = Cells(Counter, 1)
        Set FechaAnt = Cells(Counter - 1, 1)
        Set Heure = Cells(Counter, 1)
        Set HeureAnt = Cells(Counter - 1, 1)
        Set soma = Cells(Counter - 1, 2)

        Jour = Day(Fecha)
        JourAnt = Day(FechaAnt)
        Mois = Month(Fecha)
        MoisAnt = Month(FechaAnt)
        Ans = Year(Fecha)
        AnsAnt = Year(FechaAnt)
        DifJour = Jour - JourAnt
        Bissexto = Int(Ans / 4)
        Verificacao = (Ans / 4) - Bissexto

        If MoisAnt = 1 Then A1 = 31
        If MoisAnt = 3 Then A1 = 31
        If MoisAnt = 5 Then A1 = 31
        If MoisAnt = 7 Then A1 = 31
```

(Continuação)

```
        If MoisAnt = 8 Then A1 = 31
        If MoisAnt = 10 Then A1 = 31
        If MoisAnt = 12 Then A1 = 31
        If MoisAnt = 4 Then A1 = 30
        If MoisAnt = 6 Then A1 = 30
        If MoisAnt = 9 Then A1 = 30
        If MoisAnt = 11 Then A1 = 30
        If Verificacao = 0 Then A2 = 29 Else A2 = 28
        If Mois = MoisAnt Then GoTo L1 Else GoTo L3

L1:
            If Jour <> JourAnt Then TEMPOTOTAL1 = (DifJour - 1) * 1440:
TEMPOTOTAL2 = (1440 - (Hour(HeureAnt) * 60 + Minute(HeureAnt) +
Second(HeureAnt) / 60)): TEMPOTOTAL3 = (Hour(Heure) * 60 + Minute(Heure) +
Second(Heure) / 60): TEMPOTOTAL = TEMPOTOTAL1 + TEMPOTOTAL2 +
TEMPOTOTAL3 + TEMPOTOTAL

            If Jour = JourAnt Then TEMPOTOTAL1 = ((Hour(Heure) * 60 + Minute(Heure)
+ Second(Heure) / 60)): TEMPOTOTAL2 = ((Hour(HeureAnt) * 60 + Minute(HeureAnt)
+ Second(HeureAnt) / 60)): TEMPOTOTAL3 = 0: TEMPOTOTAL = TEMPOTOTAL1 +
TEMPOTOTAL - TEMPOTOTAL2 + TEMPOTOTAL3



L3:
        If Mois <> MoisAnt Then GoTo L5 Else GoTo L4
L5:
                If MoisAnt = 2 Then TEMPOTOTAL1 = ((A2 - JourAnt) + (Jour - 1)) * 1440:
TEMPOTOTAL2 = (1440 - (Hour(HeureAnt) * 60 + Minute(HeureAnt) +
Second(HeureAnte) / 60)): TEMPOTOTAL3 = (Hour(Heure) * 60 + Minute(Heure) +
Second(Heure) / 60): TEMPOTOTAL = TEMPOTOTAL1 + TEMPOTOTAL2 +
TEMPOTOTAL3 + TEMPOTOTAL: GoTo L4

                If MoisAnt <> 2 Then TEMPOTOTAL1 = ((A1 - JourAnt) + (Jour - 1)) * 1440:
TEMPOTOTAL2 = (1440 - (Hour(HeureAnt) * 60 + Minute(HeureAnt) +
Second(HeureAnte) / 60)): TEMPOTOTAL3 = (Hour(Heure) * 60 + Minute(Heure) +
Second(Heure) / 60): TEMPOTOTAL = TEMPOTOTAL1 + TEMPOTOTAL2 +
TEMPOTOTAL3 + TEMPOTOTAL: GoTo L4
L4:
            ActiveCell.Cells(Counter - 8, 1) = TEMPOTOTAL

    Next Counter

End Sub
```

II. Normalização dos dados

```
Sub Normaliza()

Dim soma1(8 To 13, 4 To 56) As Double
Dim soma2(8 To 13, 4 To 56) As Double
Dim media(4 To 56) As Double
Dim desviopadrao(4 To 56) As Double
Dim count(4 To 56) As Double
Dim count1(4 To 56) As Double
Dim count2(4 To 56) As Double

'Cálculo da média das variáveis

Cells(13 + 1, 1) = ("Médias")                                    'Mudar linha (1 a
mais que o número de linhas)

For Var1 = 4 To 56
count(Var1) = 0
soma1(8, Var1) = 0
   For linha = 9 To 13
      soma1(linha, Var1) = Cells(linha, Var1) + soma1(linha - 1, Var1)
      count(Var1) = count(Var1) + 1
   Next linha
Next Var1

For var2 = 4 To 56
   media(var2) = soma1(13, var2) / count(var2)
   Cells(13 + 2, var2) = media(var2)                             'Mudar linha (2
a mais que o número de linhas)
Next var2

'Cálculo do desvio padrão

Cells(13 + 3, 1) = ("Desvios padrão")                             'Mudar linha
(3 a mais que o número de linhas)

For var2b = 4 To 56
   count1(var2b) = 0
   soma2(8, var2b) = 0
   For linha1b = 9 To 13
      soma2(linha1b, var2b) = (Cells(linha1b, var2b) - media(var2b)) ^ 2 +
soma2(linha1b - 1, var2b)
      count1(var2b) = count1(var2b) + 1
   Next linha1b
Next var2b
```

(Continuação)

```
For var2c = 4 To 56
   desviopadrao(var2c) = (soma2(13, var2c) / (count1(var2c) - 1)) ^ (0.5)
   Cells(13 + 4, var2c) = desviopadrao(var2c)
'Mudar linha (4 a mais que o número de linhas)
Next var2c

'Nomalização dos valores

For var3 = 4 To 56
   If desviopadrao(var3) = 0 Then
      For linha3 = 9 To 13
         Cells(13 + 2 + linha3, var3) = 0                                    'Mudar
linha (2 números a mais que o número de linhas + linha3)
      Next linha3
   Else
      For linha3 = 9 To 13
         Cells(13 + 4 + linha3, var3) = (Cells(linha3, var3) - media(var3)) /
(desviopadrao(var3))    'Mudar linha (2 números a mais que o número de
linhas + linha3)
      Next linha3
   End If
Next var3


End Sub
```

III. Remoção de dados não medidos entre duas amostragens consecutivas (valores repetidos da análise da última amostra)

```
Sub LimpaLinha()

Counter = 10

While Counter <> 10000

If Cells(Counter, 26) = Cells(Counter - 1, 26) Then Rows(Counter).Delete Else
Counter = Counter + 1
If Cells(Counter, 26) = "" Then Counter = 10000

Wend

End Sub
```

IV. Reconhecimento e retirada de Outliers pela regra **edição pelos 3$\sigma$**.

```
Sub OutlierDetector()

Cells(25, 59) = 0                                   'Primeira linha normalizada
menos 1

For Colu = 4 To 56

   Linh = 26                                      'Primeira linha normalizada

   Do Until Linh = 30                                 'Última linha

      If Abs(Cells(Linh, Colu)) >= 3 Then

         Cells(Linh, 2) = Cells(Linh - (26 - 9), 2)      'Primeira linha a ser tratada
menos primeira linha de dados originais
         Rows(Linh).Font.ColorIndex = 3
         Cells(Linh, 59) = 1
      End If

      Linh = Linh + 1

   Loop

Next Colu

For Linh2 = 26 To 30                                 'Limite inferior igual a linha
inicial e limite superior igual a linha final

   Cells(31, 59) = Cells(31, 59) + Cells(Linh2, 59)       'Última linha + 1

Next Linh2

End Sub
```

```
Sub LimpaOutlier()

For L1 = 3249 To 9 Step -1
   For L2 = 1 To 797
      If Cells(L1, 2) = Worksheets("Outliers").Cells(L2, 1) Then
Rows(L1).Delete
   Next L2
Next L1

End Sub
```

Apêndice F

- Algoritmos para geração e treinamento de redes com duas camadas (Conjunto de dados B)

```
MIHOMOPCA_tit = {'MIPCA001' 'MIPCA002'  'MIPCA003'  'MIPCA004'  'MIPCA005'
'MIPCA006'  'MIPCA007'  'MIPCA008'  'MIPCA009'  'MIPCA010'  'MIPCA011'
'MIPCA012'  'MIPCA013'  'MIPCA014'  'MIPCA015'  'MIPCA016'  'MIPCA017'
'MIPCA018'  'MIPCA019'  'MIPCA020'  'MIPCA021'  'MIPCA022'  'MIPCA023'
'MIPCA024'  'MIPCA025'};
MIHOMOPCA_D502 = {'MIPCA001' 'MIPCA002' 'MIPCA003'  'MIPCA004'  'MIPCA005'
'MIPCA006'  'MIPCA007'  'MIPCA008'  'MIPCA009'  'MIPCA010'  'MIPCA011'
'MIPCA012'  'MIPCA013'  'MIPCA014'  'MIPCA015'  'MIPCA016'  'MIPCA017'
'MIPCA018'  'MIPCA019'  'MIPCA020'  'MIPCA021'  'MIPCA022'  'MIPCA023'
'MIPCA024'  'MIPCA025'};
Reg_MIHOMOPCA = {'REG_MIHOMOPCA001' 'REG_MIHOMOPCA002' 'REG_MIHOMOPCA003'
'REG_MIHOMOPCA004' 'REG_MIHOMOPCA005' 'REG_MIHOMOPCA006' 'REG_MIHOMOPCA007'
'REG_MIHOMOPCA008' 'REG_MIHOMOPCA009'  'REG_MIHOMOPCA010'
'REG_MIHOMOPCA011' 'REG_MIHOMOPCA012' 'REG_MIHOMOPCA013' 'REG_MIHOMOPCA014'
'REG_MIHOMOPCA015' 'REG_MIHOMOPCA016' 'REG_MIHOMOPCA017' 'REG_MIHOMOPCA018'
'REG_MIHOMOPCA019' 'REG_MIHOMOPCA020' 'REG_MIHOMOPCA021' 'REG_MIHOMOPCA022'
'REG_MIHOMOPCA023' 'REG_MIHOMOPCA024' 'REG_MIHOMOPCA025'};
Perf_MIHOMOPCA = {'PERF_MIHOMOPCA001' 'PERF_MIHOMOPCA002'
'PERF_MIHOMOPCA003' 'PERF_MIHOMOPCA004' 'PERF_MIHOMOPCA005'
'PERF_MIHOMOPCA006' 'PERF_MIHOMOPCA007' 'PERF_MIHOMOPCA008'
'PERF_MIHOMOPCA009'  'PERF_MIHOMOPCA010' 'PERF_MIHOMOPCA011'
'PERF_MIHOMOPCA012' 'PERF_MIHOMOPCA013' 'PERF_MIHOMOPCA014'
'PERF_MIHOMOPCA015' 'PERF_MIHOMOPCA016' 'PERF_MIHOMOPCA017'
'PERF_MIHOMOPCA018' 'PERF_MIHOMOPCA019' 'PERF_MIHOMOPCA020'
'PERF_MIHOMOPCA021' 'PERF_MIHOMOPCA022' 'PERF_MIHOMOPCA023'
'PERF_MIHOMOPCA024' 'PERF_MIHOMOPCA025'};
State_MIHOMOPCA = {'STATE_MIHOMOPCA001' 'STATE_MIHOMOPCA002'
'STATE_MIHOMOPCA003' 'STATE_MIHOMOPCA004' 'STATE_MIHOMOPCA005'
'STATE_MIHOMOPCA006' 'STATE_MIHOMOPCA007' 'STATE_MIHOMOPCA008'
'STATE_MIHOMOPCA009'  'STATE_MIHOMOPCA010' 'STATE_MIHOMOPCA011'
'STATE_MIHOMOPCA012' 'STATE_MIHOMOPCA013' 'STATE_MIHOMOPCA014'
'STATE_MIHOMOPCA015' 'STATE_MIHOMOPCA016' 'STATE_MIHOMOPCA017'
'STATE_MIHOMOPCA018' 'STATE_MIHOMOPCA019' 'STATE_MIHOMOPCA020'
'STATE_MIHOMOPCA021' 'STATE_MIHOMOPCA022' 'STATE_MIHOMOPCA023'
'STATE_MIHOMOPCA024' 'STATE_MIHOMOPCA025'};
Titles = {'r_treinamento' 'r_validação' 'r_teste' 'r_total' 'Razão SD'
'Pesos {1,0}' 'Pesos {2,1}' 'Pesos {3,2}' 'Biases {1}' 'Biases {2}' 'Biases
{3}' 'Slope_trein' 'det_trein' 'Slope_val' 'det_val' 'Slope_teste'
'det_teste' 'Slope_all' 'det_all' 'r2_treinamento' 'r2_validação'
'r2_teste' 'r2_total'};

% Dados de entrada (normalizados)
I =[0.679070673 0.739090428 0.667277577 0.682606934 0.704866778 0.612879964
0.611002805 0.646982916 0.66113063  0.6620302   0.658989401 0.669092053
0.664354143 0.665456432 0.73182252  0.729864006 0.519518124 0.627144375
0.649070798 0.653730688 0.662407632 0.683247102 0.71709332  0.73257205
0.73831289  0.743548932 0.731406411 0.779064254 0.683409812 0.676493996
0.569303192 0.558433005 0.544047896 0.544403323 0.584562531 0.586240305
0.605227289 0.600543393 0.603292781 0.602105136 0.603234099 0.611858363
0.619601729 0.620463955 0.63251912  0.648911423 0.65879535  0.706827292
0.743393557 0.743051468 0.766731017 0.669308777 0.650635208 0.655512489
0.669726887 0.680210305 0.73437319  0.74589288  0.745133348 0.525335651
0.639946403 0.78976573  0.827114201 0.802118306 0.781818311 0.810943956
0.814002759 0.785591968 0.762307856 0.741062279 0.679232715 0.679831539
```

0.66425345 0.686317242 0.7027949 0.73982062 0.625937392 0.609841833
0.592271888 0.644344891 0.635731296 0.61833473 0.606959744 0.626824958
0.72200461 0.72911781 0.62895285 0.626836295 0.628121965 0.60765526
0.563519007 0.562397379 0.651498102 0.658024481 0.703259689 0.703473745
0.70290693 0.700526972 0.702064709 0.701354522 0.692850957 0.682339531
0.571477763 0.625260548 0.627854562 0.63067797 0.616373548 0.626634241
0.651788178 0.677736989 0.686575309 0.68445542 0.70092841 0.720888317
0.718352984 0.735035363 0.784069568 0.775647357 0.77645557 0.770231936
0.772907972 0.783578106 0.77473045 0.762651946 0.746086931 0.737720735 0.1
0.664961636 0.664691565 0.658801352 0.688354443 0.670491754 0.679560135
0.703101648 0.713273651 0.711181769 0.720081438 0.727914161 0.753617575
0.766336247 0.760579402 0.77089611 0.691829355 0.71988472 0.723101564
0.71165656 0.733000829 0.706163785 0.694522729 0.721723869 0.7223507
0.72410316 0.633406686 0.632301062 0.630613286 0.705057494 0.738594298
0.765171941 0.778735501 0.787673848 0.800515219 0.802509742 0.814328845
0.806248057 0.728372281 0.867520141 0.831562702 0.86791291 0.8658397
0.882073961 0.9 0.868560414 0.841604671 0.858825192 0.866511209 0.882848164
0.862695541 0.86849373 0.687969675 0.734396529 0.771540946 0.837522266
0.834205396 0.849482072 0.855941101 0.859770106 0.762403881
0.766761811 0.334379353 0.204311634 0.193742644 0.1904812 0.694505126
0.478633446 0.569546775 0.559680565 0.510753214 0.546825835 0.525450183
0.535923649 0.536856141 0.170240458 0.300861986 0.552390077 0.777734502
0.781257498 0.775399862 0.798363023 0.818016978 0.823694939 0.855689617
0.841241691 0.843974345 0.778301957 0.811512284 0.752509481 0.774194447
0.672194709 0.661508589 0.657981043 0.657478408 0.746351629 0.753948019
0.769939104 0.808280407 0.757360709 0.78017035 0.77246479 0.774212642
0.783426109 0.794163402 0.805507952 0.810079432 0.809601815 0.848890392
0.808693205 0.810400118 0.833546366 0.542314625 0.527183252 0.538981538
0.541616394 0.536046465 0.163706197 0.194039449 0.200888709 0.276154384
0.245292342 0.280774764 0.308757456 0.372444321 0.362089121 0.346190149
0.338248054 0.371174086 0.37293331 0.381347336 0.818350173 0.813052032
0.820897466 0.834271889 0.811763602 0.833683965 0.9 0.866037993 0.817719036
0.874807958 0.875183229 0.855128985 0.845102432 0.164918435 0.203085749
0.213965191 0.18900286 0.164877497 0.527382259 0.526308757 0.514047637
0.513530218 0.482249692 0.475476622 0.479834312 0.486047887 0.485303031
0.485199547 0.486530053 0.488424602 0.313587077 0.415901816 0.661685989
0.744856231 0.755545763 0.745390708 0.740694137 0.746695058 0.767571486
0.777252335 0.781501993 0.784573527 0.807044288 0.808212176 0.808203078
0.84331023 0.837235391 0.833433785 0.832686655 0.833149489 0.831773496
0.824097502 0.81932474 0.137419047 0.144552603 0.145530582 0.401045641
0.531374913 0.770587299 0.756687496 0.776343725 0.784508708 0.783455675
0.797925207 0.809277717 0.80436167 0.804465154 0.811291671 0.827213387
0.828216383 0.827109903 0.815514036 0.770471306 0.796018149 0.798911146
0.776001433 0.805396508 0.1 0.107578196 0.210153349 0.220357303 0.217207303
0.773174393 0.74543847 0.737457711 0.799013493 0.847191439 0.868531838
0.839220915 0.853049075 0.858791855 0.871507849 0.882701154 0.868338517
0.740023199 0.84143615 0.100727798 0.104705668 0.119824532 0.11152195
0.128185111 0.241760247 0.260297487 0.23025308 0.230243983 0.246769544
0.240197756 0.236650879 0.451345573 0.431391402 0.438828587 0.468245268
0.461700773 0.474736315 0.458381332 0.461789473 0.29812592
0.630670704 0.740140661 0.773846212 0.78319041 0.783809244 0.715503111
0.691424599 0.780474945 0.765471078 0.710916908 0.752143376 0.741697237
0.739830295 0.740892373 0.805499741 0.804132043 0.713807013 0.702194392
0.672004423 0.659702732 0.681565972 0.687320555 0.651432951 0.667436254
0.646909391 0.647635477 0.626399613 0.622562275 0.622467362 0.632512018
0.707883485 0.703800322 0.702825564 0.702248492 0.700275248 0.705085446
0.697056744 0.742727993 0.685891163 0.710767895 0.70181379 0.673627437
0.683853378 0.689352645 0.659586938 0.659069661 0.653614055 0.670433611
0.629370394 0.626449917 0.626999464 0.730960663 0.721512061 0.731041339
0.731367841 0.725627494 0.800913539 0.79942625 0.802099953 0.766034862
0.783089802 0.698470949 0.666300144 0.652115376 0.654096213 0.656102677

0.6593003 0.652346015 0.650892895 0.646266829 0.662107831 0.657626982
0.673390155 0.671588703 0.633494369 0.62816215 0.69797835 0.676018299
0.634986404 0.648043603 0.654454985 0.646086494 0.696323065 0.863993755
0.862056578 0.855066226 0.83595167 0.841072234 0.781504753 0.784186998
0.785225348 0.785622084 0.784765968 0.774343557 0.771670803 0.7789943
0.773535846 0.78652281 0.778342247 0.778985758 0.758691433 0.766162045
0.767835364 0.750017322 0.764429881 0.752765057 0.754402308 0.755420726
0.728335366 0.726619337 0.725169064 0.730576265 0.712000816 0.708056227
0.709009154 0.728227165 0.695108177 0.697142166 0.697262705 0.698850602
0.700203114 0.684264352 0.685365344 0.776912856 0.771767615 0.7711279
0.604020995 0.166203807 0.759025527 0.749930002 0.762571481 0.775722645
0.730775583 0.735641779 0.709148677 0.709989607 0.706514837 0.711158937
0.702819869 0.697708797 0.69914768 0.688000133 0.691513817 0.683462336
0.686396101 0.684287131 0.692135498 0.886264172 0.885456461 0.826267684
0.821564738 0.820379273 0.771858731 0.767810686 0.759986997 0.75609366
0.732560899 0.733156953 0.727683313 0.731512109 0.731583293 0.733764397
0.734872983 0.737186015 0.700562835 0.689453253 0.813462004 0.817960886
0.812278437 0.814357035 0.776838823 0.704049943 0.692070008 0.707856909
0.705122462 0.707529459 0.697364262 0.70052487 0.9 0.864477812 0.872730508
0.888038098 0.873353139 0.876752927 0.867873804 0.871068579 0.1
0.544373237 0.306316332 0.300710831 0.311818836 0.303607214 0.356119767
0.309052498 0.163630961 0.188427081 0.283600946 0.211806221 0.239786907
0.230763799 0.22728481 0.285807566 0.263049525 0.32233279 0.411798158
0.475933697 0.493081036 0.453283855 0.449371033 0.521261472 0.500267895
0.537098987 0.537402774 0.553146657 0.565662278 0.535108764 0.562990615
0.376878221 0.377434818 0.37962063 0.381625418 0.411212431 0.404837059
0.428204755 0.351355924 0.450378109 0.406696196 0.42213421 0.477729372
0.460789067 0.453045611 0.515745443 0.514087097 0.531568393 0.501369644
0.570391789 0.575044313 0.577647313 0.259429046 0.278669604 0.255624422
0.253455256 0.263181652 0.305557904 0.285009604 0.280629656 0.298141123
0.285208314 0.787627819 0.797461373 0.81851217 0.828397743 0.853341596
0.850881126 0.834580647 0.835135163 0.820394195 0.510510313 0.51528456
0.484931836 0.488303668 0.539996411 0.570838107 0.457508788 0.476797202
0.542430871 0.54542817 0.548667874 0.56091092 0.580154599 0.280389332
0.313721668 0.325222931 0.357329715 0.3368532 0.288127585 0.288458422
0.288234743 0.28907432 0.299019193 0.308160903 0.308260779 0.295636959
0.303549994 0.301740795 0.296396427 0.294331297 0.422734502 0.360767089
0.407227824 0.478787426 0.450138824 0.47084526 0.466320701 0.464942214
0.524403382 0.530818288 0.53433473 0.529170346 0.563008301 0.571542436
0.572558875 0.533868646 0.590191024 0.588114451 0.590398058 0.588495225
0.583316276 0.605084927 0.607255133 0.771134872 0.7675352 0.761354377
0.586937795 0.261973785 0.449455303 0.475055627 0.446752428 0.426348739
0.517499503 0.510098328 0.565851625 0.557810624 0.56479045 0.55768474
0.568947759 0.577812731 0.583858307 0.592495439 0.580705993 0.60285854
0.601988793 0.592971927 0.591822321 0.264182486 0.270853322 0.334124316
0.330282239 0.329529013 0.465588282 0.458283862 0.472549382 0.493981994
0.561707841 0.56464896 0.553629387 0.552534921 0.549244238 0.552521396
0.551270874 0.531121035 0.557054277 0.609332747 0.681211742 0.663960367
0.656250203 0.666585215 0.83687986 0.891629203 0.87260088 0.866014313
0.877304382 0.9 0.871773788 0.871471041 0.109075126 0.156619924 0.134705621
0.1 0.123806731 0.110250742 0.129363334 0.126503364 0.151795739
0.42247557 0.263214473 0.168644074 0.170936428 0.153448958 0.783194915
0.642127403 0.778568501 0.731083403 0.574346197 0.691727966 0.655250196
0.652064773 0.654023484 0.1 0.385984857 0.804043258 0.661244257 0.528539379
0.52307023 0.578200344 0.570920609 0.417764307 0.460949443 0.390766587
0.385155065 0.356976652 0.322819998 0.392929511 0.417857785 0.786306994
0.778095361 0.774994787 0.773205773 0.704416449 0.712895571 0.64830698
0.774268539 0.607744965 0.681057158 0.653360514 0.541646353 0.582714585
0.593673016 0.488421741 0.479040922 0.495326128 0.531102099 0.38682903
0.390142445 0.355725493 0.689222771 0.661596595 0.691779738 0.689629757
0.668351418 0.153411567 0.188587844 0.201658865 0.356305053 0.287665293

```
0.899659167 0.789046602 0.817171804 0.80092255  0.79000151  0.804238842
0.817237958 0.797732813 0.796296137 0.497175543 0.49550014  0.541498228
0.533181612 0.429285041 0.374422417 0.590793911 0.537346391 0.449433023
0.423942447 0.42811154  0.405520202 0.39696486  0.218214437 0.188579215
0.202897081 0.200908169 0.172898016 0.652888812 0.670308691 0.667689885
0.667176478 0.629115344 0.596007076 0.57644872  0.596854125 0.585698672
0.589086869 0.595718015 0.597000813 0.311497724 0.529645289 0.751577971
0.618940685 0.654890667 0.627439941 0.637007715 0.640674907 0.542834236
0.534248693 0.529395057 0.540165096 0.476997361 0.46327056  0.466552337
0.508969519 0.407844195 0.412170043 0.405097396 0.417882233 0.420585888
0.352157531 0.355506899 0.783702569 0.779477389 0.766547303 0.656272695 0.9
0.643060739 0.610116415 0.651020702 0.692717389 0.514770872 0.52811945
0.437657743 0.437968376 0.428281238 0.436724407 0.402947415 0.394046926
0.404937766 0.32859978  0.362808206 0.353384243 0.343607941 0.386053886
0.334084748 0.16870016  0.170028978 0.317857066 0.325020313 0.333193117
0.630554896 0.647342005 0.628908255 0.579185452 0.447671333 0.441002797
0.435660202 0.44310532  0.441729045 0.449765228 0.454933811 0.443716519
0.430396704 0.315167792 0.823538337 0.766169079 0.766344529 0.771428263
0.815674727 0.731545038 0.782556392 0.807803927 0.797248168 0.727656377
0.805735919 0.799104774 0.813241438 0.701242531 0.71102027  0.752177665
0.725060581 0.74369279  0.703641306 0.711778156 0.717542119];


%Alvo (normalizados)
O = [0.155387278    0.169234098 0.151717871 0.172695803 0.178234531
0.162310688 0.203851147 0.376936391 0.335395932 0.331934228 0.338857637
0.345781047 0.331934228 0.335395932 0.179619212 0.165772393 0.235006491
0.750800519 0.705798356 0.726568585 0.7369537   0.719645175 0.605408914
0.681566421 0.709260061 0.726568585 0.577715275 0.588100389 0.56733016
0.622717438 0.518866292 0.428861965 0.546559931 0.522327997 0.702336651
0.646949373 0.72310688  0.851189961 0.844266551 0.768109044 0.778494158
0.788879273 0.799264388 0.806187797 0.9 0.806187797 0.854651666 0.778494158
0.740415405 0.621332756 0.591562094 0.356166162 0.345781047 0.373474686
0.394244916 0.325010818 0.172695803 0.179619212 0.165772393 0.176157508
0.183080917 0.245391605 0.231544786 0.266161835 0.252315015 0.24885331
0.25577672  0.283470359 0.266161835 0.225659887 0.158848983 0.802726093
0.785417568 0.71618347  0.709121592 0.608870619 0.806187797 0.795802683
0.896192125 0.89965383  0.802726093 0.889614885 0.898615318 0.124231934
0.203851147 0.151925573 0.155387278 0.148463868 0.145002164 0.349242752
0.359627867 0.335395932 0.328472523 0.343011683 0.335395932 0.373474686
0.318087408 0.345781047 0.338857637 0.356166162 0.130116833 0.11384682
0.58117698  0.820034617 0.844266551 0.71618347  0.833881437 0.813111207
0.785417568 0.889268715 0.799264388 0.882345305 0.785417568 0.854651666
0.813111207 0.820034617 0.785417568 0.799264388 0.792340978 0.802726093
0.816572912 0.671181307 0.674643012 0.245391605 0.228083081 0.221159671
0.17096495  0.626179143 0.601947209 0.868498486 0.87196019  0.799264388
0.820034617 0.854651666 0.813111207 0.87196019  0.882345305 0.795802683
0.89965383  0.771570749 0.820034617 0.71618347  0.536174816 0.622717438
0.678104717 0.643487668 0.60298572  0.183080917 0.179619212 0.131155344
0.11384682  0.1 0.837343141 0.806187797 0.764647339 0.861575076 0.750800519
0.792340978 0.781955863 0.802726093 0.73003029  0.733838165 0.830419732
0.781955863 0.688489831 0.640025963 0.148463868 0.224621376 0.217697966
0.207312852 0.217697966 0.26270013  0.311163998 0.290393769 0.263392471
0.252315015 0.266161835 0.276546949 0.332280398 0.387321506 0.321549113
0.349242752 0.338857637 0.356166162 0.366551277 0.394244916 0.190004327];

%Criação das redes

cont = 1;
```

```
for j=1:5  % Número de neurônios na camada interna 1

    for i=1:5  % Número de neurônios na camada interna 2

        MIHOMOPCA_D502{cont} = newff(I,O,[j i],{'tansig', 'tansig',
'purelin'}, 'trainlm');
        MIHOMOPCA_D502{cont}.divideFcn='divideblock';
        [trainV, valV, testV, trainInd, valInd,
testInd]=divideblock(I,0.6,0.2,0.2);
        [MIHOMOPCA_D502{cont},tr]=train(MIHOMOPCA_D502{cont},I,O);

        % Pesos e biases

        % pesos para a camada 1 vindos da camada de entrada
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls',
MIHOMOPCA_D502{cont}.IW{1,1}, MIHOMOPCA_tit{cont}, 'F2:J6');
        % biases da camada }
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls',
MIHOMOPCA_D502{cont}.b{1}, MIHOMOPCA_tit{cont}, 'K2');
        % pesos para a camada 2 vindos da camada 1
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls',
MIHOMOPCA_D502{cont}.LW{2,1}, MIHOMOPCA_tit{cont}, 'F9:J13');
        % biases da camada 2
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls',
MIHOMOPCA_D502{cont}.b{2}, MIHOMOPCA_tit{cont}, 'K9');
        % pesos para a camada de saída vindos da camada 2
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls',
MIHOMOPCA_D502{cont}.lW{3,2}, MIHOMOPCA_tit{cont}, 'F16:J20');
        % biases da camada de saída
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls',
MIHOMOPCA_D502{cont}.b{3}, MIHOMOPCA_tit{cont}, 'K16');

        Outputs_Train = sim(MIHOMOPCA_D502{cont}, trainV); %Simulação da
rede criada para os valores reservados para o treinamento
        Outputs_Val = sim(MIHOMOPCA_D502{cont}, valV); %Simulação da rede
criada para os valores reservados para a validação
        Outputs_Test = sim(MIHOMOPCA_D502{cont}, testV); %Simulação da rede
criada para os valores reservados para o teste
        Outputs_All = sim(MIHOMOPCA_D502{cont}, I);  %Simulação da rede
criada para todos os valores de entrada

        N1=size(trainInd);
        N2=size(valInd);
        N3=size(testInd);

        Targets_Train=  Zeros();
        for f=1:N1(2)
            Targets_Train(f)=O(trainInd(f));  %Dados de treinamento
        end

        Targets_Val = Zeros();
        for f=1:N2(2)
            Targets_Val(f)=O(valInd(f));     %Dados de validação
```

```
        end

        Targets_Test = Zeros();
        for f=1:N3(2)
            Targets_Test(f)=O(testInd(f));    %Dados de teste
        end
            Targets_All=O;                    %Dados totais


        %Cálculo dos erros de cada etapa

        errors_Train = Outputs_Train' - Targets_Train';
        errors_Val = Outputs_Val' - Targets_Val';
        errors_Test = Outputs_Test' - Targets_Test';

        Media_Train = mean(errors_Train);
        DesvioPadrao_Train = std(errors_Train);
        Media_Val = mean(errors_Val);
        DesvioVal_Train = std(errors_Val);
        Media_Test =  mean(errors_Test);
        DesvioPadrao_Test = std(errors_Test);

        SD_ratio = DesvioPadrao_Train / std(O);
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', SD_ratio,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'E2');

        %Regressao_Train_Correl = corrcoef(Targets_Train, Outputs_Train);
        [m, b, r]= postreg(Outputs_Train, Targets_Train);
        r_Train = r;            %Coeficiente de correlação da etapa de
treinamento
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', r_Train,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'A2');
        a_Train = m;
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', a_Train,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'L2');
        b_Train = b;
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', b_Train,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'M2');
        R12_Train = r_Train^2;   %Coeficiente de determinação da etapa de
treinamento
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', R12_Train,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'O2');


        [m, b, r]= postreg(Outputs_Val, Targets_Val);
        r_Val = r;            %Coeficiente de correlação da etapa de
validação
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', r_Val,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'B2');
        a_Val = m;
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', a_Val,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'L4');
```

```
        b_Val = b;
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', b_Val,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'M4');
        R12_Val = r_Val^2;   %Coeficiente de determinação da etapa de
validação
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', R12_Val,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'P2');

        [m, b, r]= postreg(Outputs_Test, Targets_Test);
        r_Test = r;            %Coeficiente de correlação da etapa de teste
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', r_Test,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'C2');
        a_Test = m;
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', a_Test,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'L6');
        b_Test = b;
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', b_Test,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'M6');
        R12_Test = r_Test^2;   %Coeficiente de determinação da etapa de
teste
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', R12_Test,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'Q2');

        [m, b, r]= postreg(Outputs_All, Targets_All);
        r_All = r;            %Coeficiente de correlação total
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', r_All,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'D2');
        a_All = m;
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', a_All,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'L8');
        b_All = b;
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', b_All,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'M8');
        R12_All = r_All^2;   %Coeficiente de determinação total
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', R12_All,
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'R2');


        plotregression( Targets_Train, Outputs_Train, 'Training',
Targets_Val, Outputs_Val, 'Validation',   Targets_Test, Outputs_Test,
'Test',    Targets_All, Outputs_All,'All');
        X=getframe(gcf);
        imwrite(X.cdata, Reg_MIHOMOPCA{cont}, 'tiff');
        plotperform(tr);
        Y=getframe(gcf);
        imwrite(Y.cdata, Perf_MIHOMOPCA{cont}, 'tiff');
        plottrainstate(tr);
        Z=getframe(gcf);
        imwrite(Z.cdata, State_MIHOMOPCA{cont}, 'tiff');
        close all;
```

```
        % Títulos

        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(1),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'A1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(2),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'B1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(3),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'C1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(4),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'D1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(5),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'E1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(6),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'F1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(7),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'F8');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(8),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'F15');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(9),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'K1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(10),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'K8');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(11),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'K15');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(12),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'L1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(13),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'M1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(14),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'L3');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(15),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'M3');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(16),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'L5');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(17),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'M5');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(18),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'L7');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(19),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'M7');
```

```
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(20),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'O1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(21),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'P1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(22),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'Q1');
        xlswrite('C:\Users\Fernando\Documents\Doutorado\Dados da Quattor
20090313\PCA\HECO\XO D502\2 camadas\XOD502_HECOPCA_2Ci.xls', Titles(23),
MIHOMOPCA_tit{cont}, 'R1');

        cont=cont + 1;


    end
end
```

- Código em Matlab para implementação dos sensores virtuais (Estimação do teor de solúveis em xileno para homopolímeros através de rede com três camadas escondidas). Obs.: Os termos em vermelho foram substituídos devido ao teor sigiloso das informações.

```
function[XO_D502_HOMO_3Ci] = XO_HOMO_D502_3Ci(TEAL_Donor, Split_R201,
TEAL_Ti)

% Esta função calcula o índice de fluidez em função da concentração de
hidrogênio (H2), corrente de propeno (C3), Relação TEAL/Donor e da
atividade
% do catalisador.

% Rede com uma camada interna e 10 neurônios

% TEAL/Donor = [kg/kg]
% Split_R201 = []
% TEAL_Ti = []


% Pesos e biases

P1 = [-4.3992 3.4906 3.6477;
       2.2842 -1.2019 -1.5117;
      -4.4304 2.7541 2.6664];

B1 = [4.4863;
      1.4672;
      2.0319];

P2 = [-1.0089 -2.3994 4.3138;
      -0.63752 -0.40591 0.73723;
       0.48631 1.0994 1.5658];

B2 = [2.811;
     -0.82907;
      1.7079];
```

```
P3 = [0.025292 -1.6908 -1.2199];

B3 = -0.6887;

P4 = 1.8678;

B4 = 0.9148;

% Normalização dos dados de entrada

        TEAL_Donor_Norm = 2 * ((0.8/(TEAL_Donor_Máx – TEAL_Donor_Mín) *
(TEAL_Donor – TEAL_Donor_Mín) + 0.1) - 0.1) / 0.8 - 1;
        Split_R201_Norm = 2 * ((0.8/(Split_R201_Máx – Split_R201_Mín) *
(Split_R201 - Split_R201_Mín) + 0.1) - 0.1) / 0.8 - 1;
        TEAL_Ti_Norm = 2 * ((0.8/(TEAL_Ti_Máx – TEAL_Ti_Mín) * (TEAL_Ti –
TEAL_Ti_Mín) + 0.1) - 0.1) / 0.8 - 1;

Entrada_Norm = [TEAL_Donor_Norm; Split_R201_Norm; TEAL_Ti_Norm];

% Simulação das redes

At1 = P1*Entrada_Norm;
n = At1 + B1;
U = 2./(1+exp(-2*n)) - 1;

At2 = P2*U;
n2 = At2 + B2;
V = 2./(1+exp(-2*n2)) - 1;

At3 = P3*V;
n3 = At3 + B3;
X = 2./(1+exp(-2*n3)) - 1;

At4 = P4*X;
n4 = (At4 + B4);

XO_D502_HOMO_3Ci = ((XS_Máx-XS_Mín)/0.8) * ((0.8 * (n4 + 1) / 2 + 0.1) -
0.1) + XS_Mín;
```