

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENGENHARIA QUÍMICA**

FERNANDA PEGORARO BAUMBACH

**DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE NANOPARTÍCULAS DE
POLIMETACRILATO DE METILA UTILIZANDO REDES NEURAS ARTIFICIAIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

FRANCISCO BELTRÃO

2018

FERNANDA PEGORARO BAUMBACH

**DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE NANOPARTÍCULAS DE
POLIMETACRILATO DE METILA UTILIZANDO REDES NEURAIS ARTIFICIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão do Curso 2, do curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química - DAENQ - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Romio
Coorientador: Prof. Dr. Claiton Zanini
Brusamarello

FRANCISCO BELTRÃO
2018



Ministério da Educação
 Universidade Tecnológica Federal do Paraná
 Campus Francisco Beltrão
 Curso de Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO
Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

 Título do trabalho

por

 Nome do aluno

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às ___ horas e ___ min., do dia ___ de junho de 2018, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho Aprovado () ou Reprovado ().

 Coordenador do Curso
 Nome: Prof. Dr. André Zuber

 Orientador(a)
 Nome: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Romio

 Coorientador(a)
 Nome: Prof. Dr. Claiton Zanini Brusamarello

 Membro da banca
 Nome: Prof^a. Dr^a. Camila Nicola Boeri Di Domenico

 Membro da banca
 Nome:

 Responsável pelo TCC
 Nome: Prof^a. Dr^a. Michele Di Domenico

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Ana Paula Romio, orientadora deste trabalho, por conceder os dados utilizados e por todo o conhecimento e orientação repassados durante as reuniões e produções deste trabalho.

Ao Prof Dr. Claiton Zanini Brusamarello, coorientador deste trabalho, pelo incentivo em aprender a utilizar redes neurais artificiais e pelo suporte e conhecimento repassados durante o período de produção do mesmo.

Aos meus pais por todo o carinho e incentivo nesta fase da minha formação.

RESUMO

BAUMBACH, Fernanda P. Determinação do Tamanho Médio das Nanopartículas de Polimetacrilato de Metila Utilizando Redes Neurais Artificiais 2018. 42f. Trabalho de conclusão de curso, Departamento Acadêmico de Engenharia Química - DAENQ - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2018.

As redes neurais artificiais são sistemas computacionais que podem ser usados para resolver problemas de engenharia e matemática, sendo principalmente utilizadas em problemas não lineares. Recentemente, ocorreu a introdução da área das redes neurais artificiais à nanotecnologia. A nanotecnologia é uma área com variadas aplicações devido às características específicas das nanopartículas, em especial, seu tamanho na faixa de 100nm. É crucial para as aplicações de nanopartículas que estas estejam perto desta faixa, portanto, a utilização de redes neurais artificiais para predição do tamanho de partículas é de grande contribuição para a área. Neste contexto este trabalho visou treinar redes neurais artificiais utilizando dados de reações de polimerização de metacrilato de metila, em que foram variados parâmetros da reação, como o tipo de surfactante e o tipo de iniciador utilizado. Objetivou-se também prever o tamanho de partícula final, através da rede com o desempenho ótimo, variando a quantidade de surfactante adicionado a reação. A rede neural foi construída com parâmetros variados. Foram construídas 48 estruturas onde se variou o número de neurônios na camada escondida da rede, a função de transferência na camada escondida e de saída e o algoritmo de treinamento. Um único tipo de rede foi utilizado, a rede de propagação, com 13 parâmetros na camada de entrada e um na saída, sendo este parâmetro da saída o diâmetro médio de partícula. Dentre as redes construídas, a que apresentou o desempenho ótimo foi a treinada com o algoritmo de Levenberg-Marquardt, utilizando 20 neurônios na camada escondida, a função logsig na camada escondida e linear na saída. Esta rede foi determinada com desempenho ótimo a partir de seu erro médio e coeficiente de correlação. Em geral, as redes com os melhores desempenhos foram as treinadas com o algoritmo de Levenberg-Marquardt backpropagation e Retropropagação resiliente.

Palavras-chave: Redes Neurais Artificiais. Nanopartículas. Miniemulsão.

ABSTRACT

BAUMBACH, Fernanda P. Use of Artificial Neural Networks to predict medium Methyl Polymethacrylate nanoparticles size. 2018. 42f. Trabalho de conclusão de curso, Departamento Acadêmico de Engenharia Química - DAENQ - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2018.

Artificial neural networks are computational systems that can be used to solve complex math and engineering problems, being mostly used in non-linear problems. Recently, the introduction of the artificial neural network area into the nanotechnology has been increasing. Nanotechnology is an area with vast applications due to the specific characteristics of the nanoparticles, especially its size in the range of 100nm. It is crucial for the application of nanoparticles that they meet the requirement of having their size in the 100nm range, therefore, the use of artificial neural networks for the prediction of particle size may have a huge contribution to the area. In this context, this study aimed the training of artificial neural networks using data from MMA polymerization, where various parameters of the reaction were varied, for example, the surfactant and the initiator. It was also aimed to predict the final particle size using the better trained network varying the initial amount of surfactant used in the reaction. The neural network was built with varied parameters. In total there were 48 structures where the transfer functions in the hidden and output layers were varied along with the number of neurons in the hidden layer and the training function. A single type of neural network was used, the feedforward network, with 13 parameters in the input layer and one in the output layer, being it the medium particle diameter. Among the trained networks, the best performance was the one trained with the algorithm Levenberg-Marquardt backpropagation, using 20 neurons in the hidden layer and logsig function on the hidden layers along with a linear function in the output. Mostly, the networks with the best performance were the ones trained with the Levenberg-Marquardt backpropagation and Resilient Backpropagation algorithms. Finally, the predictions using the best performance network had results in accordance with the literature.

Palavras-chave: Artificial Neural Networks. Nanoparticles. Miniemulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípio da polimerização em miniemulsão.....	17
Figura 2 - Funções de ativação.....	20
Figura 3 - Esquema geral de uma rede neural artificial e seus neurônios.....	21
Figura 4 - Estrutura da rede neural.	29
Figura 5 - Comparação entre os dados experimentais (Experimento 1) e as redes construídas.....	34
Figura 6 - Rede treinada com algoritmo LM e função <i>logsig</i> na camada escondida e <i>purelin</i> na saída para vários neurônios na camada escondida (Experimento 1).	36
Figura 7- Rede treinada com algoritmo RP e função <i>tansig</i> na camada escondida e <i>purelin</i> na saída para vários neurônios na camada escondida (Experimento 1).	37
Figura 8 – Rede treinada com algoritmo RP e função <i>logsig</i> na entrada na saída para vários neurônios na camada escondida, para o primeiro experimento (Experimento 1).	38
Figura 9 - Rede treinada com algoritmo RP e função <i>logsig</i> na entrada na saída para vários neurônios na camada escondida (Experimento 2).....	39
Figura 10 – Rede treinada com algoritmo GDM e função <i>logsig</i> na camada escondida e na saída para vários neurônios na camada escondida (Experimento 1).....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Experimentos variando o tipo de surfactante.....	26
Tabela 2 – Parâmetros variados da rede de propagação com 12 parâmetros na entrada e uma camada na saída.	29
Figura 3 - Estrutura da rede neural.....	29
Tabela 4 – R^2 e mse das redes treinadas com o algoritmo LM.....	30
Tabela 5 – R^2 e mse das redes treinadas com o algoritmo RP	31
Tabela 6 – R^2 e mse das redes treinadas com o algoritmo GDM.....	32
Tabela 7 – Redes com o R^2 mais próximo do ideal.....	33
Tabela 8 – Redes com os menores valores de mse	34
Tabela 9 – Comparação entre o diâmetro de partícula final experimental e predito com variações na quantidade de surfactante.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS

Dp	Diâmetro médio da partícula
EHL	Equilíbrio Hidrofóbico e Lipofílico
GA	Algoritmo genético
GDM	Gradiente descendente com <i>momentum</i> retropropagação
LM	Algoritmo de Levenberg-Marquardt
MLP	Perceptron de múltiplas camadas
MSE	Erro médio quadrado
N	Neurônios
PDI	Índice de polidispersão
PMMA	Polimetilmetacrilato
RBF	Função de base Radial
RNA	Rede Neural Artificial
RP	Retropropagação Resiliente
rpm	Rotação por minuto
R ²	Coefficiente de correlação
Dp_i	Diâmetro médio das partículas no início da reação
Dp_f	Diâmetro médio das partículas no final da reação
ρ_{PMMA}	Densidade do polímero
ρ_{MMA}	Densidade do monômero

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.2 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 NANOTECNOLOGIA	15
3.2 MINIEMULSÃO	16
3.3 REDES NEURAS ARTIFICIAIS	19
3.4 APLICAÇÃO DAS REDES NEURAS ARTIFICIAIS	22
3.5 ALGORITMO DE LEVENBERG-MARQUARDT	23
3.6 ALGORITMO DE RETROPROPAGAÇÃO RESILIENTE	24
3.7 ALGORITMO DE GRADIENTE DESCENDENTE COM MOMENTUM RETROPROPAGAÇÃO	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
5.1 DESEMPENHO ÓTIMO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL	33
5.2 REDES COM ALGORITMO LM	35
5.3 REDES COM ALGORITMO RP	37
5.4 REDE COM ALGORITMO GDM	39
5.5 PREDIÇÕES DE DIÂMETRO DE PARTÍCULA FINAL PELA REDE	40
6 CONCLUSÃO	43
7 REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

Redes neurais artificiais (RNAs), frequentemente chamadas de redes neurais, são sistemas computacionais usados para resolver problemas complexos de engenharia e matemática. Elas são modeladas a partir da estrutura do cérebro, simulando o funcionamento de neurônios em um sistema nervoso biológico (ZHANG; FRIEDRICH, 2003).

Um neurônio possui em sua estrutura quatro componentes básicos: dendritos, axônios, corpo celular e terminações do axônio. No seu processo básico o neurônio recebe estímulos através dos dendritos, acumula informações até um determinado nível e então passa a enviar informações para outros neurônios ligados a ele através dos axônios. A aprendizagem dos neurônios biológicos ocorre através da modificação das sinapses que interligam os neurônios, alterando sua eficiência e a força das ligações químicas entre as células neurais (HAYKIN, 1999).

Inspiradas em neurônios biológicos, as redes neurais são compostas de elementos básicos operando em paralelo, ou seja, elas são o agrupamento de neurônios primitivos em camadas que são conectadas umas as outras. A estrutura de uma rede neural é geralmente a mesma, aonde alguns neurônios recebem informações, ou entradas, e outros liberam os resultados processados pela rede. Os restos dos neurônios contidos na rede estão ocultos em várias camadas (ZHANG; FRIEDRICH, 2003).

As RNAs são utilizadas principalmente para representar relações não lineares entre variáveis, ela é considerada uma ferramenta importante de modelagem. Isso é devido a sua capacidade de aprender comportamentos de processos não-lineares e complexos. Recentemente, a nanotecnologia foi introduzida a área de redes neurais como uma ferramenta capaz de prever características não-lineares e prever tamanho de partículas poliméricas (SHABANZADEH; YUSOF; SHAMELI, 2014).

A nanotecnologia é a manipulação da matéria numa escala atômica e molecular, a qual integra várias ciências, como a física, a química, e a ciência dos materiais. As nanopartículas, devido ao seu tamanho em nanoescala, apresentam propriedades novas ou melhoradas baseadas nas suas

características específicas (tamanho, índice de polidispersão, morfologia, estado da matéria, composição, entre outras), quando comparadas a partículas de maiores dimensões provenientes da mesma fonte na qual as nanopartículas foram formadas.

Na última década, muitas pesquisas têm sido realizadas para aperfeiçoar métodos de síntese de nanopartículas poliméricas. A literatura apresenta diversos métodos de produção destas partículas em escala reduzida. Um método que tem despertado interesse é a polimerização via miniemulsão. Isso porque se as condições de operação forem escolhidas adequadamente, toda a formação de partículas ocorre pela degradação do iniciador organossolúvel (solúvel na fase orgânica) em gotas pré-existentes da miniemulsão, a qual será então o *locus* da polimerização. Na primeira etapa do processo de polimerização em miniemulsão, pequenas gotas estáveis de 50-500 nm são formadas pela dispersão de um sistema contendo a fase dispersa (gotas líquidas, óleo), a fase contínua (fase aquosa), um surfactante e um co-estabilizador (normalmente um hidrófobo) (LANDFESTER, 2006). Para que ocorra a dispersão, é necessário aplicar um mecanismo de alta agitação para alcançar um estado estacionário, obtido pelo equilíbrio da taxa de quebraamento e coalescência. Na segunda etapa, estas gotas são nucleadas e polimerizadas sem mudar suas identidades. O tamanho das gotas, após a polimerização em miniemulsão, depende principalmente das quantidades e tipos de surfactante, co-estabilizador e das condições de dispersão.

As nanopartículas produzidas por polimerização em miniemulsão possuem características únicas e um grande interesse comercial, elas permitem a utilização de reagentes insolúveis em água e a encapsulação da matriz polimérica de diversos compostos orgânicos e inorgânicos (ROMIO et al., 2007).

Além disso, as nanopartículas podem ser empregadas na produção de pigmentos têxteis, anticorrosivos, liberação controlada de medicamentos, dispersões sólidos com baixa viscosidade, sensores para quimioterapia, suportes catalíticos e aplicações na área biomédica: Síntese de materiais biocompatíveis. O desempenho destas nanopartículas é determinado por várias características, entre elas o tamanho de partícula, arquitetura da

partícula, distribuição de massa molecular e sua composição química (ASUA, 2014).

Portanto, o controle do diâmetro médio de partícula (D_p) e do índice de polidispersão (PDI) é crucial para definir sua aplicação. A medida do tamanho de partícula é realizada utilizando equipamento de dispersão dinâmica de luz (COULTER NP4 PLUS ou ZETASIZER, NANO SERIES) que determina o diâmetro médio das partículas através da taxa de difusão das partículas através do fluido.

Para isto, o desenvolvimento de modelos matemáticos que possam prever o tamanho médio das partículas e o PDI, sintetizados a partir de diferentes formulações, será de grande contribuição para a área. Isto possibilita a economia de tempo, dinheiro e reduz o consumo de reagentes químicos e de materiais que são normalmente utilizados durante a fase de otimização do processo de polimerização via miniemulsão. Para a construção dos modelos empregando redes neurais artificiais foram utilizados dados experimentais do trabalho de Romio et al. (2007), o qual sintetizou nanopartículas de polimetacrilato de metila, com diferentes tipos de surfactantes, co-estabilizador e iniciador.

2 OBJETIVOS

2.2 OBJETIVO GERAL

Utilizar redes neurais artificiais para a determinação do tamanho médio de nanopartículas de polimetacrilato de metila sintetizadas a partir de reações de polimerização em miniemulsão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Analisar os diferentes resultados obtidos pela rede neural artificial para o tamanho médio de partícula, variando:

- O algoritmo de otimização da rede neural, testando para algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM), Retropropagação Resiliente (RP) e Gradiente descendente com *momentum* retropropagação (GDM)
- Diferentes funções de transferências nas camadas da rede neural: A função sigmoideal e a tangente hiperbólica;
- Número de neurônios nas camadas internas;
- A quantidade de surfactante.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia pode ser entendida, do ponto de vista científico como a manipulação de matéria na escala de nanômetros, ou seja, na escala de 10^{-9} metros. Ela é formada pela união de conhecimentos de várias áreas, entre elas a biologia, computação física, eletrônica entre outros e visam gerar soluções e produtos que tragam benefícios ao ser humano (ASSIS et al., 2015). Estas moléculas com dimensão definida são conhecidas como nanopartículas. As nanopartículas costumam apresentar propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas e químicas diferenciadas de materiais macroscópicos, além de possuírem grande área superficial. A utilização destas nanopartículas, e de suas propriedades particulares, constitui a nanotecnologia (QUINA, 2004).

Ainda, temos que de acordo com Bawa et al. (2005), que: “A nanotecnologia é definida como o desenho, a caracterização, produção e/ou a aplicação de estruturas e dispositivos, por manipulação controlada do tamanho e da forma, na escala nanométrica, que gerem sistemas com pelo menos uma característica ou propriedade nova ou superior”.

A nanotecnologia apresenta um grande panorama de avanços que podem melhorar a qualidade de vida e ajudar na preservação ambiental. De acordo com Quina, 2004 existem três principais áreas que podemos esperar benefícios da nanotecnologia. Uma delas é na prevenção de poluição ou de danos indiretos ao meio ambiente, através da utilização de nanomateriais catalíticos que aumentam a eficiência de processos industriais. Outra área diz respeito ao tratamento ou remediação de poluição, uma aplicação que depende da elevada área superficial das nanopartículas aplicada a adsorção de metais e substâncias orgânicas. E por último, na área de detecção e monitoramento de poluição com a utilização de sensores mais seletivos e sensíveis (QUINA, 2004).

Além de aplicações na área ambiental, as nanopartículas são presentes em áreas variadas, como por exemplo, nanopartículas de prata que tem aplicações nas áreas de odontologia, têxtil, em espelhos e fotografia

(SHABANZADEH, 2014), e nanopartículas de poliuretano/acrílico que podem ser usadas como adesivos sensíveis a pressão (HAMZEHLU; BALLARD; CARRETERO, 2014).

Um dos métodos para produção de nanopartículas é a miniemulsão. Este método tem como diferença básica, em relação à emulsão convencional, a produção de pequenas gotas nanométricas antes do início da polimerização.

3.2 MINIEMULSÃO

A miniemulsão é um processo que permite a formação de estruturas poliméricas complexas e na escala nanométrica. Ela é definida como uma dispersão aquosa de partículas relativamente estáveis dentro de uma faixa de tamanho de 50 a 500 nm, e é produzida através de um sistema que contém uma fase orgânica, água, surfactante e um co-estabilizador (LANDFESTER et al., 1999). Na primeira parte da polimerização, ocorre a formação de gotas submicrométricas através da aplicação de um alto cisalhamento com a intenção de dispersar uma fase contínua, formada pela fase aquosa com surfactante e uma fase dispersa, constituída de monômero e co-estabilizador (LANDFESTER, 2006). Estas partículas podem então agir como nanocompartimentos, onde podem ocorrer reações em sua interface ou no seu interior, resultando na maioria dos casos em nanopartículas (LANDFESTER, 2009).

Os componentes utilizados em uma reação típica de polimerização por miniemulsão são água, uma mistura de monômeros, um co-estabilizador, um surfactante e um sistema iniciador (organossolúvel ou hidrossolúvel). A reação é conduzida, no método mais utilizado, dissolvendo o sistema de surfactante em água e o co-estabilizador nos monômeros, esses sistemas são então misturados sob agitação e sujeitos a uma homogeneização eficiente (ASUA, 2002).

A estabilidade de miniemulsões, uma vez que estas são formadas, é de extrema importância na nucleação das gotas. Por este motivo a estabilidade, tanto no período da formação da miniemulsão quanto durante o processo de polimerização, deve ser controlada. A princípio existem dois mecanismos que

podem alterar o número e o tamanho das gotículas: a degradação difusional (*Ostwald ripening*) e a coalescência entre as gotas.

Segundo Fontenot et al. (1993) a transferência de massa entre as gotas de monômero ocorre devido ao fato de as nanogotas apresentarem diferentes tamanhos, ou seja, uma distribuição larga de tamanhos. Desta forma, de acordo com os autores, se cada gota contiver certa concentração de um composto hidrofóbico, esta difusão de massa ocorrerá limitadamente, uma vez que a adição deste desfavorece o processo de *Ostwald ripening*.

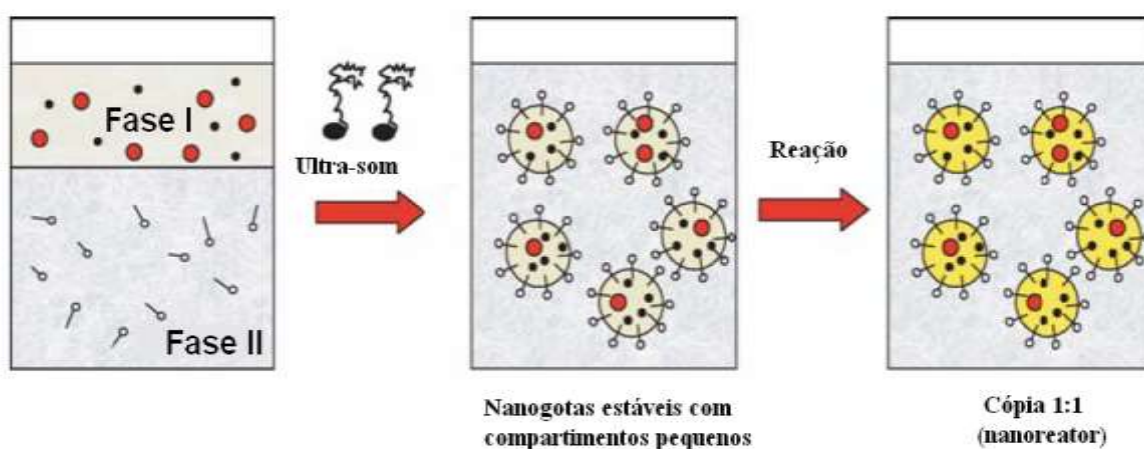


Figura 1 - Princípio da polimerização em miniemulsão.
Fonte: Landfester (2006).

Na literatura este composto hidrofóbico é denominado por termos como co-estabilizador, agente hidrofóbico. O co-estabilizador refere-se a um composto que contém propriedades como alta solubilidade no monômero, aumentando a interação entre os dois compostos, e baixa solubilidade em água, garantindo que o mesmo se encontre nas gotas monoméricas.

De acordo com Asua (2002) o hexadecano e o álcool cetílico são os co-estabilizadores mais utilizados, porém, eles podem ter efeitos deletérios no polímero final, isso porque permanecem nas partículas mesmo após as reações. O álcool etílico não age como um hidrófobo, pois a polaridade da molécula faz que ele resida na superfície da gota, gerando uma estabilidade coloidal adicional. O poli(metil metacrilato) (REIMERS; SCHORK, 1996) e o poliestireno (Miller et al., 1994) são utilizados como co-estabilizadores em reações de miniemulsão. Atualmente foi observado também o uso de hidrófobo

biodegradável capaz de dissolver drogas lipofílicas, como por exemplo, o Miglyol 812 N e Neobee (mistura de triglicerídeos capríco e ácido caprílico) (ROMIO et al., 2009).

Os surfactantes têm finalidade de estabilizar as gotículas de monômero dispersas na miniemulsão. A natureza química do surfactante é de suma importância na interação espacial na interface nanopartícula/água possibilitando, assim, um arranjo adequado e a estabilização da miniemulsão. A proporção entre a parte hidrofílica e lipofílica de um surfactante pode ser descrita pelo valor de EHL (Equilíbrio Hidrofóbico e Lipofílico). O valor do EHL de um surfactante aumenta proporcionalmente ao aumento na polaridade de molécula, ou seja, ao aumento na solubilidade do surfactante no meio aquoso.

O EHL é um parâmetro muito utilizado na indústria como forma de se prever o grau de estabilidade que um determinado surfactante pode proporcionar. No entanto, alguns surfactantes, apesar de apresentarem o mesmo EHL, podem ter comportamentos bem diferentes em relação à estabilização de uma dispersão.

Em relação aos surfactantes utilizados, algumas características são essenciais, como por exemplo, ter uma estrutura polar com grupos não-polares, ser mais solúvel na fase aquosa, deve conseguir reduzir a tensão interfacial e funcionar em concentrações pequenas (ASUA, 2002). Podem ser utilizados surfactantes iônicos (catiônicos e aniônicos) e não iônicos para estabilização da miniemulsão e em alguns casos polímeros hidrossolúveis como poli(álcool vinílico) PVOH. Alguns exemplos de surfactantes utilizados incluem lauril sulfato de sódio (Reimers; Schork, 1996) e álcool polivinílico (WANG; SCHORK, 1994).

A miniemulsão apresenta vantagens sobre a emulsão tradicional, por exemplo, quando utilizado um composto muito insolúvel, em uma emulsão convencional, ele terá dificuldade de passar através da fase aquosa no caminho para as partículas, já em uma miniemulsão ele pode ser adicionado diretamente nas gotas da miniemulsão, além disso, o látex formado na miniemulsão pode apresentar estabilidade coloidal e viscosidade diferente da emulsão convencional (ROMIO, 2007).

Entre os fatores que podem alterar o número e o tamanho das gotículas produzidas está a degradação difusional (*Ostwald ripening*) e a

coalescência. Elas levam a desestabilização e quebra da emulsão. Para evitar esse efeito é necessário que as gotas pequenas sejam estabilizadas contra a degradação difusional, essa estabilização é um dos papéis dos co-estabilizadores na reação de miniemulsão (Romio, 2007).

O trabalho de Romio (2007), que foi utilizado para a aplicação de redes neurais artificiais, realizou uma avaliação do efeito do tipo do co-estabilizador e do surfactante sobre a cinética das reações de polimerização do metacrilato de metila em miniemulsão, e sobre a estabilidade do tamanho médio de partícula. Os co-estabilizadores utilizados foram o álcool cetílico, o hexadecano e o Neobee M-5 Para surfactantes não iônico foram utilizados octilfenol etoxilado (55 etoxilas), octilfenol etoxilado (30 etoxilas), álcool secundário etoxilado (40 etoxilas), álcool secundário etoxilado (30 etoxilas), nonilfenol etoxilado (40 etoxilas), o nonilfenol etoxilado (30 etoxilas), lecitina e o álcool linear (25 etoxilas), o monômero é o metacrilato de metila é o iniciador KPS e AIBN.

3.3 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

As redes neurais artificiais modelam a forma como o cérebro executa uma tarefa ou uma função de interesse. De acordo com Haykin (1999) ela tem propriedades e capacidades muito vantajosas, como por exemplo, funcionar não-linearmente, serem altamente adaptáveis ao problema proposto e terem a capacidade de aprender por exemplos.

A unidade fundamental de uma rede neural são os neurônios, elas são unidades de processamento de informação e possuem três elementos básicos quando compõe um modelo neuronal. O primeiro deles é que existem grupos de sinapses ligados aos neurônios, cada um com seu valor próprio, caracterizados por pesos próprios, esses pesos são multiplicados pelos sinais recebidos pelos neurônios, e vão determinar a influência daquele valor no sistema. O segundo elemento é um somatório dos sinais recebidos, devidamente ponderados com os pesos, o último elemento é uma função de ativação, que serve para limitar a amplitude do valor de saída de um neurônio (HAYKIN, 1999). Algumas funções de ativação utilizadas incluem a logarítmica

sigmoide (*logsig*) (Equação 1), a tangente sigmoide (*tansig*) (Equação 2) e a linear (*purelin*) (Equação 3) (SHABANZADEH; YUSOF; SHAMELI, 2015).

$$F(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (1)$$

$$F(x) = \frac{1}{1 + e^{-2x}} \quad (2)$$

$$F(x) = ax \quad (3)$$

A Figura 2 apresenta as 3 funções de ativação mencionadas anteriormente. Em (a) a logarítmica sigmoide, em (b) a tangente sigmoide e em (c) a linear.

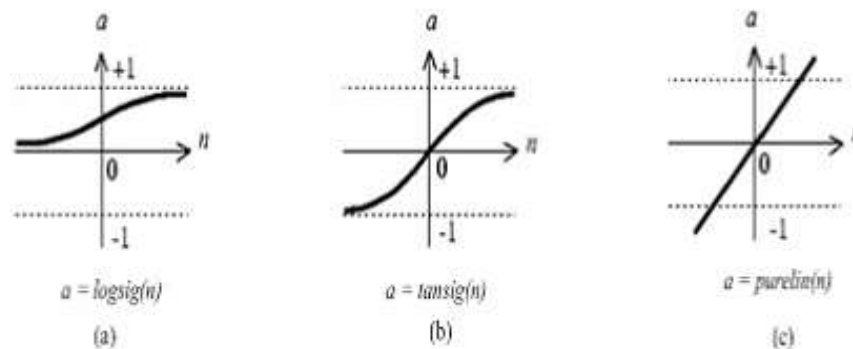


Figura 2 - Funções de ativação.
Fonte: Neural Network Toolbox.

As redes neurais funcionam, então, através destes elementos básicos (neurônios) operando em paralelo, sendo a rede neural composta de várias camadas de neurônios conectados umas com as outras. A forma de interação entre essas camadas podem variar, mas as redes sempre possuem uma estrutura similar. Alguns neurônios recebem sinais de fora e outros liberam a resposta da rede, os outros neurônios estão na chamada camada escondida, pois estão ocultas do exterior (ZHANG; FRIEDRICH, 2003).

Existem diferentes tipos de redes, entre elas estão a de propagação, perceptron de múltiplas camadas (MLP) e a função de base radial (RBF). O tipo de rede mais utilizada para os trabalhos utilizando dados de polimerização é a de propagação. A forma como a rede aprende e aproxima seus parâmetros é chamada de algoritmo de aprendizagem. Um algoritmo que pode ser usado para treinar esta rede é o retropropagação. Este processo de aprendizagem,

com o algoritmo retropropagação, ocorre em três estágios: primeiro os dados são analisados pela rede, a partir desta análise o erro é calculado e por fim ocorre o ajuste dos pesos de acordo com o erro (ZHANG; FRIEDRICH 2003).

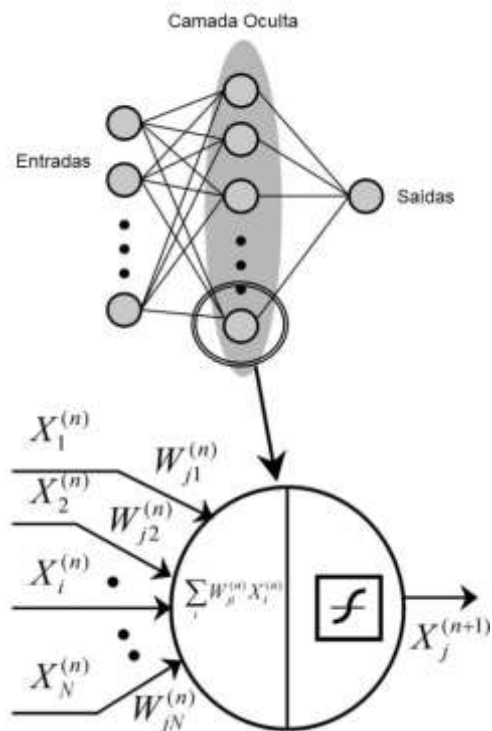


Figura 3 - Esquema geral de uma rede neural artificial e seus neurônios.
Fonte: Zhang (2003).

Redes de propagação são mais utilizadas devido a algumas características que apresentam. Especificamente, este tipo de rede consegue generalizar bem os dados apresentados e utilizando um algoritmo de retropropagação consegue encontrar um bom conjunto de pesos em um intervalo de tempo razoável (MONTANA; DAVIS, 1989).

Outro algoritmo de aprendizagem que pode ser utilizado são os algoritmos genéticos (GA), eles são algoritmos baseados nas mecânicas da seleção natural e na genética. Esse algoritmo funciona modificando uma população de estruturas artificiais repetidamente com a utilização de operadores genéticos (KUO; CHEN; HWANG, 2001). Um benefício do uso de GA é que, além de ser de fácil implementação, ele não costuma apresentar problemas com mínimos locais, já que devido a sua natureza baseada em populações ele consegue evitar esse problema facilmente (WANG, 2005).

3.4 APLICAÇÃO DAS REDES NEURAS ARTIFICIAIS

Como já mencionado, as redes neurais artificiais são sistemas computacionais capazes de resolver problemas complexos e recentemente foram introduzidas a área de polímeros como uma ferramenta capaz de analisar características não-lineares e tamanho de partícula (SHAZANBADEH, 2014).

Entre as recentes aplicações de redes neurais artificiais na predição de características das partículas poliméricas está o trabalho de Youshia, et al. (2017). Os autores utilizaram uma rede neural para desenvolver um modelo capaz de prever o tamanho médio e o PDI das nanopartículas poliméricas com aplicação na área farmacêutica, o método de síntese das partículas foi a técnica de miniemulsificação/evaporação do solvente. O modelo proposto foi capaz de prever com sucesso o diâmetro das nanopartículas na faixa de 70 - 400 nm.

Anjou, et al. (2003) desenvolveu um modelo híbrido baseado em balanços materiais e redes neurais artificiais para a predição da cinética de conversão da polimerização em emulsão, e do peso molecular médio do polímero. O modelo conseguiu representar bem o efeito da temperatura na conversão assim como a evolução da conversão conforme o decorrer do processo de polimerização.

Shabanzadeh, et al. (2014) utilizou redes neurais artificiais para prever o tamanho médio das nanopartículas de prata estabilizadas em montmorilonita/amido bionanocomposto. Com dados de entrada: concentração inicial de nitrato de prata, temperatura, concentração de amido e quantidade de montmorilonita. Os autores concluíram que uma rede contendo 10 neurônios em 1 camada escondida obteve a melhor aproximação de tamanho médio de partícula com os dados experimentais.

Durante a revisão da literatura, trabalhos que estudam a predição de tamanho médio das nanopartículas produzidas através da polimerização em miniemulsão não foram encontrados. Assim, a motivação principal por trás deste estudo foi desenvolver e prever a relação entre as variáveis

experimentais e a variável resposta para a predição do tamanho de nanopartículas PMMA produzidas a partir da polimerização via miniemulsão. As relações entre multi-variáveis de entrada incluem tipo de surfactante e iniciador, EHL e pode auxiliar os pesquisadores a conceber um processo eficiente para a preparação de nanopartículas PMMA.

3.5 ALGORITMO DE LEVENBERG-MARQUARDT

O algoritmo de Levenberg-Marquardt foi modelado para ter uma velocidade de treinamento de segunda ordem sem ter que utilizar a matriz Hessiana. Quando o desempenho de uma função é obtido pela soma dos quadrados a matriz hessiana e o gradiente podem ser computados conforme a Equação 4 e a Equação 5 respectivamente (DEMUTH, 2002).

$$H = J^T J \quad (4)$$

$$g = J^T e \quad (5)$$

Onde J é a matriz jacobiana que contém as primeiras derivadas dos erros da rede e e é o vetor com os erros. O algoritmo usa a aproximação da equação para a matriz Hessiana da seguinte forma (Equação 6):

$$x_{k+1} = x_k - [J^T J + \mu I]^{-1} J^T e \quad (6)$$

Quando μ é zero, o método se aproxima do de Newton com o uso da matriz Hessiana. Quando μ é grande, o método se aproxima do gradiente descendente com um passo curto. Após cada iteração, I é diminuído, ele aumenta apenas quando o desempenho da função é aumentada, fazendo com que a função desempenho seja sempre diminuída a cada iteração (DEMUTH, 2002).

3.6 ALGORITMO DE RETROPROPAGAÇÃO RESILIENTE

Em redes com várias camadas geralmente são utilizadas funções sigmoidais nas camadas escondidas. Estas funções comprimem os dados de entrada de uma extensão infinita para uma finita, porém, a inclinação deve chegar a zero conforme os dados chegam ao infinito. Isto gera um problema em treinamento de redes com várias camadas, pois causa pequenas mudanças nos pesos e nas bias da rede (DEMUTH, 2002).

O propósito do algoritmo retropropagação resiliente é eliminar esses efeitos negativos através das derivadas parciais onde ocorre o uso dos sinais das derivadas parciais para determinar a direção do novo valor de peso. Caso o sinal da derivada parcial seja o mesmo por duas iterações seguidas o novo valor de cada peso e bias é aumentando por certo valor. Caso o sinal da derivada parcial se repita por duas iterações seguidas, o valor é diminuído por um fator (DEMUTH, 2002).

3.7 ALGORITMO DE GRADIENTE DESCENDENTE COM MOMENTUM RETROPROPAGAÇÃO

A grande maioria dos algoritmos de treinamento, mesmo os algoritmos *propagação*, são do tipo gradiente descendente. Cada rede inicia com uma função erro que geralmente é parametrizada pelos pesos. O gradiente do erro é computado a partir dos pesos, o erro diminuí conforme o treinamento ocorre e os pesos são modificados. Sendo $E(w)$ a função erro, e w um vetor representando todos os pesos, tem-se que a equação 7 é um algoritmo de descida íngreme simples, onde os pesos são modificados em um passo t (QIAN, 1999).

$$\Delta w_t = -e \nabla_w E(w_t) \quad (7)$$

Onde ∇_w representa o operador gradiente dos pesos e e é a taxa de aprendizado. Um treinamento utilizando este algoritmo pode ser muito lento e sabe-se que a adição do termo *momentum* aumenta a velocidade de

convergência drasticamente. Utilizando o termo *momentum* a equação assume a forma da equação 8 (QIAN, 1999).

$$\Delta w_t = -e \nabla_w E(w_t) + p \Delta w_{t-1} \quad (8)$$

Onde p é o parâmetro *momentum*. Assim, o modelo depende do gradiente do erro atual assim como o passo anterior e a mudança de peso do passo anterior (QIAN, 1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os dados experimentais de diâmetro médio de partícula destinados ao treinamento da rede foram fornecidos por Romio (2007). A Tabela 1 traz os diferentes experimentos onde foi variado os tipos de surfactantes.

Tabela 1 – Experimentos variando o tipo de surfactante.

Experimento	Co-estabilizador	Monômero	Iniciador	Surfactante
1	HD	MMA	AIBN	X-705
2	HD	MMA	AIBN	X-305
3	HD	MMA	AIBN	NP-40
4	HD	MMA	AIBN	NP-30
5	HD	MMA	AIBN	15-S-40
6	HD	MMA	AIBN	15-S-30

Para cada reação de polimerização em miniemulsão realizada, foi medido o diâmetro médio das partículas, ou seja, para cada experimento. Entretanto, apenas o tamanho final das partículas foi mensurado, em que a conversão foi próxima de 100%. Para incrementar o número de dados alimentados à rede, o diâmetro da partícula no início da reação foi estimado a partir do princípio da contração volumétrica, ou seja, a partir da diferença entre as densidades do monômero e do polímero em função dos dados de conversão gravimétrica. A equação utilizada foi:

$$Dp_i = Dp_f \frac{\rho_{PMMA}}{\rho_{MMA}} \quad (9)$$

Onde:

Dp_i = diâmetro médio das partículas no início da reação (nm).

Dp_f = diâmetro médio das partículas no final da reação. (nm).

ρ_{PMMA} = densidade do polímero (1,16 g/cm³)

ρ_{MMA} = densidade do monômero (0,95 g/cm³)

Após a estimativa do diâmetro inicial, os diâmetros intermediários foram interpolados em função da conversão através de um ajuste linear.

A Rede Neural Artificial foi implementada e simulada no software MATLAB[®] versão R2016a. Apenas uma arquitetura de rede neural foi utilizado, a rede do tipo propagação utilizando o mesmo conjunto de dados para todos os testes.

Inúmeros parâmetros da rede foram variados entre eles as funções de transferências e a distribuição dos dados de treinamento, exceto a arquitetura de rede. A distribuição dos dados de treinamento foi escolhida após testes preliminares e estes foram distribuídos em três grupos, sendo que os dados de entrada foram distribuídos aleatoriamente entre os 3 grupos:

- O primeiro grupo referente ao treinamento da rede, contendo 70% dos dados experimentais.
- Um segundo grupo para a validação da rede com 15% dos dados experimentais.
- E um terceiro grupo com os 15% restantes dos dados experimentais para testes da rede.

Os dados de alimentação da rede neural possuíam 12 parâmetros, de 6 experimentos diferentes, sendo eles a massa molar do surfactante (g/mol), a quantidade de surfactante utilizada (g), o EHL de cada surfactante, o tempo de reação (min), a massa de água utilizada (g), a massa de iniciador utilizada (g), a massa de monômero utilizada (g), a velocidade de agitação (rpm), a temperatura (°C), tempo de inertização (min), tempo total da reação (min) e a conversão.

Diferentes configurações de rede foram testadas, variando: o algoritmo de treinamento da rede, as funções de transferência na camada intermediária e na saída da rede e o número de neurônios na camada escondida.

Os algoritmos de treinamento utilizados foram:

- Algoritmo de Levenberg-Marquardt LM)
- Retropropagação Resiliente (RP)

- Algoritmo de Gradiente Descendente com *momentum* Retropropagação (GDM), sem variação do termo *momentum*

As funções de transferências foram variadas entre a função logarítmica sigmoide (*logsig*) e a tangente sigmoide (*tansig*) para a camada intermediária e para a saída além da função linear (*purelin*), utilizada apenas na camada de saída. O número de neurônios na camada escondida foi variado entre 5, 10, 15 e 20 neurônios para todas as redes construídas, o número de neurônios escolhido foi baseado nos trabalhos da literatura.

A função de desempenho da rede, ou seja, a função escolhida para determinar o erro da rede foi o erro médio quadrado (*mse*), por ser a função padrão utilizada para redes de propagação. Esta função calcula o erro entre a resposta da rede e os dados alimentados, conforme a Equação 9.

$$mse = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (9)$$

Onde y_i é o vetor dos resultados estimados pela rede e \hat{y}_i é o vetor com os valores objetivo que a rede deve atingir, n é o número de resultados estimados. O parâmetro *mse* juntamente com R^2 (coeficiente de correlação) serão utilizados para definir a rede com o desempenho ótimo, onde esta deverá possuir um *mse* baixo, perto do nulo, e um R^2 perto de 1.

No total foram realizadas 48 simulações conforme mostra a Tabela 2.

Em anexo, estão dispostos os dados experimentais utilizados na camada de entrada da rede, juntamente com os dados de diâmetro médio de partícula final, incluindo os pontos estimados e os finais experimentais.

Após o treinamento destas redes, a que apresentou o desempenho ótimo foi determinado. Esta rede ótima foi utilizada para a predição de diâmetro de partícula final variando a quantidade de surfactante no início da reação.

Tabela 2 – Parâmetros variados da rede de propagação com 12 parâmetros na entrada e uma camada na saída.

Algoritmo de treinamento	Função de transferência na entrada/saída	Neurônios na camada escondida
LM	<i>logsig/purelin</i>	5/10/15/20
LM	<i>logsig/ logsig</i>	5/10/15/20
LM	<i>tansig/purelin</i>	5/10/15/20
LM	<i>tansig/ tansig</i>	5/10/15/20
RP	<i>logsig/purelin</i>	5/10/15/20
RP	<i>logsig/ logsig</i>	5/10/15/20
RP	<i>tansig/purelin</i>	5/10/15/20
RP	<i>tansig/ tansig</i>	5/10/15/20
GDM	<i>logsig/purelin</i>	5/10/15/20
GDM	<i>logsig/ logsig</i>	5/10/15/20
GDM	<i>tansig/purelin</i>	5/10/15/20
GDM	<i>tansig/ tansig</i>	5/10/15/20

A Figura 4 traz uma representação da estrutura da rede neural proposta por este trabalho, aonde ocorrem variações no número de neurônios na camada escondida de 1 a N, sendo que N varia entre 5, 10, 15 e 20 neurônios. Na saída é obtido o diâmetro de partícula final.

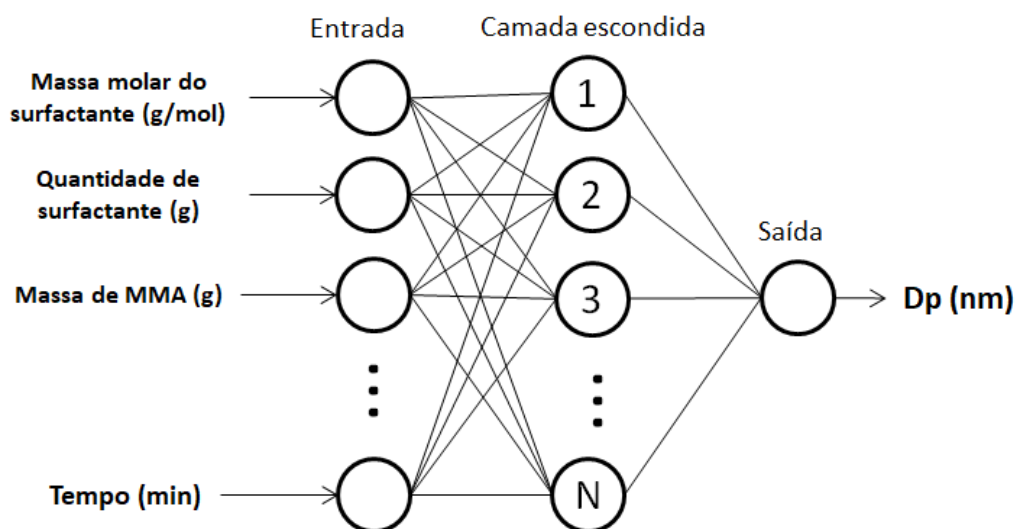


Figura 4 - Estrutura da rede neural.

Os critérios de parada utilizados foram: número máximo de iterações (1000), erro desejado (0), número máximo de falhas na validação (6) e gradiente mínimo do desempenho (10^{-7}).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após os testes preliminares e conforme os parâmetros fixados da rede, um código base foi estruturado no software MATLAB® versão R2016a. A partir deste código as 48 redes foram construídas variando os parâmetros de número de neurônios, algoritmo de treinamento e funções de transferência.

As primeiras redes elaboradas utilizaram o algoritmo de Levenberg-Marquardt para a fase de treinamento. Foram variados o número de neurônios na camada escondida e as funções de transferências nas camadas escondidas e na camada de saída. Após o treinamento da rede, foram extraídos os resultados de R^2 , *mse* e número de iterações totais utilizadas no treinamento de cada rede.

Na Tabela 3 estão apresentados todos os parâmetros variados para a rede que utilizou o algoritmo LM juntamente dos valores coletados após o treinamento da rede.

Tabela 3 – R^2 e *mse* das redes treinadas com o algoritmo LM.

Função de transferência na camada escondida/de saída	Neurônios na camada escondida	Iterações	R^2	<i>mse</i>
<i>logsig/ logsig</i>	5	3	0,70218	806,66
<i>logsig/ logsig</i>	10	3	-0,12826	1209,20
<i>logsig/ logsig</i>	15	36	0,91052	1045,46
<i>logsig/ logsig</i>	20	14	0,90429	883,50
<i>logsig/ purelin</i>	5	16	0,99951	3,43
<i>logsig/ purelin</i>	10	17	0,99908	7,89
<i>logsig/ purelin</i>	15	11	0,99506	2,99
<i>logsig/ purelin</i>	20	23	0,99485	0,23
<i>tansig/ tansig</i>	5	15	0,99948	1,66
<i>tansig/ tansig</i>	10	19	0,99577	16,29
<i>tansig/ tansig</i>	15	21	0,99939	3,94
<i>tansig/ tansig</i>	20	11	0,99905	6,71
<i>tansig/ purelin</i>	5	23	0,99571	16,39
<i>tansig/ purelin</i>	10	14	0,97165	0,23
<i>tansig/ purelin</i>	15	15	0,99083	14,07
<i>tansig/ purelin</i>	20	24	0,99817	7,77

Após a finalização do treinamento com as redes que utilizavam o algoritmo de LM, iniciou-se o treinamento das redes que utilizaram o segundo algoritmo de treinamento. As redes construídas usam o algoritmo Retropropagação resiliente para a fase de treinamento da rede. Os parâmetros variados foram, novamente, o número de neurônios na camada escondida e as funções de transferência.

O conjunto de estruturas de redes, utilizando o algoritmo RP, está disposto na Tabela 4. Juntamente com os valores obtidos de R^2 , *mse* e iterações totais utilizadas no treinamento da rede, para cada variação.

Tabela 4 – R^2 e *mse* das redes treinadas com o algoritmo RP

Função de transferência na entrada/saída	Neurônios na camada escondida	Iterações	R^2	<i>mse</i>
<i>logsig/ logsig</i>	5	120	0,91231	1173,93
<i>logsig/ logsig</i>	10	29	0,91379	1117,83
<i>logsig/ logsig</i>	15	47	0,90134	982,53
<i>logsig/ logsig</i>	20	48	0,91691	737,75
<i>logsig/ purelin</i>	5	16	0,98525	42,92
<i>logsig/ purelin</i>	10	98	0,99919	7,50
<i>logsig/ purelin</i>	15	19	0,99081	114,91
<i>logsig/ purelin</i>	20	21	0,98975	83,05
<i>tansig/ tansig</i>	5	35	0,99617	5,37
<i>tansig/ tansig</i>	10	26	0,99567	28,44
<i>tansig/ tansig</i>	15	30	0,99639	9,53
<i>tansig/ tansig</i>	20	51	0,99874	3,77
<i>tansig/ purelin</i>	5	27	0,99875	2,13
<i>tansig/ purelin</i>	10	15	0,98785	51,45
<i>tansig/ purelin</i>	15	40	0,99756	22,50
<i>tansig/ purelin</i>	20	39	0,99645	10,56

Seguindo o padrão realizado para as redes anteriores, um novo conjunto de redes foi treinado utilizando o algoritmo Gradiente descendente com *momentum* retropropagação para o treinamento. A Tabela 4, apresenta todas as variações realizadas nas redes que incluem diferentes números de neurônios na camada escondida e variações nas funções de transferência utilizadas na camada escondida e de saída. Além disso, a Tabela 5 contempla

os valores obtidos do número de iterações totais da fase de treinamento da rede, além de R^2 e mse para cada variação realizada.

Tabela 5 – R^2 e mse das redes treinadas com o algoritmo GDM

Função de transferência na entrada/saída	Neurônios na camada escondida	Iterações	R^2	mse
<i>logsig/ logsig</i>	5	1	0	1488.43
<i>logsig/ logsig</i>	10	1	0	1488.43
<i>logsig/ logsig</i>	15	1	0	1488.43
<i>logsig/ logsig</i>	20	1	0	1488.43
<i>logsig/ purelin</i>	5	6	-0,16394	5292,82
<i>logsig/ purelin</i>	10	6	0,34292	7956,19
<i>logsig/ purelin</i>	15	6	0,058266	2493,10
<i>logsig/ purelin</i>	20	6	0,5228	4621,08
<i>tansig/ tansig</i>	5	1	0,69783	2289,06
<i>tansig/ tansig</i>	10	1	-0,35776	1771,02
<i>tansig/ tansig</i>	15	1	0,099443	3363,25
<i>tansig/ tansig</i>	20	1	-0,17655	5027,81
<i>tansig/ purelin</i>	5	6	-0,5358	2113,79
<i>tansig/ purelin</i>	10	6	-0,29859	4765,00
<i>tansig/ purelin</i>	15	6	-0,16971	8616,31
<i>tansig/ purelin</i>	20	6	-0,22757	58307,15

Avaliando os resultados dispostos nas Tabelas 2, 3 e 4 foi possível observar que as redes que possuem os melhores R^2 e mse , e portanto, os melhores resultados, em sua maioria são as redes que utilizam o algoritmo de Levenberg-Marquard. Além disso, é possível perceber que, entre as redes que utilizaram o algoritmo LM, a que apresentou o R^2 mais adequado é a que utiliza *logsig* na camada escondida, *purelin* na camada de saída e 20 neurônios na camada escondida.

A partir da Tabela 3 foi possível observar que algumas redes utilizando o algoritmo Retropropagação resiliente também possuem resultados positivos. A rede treinada com o algoritmo RP e que resultou no R^2 com um bom ajuste foi a rede com *tansig* na camada escondida e *purelin* na saída, com 5 neurônios na camada escondida.

Por outro lado, é possível notar através da Tabela 4 que nenhuma rede utilizando Gradiente descendente com *momentum* retropropagação obteve um bom resultado, tanto para *mse* quanto para R^2 .

5.1 DESEMPENHO ÓTIMO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL

Os resultados dispostos nas Tabelas 3, 4 e 5 contém todas as simulações realizadas. Com intuito, de melhor visualizar os resultados ótimos, obtidos pelas diversas redes, uma nova tabela foi elaborada. A Tabela 6 contém apenas dados de redes que tiveram o melhor desempenho, ou seja, as redes que possuíam valores de R^2 mais próximos do valor de 1.

Tabela 6 – Redes com o R^2 mais próximo do ideal.

Algoritmo	Função de transferência na entrada/saída	Neurônios	R^2	<i>mse</i>
LM	<i>logsig/purelin</i>	5	0,99951	3,43
LM	<i>tansig/tansig</i>	5	0,99948	1,66
LM	<i>tansig/tansig</i>	15	0,99939	3,94
RP	<i>logsig/purelin</i>	10	0,99919	7,50
LM	<i>logsig/purelin</i>	10	0,99908	7,89

Avaliando os dados apresentados na Tabela 6 é possível perceber que, apesar das redes possuírem elevados valores de R^2 , os valores de *mse* são relativamente altos se comparados com outros resultados obtidos nas Tabelas 3 e 4. Como por exemplo, pode-se observar que a Tabela 3 contém valores de *mse* de 0,23 (para a rede com *logsig* e *purelin* e 20 neurônios na camada escondida) e 1,66 (para a rede com *tansig* tanto na camada escondida como na saída e 5 neurônios).

Por outro lado, e com a intenção de determinar a rede com o melhor desempenho, a Tabela 7 foi construída para demonstrar os dados das redes que obtiveram os menores resultados de *mse*, juntamente com os dados de R^2 .

Tabela 7 – Redes com os menores valores de *mse*.

Algoritmo	Função de transferência na entrada/saída	Neurônios	R ²	<i>mse</i>
LM	<i>tansig/purelin</i>	10	0.97165	0.23
LM	<i>logsig/purelin</i>	20	0.99485	0.23
LM	<i>tansig/tansig</i>	5	0.99948	1.66
RP	<i>tansig/purelin</i>	5	0.99875	2.13
LM	<i>logsig/purelin</i>	15	0.99506	2.99

Analisando os dados da Tabela 7, é possível constatar que, as redes que obtiveram os menores valores de *mse* também conseguiram alcançar valores de R² próximos de 1. Além disso, com exceção da rede utilizando LM e *tansig*, nenhuma outra rede contida na Tabela 5 se repetiu na Tabela 6.

A Figura , apresenta uma comparação entre os dados experimentais do diâmetro médio das partículas em função do tempo de reação para duas redes, uma com o melhor R² (Rede 1) e uma com o melhor *mse* (Rede 2). Ambas as redes utilizaram o Algoritmo de Levenberg-Marquardt com *logsig* na entrada e *purelin* na saída. A Rede 1 apresenta 5 neurônios na camada escondida enquanto a Rede 2 apresenta 20 neurônios.

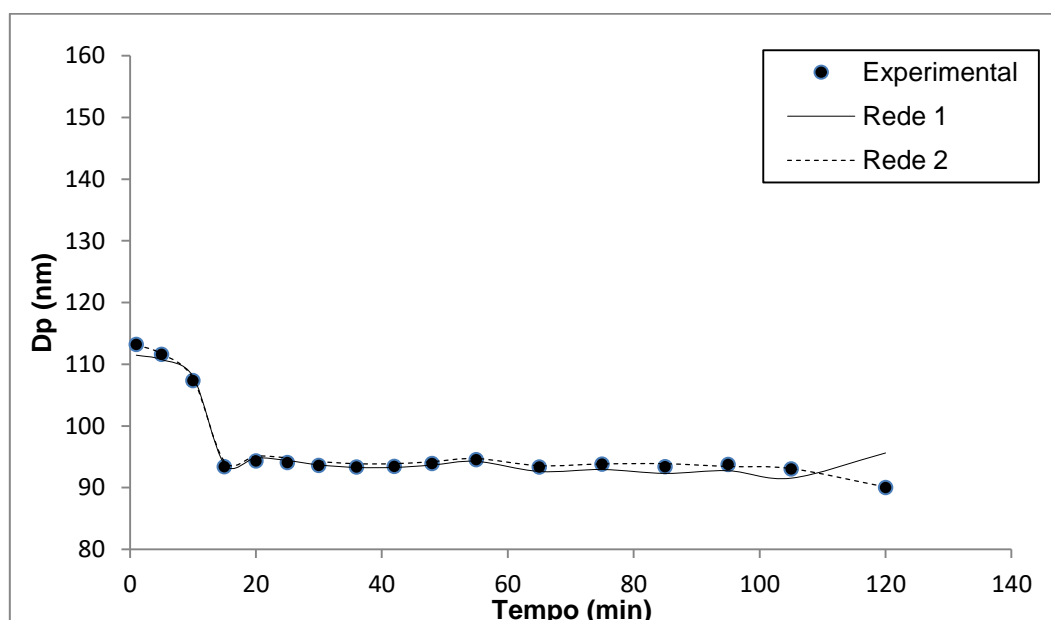


Figura 5 - Comparação entre os dados experimentais (Experimento 1) e as redes construídas.

É possível perceber a partir do gráfico (Figura 3) que a rede que melhor aproximou os dados experimentais foi a Rede 2. Esta rede apresenta um comportamento que é mais similar aos dados experimentais que a Rede 1, apesar de a Rede 1 também seguir bem o comportamento dos dados experimentais.

É possível identificar que a Rede 2, a partir da visualização do gráfico, conseguiu determinar com precisão o ponto de diâmetro de partícula inicial da reação. Além disso, a Rede 2 também seguiu bem a queda de diâmetro ocorrido no ponto final da reação de polimerização, comportamento que não é observado na Rede 1.

A Rede 1 consegue simular o comportamento geral do diâmetro médio das partículas conforme ocorre a reação de polimerização. Apesar disso, ela se mantém um pouco abaixo dos dados experimentais nos pontos onde a conversão é inicial e final. Além disso, ela falha em seguir a queda de diâmetro de partícula apresentada no ponto de tempo final da reação.

Concluiu-se a partir destas observações que, o melhor parâmetro para determinar qual rede obteve o melhor desempenho a partir dos dados experimentais é o *mse*. Acredita-se que isto ocorra pois o *mse* avalia todos os pontos dados pela rede juntamente com os dados experimentais, ao contrário do R^2 que avalia a correlação obtida pelos dados de treinamento, validação e teste da rede.

5.2 REDES COM ALGORITMO LM

A comparação apenas entre os dados das redes treinadas com o algoritmo LM foi realizada. Utilizando os dados presentes na Tabela 3 podemos aferir que os melhores resultados são das redes que possuem a função de transferência *purelin* na saída.

Entre as redes que utilizaram a função de ativação linear na saída, a rede que utilizou a função *logsig* na entrada possuiu o melhor resultado de *mse*. A Figura 4 mostra os resultados desta rede para diferentes números de neurônios (N).

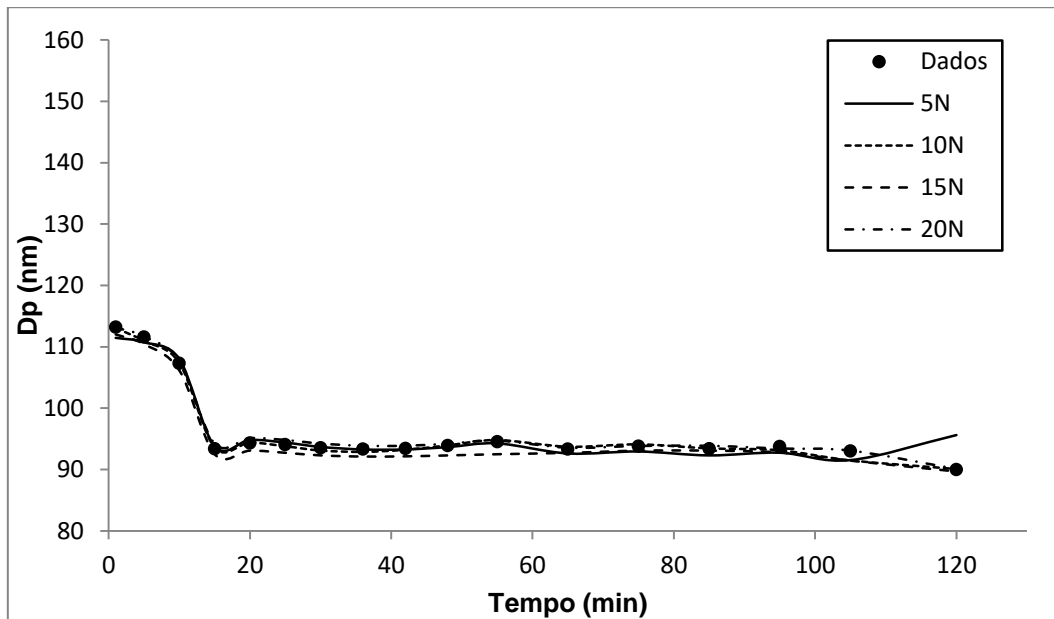


Figura 6 - Rede treinada com algoritmo LM e função *logsig* na camada escondida e *purelin* na saída para vários neurônios na camada escondida (Experimento 1).

A partir do gráfico da Figura 4, que contem os dados experimentais e resposta da rede para diâmetro médio das partículas em função do tempo, é possível perceber que a rede que melhor aproximou os dados possui 20 neurônios na camada escondida, conforme discutido anteriormente.

Acredita-se que o motivo pelo qual a utilização de funções sigmóides nas camadas escondidas produziu os melhores resultados pode ter sido, pois, as funções sigmóides introduzem a não linearidade a rede. Os dados experimentais utilizados para o treinamento da rede também são não lineares, o que favorece a utilização de funções não lineares nas camadas escondidas da rede.

Supõe-se que a utilização da função *purelin* na saída obtém resultados melhores por possuir uma faixa de valores infinitos, ao contrário das funções sigmóides que tem uma faixa limitada. A função *logsig* possui uma faixa de 0 e 1, e a função *tansig* uma faixa entre -1 e 1, por exemplo. A partir disso também é possível presumir porque a rede utilizando *logsig* tanto na entrada como na saída possui valores de *mse* tão altos.

5.3 REDES COM ALGORITMO RP

As redes que utilizaram o algoritmo Retropropagação resiliente tem seus resultados apresentados Tabela 4. A partir dela é possível perceber que as redes treinadas com o algoritmo RP tiveram bons resultados, apresentando valores de R^2 e mse próximos do ideal. Apesar disso elas não apresentaram resultados tão bons como as redes utilizando o algoritmo de LM, apresentados na Tabela 2.

Os melhores resultados de mse para o algoritmo RP foram, em sua maioria, de redes que utilizaram a função de transferência *tansig* na camada escondida da rede. Enquanto as redes que apresentaram os piores resultados de mse utilizavam a função *logsig* tanto na camada escondida quanto na camada de saída das redes construídas.

A rede utilizando a função de transferência *tansig* na entrada e *purelin* na saída apresentou os melhores resultados de mse dentre as demais variações. A Figura 5 traz os dados de saída desta rede para diferentes números de neurônios propostos.

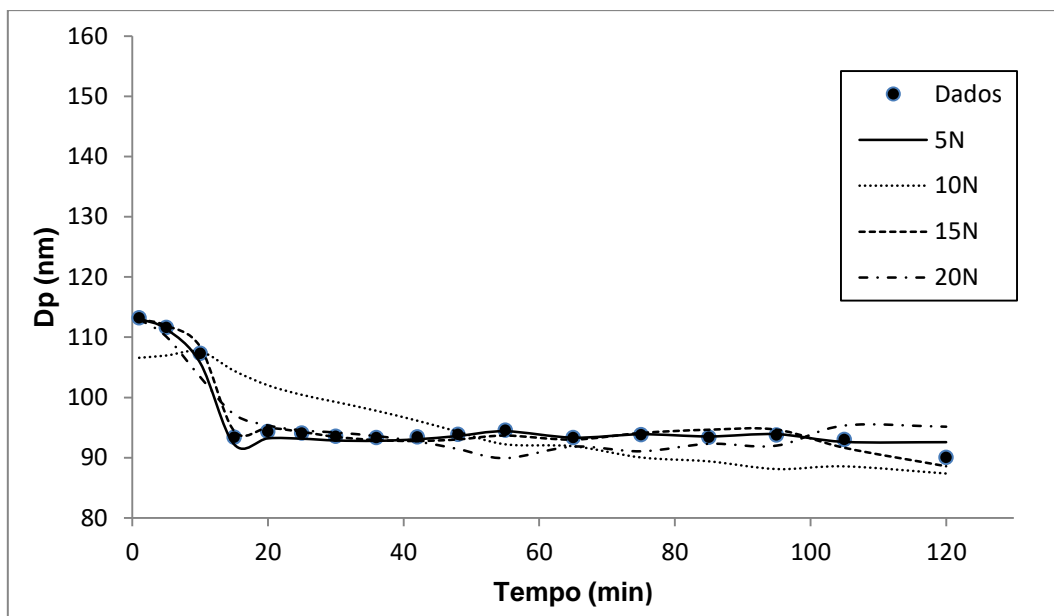


Figura 7– Rede treinada com algoritmo RP e função *tansig* na camada escondida e *purelin* na saída para vários neurônios na camada escondida (Experimento 1).

É possível perceber pela Figura 5 que a rede com a melhor aproximação para os dados é a rede com 5 neurônios na camada escondida. Acredita-se que o motivo pelo qual as melhores aproximações ocorreram com a função *tansig* seja devido a normalização dos dados para valores tanto positivos quanto negativos (HAYKIN, 1999). Assim o gradiente dos erros variou o seu sinal entre positivo e negativo, favorecendo a mudança dos pesos da rede e melhorando o resultado final.

Um comportamento distinto dos outros dados foi verificado na rede com a função *logsig* utilizada tanto na entrada quanto na saída. Para experimentos cujo valor de diâmetro de partícula final teve valores menores que 140, a rede apresentou o comportamento da Figura 6.

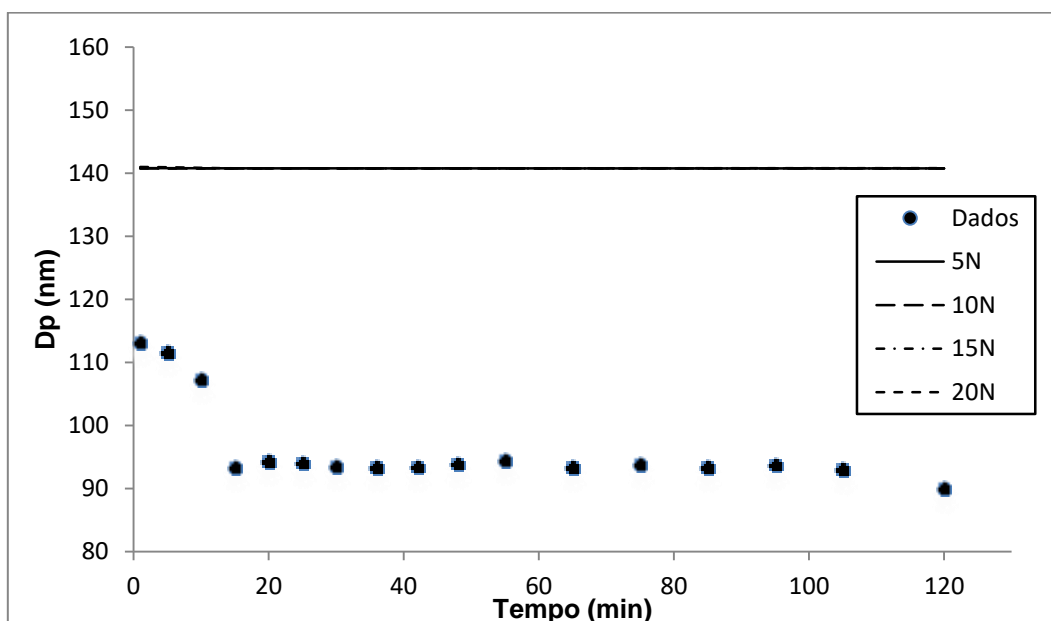


Figura 8– Rede treinada com algoritmo RP e função *logsig* na entrada na saída para vários neurônios na camada escondida, para o primeiro experimento (Experimento 1).

Enquanto para experimentos com valores de diâmetro de partícula final maiores que 140, a rede apresentou o comportamento da Figura 7.

É possível perceber através da Figura 6 que nenhuma das redes conseguiu se adaptar aos dados, como acontece em outras redes apresentadas anteriormente (Figuras 3, 4 e 5). Neste caso, as redes não se aproximaram dos dados experimentais e estagnaram em um valor de 140 nm. Este comportamento foi observado para mais 2 experimentos dentro do conjunto de dados alimentados à rede para o treinamento, sendo que os 3

experimentos que não foram aproximados tinham diâmetros de partícula final de 90, 92 e 100 nm.

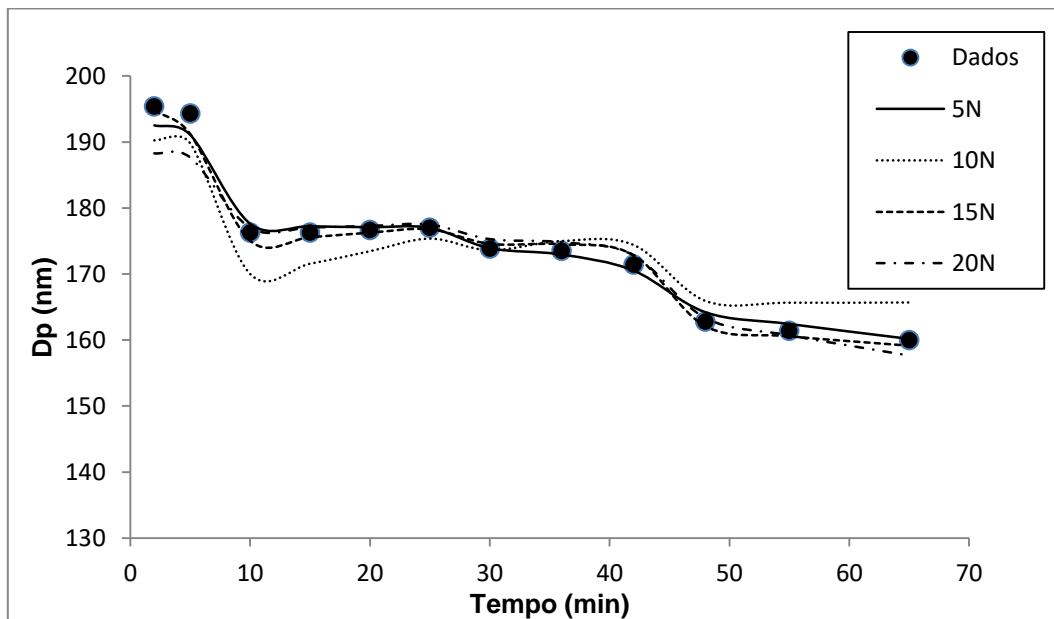


Figura 9 - Rede treinada com algoritmo RP e função *logsig* na entrada na saída para vários neurônios na camada escondida (Experimento 2).

Apesar disso, e como é possível observar na Figura 7, para experimentos com diâmetro de partícula final superiores a 140 nm a rede apresentou um comportamento próximo aos dados. Além deste, outros 2 experimentos no conjunto de dados apresentaram este mesmo comportamento. Os diâmetros finais de partículas destes 3 experimentos são 147, 147 e 160 nm.

Acredita-se que a rede apresentou este comportamento para experimentos distintos, pois não teve a capacidade de generalizar os resultados, conseguindo se adaptar apenas aos experimentos com diâmetro de partícula acima de 140 nm.

5.4 REDE COM ALGORITMO GDM

As redes que utilizaram como algoritmo de treinamento GDM tem seus resultados na Tabela 5. É possível observar através desta tabela que nenhuma rede apresentou valores de R^2 e *mse* desejáveis.

O menor valor de mse obtido para o algoritmo GDM ocorre nas redes que utilizaram a função de transferência *logsig* tanto na camada escondida quanto na saída da rede. O valor de mse observado para esta rede é de 1488,43, que é extremamente alto se comparado com os valores de 0,23 obtidos por redes que utilizaram o algoritmo LM.

A Figura 8 traz as saídas da rede que possuía a função *logsig* tanto para a camada escondida como saída da rede, sendo que esta rede apresentou os melhores resultados para este algoritmo.

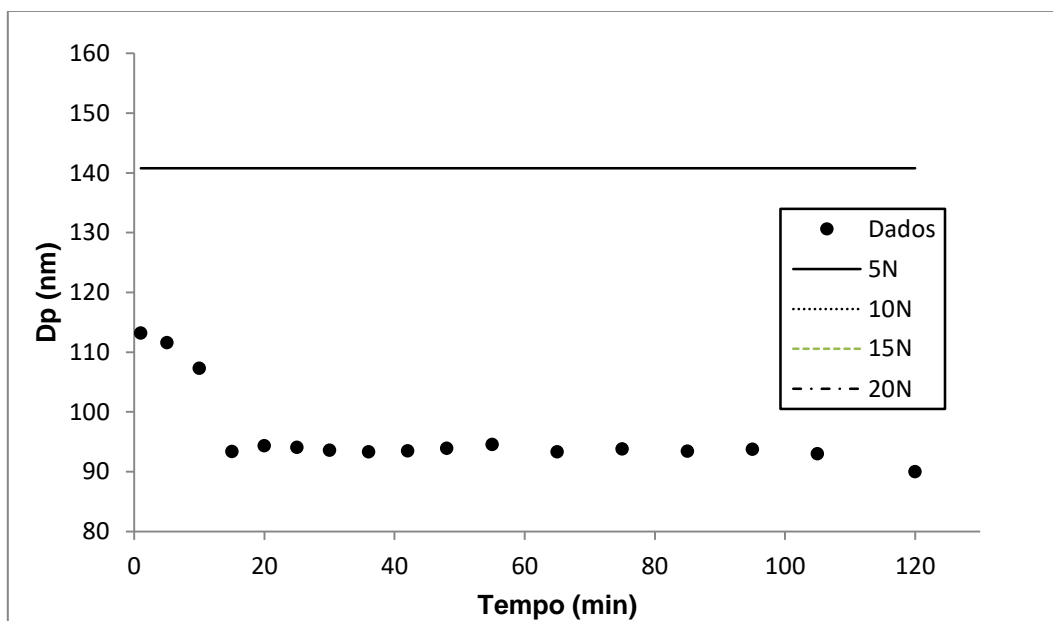


Figura 10 – Rede treinada com algoritmo GDM e função *logsig* na camada escondida e na saída para vários neurônios na camada escondida (Experimento 1).

É possível perceber que, assim como esperado pelos altos valores de mse obtidos, a rede não conseguiu ter uma saída apropriada para os dados, estagnando em um valor de aproximadamente 140 nm. Isto pode ser devido à falta de testes preliminares que variaram e ajustaram o termo *momentum*, fazendo com o valor utilizado para esta constante seja longe do ideal e prejudicando a performance da rede.

5.5 PREDIÇÕES DE DIÂMETRO DE PARTÍCULA FINAL PELA REDE

Após o treinamento das 48 redes ocorreu a determinação da rede com o desempenho ótimo. A rede com desempenho ótimo foi determinada como

sendo a rede treinada com o algoritmo LM utilizando *logsig* na camada intermediária e *purelin* na saída, com 20 neurônios.

Esta rede foi utilizada para prever o diâmetro de partícula final dos experimentos caso fosse adicionado uma quantidade de surfactante superior ou inferior a dos dados experimentais.

A predição foi realizada utilizando uma quantidade de surfactante duas vezes maior e duas vezes menor que a experimental. Estão apresentados na Tabela 7 os resultados destas predições.

Tabela 7 – Comparação entre o diâmetro de partícula final experimental e predito com variações na quantidade de surfactante.

Experimento	Dp final predito*	Dp final predito**	Dp final predito***
1	90,10	106,44	67,43
2	159,95	153,18	151
3	94,57	98,84	53,15
4	105,73	103,89	83,60
5	147,09	140,65	130,64
6	150,23	189,03	91,75

*Utilizando a concentração original de surfactante experimental.

**Utilizando a metade da concentração de surfactante experimental.

***Utilizando o dobro da concentração de surfactante experimental.

Conforme já mencionado, os surfactantes têm a finalidade de estabilizar as gotículas de monômero dispersas na miniemulsão. Assim, é suposto que, quanto maior a quantidade de surfactante utilizada, menor deveria ser o diâmetro de partícula final da reação. O contrário ocorre para uma utilização de surfactante maior, aonde o diâmetro de partícula deveria ser diminuído.

Este comportamento é observado nos diâmetros finais preditos pela rede. Conforme a Tabela 7, o tamanho de partículas final preditos quando utilizando a metade da concentração do surfactante são maiores que o experimental, indicando que a rede compreende que menores quantidades de surfactante impactam a estabilidade das partículas e resultando em diâmetros maiores. O mesmo acontece para as predições com o dobro de surfactante, onde os diâmetros de partícula final são menores que o experimental.

Apesar de os resultados destas predições serem perto dos esperados conforme o referencial teórico, estas predições ainda poderiam ser melhoradas com a utilização de dados que variassem a quantidade de surfactante utilizada em cada experimento. Desta forma a rede se adaptaria melhor a este tipo de

dado e poderia estimar com mais eficácia o diâmetro de partícula final para variações na quantidade de surfactante.

6 CONCLUSÃO

A partir da comparação entre todas as redes foi concluído que o parâmetro que melhor avaliou quão próximo dos dados experimentais estava cada rede foi o *mean-squared error*. Essa conclusão foi alcançada a partir de comparação entre as tabelas com os parâmetros, incluindo R^2 , e os gráficos dos melhores resultados obtidos.

A partir da definição do parâmetro *mse* ser o melhor para avaliar o comportamento da rede, a rede com o menor *mse*, e portanto com o desempenho ótimo, foi determinada. Esta rede foi a rede treinada com o algoritmo de Levenberg-Marquardt, com a função de transferência logarítmica sigmoideal na entrada e linear na saída, utilizando 20 neurônios na camada escondida.

Em geral, as redes treinadas com o algoritmo de Levenberg-Marquardt geraram resultados de R^2 e *mse* adequados, visto que a maioria dos R^2 eram valores próximos de 1 e possuíam valores de *mse* perto de 0.

As redes treinadas com o algoritmo Retropropagação Resiliente também obtiveram bons resultados, porém não tão próximos do ideal como as redes treinadas com algoritmo LM. Uma das redes treinadas produziu um comportamento diferente das demais, demonstrando que esta rede em específico não teve a capacidade de generalizar os resultados, conseguindo simular apenas dados com diâmetro de partícula acima de 140 nm.

As redes treinadas com o algoritmo GDM não possuíam resultados desejados, os valores de R^2 e *mse* foram muito inferiores aos das redes previamente mencionadas. Isso pode ter acontecido devido a falta de testes preliminares para ajuste do termo *momentum*.

Após a determinação da rede com o desempenho ótimo, esta foi utilizada para prever o tamanho de partícula final de polímero variando a quantidade de surfactante adicionada no início da reação. A rede conseguiu prever resultados condizentes com o que era esperado, porém, com dados adicionais seria possível obter resultados com mais eficácia.

7 REFERÊNCIAS

ASSIS, Odilio B. G.; MARCONCINI, José M.; MATTOSO, Luiz H. C. Oportunidades de Formação em Nanotecnologia para Atuação em Ciências Agrícolas e na Produção de Alimentos. **Revista de Ensino de Engenharia**, v. 34, n. 1, p. 43-50, 2015.

ASUA, José M. Challenges for industrialization of miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 10, p. 1797-1826, mar. 2014.

ASUA, José M. Miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1283-1364, jan. 2002.

BAWA, Raj; BAWA, S. R.; MAEBIUS, Stephen B.; FLYNN, Ted; WEI, Chiming. Protecting new ideas and inventions in nanomedicine with patents. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, Amsterdam**, v.1, n. 2, p. 150-158, jun. 2005.

DEMUTH, H. **Neural Network Toolbox**. 7 ed. Natick, MA, 2002.

HAMZEHLU, Shaghayegh.; BALLARD, Nicholas.; CARRETERO, Paula. et al. Mechanistic investigation of the simultaneous addition and free-radical polymerization in batch miniemulsion droplets: Monte Carlo simulation versus experimental data in polyurethane/acrylic systems. **Polymer**, v. 55, n. 19, p. 4801-4811, set 2014.

HAYKIN, Simon. **Neural Networks a comprehensive Foundation**. 2. ed. Canada: Pearson Education, 1999.

LANDFESTER, Katharina. BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M., Formulation and Stability Mechanisms of Polymerization Miniemulsions. **Macromolecules**, v. 32, p. 5222 – 5228, jul. 1999.

LANDFESTER, Katharina. Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 25, p. 4488-4507, 2009.

LANDFESTER, Katharina. Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. **Annu. Rev. Matter. Res.**, v. 36, p. 231 – 279, ago. 2006.

MONTANA, David J.; DAVIS, Lawrence. **Training feedforward neural networks using genetic algorithms**. IJCAI'89 Proceedings of the 11th international joint conference on Artificial intelligence, v. 1, p. 762-767, 1989. Disponível em: <<https://dl.acm.org/citation.cfm?id=1623876>>. Acesso em: 19, out 2017.

Neural Network Toolbox, The MathWorks™ - Accelerating the pace of engineering and science. Comunicação do software Matlab. Disponível em: <<http://www.mathworks.com/access/helpdesk/help/toolbox/nnet/index.html>>

?/access/helpdesk/help/toolbox/nnet/function.html#9361> Acesso em 23 Jun. 2018.

QIAN, Ning. On the momentum term in gradient descent learning algorithms. **Neural Netw**, v. 12, n. 1, p. 145-151, 1999.

QUINA, Frank H.. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, Dec. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000600031&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 03 Out. 2017.

REIMERS, J.; SCHORK, F. Robust nucleation in polymer-stabilized miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 12, p. 1833-1841, mar. 1996.

ROMIO, Ana P. **OBTENÇÃO DE NANOCÁPSULAS VIA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO**. 2007. 97 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de engenharia de química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ROMIO, Ana P.; ARGENTON, André B.; SAYER, Claudia.; ARAÚJO, Pedro H. H. **Efeito do tipo de surfactante não-iônico na polimerização do metacrilato de metila via mini emulsão**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLIMEROS, 9., 2007, Paraíba.

ROMIO, Ana; SAYER, Claudia; ARAÚJO, Pedro et al. Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization with Biodegradable Surfactant and Hydrophobe. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 210, n. 9, p. 747-751, abr. 2009.

SHABANZADEH, Parvaneh.; YUSOF, Rubiyah.; SHAMELI, Kamyar. Artificial neural network for modeling the size of silver nanoparticles' prepared in montmorillonite/starch bionanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 42-50, abr. 2015.

WANG, S.; SCHORK, F. Miniemulsion polymerization of vinyl acetate with nonionic surfactant. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 54, n. 13, p. 2157-2164, dez. 1994.

YOUSHA, John; ALI, Mohamed A.; LAMPRECHT, Alf. Artificial neural network based particle size prediction of polymeric nanoparticles. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 119, p. 333-342, jul. 2017.

ZHANG, Z.; FRIEDRICH, K. Artificial neural networks applied to polymer composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 14, p. 2029-2044, nov 2003.

8 ANEXO

Tempo real (min)	Massa Molar surfactante(g/mol)	Massa de Surfactante(g)	HLB	T real (°C)	Água (g)	HD (g)	MMA (g)	AIBN (g)	t inertização(min)	rpm	Conversão	Dp médio (nm)
1	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.003225163	113.191652
5	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.07105959	111.5788082
10	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.284978721	107.3004256
15	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.981580573	93.36838854
20	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.933869465	94.32261071
25	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.947280745	94.0543851
30	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.972451821	93.55096357
36	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.984266143	93.31467714
42	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.978234415	93.4353117
48	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.95656575	93.86868499
55	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.92442886	94.5114228
65	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.984017351	93.31965298
75	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.961694065	93.7661187
85	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.98065192	93.38696159
95	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	0.963211534	93.73576933
105	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	1.021194157	93
120	1980	38.567	17.8	70	383.18	2.65	98.461	0.496	60	400	1.016976424	90
2	1540	30.956	17.1	40	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0	195.3684211
5	1540	30.956	17.1	60	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0.03	194.32975
10	1540	30.956	17.1	70	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0.55	176.29875
15	1540	30.956	17.1	70	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0.55	176.29875
20	1540	30.956	17.1	70	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0.54	176.6455
25	1540	30.956	17.1	70	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0.53	176.99225
30	1540	30.956	17.1	70	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0.62	173.8715
36	1540	30.956	17.1	70	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0.63	173.52475
42	1540	30.956	17.1	70	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0.69	171.44425
48	1540	30.956	17.1	70	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0.94	162.7755
55	1540	30.956	17.1	70	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	0.98	161.3885
65	1540	30.956	17.1	70	382.352	2.708	98.113	0.501	60	400	1.02	160
1	1950	39.148	18	40	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	0.133517112	113.3136842
5	1950	39.148	18	60	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	0.328385158	107.7980136
10	1950	39.148	18	75	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	1.049665079	87.38867691
15	1950	39.148	18	70	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	1.054119421	87.26263685
20	1950	39.148	18	70	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	1.077274695	86.60743522
25	1950	39.148	18	70	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	1.077205108	86.60940426
30	1950	39.148	18	70	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	1.084975327	86.38953815
36	1950	39.148	18	70	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	1.092355321	86.18071384
42	1950	39.148	18	70	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	1.08393326	86.41902447
48	1950	39.148	18	70	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	1.088429611	86.29179573
55	1950	39.148	18	70	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	1.081123319	86.5
65	1950	39.148	18	70	392.764	2.797	98.511	0.505	60	400	1.083099267	92.8
1	1540	30.84	17	50	383	2.729	99	0.503	60	400	0.199069204	122.1052632

5	1540	30.84	17	70	383	2.729	99	0.503	60	400	0.385231894	118.6215408
10	1540	30.84	17	75	383	2.729	99	0.503	60	400	0.755108112	111.700417
15	1540	30.84	17	72	383	2.729	99	0.503	60	400	1.057818938	106.036092
20	1540	30.84	17	70	383	2.729	99	0.503	60	400	1.078903165	105.641564
25	1540	30.84	17	70	383	2.729	99	0.503	60	400	1.089056378	105.4515771
30	1540	30.84	17	70	383	2.729	99	0.503	60	400	1.084850899	105.53027
36	1540	30.84	17	70	383	2.729	99	0.503	60	400	1.086397776	105.5013248
42	1540	30.84	17	70	383	2.729	99	0.503	60	400	1.086654527	105.4965205
48	1540	30.84	17	70	383	2.729	99	0.503	60	400	1.086627322	105.4970295
55	1540	30.84	17	70	383	2.729	99	0.503	60	400	1.113184436	105
65	1540	30.84	17	70	383	2.729	99	0.503	60	400	1.108101803	100
1	1502	30.067	17.3	50	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	0	179.4947368
6	1502	30.067	17.3	70	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	0.0191435	178.9635538
12	1502	30.067	17.3	75	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	0.024705981	178.8105855
15	1502	30.067	17.3	72	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	0.170554182	174.79976
20	1502	30.067	17.3	70	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	0.305040964	171.1013735
25	1502	30.067	17.3	70	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	0.629781088	162.1710201
30	1502	30.067	17.3	70	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	0.901804019	154.6903895
36	1502	30.067	17.3	70	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	0.954476644	153.2418923
42	1502	30.067	17.3	70	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	0.952077531	153.3078679
48	1502	30.067	17.3	70	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	1.004006772	151.8798138
55	1502	30.067	17.3	70	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	0.999804843	152
65	1502	30.067	17.3	70	384.01	2.649	98.253	0.501	60	400	1.008066951	147
1	3822	76.443	18.4	40	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	-	179.4947368
5	3822	76.443	18.4	60	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	-	179.5381865
10	3822	76.443	18.4	67	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	0.049588289	178.1061078
15	3822	76.443	18.4	78	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	0.967612585	153.2267313
22	3822	76.443	18.4	70	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	0.981248029	152.8571972
28	3822	76.443	18.4	70	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	1.016771935	151.8944638
31	3822	76.443	18.4	70	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	1.01277708	152.0027283
36	3822	76.443	18.4	70	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	1.000755167	152.3285342
42	3822	76.443	18.4	70	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	1.007014689	152.1588949
48	3822	76.443	18.4	70	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	1.037786462	151.3249491
55	3822	76.443	18.4	70	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	1.01286924	152
65	3822	76.443	18.4	70	382.201	2.695	98.393	0.492	60	400	1.055413009	147