

Monitoramento da polimerização do pirrol usando medidas de condutividade elétrica em linha e redes neurais artificiais

C. Z. BRUSAMARELLO¹, L. M. SANTOS², M. AMARAL², A. F. SANTOS², P.H.H. ARAÚJO¹, C. SAYER¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

² Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa
E-mail para contato: csayer@enq.ufsc.br

RESUMO – O polipirrol foi reportado pela primeira vez em 1979, tornando-se um dos mais estudados polímeros condutores para diversos tipos de aplicação incluindo baterias, aparelhos eletrônicos, dispositivos eletrocromáticos, sensores e outras tecnologias avançadas. O esqueleto desta classe de polímeros contém ligações duplas conjugadas, exibindo propriedades como baixo potencial de ionização, elevada afinidade por elétrons e como resultado, pode ser reduzido ou oxidado. Neste trabalho redes neurais artificiais foram propostas para prever conversões baseadas em medidas em linha da condutividade elétrica durante a polimerização oxidativa do pirrol. Como algoritmos de otimização foram utilizados Levenberg-Marquardt e Gradiente Descendente com o termo momentum. Perturbações em linha do aumento de temperatura e aumento da concentração de agente oxidante foram realizadas para verificar a robustez da rede.

1. INTRODUÇÃO

O polipirrol foi reportado pela primeira vez em 1979, tornando-se um dos mais estudados polímeros condutores para diversos tipos de aplicações, incluindo baterias, aparelhos eletrônicos, dispositivos eletrocromáticos, sensores e outras tecnologias avançadas (Eufinger *et al.*, 1996). O esqueleto desta classe de polímeros contém ligações duplas conjugadas, exibindo propriedades como baixo potencial de ionização, elevada afinidade por elétrons e como resultado, pode ser reduzido ou oxidado (Macdiarmid, 1997).

Os polímeros condutores podem ser preparados com uma ampla faixa de propriedades. Por exemplo, as propriedades químicas podem ser manipuladas para produzir materiais capazes de prender ânions simples, ou para torná-los bioativos. Propriedades elétricas podem também ser manipuladas para produzir materiais com diferentes condutividades, capacitância, ou propriedades redox (Wallace *et al.*, 2009). Por estas razões é extremamente importante o desenvolvimento de novas ferramentas para o monitoramento deste tipo de polimerização.

As redes neurais artificiais (RNA) são inspiradas no sistema de neurônios biológicos, aprendem através de exemplos e são bem conhecidas por apresentarem a capacidade de resolverem problemas não lineares complexos sem a necessidade de prévio conhecimento em

sistemas de modelos matemáticos detalhados que capturam a relação entre as entradas e saídas a partir de um dado padrão (Anantawaraskul *et al.*, 2008). Brusamarello *et al.*, (2013) propuseram redes neurais baseadas em medidas de condutividade elétrica para determinar a conversão do pirrol.

Neste trabalho RNAs foram propostas para prever conversões baseadas em medidas em linha da condutividade elétrica durante a polimerização oxidativa do pirrol e verificar sua robustez perante duas perturbações diferentes. O primeiro caso é a adição de agente oxidante, e o segundo caso é o aumento da temperatura de 5°C para 20°C durante o tempo experimental, ambas as perturbações foram inseridas aos 40 minutos de tempo reacional. Para isto, as entradas da rede neural foram definidas nas seguintes variáveis: Condutividade elétrica, temperatura de reação, concentração inicial de agente oxidante e pirrol. Como algoritmo de otimização foi utilizado Levenberg-Marquardt (LM).

2. MATERIAL E MÉTODOS

Pirrol (Pi) (Sigma-Aldrich 98%) foi previamente destilado antes do uso, armazenado em embalagem com N₂ e armazenado em refrigerador em uma temperatura entre 0°C e 4°C. O agente oxidante cloreto de ferro hexahidratado (FeCl₃.6H₂O; Sigma Aldrich) foi usado sem tratamento prévio. Água deionizada foi usada como meio reacional.

2.1. Polimerização do Pirrol

Os experimentos foram realizados em um reator de vidro de borossilicato encamisado com um volume total de 1000 mL e um diâmetro interno de 120 mm. Um banho termostático aquece/resfria com circulação de água interna a camisa do reator, permitindo assim um controle da temperatura. Uma pré-determinada quantidade de FeCl₃.6H₂O foi dissolvida em 50 mL de água deionizada. A solução foi agitada e depois gotejada no reator para início da polimerização. A razão molar Pi/FeCl₃.6H₂O foi de 1:2,3 (mol:mol). A concentração molar de FeCl₃.6H₂O foi variada de 0,5 M até 0,1 M. A quantidade pré-estabelecida de pirrol foi adicionada ao reator e a solução de FeCl₃.6H₂O foi gotejada. O tempo reacional foi de 4 h em duas temperaturas (5°C e 20°C) a 300 rpm. Na Tabela 1 são sumarizadas as reações utilizadas neste trabalho. Os experimentos 9 e 10 são reações realizadas com perturbações, inseridas no sistema aos 40 minutos de reação.

Tabela 1 - Reações de polimerização oxidativa de pirrol

	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8	Exp 9	Exp 10
[FeCl ₃ .6H ₂ O] (M)	0,5	0,5	0,25	0,25	0,1	0,1	0,35	0,35	0,25 → 0,5	0,5
Temperatura (°C)	5	20	5	20	20	5	5	20	20	5 → 20

Em tempos pré-estabelecidos (10, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240 minutos) alíquotas foram coletadas (± 20 g) do meio reacional. As amostras eram então diluídas em uma massa conhecida de água deionizada ($\pm 3^\circ\text{C}$) e armazenadas em um becker de 80 mL. Na sequência as alíquotas retiradas foram pesadas, filtradas a vácuo e lavadas com água deionizada até que a água ficasse incolor (Hsu e Wu, 2012). O filtrado foi então seco em uma estufa de convecção forçada à temperatura de 40°C por 24 h. Após esta etapa, um pó fino foi obtido (polipirrol). A conversão gravimétrica foi calculada pela Equação 1:

$$X = \frac{\left(\frac{PPI_{massa}}{PPr_{massa} * Pi_{add} * \left(1 + 0,33 * \left(\frac{M_{Cl}}{M_{Pi}} \right) \right)} \right)}{MT_{reat}} \quad (1)$$

X = Conversão gravimétrica;

PPI_{massa} = Massa de polipirrol retida no filtro;

PPr_{massa} = Massa de polipirrol removida do meio reacional;

Pi_{add} = Massa de pirrol adicionada no reator;

M_{Cl} = Massa molar do cloro;

M_{Pi} = Massa molar do pirrol;

MT_{reat} = Massa total no reator;

0,33 – É um fator, a cada molécula de $(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})$ existem 0,33 mols de Cl. (Omastová *et al.*, 2003)

O equipamento utilizado para o monitoramento em linha da reação foi o condutivímetro S70 SevenMulti da marca Mettler Toledo, o qual foi acoplado a um computador para aquisição e processamento dos dados obtidos através do software LabX pH 2.1. Os sinais eram coletados a cada 10 segundos.

2.2. Redes Neurais Artificiais

MATLAB[®] versão 7.10 foi utilizado como software para implementação e simulação dos modelos de redes neurais. Modelos cascade-forward com dois diferentes algoritmos de treinamento backpropagation foram testados Levenberg-Marquardt (LM). O desempenho das redes foi avaliada perante ao R^2 de treinamento obtido.

Foram realizadas duas simulações, cada conjunto de dados consiste de 5 variáveis, 4 delas são consideradas como variáveis de entrada (condutividade elétrica, temperatura de reação, concentração inicial de agente oxidante e pirrol) e uma variável de saída (conversão do pirrol).

Na Tabela 2 são apresentadas as simulações realizadas neste trabalho utilizando redes neurais.

Tabela 2 - Simulações realizadas com as redes neurais

Simulação	Treino	Teste	Tipo RN	Algoritmo	Épocas max.
1	Todo conjunto	Exp 9	CFW	LM	1000
2	Todo conjunto	Exp 10	CFW	LM	1000

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho das redes neurais artificiais avaliadas neste trabalho será discutido a seguir de acordo com cada simulação realizada.

3.1. Simulação 1

Os conjuntos que se seguem, 1 e 2, são experimentos que foram testados com perturbações no decorrer da reação. Tais perturbações visam observar como a rede se comporta com situações adversas durante o experimento. Essas situações podem ser da ordem de alteração das características do polímero que está sendo produzido ou problemas/falhas na linha de produção.

Na simulação 1 foi realizado o treino da RN para a predição de uma reação com uma perturbação adicionando mais agente oxidante aos 40 minutos de reação (Exp 9). Na Tabela 3 e na Figura 2 são mostrados os desempenhos das redes testadas.

Tabela 3 - Desempenho das redes neurais para a simulação 2

Rede Neural	Nº neurônios	Algoritmo	R ² treinamento	Épocas
	5	LM	0,9240	10
Cascade Forward	10	LM	0,9692	111
	15	LM	0,9498	46

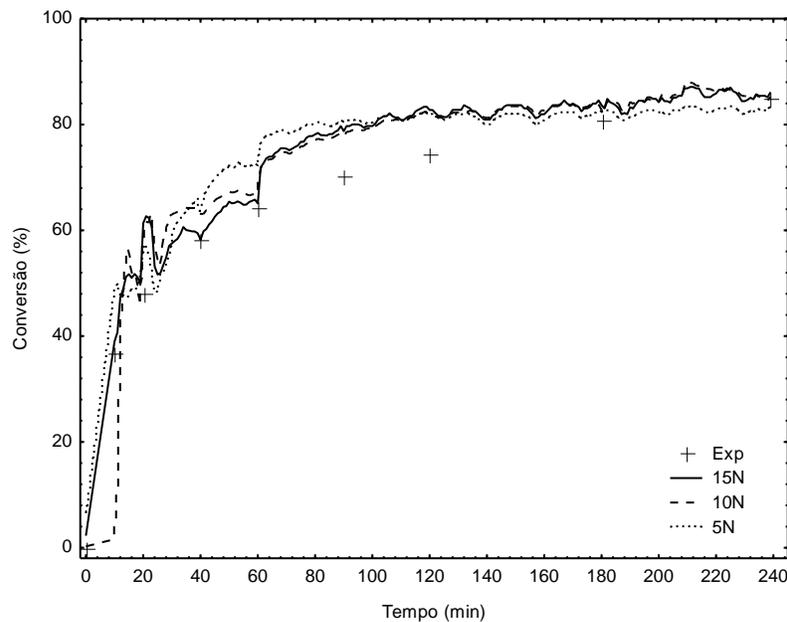


Figura 2 - Predição das redes neurais para os dados da simulação 2.

Observando na Tabela 3 e na Figura 2 é possível verificar que para este conjunto as redes neurais propostas encontraram dificuldades em prever com boa capacidade o conjunto experimental com a perturbação na concentração de agente oxidante. A rede que melhor conseguiu prever os dados experimentais foi a rede com 15 neurônios na camada interna, fato que fica comprovado observando os pontos até 60 minutos e os pontos de 180 a 240 minutos de experimento. Outro importante fator a ser mencionado é que as RNs nos tempos entre 80 e 120 minutos não conseguiram uma maior aproximação dos dados experimentais, fato talvez devido a ruídos contidos nas amostras de treinamento que acabam dificultando a predição por parte das RNs.

3.2. Simulação 2

Na simulação 2 foi realizado o treino da RN para a predição da reação com uma perturbação, o aumento da temperatura (Exp 10), aos 40 minutos de reação. Na Tabela 4 e na Figura 3 são mostrados os desempenhos das redes testadas.

Tabela 4 - Desempenho das redes neurais para a simulação 3

Rede Neural	Nº neurônios	Algoritmo	R ² treinamento	Épocas
	5	LM	0,9730	447
Cascade Forward	10	LM	0,9765	44
	15	LM	0,9892	131

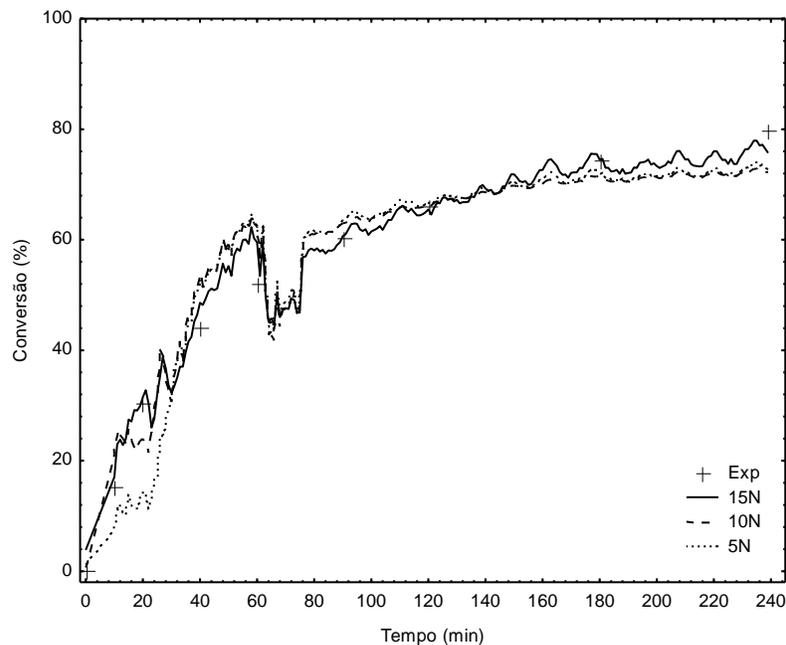


Figura 3 - Predição das redes neurais para os dados da simulação 3.

Observando na Tabela 5 e na Figura 3 é possível verificar que a rede com 15 neurônios na camada interna foi capaz de melhor prever a reação com a perturbação na temperatura. É possível observar que quase todos os pontos com 15 neurônios passaram sobre os pontos experimentais, mostrando a capacidade da rede neural em prever estes dados. As redes testadas parecem sentir a perturbação da temperatura com um atraso, isto é visto entre o intervalo de 60 e 80 minutos, após as redes retomam a tendência dos pontos experimentais, porém os dados de conversão gravimétrica parecem não terem sido afetados de maneira na qual pudessem produzir alterações na conversão gravimétrica, fato este pode ser visto no intervalo de 60 e 80 minutos, onde as conversões destes dois pontos mantem a tendência de crescimento em virtude da temperatura experimental.

Os resultados obtidos com os conjuntos experimentais testados com as redes neurais neste trabalho indicam que é possível combinar medidas em linha de condutividade elétrica do meio reacional juntamente com as redes neurais para monitorar em linha a conversão da polimerização do pirrol. Porém, como a condutividade é afetada por vários fatores, existe a necessidade de conjuntos experimentais robustos que aumentem a capacidade de predição das redes neurais propostas.

4. CONCLUSÕES

Dados experimentais foram utilizados para verificar a possibilidade de treinar modelos de redes neurais cascade-forward para prever a conversão da polimerização do pirrol baseado em medidas de condutividade elétrica em linha e verificar a robustez das redes perante as

perturbações inseridas no sistema. Para isto, as entradas do treinamento da rede neural foram: condutividade elétrica, temperatura de reação, concentração de agente oxidante e pirrol. Como algoritmo de otimização foi utilizado Levenberg-Marquardt. Os desempenhos das redes neurais foram comparados, mostrando boa correlação dos dados experimentais com os dados preditos. As redes cascade-forward usando o algoritmo Levenberg-Marquardt foram capazes de representar de maneira correta quase que toda a conversão. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que é possível combinar medidas em linha de condutividade elétrica com modelos de redes neurais para o monitoramento em linha durante as polimerizações do pirrol.

5. REFERÊNCIAS

- ANANTAWARASKUL, S.; TOUNGSETWUT, M.; PINYAPONG, R. Determination of Operating Conditions of Ethylene/1-Octene Copolymerization Using Artificial Neural Network (ANN). *Macromol. Symp.*, v. 264, n. 1, p. 157–162, 2008.
- BRUSAMARELLO, C. Z.; SANTOS, L.M.; AMARAL, M.; BARRA, G. O.; FORTUNY, M. SANTOS, A.F.; ARAÚJO, SAYER, C.; Monitoring pyrrol polymerization using on-line conductivity measurements and neural networks. *Macromol. Symp.*, v. 333, p. 113-121, 2013.
- EUFINGER, S.; OOIJ, W. J. VAN; RIDGWAY, T. H. DC plasma-polymerization of pyrrole: Comparison of films formed on anode and cathode. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 61, n. 9, p. 1503–1514, 1996.
- HSU, F.-H.; WU, T.-M. In situ synthesis and characterization of conductive polypyrrole/graphene composites with improved solubility and conductivity. *Synth. Met.*, v. 162, n. 7-8, p. 682–687, 2012.
- MACDIARMID, A. G. Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? *Synth. Met.*, v. 84, n. 1-3, p. 27–34, 1997.
- OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; KOVÁROVÁ, J.; STEJSKAL, J. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synth. Met.*, v. 138, n. 138, p. 447–455, 2003.
- WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; TEASDALE, P. R. *Conductive Electroactive Polymers - Intelligent Polymer Systems*. 3rd ed. Boca Raton, FL, 2009.