



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação de Técnicas de Modelagem Empírica para a Densidade de PEAD de um Reator *Slurry*

Autor: Henrique Binotto Menegolla

Orientador: Prof Dr Pedro Rafael Fernandes Bolognese

Porto Alegre, dezembro de 2015

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Polimerização	2
2.1.1 Polietileno	2
2.2 Modelagem	3
2.2.1 Métodos de Análise e Regressão	5
2.2.2 Métodos de Aprendizagem Computacional	7
3 Estudo de Caso	10
3.1 Obtenção dos Dados de Processo	11
4 Materiais e Métodos	13
4.1 Materiais	13
4.2 Método	13
4.3 Avaliação Preliminar dos Métodos	13
4.3.1 Defasagem dos dados no tempo	15
4.3.2 Interpolação dos dados de densidade	16
4.3.3 Redução do número de variáveis de entrada do modelo	16
5 Resultados	17
5.1 Resultados da técnica SVM	18
5.2 Resultados obtidos pela técnica NN	22
5.3 Avaliação	26
6 Conclusões e Trabalhos Futuros	27
7 Referências	28

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, pelo exemplo de dedicação e otimismo. Por todo carinho, compreensão, incentivo e principalmente por todos os ensinamentos passados durante todos esses anos. Agradeço ao meu irmão, Arthur, por ser tão companheiro e exigir o meu melhor sempre.

Gostaria de agradecer o meu orientador, pela paciência, determinação, conselhos e tempo dedicado para realização deste trabalho. Agradeço também àqueles amigos, inseparáveis, que nunca me deixaram esmorecer e de uma forma ou outra me incentivaram a concluir esta tarefa. Não poderia deixar de agradecer também todos aqueles que participaram da minha formação, professores e colegas.

Resumo

Modelos matemáticos tem ampla aplicação da indústria química. Têm a função de simular sistemas reais, podendo serem utilizados para pesquisa, desenvolvimento de novas tecnologias e controle de plantas industriais. Baseiam-se no equilíbrio entre a precisão e simplicidade.

As propriedades dos polímeros são influenciadas pelas inúmeras variáveis envolvidas no seu processo produtivo. A especificação dessas propriedades é feita pela operação ajustando as variáveis da planta, por vezes, iterativamente, dependendo de análises laboratoriais para obtenção de resultados, que possuem uma dinâmica muito mais lenta em comparação a dinâmica da reação. Para minimizar o tempo para esta especificação, um modelo preditivo seria muito útil.

Neste presente trabalho, foram testados métodos de regressão multivariável não linear para obtenção de modelos para densidade de polietileno em processo *slurry*. Foram testadas algumas alternativas para verificar a melhoria do ajuste e da performance dos modelos obtidos. Os métodos baseados em redes neurais são comparados entre si e são discutidos sobre sua aplicabilidade.

Palavras-Chave: Modelo, Densidade, Polímero, Redes Neurais, Support Vector Machines.

Lista de Figuras

Figura 2.1 Evolução e Campos das Técnicas de Análise. Retirada de Facchin (2005).....	4
Figura 2.2 Conjunto de dados exemplificando o tratamento primário.	4
Figura 2.3 Representação gráfica de um problema PCA. Retirada de Facchin (2005).....	5
Figura 2.4 Algoritmo NIPALS para análise PCA. Retirada de Facchin (2005). Erro! Indicador não definido.	
Figura 2.5 Exemplo simples das partes constituintes de uma rede neural.....	7
Figura 2.6 Exemplo de estrutura mais complexa de rede.....	8
Figura 2.7 Método de Redes Neurais Híbrida com algoritmo de lógica <i>fuzzy</i>	9
Figura 3.1 Fluxograma simplificado do processo	10
Figura 4.1 Histograma dos erros e comparativo de regressão utilizando SVM.	14
Figura 4.2 Histograma dos erros e comparativo de regressão utilizando NN.	15
Figura 4.3 Exemplo da interpolação feita entre os resultados laboratoriais.	16
Figura 5.1 Análise PCA da base de dados.	17
Figura 5.2 Comparativo entre dados da planta e predição do modelo SVM.....	18
Figura 5.3 Resultado da regressão SVM com valores interpolados das análises de densidade	19
Figura 5.4 Comparativo entre dados experimentais e dados preditos pelo ajuste por SVM e histograma dos erros.....	19
Figura 5.5 6 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por SVM com as variáveis reduzidas por PCA	20
Figura 5.6 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por SVM com as variáveis reduzidas de acordo com o conhecimento do processo e histograma dos erros.	21
Figura 5.7 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por SVM com as variáveis reduzidas de acordo com o conhecimento do processo e histograma dos erros	21
Figura 5.8 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN dados corrigidos pelos tempos de residência e histograma dos erros.....	22
Figura 5.9 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN com os dados interpolados.....	23
Figura 5.10 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN com dados interpolados e corrigidos pelos tempos de residência e histograma dos erros	23
Figura 5.11 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN com redução de variáveis por PCA e histograma dos erros.....	24
Figura 5.12 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN com redução de variáveis por <i>Stepwise</i> e histograma dos erros.....	25
Figura 5.13 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN e histograma dos erros.....	25

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 Variáveis de Acompanhamento de Processo	11
Tabela 3.2 Características dos dados laboratoriais	12
Tabela 5.1 Resultados das regressões sem tratamento.....	14
Tabela 4.2 Variáveis selecionadas pela influência no processo	16
Tabela 5.2 Resultados do SVM com os dados defasados no tempo em comparação com os resultados originais do SVM	18
Tabela 5.3 Resultados por SVM utilizando valores interpolados das análises de densidade	18
Tabela 5.4 Resultados de regressão SVM com valores interpolados das análises de densidade e variáveis de entrada defasadas	19
Tabela 5.5 Resultados da regressão SVM após redução de variáveis por PCA e dados sem tratamento.....	20
Tabela 5.6 Resultados obtidos por SVM para o sistema com as variáveis eleitas pelo método <i>Stepwise</i>	20
Tabela 5.7 Resultados obtidos por SVM para o sistema com as variáveis reduzidas de acordo com o conhecimento do processo	21
Tabela 5.8 Resultados do modelo NN para os dados corrigidos pelo tempo de residência	22
Tabela 5.9 Resultados do modelo NN utilizando interpolação das análises de densidade	22
Tabela 5.10 Resultados do modelo NN com dados interpolados e defasados de acordo com o tempo de residência	23
Tabela 5.11 Resultados do modelo NN utilizando os 20 primeiros principais componentes da análise PCA	24
Tabela 5.12 Resultados da regressão por NN a partir das variáveis selecionadas por <i>Stepwise</i>	24
Tabela 5.13 Resultados obtidos por NN com as 18 variáveis.....	25
Tabela 5.14 Resultados dos Modelos Obtidos	26

Lista de Abreviaturas e Siglas

PEAD	polietileno de alta densidade
PEBD	polietileno de baixa densidade
PE	polietileno
PEBDL	polietileno de baixa densidade linear
NN	redes neurais
SVM	<i>Support Vector Machines</i>
R ²	coeficiente de determinação
MSE	erro médio quadrático
SMO	otimização por minimização sequencial
PC	principal componente
PCA	Análise de Principais Componentes
PCR	Regressão de Principais Componentes
PLS	Mínimos Quadrados Parcial
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
C ₂	Eteno
C ₄	Buteno

1 Introdução

As características morfológicas e moleculares de uma resina petroquímica estão diretamente relacionadas com as propriedades de uso final do polímero, tais como o índice de fluidez, a estabilidade térmica e a rigidez. Assim, para obtenção de um produto com propriedades especificadas é imprescindível o controle sobre as variáveis de processo. Entretanto, o desafio para este controle reside no fato da natureza não linear e multivariável do sistema (Schork, Deshpande, & Leffew, 1993).

As propriedades de um polímero são resultado das condições do seu processo produtivo, sendo que algumas características do processo afetam mais diretamente a densidade. Por exemplo, a diferença entre um polietileno de baixa densidade (PEBD) e um polietileno de alta densidade (PEAD) está na estrutura da cadeia, sendo o primeiro mais ramificado que o segundo. A ramificação dificulta o empacotamento das cadeias que reduz a densidade.

A temperatura também influencia a densidade, mas de forma indireta, assim como o tempo de residência e a presença de impurezas em alguns processos. (Canevarolo Jr., 2006) A densidade do polímero é a maior dificuldade em termos de especificação, uma vez que o resultado desta análise é conhecido apenas 8 horas após a amostragem. Deste modo, seria muito conveniente a disponibilidade de um modelo preditivo para a mesma, de forma a diminuir o tempo necessário para atingir a especificação das propriedades do produto final.

Sendo assim, modelos que permitam a predição de propriedades destes polímeros são de grande importância por facilitarem o controle das propriedades reduzindo a dependência do processo de análises laboratoriais e reduzindo o tempo requerido para correção das variáveis do processo necessária para atingir as propriedades meta da produção.

A modelagem é basicamente dividida em modelos fenomenológicos, os quais se utilizam do conhecimento e fundamentação teórica do processo para seu desenvolvimento e obtenção; e modelos empíricos, que são obtidos através de aplicações de análises matemáticas e estatísticas de dados do sistema coletados previamente.

No presente trabalho foram propostas diferentes formas de análise de variáveis para propor um modelo que fosse capaz de prever a densidade do polietileno produzido em um processo *slurry*. Para tanto foram comparados dois métodos de regressão multivariável não linear nas diferentes situações propostas.

O trabalho está estruturado da seguinte forma, primeiramente é apresentada uma revisão de alguns conceitos importantes para o trabalho. Em seguida é feita a descrição do processo produtivo para uma melhor compreensão do trabalho realizado. Por fim, a metodologia explica os procedimentos executados, a coleta dos dados, os tratamentos feitos e posteriormente os resultados obtidos.

2 Revisão Bibliográfica

Nesta seção são apresentados conceitos fundamentais para o melhor entendimento deste trabalho.

2.1 Polimerização

A polimerização é a produção de uma macromolécula de alta massa molecular, o polímero, a partir do conjunto de reações ligando moléculas-base, chamadas de monômeros. O processo é complexo e influenciado por uma ampla gama de variáveis inerentes tanto ao método quanto a natureza dos reagentes utilizados.

O processo pode ser classificado de acordo com o número de monômeros diferentes, tipo de reação química (devido à natureza dos monômeros envolvidos), cinética de reação e tipo de arranjo físico. No caso da polimerização de apenas um tipo de monômero fala-se homopolimerização, quando há a polimerização com dois monômeros diferentes, é chamada copolimerização e por fim três chama-se terpolimerização.

Dentre os mecanismos cinéticos de reação, se destaca a polimerização em cadeia ou poliadição, que consiste na formação da longa cadeia polimérica devido a sucessivas reações da cadeia em crescimento com os monômeros devido à instabilização da dupla ligação presente nestes.

A reação ocorre basicamente em três etapas distintas; a partida da reação, chamada de iniciação, propagação onde o centro ativo da cadeia, criado na iniciação, promove o crescimento da mesma pela incorporação dos monômeros e, conclui-se a reação pela morte do centro ativo.

Em qualquer processo de polimerização há a produção de inúmeras cadeias simultaneamente, o que implica em métodos de produção diferenciados para melhor controle das propriedades finais do polímero formado e também da reação em si, uma vez que o processo é altamente exotérmico. Entre os principais arranjos físicos, existem os de polimerização em massa, em solução, suspensão e emulsão.

A polimerização em suspensão é amplamente utilizada pois facilita o controle térmico da reação. Composta pela combinação de iniciador, monômeros e solvente, é conhecida como técnica em lama, ou *slurry*, quando o polímero é insolúvel no meio onde ocorre a polimerização.

2.1.1 Polietileno

Os polímeros são classificados em três grandes classes, os plásticos, as borrachas e as fibras, de acordo com seus monômeros e tipo de ligação podendo ainda serem classificados através de sua estrutura química, do seu modo de preparo, seu comportamento e desempenho mecânico.

O polietileno (PE), polímero deste trabalho, é considerado um termoplástico *commoditie* de olefinas obtido por poliadição, produzido através de adição etênica.

Existem diferentes tipos de polietileno, por exemplo o PE de baixa densidade - PEBD, o PE de baixa densidade linear - PEBDL e PE de alta densidade - PEAD, que podem ser obtidos por diferentes métodos.

O PEAD possui uma das estruturas mais puras entre os citados acima. Consiste em uma cadeia com poucas ramificações, e um alto grau de cristalinidade. Alguns são copolimerizados com uma pequena quantidade de 1-alcenos para um controle do grau de densidade. Estas resinas possuem densidades entre 0.94 a 0.97 g/cm³. (Peacock, 2000)

A produção de PEAD tem poucos métodos usados comercialmente e o mais utilizado é por intermédio de catalisadores Ziegler-Natta. Resumidamente, o catalisador de Karl

Ziegler e Giulio Natta consiste na combinação de metais de transição suportados em forma de óxidos com sais metálicos dos grupos IV – VIII. Os catalisadores deste tipo mais importantes são sólidos em suspensão no meio reacional. (Rudin, 1982)

2.2 Modelagem

Modelos são amplamente usados em todas as esferas da engenharia química, para pesquisa, desenvolvimento, controle de plantas industriais e inclusive para negócios e estudos econômicos. (Luyben, 1996)

Modelos são tentativas de representações de sistemas reais. O processo de modelagem em si busca a obtenção de modelos precisos, entretanto, os mais simples possíveis.

Os modelos matemáticos são divididos, essencialmente pela sua forma de obtenção, em dois grandes grupos: empíricos e fenomenológicos. É possível citar também os modelos análogos, sendo estes, como o próprio nome já explicita, modelos que se utilizam de equações de outros modelos, ditos análogos.

Modelos empíricos atuam como caixas-pretas do sistema. Um modelo capaz de representar a relação entre a entrada e saída do processo, este obtido através da aplicação de métodos matemáticos nos dados do sistema em estudo. São construídos a partir de uma análise estatística de observações experimentais, utilizando-se técnicas de regressão.

Diferentemente, os modelos fenomenológicos exigem um conhecimento elevado do sistema bem como conhecimentos fundamentais das leis da física e química e princípios de conservação de massa, energia e quantidade de movimento envolvidos no sistema em estudo. Devido a fundamentação teórica mais consistente possuem alta capacidade de extrapolação, embora, assim como os modelos empíricos, acabem se utilizando de dados obtidos experimentalmente, ou empiricamente, para obtenção de alguns parâmetros.

Também são aceitos, em outra categoria, modelos que mesclam as classificações dos primeiros, tendo-se um conhecimento parcial do processo sem que haja a compreensão total do mesmo e/ou método de produção, assim simplificando a modelagem. Exemplo muito pertinente deste tipo de modelo é utilizado por Mohr (2014) em uma planta similar à deste trabalho, porém para o índice de fluidez do polímero.

Ainda que a maioria dos processos industriais seja completamente atrelada a computação processual, há uma gigantesca quantidade de dados sendo coletados e armazenados e uma parcela muito reduzida destes são analisados e interpretados. (Kourti & MacGregor, 1995)

Para a construção de um modelo (empírico, por exemplo) dado um certo bloco de informações e variáveis e propriedades, deve-se partir primeiramente para uma análise dos dados. Para tanto, são necessárias técnicas de análise e regressão multivariáveis. O histórico e evolução das principais técnicas são apresentados na Tabela 2.1 abaixo:

Tabela 2.1 Evolução e Campos das Técnicas de Análise. Retirada de Facchin (2005)

	Comunidade	Palavras Chave	Época
MLR <i>Multiple Linear Regression</i>	Todas	Ajuste	1800
PCA <i>Principal Component Analysis</i>	Quase todas	Compressão de Dados	1930
PLS <i>Partial Least Squares</i>	Quimiometria	Calibração de modelos	1970
CCA <i>Canonical Correlation Analysis</i>	Estatísticos	Variáveis canônicas	1960
FA <i>Factor Analysis</i>	Ciências Sociais	Fatores ocultos	1930
ICA <i>Independent Canonical Analysis</i>	Redes Neurais	Reconhecimento de Padrões	1990
SSI <i>SubSpace Identification</i>	Teóricos de Controle	Identificação de Sistemas	1990
NNR <i>Neural Network Regression</i>	Quase todas	Aprendizagem	1980

Segundo Geladi & Kowalski (1986), existem essencialmente três maneiras de se tratar variáveis:

1. Quando todas as variáveis são tratadas em bloco e tem a mesma unidade;
2. Quando as variáveis do bloco estão em unidades diferentes (i.e., ppm, %, kg);
3. Quando é sabido que uma variável não influencia tanto no modelo.

Para estes casos é necessário respectivamente: nenhum tratamento; uma centralização em relação ao desvio padrão de cada variável; e para o último caso a atribuição de pesos para as variáveis de acordo com a sua influência no modelo. Para todos os casos é de suma importância a centralização da base de dados em relação à média

A Figura 2.1 ilustra a variância de um dado conjunto de dados sendo: A - os dados sem tratamento; B - os dados tratados centrados em suas respectivas médias; C - Representa a centralização em relação ao desvio padrão e D - os dados completamente centrados, tanto em relação à média quanto em relação ao desvio padrão. O processo de pré-tratamento facilita os processos de análise e posteriormente regressão dos dados.

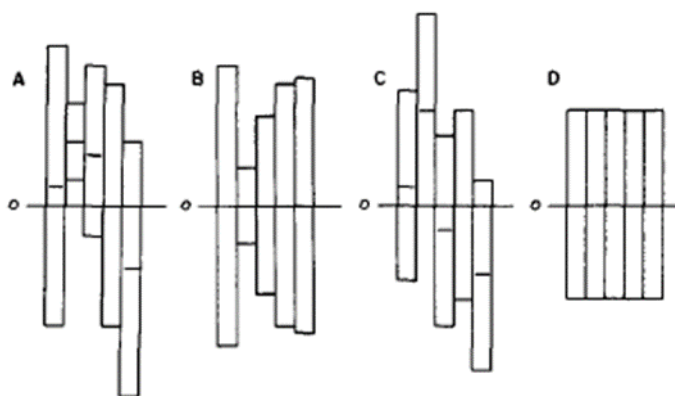


Figura 2.1 Conjunto de dados exemplificando o tratamento primário.
Retirada de Geladi & Kowalski (1986)

A partir deste prévio tratamento é possível partir para uma análise multivariável do bloco de dados com, por exemplo, os métodos previamente citados na Tabela 2.1.

2.2.1 Métodos de Análise e Regressão

A capacidade de extrair informação de análises químicas passa pelo uso de ferramentas matemáticas variadas entre elas, análise PCA e PLS.

Van der BERG (2003) explica que PCA cria novas variáveis a partir da combinação linear das variáveis originais, de modo a explicar o máximo de informações possível dos dados filtrando as informações redundantes dos dados originais e removendo ruído.

Graficamente PCA pode ser representado como vemos na Figura 2.2, e esta representação das variáveis de X em seus novos componentes, que possuem uma maior ortogonalidade, facilita a inversão e possibilita a regressão dos dados. Porém se deve ao fato da decomposição nas principais componentes não levar em consideração o vetor resposta, a possibilidade do descarte de informação útil junto com o ruído pela extração das direções da matriz original.

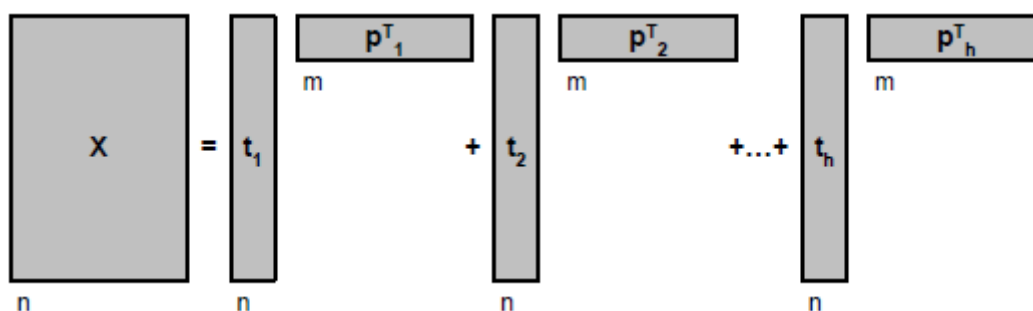


Figura 2.2 Representação gráfica de um problema PCA. Retirada de Facchin (2005).

Onde X seria o bloco de dados, os vetores t_h contém os dados combinados (os vetores de principal componente) e os vetores p_h^T atuam como vetores posto, dando a posição de cada vetor principal componente de acordo com a sua variância. A soma dos h vetores caracteriza um bloco com as mesmas dimensões de X, porém é possível calcular a variância de cada coluna podendo assim ser feita uma redução no número de variáveis.

Feita a análise, é possível fazer uma regressão utilizando os vetores de principais componentes, através do método complementar ao PCA, o PCR – *Principal Component Regression*. O método em si consiste na substituição da matriz de entrada X pelos principais componentes, ou PCs, a exemplo do que ocorre na Equação 2.1.

$$Y = X \cdot b = PC \cdot b \quad (2.1)$$

A obtenção do modelo é possível através da aplicação do método de mínimos quadrados apresentada na Equação 2.2.

$$b = (PC^T \cdot PC)^{-1} \cdot PC^T \cdot Y \quad (2.2)$$

Onde Y é o vetor das variáveis de saída, X a matriz das variáveis de entrada do modelo, PC a matriz de principais componentes - PC^T representa a transposta - e b é o vetor resposta, contendo a estimativa dos parâmetros do modelo.

Em sequência podemos destacar o método de mínimos quadrados parciais, ou PLS – *Partial Least Squares* ou ainda *Projection to Latent Structures*, uma metodologia desenvolvida no final da década de 60 para aplicação na área da economia sendo posteriormente expandida para a área da quimiometria, o estudo de dados multivariáveis para extração de informação útil através da aplicação de ferramentas matemáticas e estatísticas, temos as ferramentas de aprendizagem computacional. (Reddy, 2011).

Similar ao PCA, para o PLS há a concentração da informação útil da base de dados X , mas, é feita simultaneamente uma concentração da informação útil das informações dos vetores resposta – Y .

Para sistemas lineares é possível a obtenção de modelos diretamente em termos das variáveis de entrada, tanto por PCA quanto por PLS. Porém para sistemas com alto grau de não-linearidade, como o caso da polimerização, os modelos lineares não possuem eficiência apreciável. (B. Li, Martin, & Morris, 2001)

Modelos não lineares, são resultado de sistemas onde uma dada variável de resposta não se relaciona linearmente com as entradas presentes no modelo, apresentando considerável curvatura ou complexidade. Para contornar isto, modificações vem sendo propostas e estudadas nos métodos PLS, como o Q-PLS, Box-Tidwell PLS e mais um número razoável de outras proposições feitas por diferentes autores como Baffi, Martin, & Morris (2000) e Henningsson et al. (2001).

O método Q-PLS começou a ser desenvolvida por Wold, Kettaneh-Wold, & Skagerberg (1989) e foi aprimorada por Baffi et al. (1999) para possibilitar a utilização de funções pré-estabelecidas para o mapeamento das relações não lineares entre dos sistemas, mesmo que em relação aos parâmetros continue linear. A utilização de funções quadráticas, caso particular do desenvolvimento feito, dá o nome do método *Quadratic Partial Least Square*.

Seguindo o desenvolvimento não linear para PLS, Li et al. (2001) propuseram o algoritmo BTPLS – *Box Tidwell Based PLS*, que atualiza a matriz das variáveis de entrada a cada componente principal que é extraído. Essa modificação caracteriza uma maior flexibilidade para revelar as relações existentes entre as variáveis de entrada e saída.

Adaptações para não linearidade do sistema para as técnicas de PCA como as propostas e implementadas nos trabalhos de Vigario (2002), Scholz (2002), Scholz et al. (2005) e Scholz (2012).

Ainda assim o algoritmo mais difundido para adequação dos métodos lineares é o NIPALS – *Nonlinear Iterative Partial Least Squares*, que possui um parâmetro funcional no algoritmo e separa os componentes principais iterativamente um a um. O procedimento altera a forma com que as análises de PLS são obtidas podendo também ser utilizada para análises PCA, sendo que cada um possui a sua implementação própria. O algoritmo NIPALS para o método de principal componente é apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Algoritmo NIPALS para análise PCA. Retirada de Facchin (2005).

Passo	Sumário do Passo	Computação
0	Escalonar a matriz X	
1	Escolher um vetor de X como aproximação inicial para t_h	
2	Cálculo p_h	$p_h^T = (t_h^T \cdot X) / (t_h^T \cdot t_h)$
3	Normalizar p_h	$p_h^T = p_h^T / \ p_h^T\ $
4	Calcular t_h	$t_h^T = (X \cdot p_h) / (p_h^T \cdot p_h)$
5	Verificar convergência de t_h , se positiva, avançar para 6, caso contrário voltar para 2	
6	Obter matriz residual F	$F = X - t_h \cdot p_h^T$
7	Para mais componentes, igualar X a F e voltar ao passo 1	$X = F$

Podemos destacar ainda o método *Stepwise*, que em português é também conhecido como abordagem *top-down* ou de cima para baixo. O método analisa a base de dados, fazendo uso de uma função de semelhança produzindo um modelo linear que faz um

processo iterativo adicionando as variáveis em caso de melhora. O critério é feito através de testes de hipótese nula que indicam a inclusão ou não da variável e o método pode ser utilizado para redução do número de variáveis de sistemas não lineares. (Peduzzi, Hardy, & Holford, 1980)

2.2.2 Métodos de Aprendizagem Computacional

Seguindo a linha cronológica de métodos de modelagem com boa aplicabilidade em quimiometria, as técnicas avançadas de estatística utilizadas em ferramentas de aprendizagem computacional proporcionam métodos de regressão com aplicabilidade em diversos campos, principalmente para sistemas multivariáveis com não linearidade. Podemos citar como exemplo destas técnicas como as redes neurais e *Support Vector Machine*.

As redes neurais são um método de modelagem que pode ser aplicado a problemas com relações complexas entre as variáveis de saída e de entrada. Relações geralmente caracterizadas pela inter-relação entre variáveis de formas não conhecidas completamente. O nome vem da semelhança entre o sistema neural biológico e a estrutura computacional composta de núcleos de processamento altamente conectados, os neurônios.

A estrutura típica da rede, exemplificada pela Figura 2.3, consiste em três camadas: entrada, neurônios e saída. Os dados de entrada são coletados na camada de entrada, enviados para os diferentes núcleos de processamento que constituem a chamada camada escondida das redes neurais. (Kohonen, 1988)

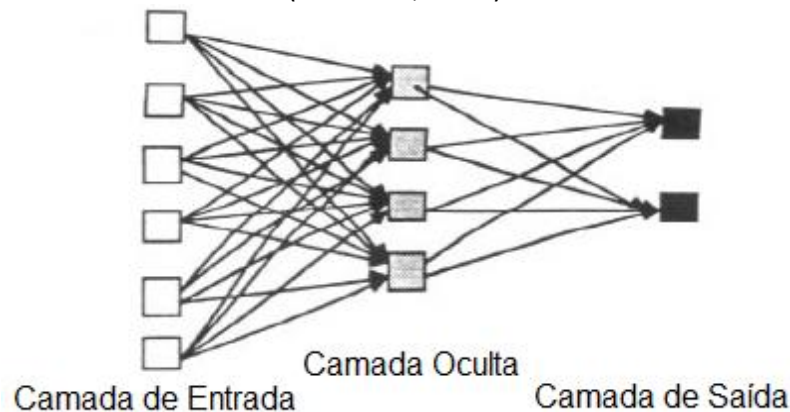


Figura 2.3 Exemplo simples das partes constituintes de uma rede neural.
Adaptada de Kohonen (1988)

A estrutura desta camada pode ser muito mais complexa como demonstrado pela Figura 2.4, ali é construído o modelo através principalmente de dois termos: peso e função transferência, responsável pela geração das saídas.

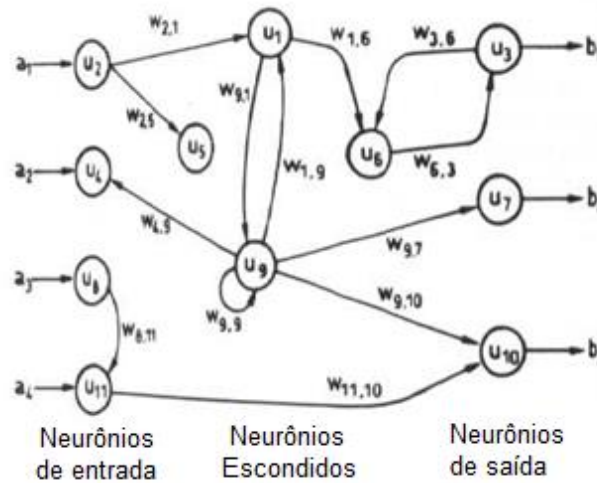


Figura 2.4 Exemplo de estrutura mais complexa de rede.
Adaptada de (Grossberg, 1988)

Os valores de saída podem ser calculados nos neurônios por várias funções transferência diferentes, entre elas, *hard line*, *pure line*, logaritmo sigmoid, tangente sigmoid, tangente hiperbólica, função Gaussiana e base triangular. As redes comparam então os valores calculados com os resultados esperados e avalia a diferença entre eles. A rede que entra em cada núcleo é a soma de todas as variáveis de entrada, cada uma multiplicada por um peso e somados ainda a um termo complementar de peso, o *bias*. A Equação 2.3 mostra a função de ativação.

$$y = F\left(\sum_{i=1}^n (w_i \cdot X_i) + b\right) \quad (2.3)$$

Onde y representa o valor calculado, F a função de ativação, X os valores de entrada, w os fatores de peso atribuídos para cada dado de entrada e b o *bias*.

Aí entra o fator de aprendizagem computacional. O método das redes neurais consiste no treinamento dos neurônios com a finalidade de diminuir o erro entre o modelo e o vetor de respostas, buscando a solução ótima. O treinamento dos núcleos, assim como as funções de transferência, são diversos e devem ser citados os mais importantes como o Levenberg–Marquardt, o quasi-Newton, o gradiente conjugado e o gradiente conjugados escalonado. (Rahimi-Ajdadi & Abbaspour-Gilandeh, 2011)

O número de núcleos e número de camadas podem variar, aumentando a complexidade do sistema. Mas para que o modelo desenvolvido pelas redes neurais seja robusto a escolha das variáveis de entrada e a base de dados utilizada são os fatores críticos. Os fatores que podem afetar a qualidade do modelo são a falta de dados experimentais, a não consideração de variáveis de entrada, ou o atingimento de mínimos locais na estimação de parâmetros (Monemian et al., 2010). Entretanto, deve-se ressaltar que um modelo com ajuste perfeito dos dados provavelmente incorre na superparametrização, não sendo um modelo com boa extrapolação da capacidade preditiva.

Mais recente ainda é a combinação entre os métodos de aprendizagem computacional e algoritmos inteligentes de otimização, combinação chamada de redes neurais híbridas. A Figura 2.5 traz um exemplo de uma rede neural híbrida utilizado por Li et al., (2013) com um algoritmo *fuzzy logic*. Ainda são reconhecidos os algoritmos de enxame de partículas, colônia de formigas, teoria do caos e assim por diante.

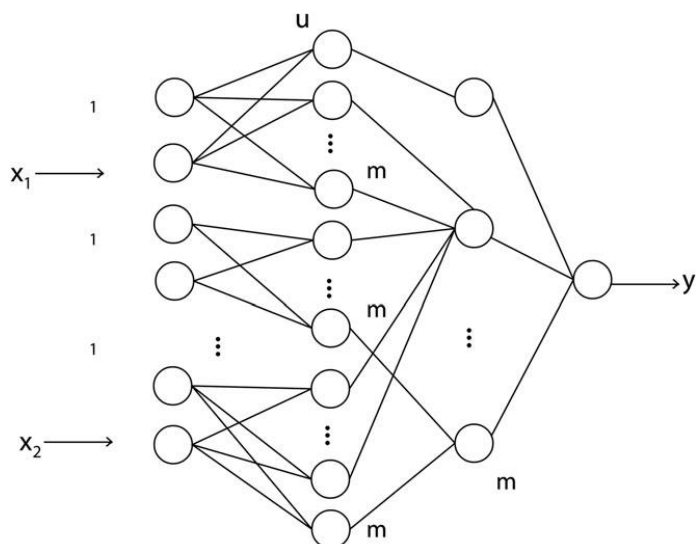


Figura 2.5 Método de Redes Neurais Híbrida com algoritmo de lógica *fuzzy*.
Retirada de Li et al., (2013)

As técnicas de *Support Vector Machines* (SVM) são muito similares as técnicas convencionais de redes neurais, possuindo um algoritmo de classificação incluso. O método produz o modelo a partir de uma parte da base de dados que são classificados e separados em sistemas utilizando-os para o treinamento do modelo. São um desenvolvimento significativo das redes neurais, baseados em aprendizado estatístico e funções *kernel* (funções centrais baseadas em redes neurais). A regressão SVM aplica um princípio de minimização para reduzir o limite superior de generalização de erro ao invés de minimizar o erro de treinamento como a maioria dos métodos de redes neurais. (Hung & Hong, 2009)

Simplificando, para uma dada tarefa de aprendizado, a melhor performance generalizada será alcançada se for encontrado o balanço correto entre a acurácia contida naqueles dados de treinamento e na capacidade de aprendizado da máquina. (Burges, 1998)

3 Estudo de Caso

O sistema em estudo é um processo de produção de polietileno de alta densidade, PEAD, que consiste na polimerização em suspensão (*slurry*) utilizando catalisadores Ziegler-Nata e tendo n-hexano como agente de suspensão. A parte deste sistema em foco neste trabalho é a seção de reação ilustrada na Figura 3.1.

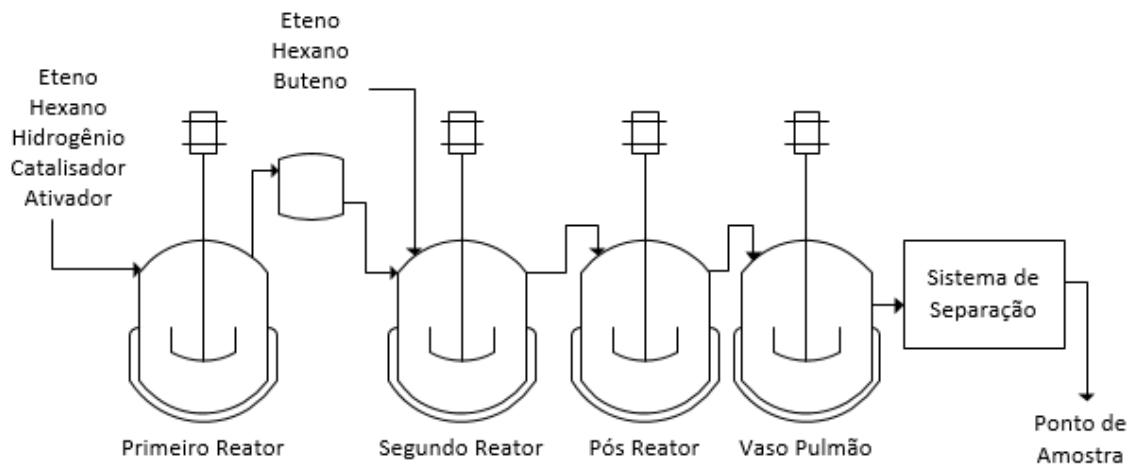


Figura 3.1 Fluxograma simplificado do processo

A produção é feita em dois reatores CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) em série e um *pós-reator*. Todos são encamisados com circulação de água para resfriamento, uma vez que a reação é exotérmica. A alimentação de n-hexano se dá continuamente em ambos os reatores, sendo por vezes alimentado puro (fresco) e por vezes em mistura com o solvente recuperado na seção de separação. O monômero é alimentado também em ambos os reatores, em forma gasosa, por meio de *inserts* pelo fundo dos reatores. Há uma solubilização deste gás no solvente, no qual se encontram as partículas sólidas do catalisador, que através dos seus sítios ativos promovem o crescimento da cadeia polimérica. O catalisador é alimentado no primeiro reator apenas também na forma de suspensão. Para proteção do catalisador contra impurezas e contaminantes de reação é adicionado um composto de alquil-alumínio.

Além destes há a adição de hidrogênio, na forma gasosa, para regular o tamanho das cadeias além de controlar algumas propriedades do polímero final, como a massa molar e o índice de fluidez, já que este atua como um terminador de cadeias. Sua entrada se dá apenas no primeiro reator, sendo sua influência no segundo reator controlada por uma vazão de purga gasosa.

A lama, composta basicamente da mistura do polímero formado e n-hexano, é então enviada para separação dos monômeros não-reagidos. Após o sistema de separação, ou secagem neste caso, há uma leve alteração em algumas propriedades do polímero, porém a densidade não é tão sensível a estas operações, sendo desnecessária sua descrição neste trabalho.

O comonômero utilizado, o buteno, é alimentado da mesma forma, gasoso por meio de *insert* na fase líquida, porém apenas no segundo reator. Tem a função de inserir cadeias laterais, criando ramificações na cadeia principal, reduzindo a compactação das moléculas, reduzindo a cristalinidade do polímero, aumentando seu índice de fluidez e diminuindo sua densidade.

O processo produtivo se dá com temperatura entre 80 e 90°C, pressão do primeiro reator em torno de 5 a 10 bar e pressão menor no segundo. Os tempos de residência dependem da carga da planta, tanto de eteno quanto de n-hexano, e do nível nos

reatores. Os valores usuais são de 4h e 2h, respectivamente, para o primeiro e segundo reator. O *pós-reator* possui um tempo de residência similar ao segundo reator e entre o sistema de separação e o ponto de amostragem do polímero para controle de qualidade (no caso do PEAD, o índice de fluidez e a densidade do polímero), o tempo de residência é em torno de 1h. A composição da fase gasosa no topo dos reatores é analisada por cromatógrafo, e estes valores são empregados para controle da operação.

Cada *grade* produzido tem características e propriedades diferentes, necessitando assim de condições distintas de operação. Devido à complexidade da planta e do processo polimerização em si, não há uma reprodutibilidade perfeita das condições, sendo necessário por vezes um ajuste manual das variáveis de operação. Estes ajustes são necessários para obtenção das características do polímero resultante e são feitos por tentativa e erro pelo pessoal de operação, a partir dos resultados de análises laboratoriais.

3.1 Obtenção dos Dados de Processo

Foram utilizados três anos de dados de campanhas ocorridas até 2015. Utilizando os dados armazenados no historiador de dados do processo (PI), foi feita a coleta de um total de 49 variáveis, apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, referentes a medições existentes no primeiro e segundo reator, bem como algumas medições no sistema entre reatores e pós-reator, em médias de uma hora, gerando o conjunto de dados empregado para no trabalho para o desenvolvimento dos modelos. Os dados foram primeiramente exportados para o Excel, onde foi feita uma inspeção visual dos dados, e posteriormente para o MATLAB a fim de ajustar os modelos.

Tabela 3.1 Variáveis de Acompanhamento de Processo

Primeiro Reator	Segundo Reator	Pós-Reator
Vazão C2	Vazão C2	
Vazão H2	Vazão H2	
Pressão Parcial C2	Pressão Parcial C2	
Pressão Parcial H2	Pressão Parcial H2	
Temperatura	Temperatura	
Pressão Total	Pressão Total	
%C2 fase gás (mol)	%C2 fase gás (mol)	
%H2 fase gás (mol)	%H2 fase gás (mol)	%H2 fase gás (mol)
%C4 fase gás (mol)	%C4 fase gás (mol)	%C4 fase gás (mol)
%N2 fase gás (mol)	%N2 fase gás (mol)	%N2 fase gás (mol)
relação %H2/%C2	relação %H2/%C2	
relação %C4/%C2	relação %C4/%C2	
Nível no Reator	Nível no Reator	
Tempo de Residência	Tempo de Residência	
Vazão Catalisador (x2)	Vazão de purga por 3 válvulas	
Vazão Alquil. (x2)	Soma das vazões de purga	
Eficiência do catalisador		
Al/Ti		
Pressão do vaso de transferência entre reatores		

Para a obtenção dos dados, foram selecionados períodos de acordo com as vazões de entrada da planta (excluindo períodos de planta parada ou vazão zero), de modo que os períodos correspondessem à operação estacionária da planta. As análises de densidade

foram amostradas pela operação apenas a partir do momento em que há uma estabilidade do nível dos reatores, e por consequência, dos tempos de residência.

Os dados de análise da densidade do polímero foram coletados através de um sistema de gerenciamento de informações e são obtidos pelo método de determinação de densidade em polímeros por deslocamento de líquidos e os resultados possuem as características apresentadas na Tabela 3.2. Os dados foram extraídos para o Excel de acordo com o horário da amostragem na planta e agregados ao resto da base de dados transferida para o MATLAB.

Tabela 3.2 Características dos dados laboratoriais.

DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE EM POLÍMEROS POR DESLOCAMENTO DE LÍQUIDOS	
Incerteza	Expressão Do Resultado
$\pm 3.10^{-4} \text{ g/cm}^3$	0,001 g/cm^3

Os dados utilizados são sigilosos por possuírem as condições explícitas utilizadas no processo para a produção do PEAD, sendo por isso não apresentado aqui diretamente.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados alguns softwares computacionais. O PI Process Book, sistema de acompanhamento e armazenamento dos dados de processo, sendo um grande banco de dados centralizador das informações da planta. O MS Excel, ferramenta para onde foram extraídas as informações e o Mathworks MATLAB, onde foram analisadas e desenvolvidos os modelos.

4.2 Método

Para encontrar um modelo para densidade do polímero final dos reatores do estudo de caso, foram empregados métodos matemáticos para a obtenção de um modelo estático descritivo da densidade do polímero em função das variáveis apresentadas na Tabela 3.1. Dentre as ferramentas utilizadas, se encontram a análise *Stepwise*, para análise feita por *forward selection* do efeito das variáveis de entrada nas saídas, o algoritmo de aprendizado *Support Vector Machine* e também a técnica de redes neurais. Procedimentos de cálculos, tratamento dos dados e comandos específicos foram implementados e rodados no software MATLAB.

Os dados de planta foram segregados de acordo com o catalisador empregado nas campanhas, pois cada um tem diferente influência no processo de crescimento da cadeia polimérica, alterando o efeito das variáveis de operação dos reatores no produto final. Para avaliação das técnicas, foi empregado apenas um dos tipos de catalisador, selecionado em função do maior número de amostras e do melhor desempenho das mesmas numa avaliação preliminar.

Após a separação dos períodos por tipo de catalisador, foram removidos por inspeção visual da base de dados conjuntos com tempo de operação menor que 5 horas, períodos em que a operação da planta provavelmente foi afetada por algum distúrbio, como por exemplo, falha durante a dosagem de catalisador. Também foram excluídos períodos nos quais ocorreu alguma falha no sistema de armazenamento dos dados, indicada por um “congelamento” dos dados de processo coletados. No total foram utilizados 93 resultados laboratoriais de densidade.

Por se tratar de um conjunto com variáveis de diferentes unidades, o que gera problemas de escalonamento, foi realizado um tratamento prévio dos dados, normalizando-se as variáveis de forma que o conjunto resultante apresenta média igual a 0 e desvio padrão igual a 1.

4.3 Avaliação Preliminar dos Métodos

Os modelos são comparados através dos seguintes critérios, onde y são os dados de densidade dados pelo laboratório, n o número de dados, \bar{y} a média amostral e \hat{y} os resultados de densidade preditos pelo modelo:

- coeficiente de determinação (R^2):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(\hat{y} - y)^2}{\sum(\bar{y} - y)^2} \quad (4.1)$$

- erro médio quadrático (MSE – Mean Squared Error)

$$MSE = \frac{1}{n} \sum(\hat{y} - y)^2 \quad (4.2)$$

O erro médio quadrático se refere ao erro do modelo servindo tanto para quantificar o quão longe estão as predições dos dados reais. Para o presente caso, em função do truncamento utilizado, Tabela 3.2, o ideal seria obter um modelo com MSE próximo de 10^{-6} tendo em vista o truncamento utilizado para expressão da propriedade. E o R^2 se refere à capacidade de aprendizagem do método, sendo que quanto mais próximo de 1 mais ajustado àqueles dados o modelo está.

As técnicas SVM e NN foram empregadas para a predição da densidade, conforme mostram os resultados na

Tabela 4.1, Figura 4.1 e Figura 4.2.

Para ambos os métodos, 70% dos dados foram utilizadas para o treinamento dos modelos, e restante, determinados randomicamente, empregados para validação. A função de ativação utilizada para o método das redes neurais foi a tangente sigmoideal e o algoritmo de treinamento o Levenberg–Marquardt por possuírem uma melhor performance (Monemian et al., 2010). O número de neurônios foi fixado em 30 para todos os testes. Para as regressões por SVM, foi utilizado o *kernel* convencional e o algoritmo SMO – *Sequential Minimize Optimization*.

Tabela 4.1 Resultados das regressões sem tratamento

	SVM	NN
MSE	0,215	0,220
R^2	0,7218	0,813

Os resultados demonstram uma deficiência na capacidade de generalização (predição) dos modelos em relação à propriedade estimada, não constituindo assim um modelo útil para os objetivos do trabalho.

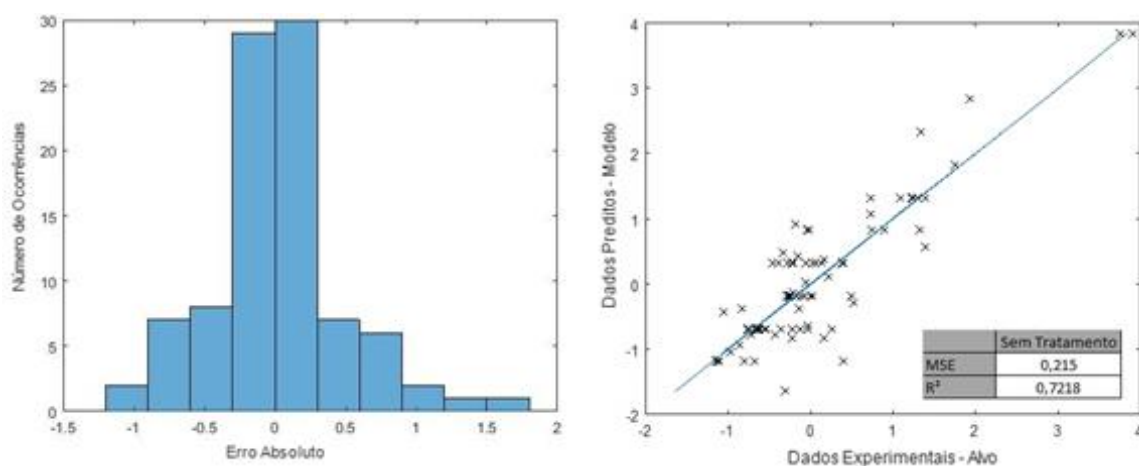


Figura 4.1 Histograma dos erros e comparativo de regressão utilizando SVM.

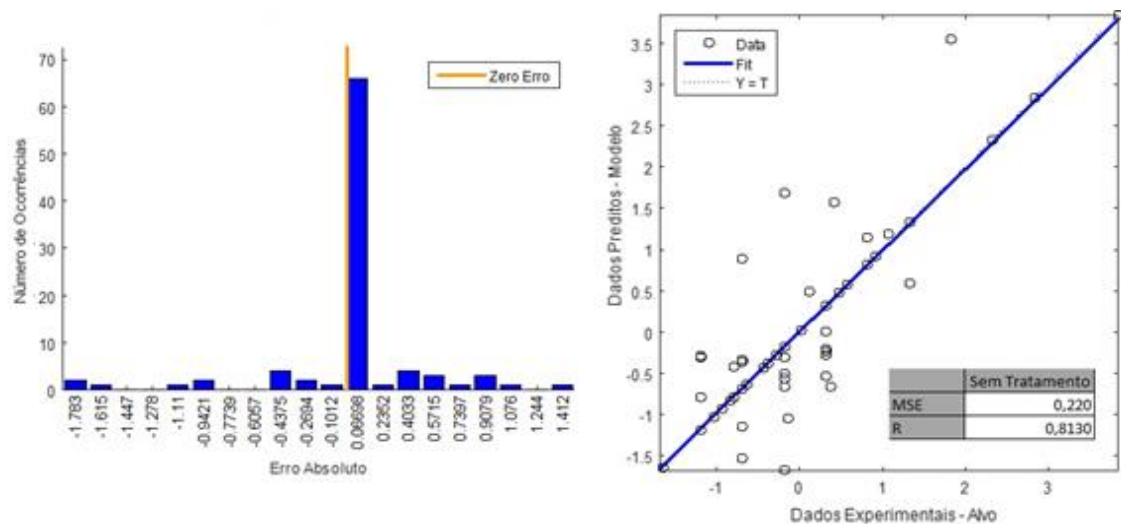


Figura 4.2 Histograma dos erros e comparativo de regressão utilizando NN.

Conforme se pode ver na Figura 4.1 as variáveis utilizadas apresentam uma boa descrição do sistema uma vez que a distribuição vista no histograma de erros apresenta um caráter de distribuição normal. A Figura 4.2 apresenta um histograma que teve muitos erros pequenos e poucos erros grandes dificultando uma melhor visualização. Em ambas figuras podemos ver que o comparativo entre predito e os dados experimentais não apresenta ainda um modelo com o desempenho e o ajuste esperado.

A partir desta análise preliminar, foram testadas as seguintes alternativas para melhoria dos modelos:

- Reduzir o número de variáveis através da análise PCA;
- Reduzir o número de variáveis através de regressão *Stepwise*;
- Reduzir o número de variáveis pelo conhecimento prévio do processo;
- Corrigir a defasagem de tempo das amostragens do PEAD com as condições do processo no primeiro e segundo reator;
- Interpolar os resultados laboratoriais da propriedade;

4.3.1 Defasagem dos dados no tempo

A defasagem dos dados para as variáveis relativas ao primeiro reator em relação aos dados de densidade foi escolhida como a soma dos tempos de residência dos reatores, do *pós-reator* e sistema de secagem até o ponto de amostragem. Para o segundo reator, como a soma do tempo de residência do mesmo, do *pós-reator* e sistema de secagem até o ponto de amostragem. As variáveis do *pós-reator* foram atrasadas de acordo com a soma do tempo de residência e o tempo que o polímero formado leva para atingir o ponto de amostragem.

4.3.2 Interpolação dos dados de densidade

Resultados intermediários de densidade entre as amostras foram criados a partir da interpolação linear para cada hora entre as análises, conforme exemplificado na Figura 4.3, criando pontos para agregar as condições entre resultados laboratoriais no modelo. Com isso o número de pontos passou de 93 para 846.

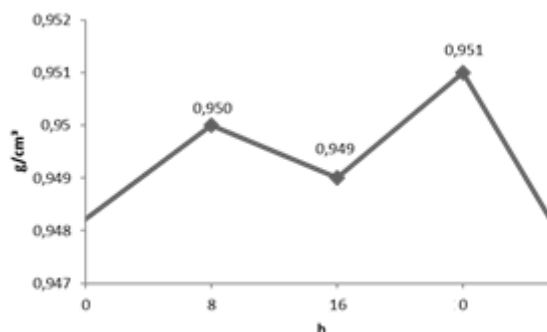


Figura 4.3 Exemplo da interpolação feita entre os resultados laboratoriais.

4.3.3 Redução do número de variáveis de entrada do modelo

A fim de melhorar a capacidade de predição do modelo (redução do *bias/viés*) e redução da sua complexidade através da diminuição do número de variáveis do mesmo, foram empregadas técnicas matemáticas (PCA, *stepwise regression*) e heurísticas. A redução de variáveis por PCA visa selecionar as principais componentes, dentro do conjunto de dados de entrada, não necessariamente identificadas com as variáveis físicas, que contenham a maior parte da variância do sistema. A análise *stepwise* faz uma indicação das variáveis mais importantes para o modelo a partir de testes de *p-valor* e adição sucessiva de regressores ao mesmo. Cabe salientar que ambas as técnicas consideram apenas influências lineares das entradas em relação às saídas. Além destas, foi feita uma seleção de variáveis a partir do conhecimento prévio da influência na propriedade no processo de polimerização. As variáveis selecionadas neste caso foram reduzidas para as 19 listadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Variáveis selecionadas pela influência no processo

Primeiro Reator	Segundo Reator	Pós-Reator
Temperatura	Temperatura	
Pressão Total	Pressão Total	
%C2 fase gás	%C2 fase gás	%C2 fase gás
%H2 fase gás	%H2 fase gás	%H2 fase gás
%C4 fase gás	%C4 fase gás	%C4 fase gás
%N2 fase gás	%N2 fase gás	%N2 fase gás
Tempo de Residência	Tempo de Residência	

Os resultados dessas propostas são apresentados no próximo capítulo.

5 Resultados

A análise PCA, como mostra a Figura 5.1, resultou que 95% variância do sistema está contida nos 15 primeiros componentes da decomposição e cerca de 99% está contida nos 20 primeiros.

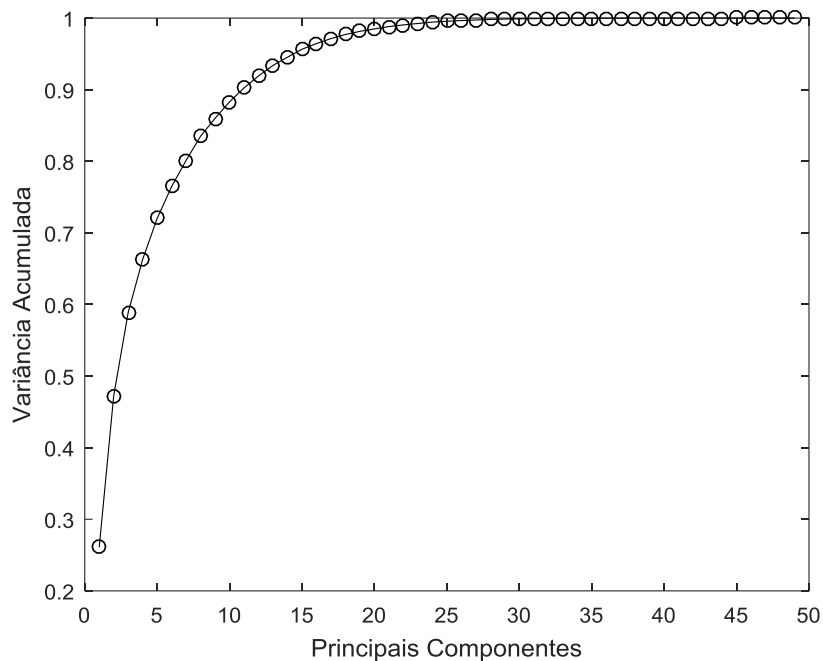


Figura 5.1 Análise PCA da base de dados.

A regressão linear feita por *Stepwise* indica que são cinco as variáveis que melhor representam o sistema de maneira linear, entretanto é importante ressaltar que estas não apresentam um sentido físico-químico ou entendimento do processo, são elas:

- Vazão de eteno no segundo reator;
- Pressão total no segundo reator;
- Vazão de uma das três válvulas de buteno;
- Porcentagem de eteno na calota gasosa do primeiro reator e;
- Pressão do vaso de transferência entre reatores.

As variáveis selecionadas destas três formas – heurística, PCA e *stepwise regression* – serão empregadas como entradas da SVN e da NN, visando testar a capacidade preditiva do modelo.

5.1 Resultados da técnica SVM

Aplicando a defasagem de tempo entre as medições e à análise de densidade devido aos tempos de residência nos reatores, *pós-reator* e sistema de secagem, o resultado apresentou uma melhora, tanto no erro quadrado médio quanto no coeficiente de determinação, não obtendo, porém, uma boa performance, mostrado na Figura 5.2 e Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Resultados do SVM com os dados defasados no tempo em comparação com os resultados originais do SVM

	Sem Tratamento	Defasagem em T
MSE	0,215	0,117
R ²	0,7218	0,8709

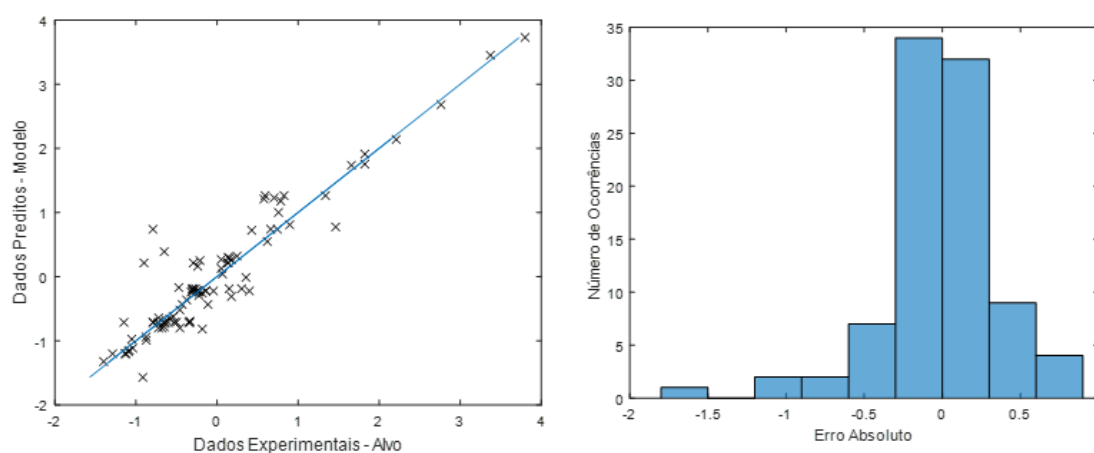


Figura 5.2 Comparativo entre dados da planta e predição do modelo SVM e histograma dos erros

Com o objetivo de incluir no modelo as condições da planta entre as análises laboratoriais, a propriedade de densidade foi interpolada, criando dados artificiais, conforme exemplificado na Figura 4.3. O resultado do ajuste da SVM neste caso é dado na Figura 5.3.

Tabela 5.2 Resultados por SVM utilizando valores interpolados das análises de densidade

	Sem Tratamento	Pontos Interpolados
MSE	0,215	0,160
R ²	0,7218	0,8157

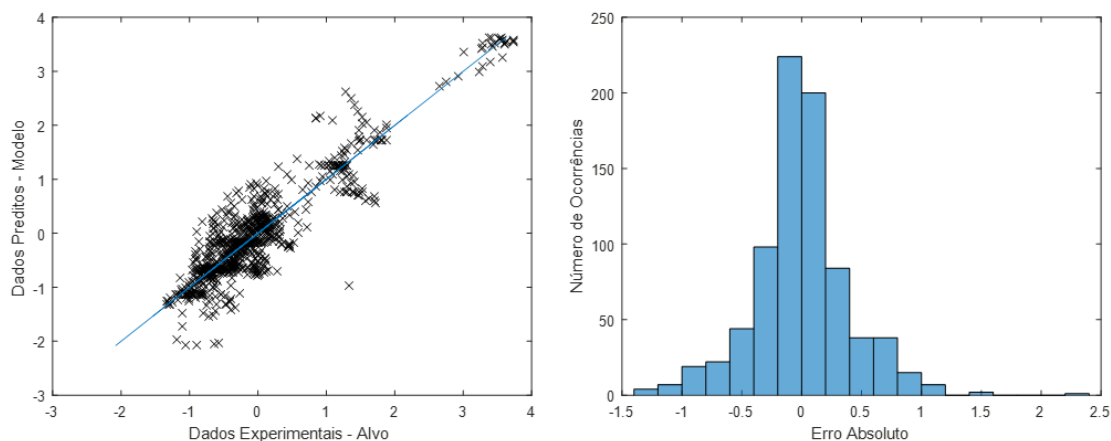


Figura 5.3 Resultado da regressão SVM com valores interpolados das análises de densidade e histograma dos erros

Apesar de não se apresentar neste trabalho uma justificativa estatística, houve uma melhora na capacidade de predição (generalização) do modelo obtido por SVM em comparação com aquele obtido a partir dos dados sem tratamento. No entanto, ainda longe do nível de precisão dos métodos laboratoriais e das diferenças entre os grades produzidos.

Sendo feita a interpolação dos resultados de laboratório para a base de dados, os resultados apresentados na Tabela 5.3 e a Figura 5.4 a seguir demonstram que para este caso a inclusão das condições intermediárias melhorou o modelo obtido.

Tabela 5.3 Resultados de regressão SVM com valores interpolados das análises de densidade e variáveis de entrada defasadas

	Sem Tratamento	Pontos Interpolados e Defasados em T
MSE	0,215	0,142
R ²	0,7218	0,8355

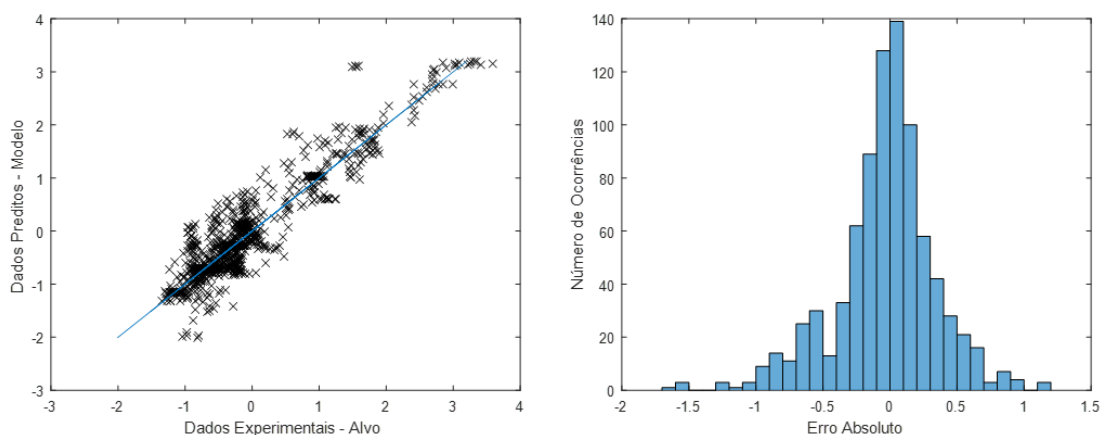


Figura 5.4 Comparativo entre dados experimentais e dados preditos pelo ajuste por SVM e histograma dos erros.

O uso da análise PCA e posterior redução do número de variáveis de entrada do modelo SVM resultou em um modelo levemente pior do que o obtido a partir dos dados sem tratamento. Os resultados são demonstrados pela Tabela 5.4, pelo comparativo predito-real e histograma dos erros na Figura 5.5

Tabela 5.4 Resultados da regressão SVM após redução de variáveis por PCA e dados sem tratamento

	Sem Tratamento	20 PCs
MSE	0,215	0,226
R ²	0,7218	0,6930

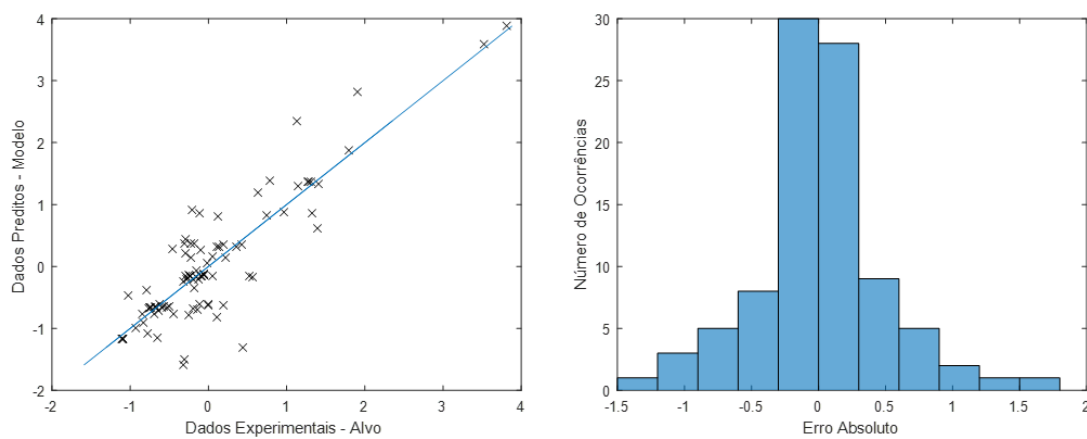


Figura 5.5 Comparativo entre dados experimentais e preditos pelo modelo obtido por SVM com as variáveis reduzidas por PCA e histograma dos erros

A partir da seleção das variáveis feita pelo método *stepwise*, foi feita a regressão pelo método SVM. Os resultados do ajuste pioraram e estão dispostos na Tabela 5.5 e Figura 5.6. Neste modelo é possível ver os efeitos dos dados experimentais serem truncados, há o aparecimento de dados em patamares e o modelo não consegue

Tabela 5.5 Resultados obtidos por SVM para o sistema com as variáveis eleitas pelo método *Stepwise*.

	Sem Tratamento	Reduzida
MSE	0,215	0,305
R ²	0,7218	0,5527

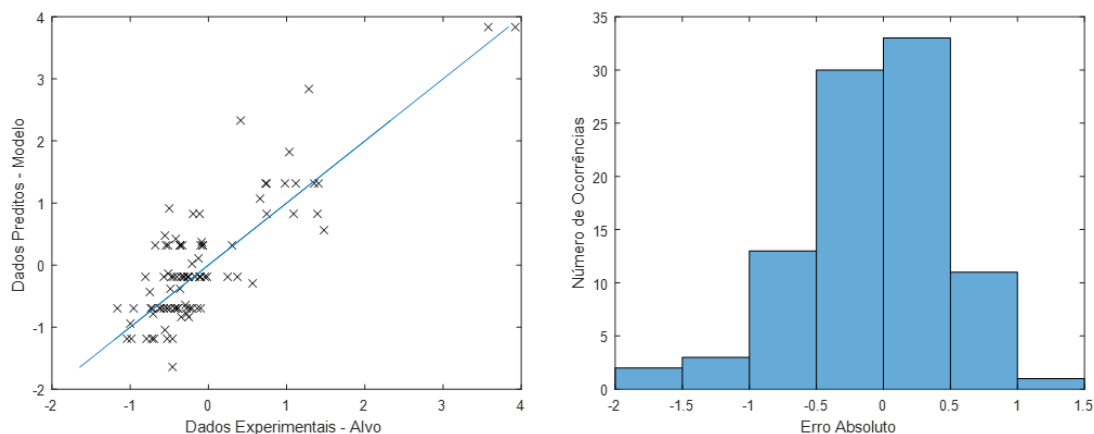


Figura 5.6 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por SVM com as variáveis reduzidas pelo método *stepwise* e histograma dos erros.

A partir das entradas da Tabela 4.2 foram obtidos os resultados para o ajuste, Tabela 5.6, por SVM. Na Figura 5.7 podemos ver a semelhança da distribuição dos erros e a aparição de patamares, provavelmente causados pelo truncamento dos dados.

Tabela 5.6 Resultados obtidos por SVM para o sistema com as variáveis reduzidas de acordo com o conhecimento do processo

	Sem Tratamento	Reduzida
MSE	0,215	0,402
R ²	0,7218	0,5342

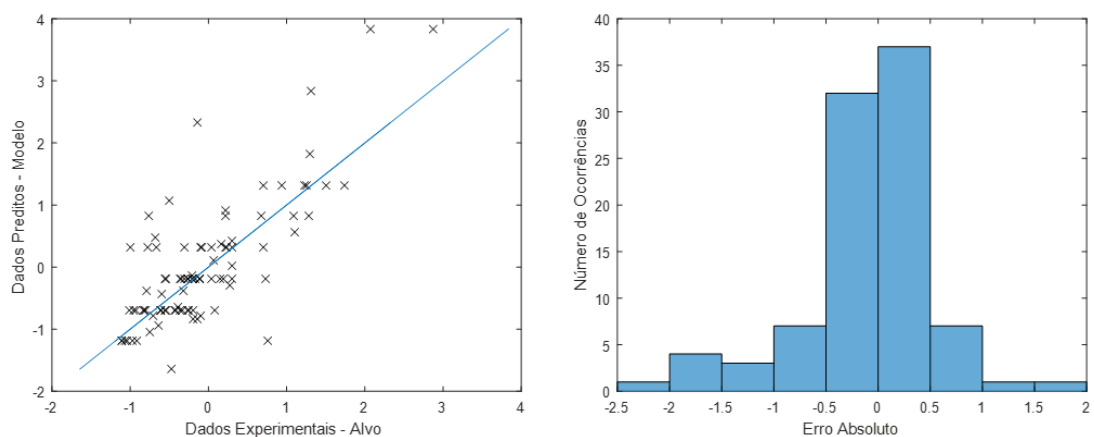


Figura 5.7 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por SVM com as variáveis reduzidas de acordo com o conhecimento do processo e histograma dos erros

5.2 Resultados obtidos pela técnica NN

Os resultados obtidos pelo método das redes neurais utilizando a base de dados corrigida em relação aos atrasos nas medições devido aos tempos de residência nos reatores, Figura 5.8, foram melhores tanto no erro quadrado médio quanto no coeficiente de determinação, embora neste último a melhora tenha sido mínima, como pode ser visto na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 Resultados do modelo NN para os dados corrigidos pelo tempo de residência

	Sem Tratamento	Corrigido em T
MSE	0,220	0,160
R ²	0,8130	0,8295

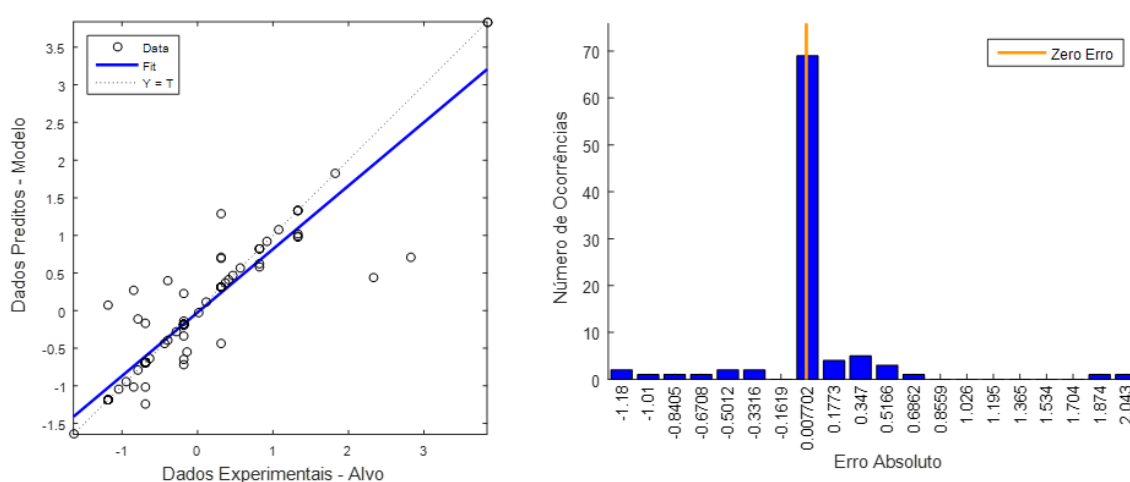


Figura 5.8 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN dados corrigidos pelos tempos de residência e histograma dos erros

Os resultados da proposta de interpolação dos dados experimentais são apresentados na Tabela 5.8 e Figura 5.9 apresentaram uma grande melhoria nos quesitos de performance, atingindo um erro quadrado médio inferior ao modelo sem tratamento e com um melhor ajuste, apresentando um coeficiente de determinação maior em relação ao comparado. O histograma da Figura 5.9 apresenta um elevado número de erros pequenos e muito poucos erros grandes.

Tabela 5.8 Resultados do modelo NN utilizando interpolação das análises de densidade

	Sem Tratamento	Com Pontos Intermediários
MSE	0,220	0,041
R ²	0,8130	0,9596

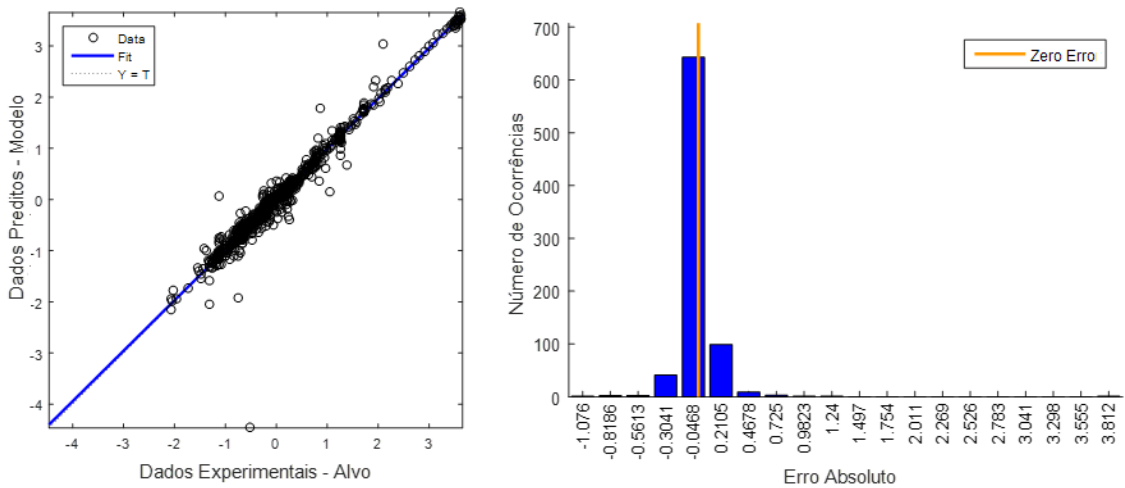


Figura 5.9 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN com os dados interpolados e histograma dos erros

O resultado do uso conjunto da interpolação das análises e correção da defasagem das variáveis é apresentado na Tabela 5.9, se constituindo do melhor modelo obtido. A Figura 5.10 mostra os dados experimentais bem próximos ao predito pelo modelo e o histograma apresenta uma distribuição normal dos dados constituindo um bom ajuste.

Tabela 5.9 Resultados do modelo NN com dados interpolados e defasados de acordo com o tempo de residência

	Sem Tratamento	Corrigido em T e com interpolação
MSE	0,220	0,034
R ²	0,8130	0,9644

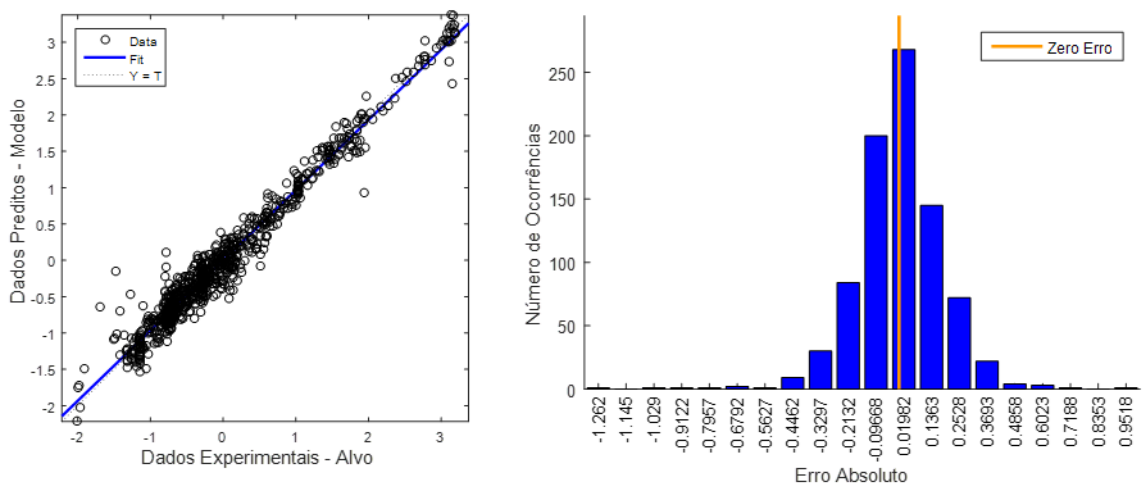


Figura 5.10 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN com dados interpolados e corrigidos pelos tempos de residência e histograma dos erros

A análise PCA, resultando em uma redução de 49 para 20 variáveis, apresentou um modelo levemente inferior pelo método das redes neurais, conforme Tabela 5.10. A Figura 5.11 ainda possibilita o entendimento de que o modelo está deslocado, não tendo a distribuição dos erros centralizada em zero.

Tabela 5.10 Resultados do modelo NN utilizando os 20 primeiros principais componentes da análise PCA

	Sem Tratamento	20 PCs
MSE	0,220	0,263
R ²	0,8130	0,8029

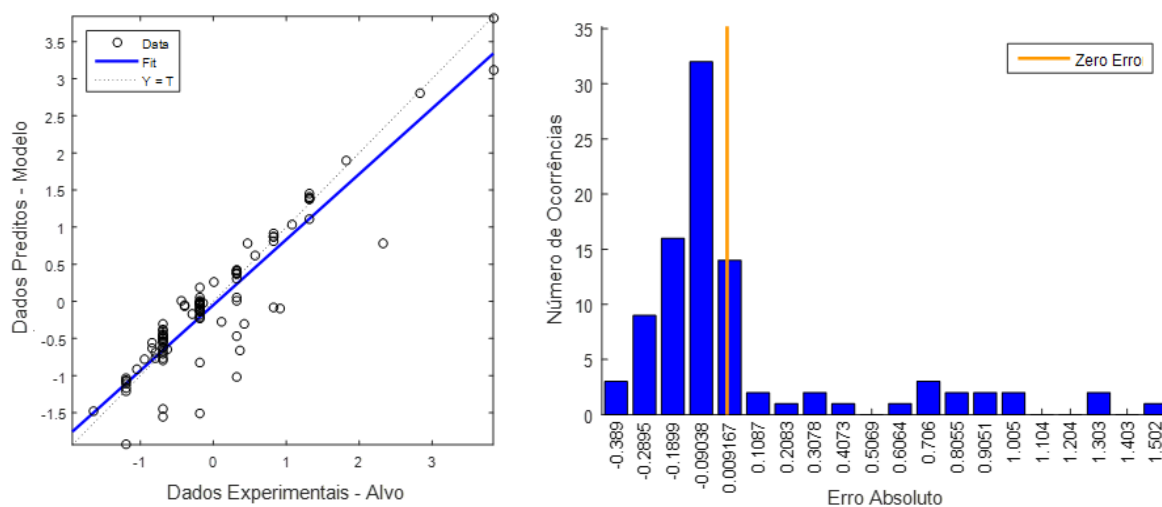


Figura 5.11 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN com redução de variáveis por PCA e histograma dos erros

Apesar da drástica redução para praticamente 10% das variáveis iniciais (5) pelo método *stepwise*, a redução da performance do modelo obtido por NN não foi tão grande. O erro quadrado médio foi menor, porém o coeficiente de determinação foi maior, como podemos ver na Tabela 5.11. No histograma da Figura 5.12 é possível notar certo distanciamento do perfil de distribuição normal, possivelmente diante da ausência de variáveis com influência no modelo.

Tabela 5.11 Resultados da regressão por NN a partir das variáveis selecionadas por *Stepwise*

	Sem Tratamento	Red. com Stepwise
MSE	0,220	0,210
R ²	0,8130	0,7326

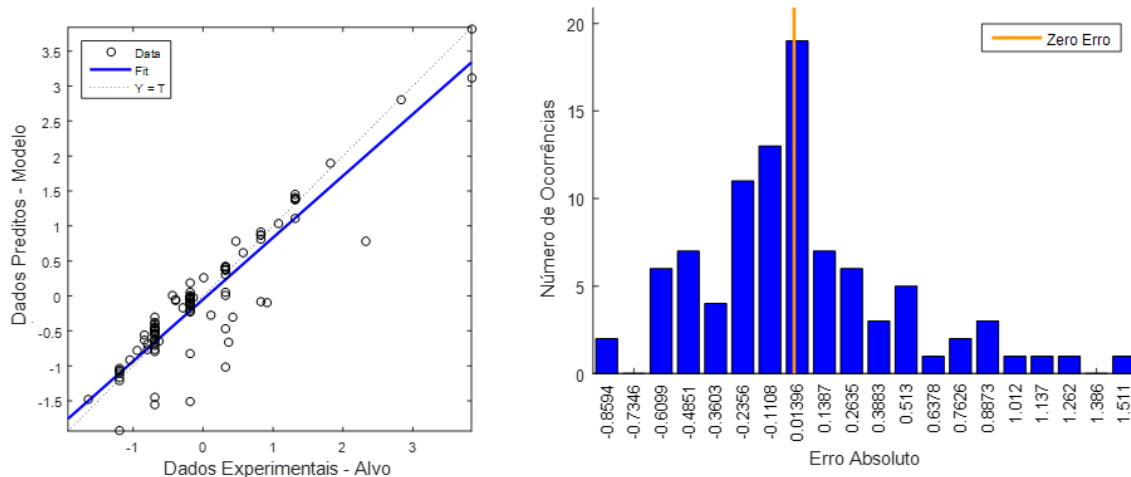


Figura 5.12 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN com redução de variáveis por *Stepwise* e histograma dos erros

A redução das variáveis de acordo com o conhecimento do processo apresentou, Tabela 5.12, resultados inferiores aos obtidos a partir da base de dados com todas as variáveis.

Tabela 5.12 Resultados obtidos por NN com as 18 variáveis

	Sem Tratamento	Reduzida
MSE	0,220	0,509
R ²	0,8130	0,6538

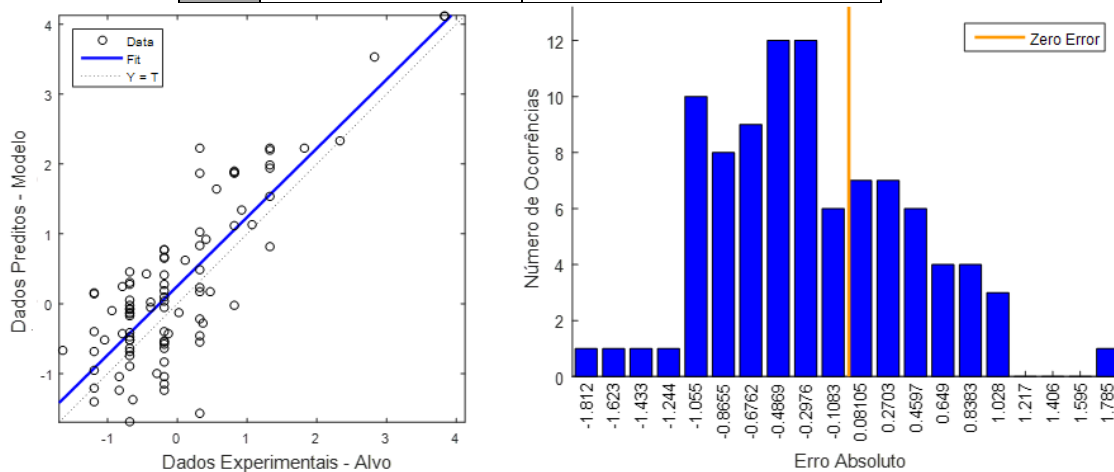


Figura 5.13 Comparativo entre dados experimentais e modelo obtido por NN e histograma dos erros.

Na Figura 5.13, podemos notar que o histograma dos erros neste caso não apresenta um aspecto de distribuição normal, demonstrando que o modelo utilizado não é adequado para os dados e que possivelmente há influência de outras variáveis não contempladas pelo modelo, e possivelmente também influências não capturadas no ajuste.

5.3 Avaliação

Os resultados obtidos são dispostos na Tabela 5.13, onde podemos notar que em apenas em uma situação o método SVM obteve um melhor ajuste aos dados. De todo modo, o erro quadrado médio observado para os modelos SVM foi menor em 4 situações ainda que o coeficiente de determinação tenha sido menor em alguns casos como demonstrado na tabela abaixo.

Tabela 5.13 Resultados dos Modelos Obtidos

	SVM		NN	
	MSE	R ²	MSE	R ²
Sem Tratamento	0,215	0,7218	0,220	0,8130
Defasagem em T	0,117	0,8709	0,160	0,8295
Pontos Interpolados	0,160	0,8157	0,041	0,9596
Pontos Interpolados e Defasados em T	0,142	0,8355	0,034	0,9644
Redução por PCA	0,226	0,6930	0,263	0,8029
Redução por Stepwise	0,305	0,5527	0,210	0,7326
Redução heurística	0,402	0,5342	0,509	0,6538

Pode-se apontar o modelo obtido através de redes neurais como o de melhor ajuste na maioria dos casos estudados. Em relação ao tratamento dos dados, a melhor performance foi obtida com a interpolação das análises e com os dados corrigidos de acordo com os tempos de residência. A Figura 5.14 demonstra o melhor ajuste do modelo. Sendo que o modelo é representado pela linha e os marcadores “x” são os pontos experimentais.

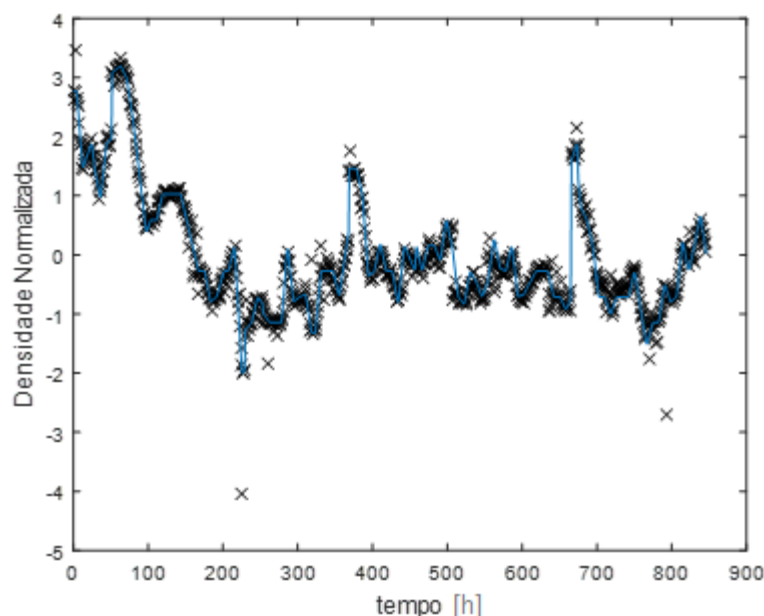


Figura 5.14 Modelo NN a partir da base de dados corrigida pelo tempo de residência e com interpolação dos dados

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Considerando a grande complexidade do processo de polimerização em si, o trabalho consistiu na avaliação e proposição de diferentes formas de obtenção de um modelo empírico multivariável não-linear para a predição de densidade do polímero final formado.

A partir de todos os resultados obtidos, é possível concluir que as redes neurais possuem uma maior capacidade de ajuste, possivelmente devido à sua camada interna de neurônios, enquanto o método de *Support Vector Machines* apresenta uma precisão maior em alguns casos mesmo obtendo um menor coeficiente de determinação.

Os modelos obtidos não têm, nem poderiam ter, uma acurácia tão elevada quanto o método experimental, possivelmente pela complexidade do processo, os dados truncados, a possibilidade de que alguns pontos não estejam com o horário correto e devido ao erro das medições das condições do processo em operação. Sendo assim, descrevem relativamente bem o sistema modelado, podendo ser empregados para controle e acompanhamento entre análises.

Ainda assim, se faz necessária uma melhor avaliação das variáveis coletadas. Avaliar também a questão da interpolação e de como esse trabalho com propriedades de diferentes frequências poderia ser feito. Estudar o fator do truncamento dos dados e como isso afeta a predição dos mesmos. Buscar formas de seleção e redução de variáveis não lineares. Realizar melhorias nos modelos já proposto, possivelmente com a adição de propriedades correlacionadas a densidade, como por exemplo o índice de fluidez ou o peso molecular, como nos trabalhos de Fontes & Mendes (2005) e Embiruçu & Fontes (2006).

Seria interessante a proposição de um modelo fenomenológico cuja base pode ser observadas pelos trabalhos de Choi et al. (1997), Hakim & Moballegh (2006), Ivanchev et al. (2007), Khare et al. (2002), Moudgalya & Jaguste (2001) e Neto et al. (2005), sendo este último trabalho bem específico em termos de objetivo diferenciando o sistema por trabalhar com apenas um reator.

7 Referências

- Baffi, G., Martin, E. B., & Morris, a. J. (1999). Non-linear projection to latent structures revisited: The quadratic PLS algorithm. *Computers and Chemical Engineering*, *23*, 395–411.
- Baffi, G., Martin, E. B., & Morris, a. J. (2000). Non-linear dynamic projection to latent structures modelling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *52*(1), 5–22.
- Burges, C. (1998). A Tutorial on Support Vector Machines for Pattern Recognition. *Data Mining and Knowledge Discovery*, *2*(2), 121–167.
- Canevarolo Jr., S. V. (2006). Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. *Ciência Dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros*, 139 – 168.
- Choi, H. K., Kim, J. H., Ko, Y. S., & Woo, S. I. (1997). Prediction of the Molecular Weight of Polyethylene Produced in a Semibatch Slurry Reactor by Computer Simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *36*(4), 1337–1342.
- Embiruçu, M., & Fontes, C. (2006). Multirate multivariable generalized predictive control and its application to a slurry reactor for ethylene polymerization. *Chemical Engineering Science*, *61*(17), 5754–5767.
- Facchin, S. (2005). *Técnicas de Análise Multivariável aplicadas ao Desenvolvimento de Analisadores Virtuais*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS.
- Fontes, C. H., & Mendes, M. J. (2005). Analysis of an industrial continuous slurry reactor for ethylene-butene copolymerization. *Polymer*, *46*, 2922–2932.
- Geladi, P., & Kowalski, B. R. (1986). Partial Least-Squares Regression: A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, *185*, 1–17.
- Grossberg, S. (1988). Nonlinear neural networks: Principles, mechanisms, and architectures. *Neural Networks*, *1*(1), 17–61.
- Hakim, S., & Moballegh, L. (2006). Simulation of a series of industrial slurry reactors for HDPE polymerization process using deconvolution of the GPC graph of only the first reactor. *Iranian Polymer Journal*, *15*(8), 655–666.
- Henningsson, M., Sundbom, E., Armelius, B.-A., & Erdberg, P. (2001). PLS model building: A multivariate approach to personality test data. *Scandinavian Journal of Psychology*, *42*, 399–409.
- Hung, W.-M., & Hong, W.-C. (2009). Application of SVR with improved ant colony optimization algorithms in exchange rate forecasting. *Control and Cybernetics*, *38*(3), 863–891.

- Ivanchev, S. S., Goncharenko, M. V., Kondratiev, Y. N., Saveliev, a. M., & Sofiev, a. E. (2007). Mathematical modeling and experimental study of high-pressure ethylene polymerization reactors. *Chemical Engineering Journal*, *134*, 175–179.
- Khare, N. P., Seavey, K. C., Liu, Y. A., Ramanathan, S., Lingard, S., & Chen, C.-C. (2002). Steady-State and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-Density Polyethylene (HDPE) Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *41*(23), 5601–5618.
- Kohonen, T. (1988). An introduction to neural computing. *Neural Networks*, *1*(1), 3–16.
- Kourti, T., & MacGregor, J. F. J. F. (1995). Process analysis, monitoring and diagnosis, using multivariate projection methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*,
- Li, B., Martin, E. B., & Morris, A. J. (2001). Box–Tidwell transformation based partial least squares regression. *Computers & Chemical Engineering*, *25*(9-10), 1219–1233.
- Li, M., Huang, X., Liu, H., Liu, B., Wu, Y., Xiong, A., & Dong, T. (2013). Prediction of gas solubility in polymers by back propagation artificial neural network based on self-adaptive particle swarm optimization algorithm and chaos theory. *Fluid Phase Equilibria*, *356*, 11–17.
- Luyben, W. I. (1996). *Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers* (Second).
- Mohr, T. (2014). *Desenvolvimento de um Analisador Virtual para uma Planta de Polietileno de Alta Densidade*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS.
- Monemian, Shahsavan, Bolouri, Taranejoo, Goodarzi, & Torabi-Angaji. (2010). A Stacked Neural Network Approach for Yield Prediction of Propylene Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, *116*, 1237–1246.
- Moudgalya, K. M., & Jaguste, S. (2001). A class of discontinuous dynamical systems II. An industrial slurry high density polyethylene reactor. *Chemical Engineering Science*, *56*(11), 3611–3621.
- Neto, A. G. M., Freitas, M. F., Nele, M., & Pinto, J. C. (2005). Modeling ethylene/1-butene copolymerizations in industrial slurry reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *44*(8), 2697–2715.
- Peacock, A. (2000). *Handbook of Polyethylene: Structure, Properties an Applications*.
- Peduzzi, P. N., Hardy, R. J., & Holford, T. R. (1980). A Stepwise Variable Selection Procedure for Nonlinear Regression Models. *Biometrics*, *36*(3), 511–516.
- Rahimi-Ajdadi, F., & Abbaspour-Gilandeh, Y. (2011). Artificial Neural Network and stepwise multiple range regression methods for prediction of tractor fuel consumption. *Measurement*, *44*(10), 2104–2111.
- Reddy. (2011). Data Collection and Preliminary Data Analysis. In *Applied Data Analysis*

and Modeling for Energy Engineers and Scientists SE - 3 (pp. 61–101). Springer US.

Rudin, A. (1982). *The Elements of Polymer Science and Engineering*.

Scholz. (2002). *Nichtlineare Hauptkomponentenanalyse auf Basis neuronaler Netze*. Humboldt-University Berlin.

Scholz. (2012). Validation of Nonlinear PCA. *Neural Processing Letters*, 36(1), 21–30. <http://doi.org/10.1007/s11063-012-9220-6>

Scholz, M., Kaplan, F., Guy, C. L., Kopka, J., & Selbig, J. (2005). Non-linear PCA: a missing data approach. *Bioinformatics*, 21(20), 3887–3895.

Schork, F. J., Deshpande, P. B., & Leffew, K. W. (1993). *Control of polymerization reactors*. New York: M. Dekker.

Vigario, M. S. and R. (2002). Nonlinear PCA: a new hierarchical approach. *European Symposium on Artificial Neural Networks*, (April), 439–444.

Wold, S., Kettaneh-Wold, N., & Skagerberg, B. (1989). Nonlinear PLS modeling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 7(1-2), 53–65.