INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Caracterização da etapa de estabilização do processo produtivo de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila utilizando algoritmos inteligentes.

BRUNA MOTA TERRA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Reatores**

**Orientador:
Prof. Dr. Roberto Navarro de Mesquita**

**São Paulo
2021**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Caracterização da etapa de estabilização do processo produtivo de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila utilizando algoritmos inteligentes.

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

BRUNA MOTA TERRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Reatores

Orientador:
Prof. Dr. Roberto Navarro de Mesquita

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

MOTA TERRA, B. ***Caracterização da etapa de estabilização do processo produtivo de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila utilizando algoritmos inteligentes..*** 2021. 86 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Mota Terra, Bruna

Caracterização da etapa de estabilização do processo produtivo de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila utilizando algoritmos inteligentes. / Bruna Mota Terra; orientador Roberto Navarro de Mesquita. -- São Paulo, 2021. 86 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Reatores) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Fibra de Carbono. 2. Estabilização Térmica. 3. Poliacrilonitrila. 4. Mapas Auto-Organizáveis. 5. Rede Neural. I. Navarro de Mesquita, Roberto , orient. II. Título.

Folha de aprovação

Autor: Bruna Mota Terra

Título: Caracterização da etapa de estabilização do processo produtivo de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila utilizando algoritmos inteligentes.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Reatores

Data: 28/01/2021

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Roberto Navarro Mesquita

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Luiz Claudio Pardini

Instituição: Instituto Tecnológico de Aeronáutica Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Paulo Roberto Barbosa

Instituição: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo
Julgamento: Aprovada

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais que sempre me apoiaram para alcançar meus objetivos, proporcionando uma base familiar sólida que me permitiu concluir mais esta etapa.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a toda minha família por toda dedicação e esforço que me permitiram conseguir essa conquista, principalmente meus pais e meu irmão, sempre presentes em todos os momentos da minha vida.

Agradeço ao meu marido sempre dedicado que me deu um apoio incondicional e toda a motivação necessária para que eu concluísse este trabalho.

Agradeço aos colegas de trabalho principalmente a equipe da Divisão de Materiais e da Gerência de P&D da Coordenadoria de Sistema de Separação Isotópica, que me incentivaram e deram o apoio para que pudesse concretizar os experimentos necessários para este projeto.

Agradeço ao Dr. Roberto Navarro Mesquita pela orientação e conhecimento compartilhado que agregou consideravelmente para atingir o objetivo deste trabalho.

Reconheço também o incentivo e apoio da instituição Marinha do Brasil por permitir que eu utilizasse de sua estrutura tecnológica para validar experimentalmente meu trabalho. E por fim, agradeço aos professores e alunos do IPEN, com os quais tive oportunidade de conhecer e ampliar ainda mais meu conhecimento durante as disciplinas do curso de mestrado.

RESUMO

Terra, B. M. **Caracterização da etapa de estabilização do processo produtivo de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila utilizando algoritmos inteligentes**. 2021. 86 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN- CNEN/SP. São Paulo.

Nos últimos anos, os materiais compósitos vêm expandindo, cada vez mais, sua aplicação em diversos segmentos, e em especial, os materiais compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono, demonstram ser um material estrutural de elevado desempenho que combina baixa massa específica e estabilidade mecânica. A produção de fibra de carbono, utilizando a poliacrilonitrila como precursor, possui diversas etapas em sequência: polimerização, fiação, estabilização térmica, carbonização e tratamento superficial. Em função da elevada duração e da importância das reações que ocorrem durante a estabilização, esta é considerada a etapa mais crítica do processo, na qual ocorre a formação dos anéis aromáticos que influenciam diretamente na estrutura final da fibra de carbono e, conseqüentemente, na qualidade deste material. Visando otimizar o desenvolvimento deste material, bem como obter a redução do custo de produção, o presente trabalho realizou a modelagem computacional da etapa de estabilização térmica utilizando algoritmos inteligentes. Para obter o modelo, foi realizada uma prévia análise qualitativa utilizando as variáveis de processo e de qualidade dos materiais envolvidos na produção destas fibras. Esta análise inicial utilizou Mapas Auto-Organizáveis, a qual baseia-se em um treinamento não-supervisionado desta rede neural artificial. Posteriormente, foi utilizado treinamento supervisionado em uma rede neural *feed-forward* com retropropagação (*backpropagation*) para a análise quantitativa. A partir destas análises, foi possível simular a etapa de estabilização térmica de uma planta, em escala laboratorial, de produção de fibra de carbono, obtendo-se resultados com erros relativos de $2,98 \pm 0,01\%$ e $2,48 \pm 0,02\%$ para os parâmetros de Densidade Volumétrica e do Índice de Conversão por Espectrometria por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), quando comparados com os resultados experimentais.

Palavras-chave: Fibra de Carbono, Estabilização Térmica, Poliacrilonitrila, Mapas Auto-Organizáveis, Rede Neural.

ABSTRACT

Terra, B. M. **Characterization of polyacrylonitrile thermal stabilization process for carbon fiber production using intelligent algorithms**. 2021. 86 p. Master's Dissertation (Nuclear Technology) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN- CNEN/SP. São Paulo.

Composite materials have widened their application areas in recent years. The polymeric composite materials reinforced with carbon fibers are a high-performance structural material which merges low weight and mechanical stability. The carbon fiber production using polyacrylonitrile precursor has many stages such as polymerization, spinning, thermal stabilization, carbonization, and surface treatment. Due to long-term and the main stability reactions, this is the critical stage of the carbon fiber process, which produces the aromatic rings, responsible for the carbon fiber structure and, therefore, the quality of this material. A thermal stabilization model using intelligent algorithms is proposed in order to optimize this material development process and to obtain possible production cost reduction. A qualitative analysis using Self-Organizing Maps based on quality and process variables of the materials involved in fiber production was initially performed. Thereafter a supervised training with feedforward backpropagation neural network was used for quantitative analysis. Based on this last analysis, it was possible to simulate the thermal stabilization carbon fiber process for a laboratory-scale production plant, which resulted in $2,98 \pm 0,01\%$ and $2,48 \pm 0,02\%$ mean relative errors to experimental results of Volumetric Density and FTIR Conversion Index parameters.

Key words: Carbon fiber, thermal stabilization, polyacrylonitrile, self-organizing maps, neural network.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1- Fluxograma do processo de produção de fibra de carbono.....	15
Figura 2- Esquema de conversão de PAN em fibra de carbono da unidade de manufatura da Carbon Nexus, Austrália.	16
Figura 3- Esquema do processo de polimerização de acrilonitrila para obtenção do polímero de PAN.....	25
Figura 4- Processos de fiação de poliacrilonitrila.	25
Figura 5- Processo de fiação de poliacrilonitrila por fusão.....	26
Figura 6- Fiação de PAN em solução por via seca.	27
Figura 7- Processo de fiação de PAN por via úmida.....	27
Figura 8- Fornos da etapa de estabilização térmica indicando as quatro zonas de aquecimento e ampliação do forno da 1ª zona de aquecimento.....	28
Figura 9- Reações da etapa de estabilização da PAN para obtenção da fibra de carbono oxidada (PANOX).....	30
Figura 10- Reações da etapa de carbonização.....	34
Figura 11- Eletrolise na etapa de tratamento superficial da fibra de carbono.	36
Figura 12- Exemplo de arquitetura das redes neurais artificiais feed-forward de camadas múltiplas.	39
Figura 13- Fluxograma da metodologia de pesquisa.	45
Figura 14- Absorção de água pela PANOX em função do tempo submetido em ambiente de elevada umidade.	48
Figura 15- (a) Densidade da fibra seca considerando uma saturação de 4 e 5%. (b) Gráfico da densidade da fibra seca relacionada com o fator de correção.	49
Figura 16- Dispositivo Kit 33360 Mettler Toledo (ASTM D3800).....	50
Figura 17- Interpolação linear para obter-se a relação entre a porcentagem de saturação (s) e o fator de correção a ser aplicado no cálculo da densidade volumétrica.....	52
Figura 18- Sequência para preparação da amostra para análise por DSC.....	53

Figura 19- Parâmetros da rede neural utilizando a interface gráfica da toolbox da "nntool" do MATLAB®.....	58
Figura 20- Vetores para as variáveis de entrada.	60
Figura 21- Curva DSC para amostras de PAN e de PANOX.	64
Figura 22- Espectro de amostra de PANOX pela técnica de FTIR com identificação dos picos de absorbância.	66
Figura 23- Vetores para as variáveis de saída.....	67
Figura 24- Mapas de matriz-U para a variável densidade volumétrica (v15).	69
Figura 25- Mapas de matriz-U para a variável índice de conversão por FTIR (v17).	70
Figura 26- Mapas da matriz-U para a variável índice de aromatização por DSC (v18).....	70
Figura 27- Distribuição do erro relativo para a simulação da (a) densidade volumétrica e (b) do índice de conversão por FTIR.	74
Figura 28- <i>Boxplot</i> do erro relativo para a simulação da (a) Densidade Volumétrica e (b) do Índice de Conversão por FTIR.....	75

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1- Variáveis utilizadas no banco de dados.	56
Tabela 2- Variações dos parâmetros da Rede Auto-Organizável aplicados.	57
Tabela 3- Valores coletados experimentalmente para obter a Densidades Volumétrica e Linear.	62
Tabela 4- Valores coletados experimentalmente para obtenção do Índice de Aromatização por DSC.	65
Tabela 5- Erros relativos para a rede neural <i>feed-forward</i> aplicada a variável densidade volumétrica.	72
Tabela 6- Erros relativos para a rede neural <i>feed-forward</i> aplicada a variável Índice de conversão por FTIR.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FC	Fibra de carbono
PAN	Poliacrilonitrila
PANOX	Poliacrilonitrila oxidada
H ₂ O	Água
CO ₂	Gás carbônico
CO	Monóxido de carbono
NH ₃	Amônia
CH ₄	Metano
HCN	Ácido cianídrico
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FTIR	Espectrometria por Infravermelho por Transformada de Fourier
DMA	Análise dinâmico-mecânica
LMA	Levenberg-Marquardt
NNA	Rede Neural Artificial
DMF	Dimetilformamida
LT	Baixa temperatura
HT	Alta temperatura.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. MOTIVAÇÃO.....	21
3. OBJETIVOS	22
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
4.1. Processo de produção de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila.....	23
4.1.1. Produção do polímero	24
4.1.2. Fiação de poliacrilonitrila	25
4.1.3. Estabilização térmica de poliacrilonitrila	28
4.1.3.1. Reações de termo estabilização.....	29
4.1.3.2. Variáveis que influenciam no processo de estabilização térmica.....	30
4.1.4. Carbonização da poliacrilonitrila oxidada	34
4.1.5. Tratamento superficial da fibra de carbono	35
4.2. Inteligência Artificial	36
4.2.1. Redes Neurais Artificiais	38
4.2.2. Redes Auto-Organizáveis.....	40
4.2.3. Redes Neurais com arquitetura <i>feed-forward</i> e treinamento por retro-propagação.....	42
5. METODOLOGIA.....	44
5.1. Coleta de amostras e dos parâmetros de processo da Planta Piloto de Fibra de Carbono.....	45
5.2. Realização de análises para caracterização das fibras	46
5.2.1. Densidade Volumétrica	47
5.2.1.1. Preparo da amostra seca	49
5.2.1.2. Preparo da amostra saturada.....	50

5.2.1.3.	Cálculo da porcentagem de água absorvida pela amostra saturada.	50
5.2.1.4.	Coleta dos dados para determinação da densidade pelo Princípio de Arquimedes	50
5.2.1.5.	Cálculo da densidade pelo Princípio de Arquimedes	51
5.2.1.6.	Cálculo do fator de correção a partir da porcentagem de água na amostra saturada.....	51
5.2.1.7.	Cálculo da densidade corrigida pelo fator de correção devido a saturação da amostra	52
5.2.2.	Densidade Linear	53
5.2.3.	Calorimetria Diferencial de Varredura	53
5.2.3.1.	Preparo da amostra.....	53
5.2.3.2.	Análise no equipamento DSC	53
5.2.3.3.	Tratamento de dados.	54
5.2.4.	Espectrometria por Infravermelho com Transformada de Fourier.	55
5.3.	Organização da base de dados.	56
5.4.	Análise qualitativa.	56
5.5.	Análise quantitativa	57
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
6.1.	Amostras e parâmetros de processo da Planta Piloto de Fibra de Carbono. 60	
6.2.	Realização de análises para caracterização das fibras.	61
6.2.1.	Densidades Volumétrica e Linear.....	61
6.2.2.	Calorimetria diferencial de varredura.....	63
6.2.3.	Espectrometria por Infravermelho com Transformada de Fourier.	65
6.3.	Organização da base de dados	67
6.4.	Análise qualitativa	67

6.4.1.	Vetores de saída	67
6.4.2.	Redes Auto-Organizáveis.....	68
6.5.	Análise quantitativa.....	72
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	77
8.	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	79
9.	REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

Fibras de carbono (FC) são um conjunto de finos filamentos, da ordem de micras, que constituem um cabo ou uma fita. Esse material, geralmente associado com um polímero, constitui os compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono que exibem excelentes propriedades físico-químicas tais como, resistência química e baixa massa específica, o que possibilita aplicações em que materiais os quais a baixa massa específica é necessária. Além disso, esses materiais exibem excelentes propriedades mecânicas como, por exemplo, alta resistência à tração e o elevado módulo de elasticidade (Ho et al., 2008).

A combinação de baixa massa específica e estabilidade mecânica origina um material ideal para aplicação de elevado desempenho. Essas propriedades vêm proporcionando o seu uso em diversas aplicações que lidam com configurações de baixa massa específica, eficiência energética e conscientização ambiental nas indústrias aeronáutica, nuclear, aeroespacial, e nas áreas de engenharia civil, naval, petróleo, automobilística, biomédica e esportiva (Meinl et al., 2017).

A fibra de carbono pode ser considerada um material de custo elevado, porém com aplicação nobre. Elas podem ser obtidas a partir de diversos precursores, tais como piche, *rayon*, lignina e a poliacrilonitrila (PAN). A fibra acrílica de PAN é o precursor mais utilizado, visto que possui uma cadeia de carbono interconectada com uma estrutura rígida, insolúvel e altamente resistente (Del'Arco, 1997).

A produção de fibra de carbono, a partir da poliacrilonitrila, envolve diversas etapas: polimerização, fiação, estabilização, carbonização e tratamento superficial conforme fluxograma da Figura 1 (Rahaman et al., 2007).

Figura 1- Fluxograma do processo de produção de fibra de carbono.

Fonte: Rahaman et al. 2007 adaptada.

Os processos consistem na elevação do teor de carbono na estrutura, orientação molecular, incorporação de átomos de oxigênio na estrutura e posterior eliminação através de liberação de produtos gasosos como água (H_2O), gás carbônico (CO_2), monóxido de carbono (CO), amônia (NH_3), metano (CH_4), ácido cianídrico (HCN), dentre outros. A Figura 2 é um esquema da linha de produção de fibra de carbono a partir do fio de PAN, ou seja, representa as etapas de estabilização térmica, carbonização e tratamento superficial. O esquema do processo produtivo para obtenção de fibra de carbono é baseado na unidade de manufatura Carbon Nexus localizada na Austrália (Nunna et. al, 2017), entretanto a estrutura é semelhante à planta laboratorial utilizada para validação desse projeto.

Figura 2- Esquema de conversão de PAN em fibra de carbono da unidade de manufatura da Carbon Nexus, Austrália.

Fonte: Nunna et al., 2017 modificada.

Durante o processo produtivo, a etapa de estabilização é a que possui maior duração, visto que nela ocorrem as principais reações químicas para garantir a orientação e qualidade da fibra. Ressalta-se a necessidade de controle da taxa de aquecimento e das temperaturas de processo para evitar a ruptura e/ou superaquecimento nesta etapa. Assim, baseando-se na criticidade desta etapa, torna-se imprescindível o seu estudo visando otimizar-se o processo de estabilização (Nunna et al., 2017).

Nunna et al. (2016) investiga o progresso das reações de estabilização utilizando diversas técnicas de caracterização como calorimetria diferencial de varredura (DSC); densidade; espectroscopia por infravermelho; microscopia ótica; e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nesse trabalho, o progresso das reações de estabilização foi analisado a partir dos resultados de análises de caracterização das fibras.

Frente aos fatores acima expostos, a otimização da estabilização térmica é capaz de promover diversos benefícios, tais como a redução do custo de desenvolvimento e produção, bem como a melhoria da qualidade das fibras produzidas. Uma ferramenta que pode ser empregada para otimizar o processo, é a modelagem computacional, sendo uma técnica que permite simular o processo produtivo, minimizando o consumo energético industrial e prevendo a qualidade dos produtos obtidos (Khayyam et al., 2015).

Existem diversas metodologias para desenvolvimento de modelos que simulam os processos. Recentemente os métodos baseados na Inteligência Artificial vêm expandindo sua capacidade de reconhecimento de objetos, permitindo obter algoritmos que se aproximam cada vez mais do funcionamento do raciocínio humano (Jettle et. al, 2017).

Diversos estudos vêm sendo realizados para promover a modelagem deste processo produtivo. Ramin e Farsani (2014) realizaram a modelagem e otimização do processo de produção de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila (PAN) utilizando um algoritmo de aprendizado híbrido, que combina um sistema *fuzzy* de inferência com uma rede neural artificial com retro-propagação, também conhecida como *backpropagation*. Chen et al. (2013) também utilizaram algoritmos híbridos para otimizar o processo produtivo de fibra de carbono.

Khayyam et al. (2015) modelaram e otimizaram a etapa de estabilização da poliacrilonitrila no processo de produção de fibra de carbono utilizando diversas metodologias: algoritmo Levenberg-Marquardt (LMA); rede neural (LMA-NN); curva Gauss-Newton; polinômio de Taylor; e algoritmo genético. Entretanto a modelagem nesse caso não foi realizada baseada em uma planta produtiva de fibra de carbono, sendo utilizadas técnicas laboratoriais para simular esse processo, tais como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA).

Golkarnarenji et al. (2018) otimizaram a etapa de estabilização térmica do processo produtivo de fibra de carbono utilizando um modelo de regressão SVR

(*Support Vector Regression*) combinado com Algoritmos Genéticos para calcular as propriedades físicas das fibras e os defeitos causados por variações núcleo-superfície, denominados "*skin-core defects*". Em 2019 Golkarnarenji et al. também promoveram uma otimização multi-objetivos utilizando o mesmo método, regressão SVR combinado com Algoritmos Genéticos, entretanto para este trabalho foram determinadas as propriedades físicas e mecânicas das fibras.

Alguns autores promoveram o estudo da etapa de estabilização térmica da fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila utilizando modelagem matemática. Costa e Ravagnani (2002) estudaram esse processo a partir das reações químicas, difusão de oxigênio e transferência de calor através de métodos de colocação ortogonal e Runge-Kutta Semi-implícito. Khayyam et al. (2020) realizaram uma modelagem matemática desse mesmo processo utilizando técnicas de *machine learning* para otimizar a etapa de estabilização térmica.

Frente aos trabalhos que vêm sendo desenvolvidos, é notório que as técnicas de Inteligência Artificial têm expandido sua aplicação na modelagem de processos, permitindo, dessa forma, simular sistemas de forma automatizada. Dentre essas diversas técnicas, as redes neurais artificiais são as mais utilizadas, sendo desenvolvidas com base no sistema nervoso biológico (Jain et. al, 1996).

A partir dos trabalhos acima citados e demais referências científicas, é possível verificar uma grande expansão quanto à aplicação das técnicas de Inteligência Artificial na modelagem de processos. Além disso, os trabalhos ainda mostraram a importância de se otimizar a etapa de estabilização que é a que requer maior consumo energético. Frente ao exposto, esse trabalho se propôs a realizar um estudo aplicando algoritmos inteligentes para simular a etapa de estabilização térmica do processo produtivo de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila (PAN).

Nesse trabalho foi utilizado o treinamento de uma rede não supervisionada clássica, as Redes Auto-Organizáveis para uma análise qualitativa prévia do banco de dados. Em seguida, utilizou-se o treinamento supervisionado para uma análise quantitativa utilizando redes neurais *feed-forward* com aprendizado por retro-propagação.

As redes auto-organizáveis obtêm uma auto organização baseada em um algoritmo competitivo que forma agrupamentos (*clusters*) de padrões através das semelhanças existentes aos dados de entrada (Caraciolo, 2009). Os dados de entrada dessa rede caracterizam-se por serem multidimensionais, enquanto a

saída produzida é de pequena dimensão, denominada de mapa de características, visto que são baseadas na capacidade de classificação, visualização e agregação (Miljkovic, 2017).

A aplicação desta técnica foi validada em diversos trabalhos, destacando-se Laaksonen e Honkela (2011) que mostrou a utilização de Mapas Auto-Organizáveis nas áreas da saúde; financeira; eleitoral; ambiental; genética; reconhecimento da fala; dentre outros. Alhoniemi et al. (1999) também estudaram a utilização dos Mapas Auto-Organizáveis com enfoque em processos industriais tais como o monitoramento da digestão contínua de polpa; a modelagem da produção de aço; e a mineração de dados em fábricas de celulose e papel.

A partir da seleção obtida pela análise das redes auto-organizáveis, neste trabalho os dados foram aplicados em uma rede neural *feed-forward*, a qual promove o treinamento utilizando várias camadas de neurônios interconectados, onde os pesos dos neurônios são ajustados em cada camada conforme sua função de ativação e conforme o algoritmo de treinamento (de Mesquita, 2002). Essa rede utiliza o treinamento supervisionado por retro-propagação, método no qual o aprendizado é realizado por ajuste iterativo dos pesos da rede a fim de minimizar as diferenças entre a saída atual e a saída desejada (Tissot et. al, 2012).

As redes neurais *feed-forward* por retropropagação possuem também uma vasta aplicação na modelagem de processos industriais conforme estudado por Chalisgaonkar et al. (2020) que aplicaram esta técnica para predição de características de usinagem (taxa de usinagem e rugosidade da superfície) no corte para acabamento do fio, e em um processo de descarga elétrica utilizando titânio puro. Pani et al. (2016) também aplicaram redes neurais *feed-forward* por retropropagação (do inglês, *backpropagation*) utilizando o algoritmo Levenberg-Marquardt para modelagem de uma coluna desbutanizadora, a fim de prever a qualidade dos produtos através do monitoramento do conteúdo de butano na saída da coluna. Além destes trabalhos, estas redes neurais foram aplicadas por Khaouane et al. (2013) para modelagem do processo industrial de fermentação de pleuromutilina; e por Zamaniyan et al. (2013) para modelagem de uma planta industrial de hidrogênio.

Assim, frente aos estudos acima elencados, este trabalho visa a aplicação de Mapas Auto-Organizáveis e Redes Neurais *Feedforward Backpropagation* na

modelagem da etapa de estabilização térmica da poliacrilonitrila, visto que esta é a etapa mais crítica do processo produtivo de fibra de carbono, sendo possível, então, otimização do processo e redução do custo de produção e desenvolvimento.

2. MOTIVAÇÃO

A motivação deste trabalho foi a otimização do processo de estabilização térmica com a aplicação de modelos computacionais, de forma a reduzir o tempo e o custo para desenvolvimento e/ou produção da fibra de carbono utilizando-se a poliacrilonitrila como precursor.

A análise das variáveis que demonstram eficiência no controle da estabilização térmica foi um fator determinante para aplicação das técnicas inteligentes na modelagem do referido processo.

A utilização da inteligência artificial foi motivada pela sua capacidade de promover a aprendizagem iterativa com adaptação por experiência frente ao banco de dados disponível.

Dentre as técnicas inteligentes, a Rede Auto-Organizável mostrou-se uma ferramenta que atendeu às necessidades do projeto, visto que utiliza dados multidimensionais. Além disso, essa metodologia é capaz de promover uma auto-organização das entradas, permitindo-se assim, identificarem suas particularidades através do aprendizado não-supervisionado, e consequentemente proporcionando uma melhor compreensão das informações coletadas experimentalmente.

Enquanto a utilização das redes neurais *feed-forward* com *backpropagation* foi motivada pela condição de produzir resultados quantitativos que permitissem avaliar, com confiabilidade, a modelagem para o processo produtivo.

3. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento e implementação de um modelo computacional, baseado em técnicas de Inteligência Artificial, para caracterizar a etapa de estabilização térmica do processo produtivo da fibra de carbono de uma planta laboratorial, baseando-se nas propriedades dos materiais de entrada e de saída do processo em diferentes condições, variando, principalmente, a temperatura e o tensionamento da estabilização térmica.

A modelagem computacional será desenvolvida a partir de metodologias de Inteligência Artificial, sendo realizada em duas etapas. Inicialmente objetiva-se realizar uma seleção prévia de variáveis utilizando-se Redes Neurais Auto-Organizáveis, e posteriormente, definindo-se os parâmetros para a caracterização do processo utilizando-se uma rede neural *feed-forward* por retropropagação.

Assim, esse trabalho propõe criar essa ferramenta computacional e validar o modelo a partir de resultados experimentais, avaliando-se então, o comportamento das fibras na etapa de estabilização térmica.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. Processo de produção de fibra de carbono a partir de poliacrilonitrila.

A fibra de carbono é originada de mais variados precursores, entretanto a fibra acrílica de poliacrilonitrila (PAN) é o precursor mais utilizado visto que possui uma cadeia de carbono interconectada com uma estrutura rígida que promove elevada resistência ao produto final (Del'Arco, 1997).

Essas características existem devido à estrutura altamente ordenada dos grupos nitrila com apreciáveis forças eletrostáticas entre os dipolos. As macromoléculas possuem natureza repulsiva dificultando a rotação das ligações, o que contribui para um aumento da rigidez da molécula polimérica (Del'Arco, 1997).

Rahaman et al. (2007) afirmam que a produção de fibra de carbono, a partir de poliacrilonitrila, é mais econômica que a obtenção deste produto utilizando o precursor de piche. O custo principal da utilização do piche se deve ao processamento e purificação da fibra. Assim, a utilização da fibra acrílica de PAN é considerada como o principal precursor para esta produção.

As fibras de carbono são obtidas a partir da pirólise dos precursores, ou seja, há a transformação de uma estrutura em outras substâncias por aquecimento. A poliacrilonitrila otimiza esse processo, uma vez que possui alta taxa de pirólise sem alterar a sua estrutura básica. Assim, torna-se mais resistente, termicamente estável e com uma estrutura molecular extremamente orientada quando sujeita a tratamento e a baixas temperaturas (Rahaman et al., 2007)

O processo de produção de fibra de carbono a partir da fibra acrílica de PAN pode ser dividido em várias etapas conforme ilustra o fluxograma da Figura 1 (Rahaman et al., 2007). As seções seguintes descrevem detalhadamente cada etapa desse processo.

4.1.1. Produção do polímero

A polimerização para obter a poliacrilonitrila com propriedades técnicas adequadas à produção de fibra de carbono é baseada em uma reação radicalar dos monômeros de acrilonitrila, bem como dos comonômeros que são inseridos (Del'Arco, 1997).

A polimerização consiste na reação de pequenas moléculas, denominados monômeros, por ligação covalente a fim de formar o polímero. Entretanto, quando essa reação envolve unidades distintas, são formados os copolímeros, que possuem agrupamentos diferentes em sua cadeia principal. Esses grupos distintos que são inseridos na cadeia polimérica são denominados comonômeros (Canevarolo, 2013).

Os comonômeros mais utilizados para complementar a estrutura química do polímero são o ácido itacônico, a acrilamida, o ácido metacrílico e o acrilato de metila (Brito Júnior et al., 2012). No item 4.1.3.2 haverá uma descrição, em detalhes, das funções observadas para cada composto que pode ser utilizado como comonômero para polimerização.

A Figura 3 é um esquema do processo de polimerização da poliacrilonitrila indicando as etapas presentes, sendo a reação iniciada em presença de bissulfito, persulfato, monômeros e comonômeros em meio aquoso. As demais etapas têm o objetivo de recuperar os reagentes não processados para promover o reciclo do processo e, conseqüentemente, elevar o rendimento do processo (Fleming, 2013).

Figura 3- Esquema do processo de polimerização de acrilonitrila para obtenção do polímero de PAN.

FONTE: Fleming et al., 2014 modificada.

4.1.2. Fiação de poliacrilonitrila

Após a obtenção do polímero de poliacrilonitrila, para que seja utilizado como precursor da obtenção de fibra de carbono, este deve passar pelo processo de fiação. Os processos de fiação produzem os filamentos que serão a principal matéria-prima na produção da fibra de carbono (Fritzer et al., 1986).

A obtenção do precursor pode ser realizada por diferentes processos, sendo divididos em processos de fiação por fusão ou em solução. O processo de fiação em solução pode ser realizado por via úmida ou via seca conforme ilustrado na Figura 4 (Morgan, 2005).

Figura 4- Processos de fiação de poliacrilonitrila.

Fonte: Morgan, 2005 adaptado.

O processo de fiação por fusão é realizado através de uma máquina extrusora com a utilização de agentes plastificantes para que haja a redução da temperatura de fusão da PAN, o que permite a produção sem a utilização de

solventes tóxicos. Entretanto, esse processo não é viável economicamente devido às altas pressões e temperaturas requeridas na linha (Chung, 1994). A Figura 5 ilustra esse processo.

Figura 5- Processo de fiação de poliacrilonitrila por fusão.

FONTE: Chung, 1994; Morgan, 2005.

É importante ressaltar que o processo de fusão restringe a utilização de alguns polímeros em função das elevadas temperaturas requeridas, visto que alguns materiais podem ser degradados nessas condições. Entretanto, o polímero de poliacrilonitrila não possui esta limitação, permitindo-se a utilização deste processo para fiação (Júnior et al., 2013).

A fiação em solução caracteriza-se pela obtenção do fio através da passagem de uma solução por fieiras. As fieiras são estruturas compostas de orifícios extremamente pequenos que promovem a obtenção de microfilamentos ao final do processo (Figura 6).

A solução é obtida a partir da solubilização do polímero de PAN em dimetilformamida (DMF), solvente orgânico com grande aplicabilidade nesse segmento desde 1941 a partir das descobertas de R. C. Houtz, químico e pesquisador do Departamento de Pesquisas Pioneiras (Júnior et. al., 2013).

Um fator importante nesses processos é o tensionamento do fio, que influencia diretamente na orientação molecular da estrutura e consequentemente nas propriedades mecânicas do produto obtido (Khayyam et al., 2020).

O processo de fiação em solução por via seca, promove a formação dos filamentos através da passagem pela fieira, e simultaneamente, pela evaporação do solvente. A evaporação ocorre pela transferência de calor do ar quente (ou gás inerte quente) que circula conforme ilustrado na Figura 6 (Brito Júnior, 2011).

Figura 6- Fiação de PAN em solução por via seca.

Fonte: Brito Júnior, 2011.

A obtenção mais usual do precursor é baseada na fiação em solução por via úmida, que permite produzir um produto com alta orientação da cadeia polimérica a partir das seguintes etapas: banho de coagulação, lavagem, estiramento, ensimagem e bobinagem. As etapas do processo de obtenção do precursor PAN estão ilustradas na Figura 7 (Júnior et al., 2013).

Figura 7- Processo de fiação de PAN por via úmida.

Fonte: Brito Junior, 2011, modificada.

Esse processo permite a obtenção das fibras com baixo custo e simplicidade operacional por um processo contínuo e versátil, uma vez que pode ser utilizado na fiação de qualquer polímero.

4.1.3. Estabilização térmica de poliacrilonitrila

Após obter o poliacrilonitrila na forma de fio, essa fibra passa por tratamentos térmicos. O primeiro tratamento é a etapa de estabilização, na qual há conversão da fibra de PAN em fibra oxidada, insolúvel e resistente a chama (Kakida et. al, 1996). A estabilização ocorre em temperaturas de 200 a 300°C na presença de oxigênio atmosférico. Esta etapa caracteriza-se pela ligação do elemento oxigênio a essa estrutura, e pela formação de cadeias cíclicas do grupo nitrila, elevando-se a quantidade de carbono presente na estrutura.

A estabilização ocorre em um forno onde há a troca de calor em quatro zonas compostas por diversos tubos, denominados 'passadas', conforme indicado na Figura 8. Essa é a etapa mais crítica do processo, visto que requer maior tempo para o aquecimento gradual da fibra, passando-se por uma série de zonas de aquecimento (Xue et al., 2013). A reação que ocorre é extremamente exotérmica, o que exige um controle das temperaturas do processo para impedir que o calor gerado na reação promova a danificação do material, uma vez que as temperaturas são elevadas (Nunna et al., 2017).

Figura 8- Fornos da etapa de estabilização térmica indicando as quatro zonas de aquecimento e ampliação do forno da 1ª zona de aquecimento.

Fonte: Nunna et al., 2016 modificada.

É importante ressaltar que as propriedades da fibra de carbono, obtida no final do processo, estão diretamente relacionadas com o desempenho da fibra estabilizada, uma vez que dependem da orientação das cadeias carbônicas e da quantidade de defeitos no arranjo do empacotamento. Durante a estabilização térmica ocorre o alinhamento das cadeias pelo tensionamento adequado das fibras,

além da formação dos anéis e posterior incorporação de oxigênio na estrutura. Estes fatores impactam diretamente a estrutura das fibras de carbono e, conseqüentemente, as suas propriedades, o que determina a criticidade desta etapa em relação às demais do processo (Del'Arco, 1997).

Face ao exposto, a otimização do processo de estabilização térmica é um pré-requisito para se obter uma fibra de carbono de alta qualidade e, também, para reduzir o elevado custo de produção (Arbab et al., 2017).

4.1.3.1. Reações de termo estabilização

As reações envolvidas no processo de estabilização são a ciclização, a desidrogenação e a oxidação. A ordem em que essas reações de degradação térmica ocorrem são conflitantes entre os autores. Fritzer e Müller em 1975 consideram que as reações de oxidação e desidrogenação ocorrem simultaneamente, enquanto Xue et. al (1997) e Stanislav et. al (2010) designam a ciclização como a primeira reação dessa etapa seguida da desidrogenação. Devasia et. al (2002) afirmam que as reações ocorrem simultaneamente, entretanto a reação de ciclização é a mais lenta, e portanto, determina a taxa de reação global.

É importante ressaltar que as reações envolvidas são exotérmicas, sendo necessário, dessa forma, o controle da taxa de aquecimento para evitar o descontrole das reações e conseqüente ruptura da fibra (Arbab et al., 2013).

A Figura 9 ilustra as reações envolvidas nessa etapa, sendo que a ciclização da reação promove a formação de estrutura cíclica com conversão de $C\equiv N$ em $C=N$ na estrutura do polímero. A outra reação é a desidrogenação, que está associada com a eliminação de hidrogênio e com a formação de água, e assim, ajuda na formação de dupla ligação entre os átomos. Além disso, há a oxidação com a incorporação de átomos de oxigênio na estrutura da fibra, bem como formação de grupos carboxilas (Nunna et al., 2017). O processo de incorporação de oxigênio na estrutura ocorre por difusão.

Figura 9- Reações da etapa de estabilização da PAN para obtenção da fibra de carbono oxidada (PANOX).

Fonte: Badii et al, 2016 modificada.

Conforme mostrado na Figura 9, é possível se verificar como ocorre a orientação das moléculas durante a estabilização, formando uma estrutura cíclica linear fundamental para determinar as propriedades mecânicas do produto final. A incorporação de oxigênio na estrutura é essencial para promover as reações nas etapas seguintes, visto que através desses átomos se iniciará a união das cadeias e a formação da estrutura da fibra de carbono (Badii et al., 2016).

Fibras com baixos níveis de estabilização exibem menos regiões com ligações cruzadas após a estabilização, entretanto, uma quantidade de oxigênio suficiente pode ser introduzida dentro da fibra e estar disponível para reações de estabilização que ocorrem durante a etapa seguinte, processo de carbonização (Hameed, et al., 2016).

4.1.3.2. Variáveis que influenciam no processo de estabilização térmica

A estabilização é influenciada pela estrutura química da fibra e pelas condições de processo. A estrutura química está relacionada à quantidade de comonômeros que são adicionados à composição da poliacrilonitrila a fim de

promover melhorias no processo de produção de fibra de carbono (Arbab et al., 2017).

Em função da variação da porcentagem de comonômeros das fibras de PAN, as características destas, e das fibras de carbono produzidas, possuem valores peculiares, assim como os parâmetros de processo e as constantes cinéticas das reações envolvidas (Devasia et al., 2002). Essas alterações na estrutura química promovem mudanças na perda de massa, no encolhimento e nas temperaturas utilizadas no processo.

Esses comonômeros atuam como catalisadores das reações envolvidas, podendo serem utilizados também com a função de reduzir os defeitos do homopolímero de poliacrilonitrila. Entretanto, a quantidade excessiva dos comonômeros também pode causar defeitos nas fibras, reduzindo suas propriedades mecânicas (Xue et al., 2013).

Além de atuar como catalisadores, os comonômeros possuem outras funções. Conforme Arbab e Zeinolebadi (2017) os comonômeros largos aumentam a distância entre as cadeias e então reduzem a massa específica do polímero, elevando a difusão do oxigênio dentro da fibra. Entretanto, a massa molar desses compostos interfere diretamente na orientação da cadeia e no progresso das reações, visto que a reação de ciclização requer alinhamento dos grupos nitrila.

Diversos comonômeros são utilizados para obter a PAN precursora da fibra de carbono, tendo proporções dos compostos variando de acordo com o propósito do desenvolvimento. O número de grupos carboxílicos é o fator que mais influência no processo, pois estes iniciam as reações de ciclização em temperaturas inferiores, reduzindo as taxas exotérmicas e evitando a liberação intensa de calor, ou seja, promovem uma maior estabilidade térmica (Xue et al., 2013; Arbab et al., 2013).

Os comonômeros mais utilizados são o ácido itacônico, acrilamida, ácido metacrílico e acrilato de metila. Os ácidos, por possuírem grupos carboxílicos em sua estrutura, reduzem a temperatura de degradação (Brito Júnior et al., 2012) e aumentam a hidrofilicidade do PAN (Devasia et al., 2002). O ácido itacônico é,

portanto, o mais eficiente entre os demais ácidos na catálise da ciclização, pois contém dois grupos carboxílicos na sua estrutura (Arbab e Zeinolebadi, 2017).

A acrilamida e os grupos vinil éster produzem a regularidade estrutural e a repulsão dipolo-dipolo entre os grupos nitrila adjacentes, intensificando a plasticidade das macromoléculas e melhorando a qualidade da fiação e do alongamento (Xue et al., 2013).

O acetato de vinila aumenta a solubilidade da PAN em vários solventes orgânicos empregados em processos de fiação em solução, além de retardar o início das reações relacionadas à degradação da PAN (Brito Júnior et al., 2012).

Além da estrutura química discutida anteriormente, as condições de processo também influenciam diretamente na etapa de estabilização da poliacrilonitrila através dos seguintes fatores: sequência de temperaturas das zonas de aquecimento; taxa de aquecimento; tensão das fibras; taxa de fluxo de ar e atmosfera de aquecimento (ar ou nitrogênio) (Khayyam et al., 2020).

O controle do tensionamento durante a estabilização é importante na prevenção da relaxação das cadeias e, conseqüentemente, da perda de orientação durante o processo de formação de ligações cruzadas, as quais promovem alterações físicas e químicas na estrutura das cadeias poliméricas (Rahaman et al., 2007). De acordo com Fitzer et. al (1986) e Bahl e Manocha (1974) as relaxações físicas ocorrem inicialmente, não havendo influência das taxas de reações, e posteriormente ocorre o encolhimento/relaxação secundário devido principalmente às reações de ciclização.

As reações de estabilização da PAN ocorrem em temperaturas elevadas (180-400°C), entretanto, as fibras acrílicas necessitam de uma taxa de aquecimento controlada, uma vez que as reações que ocorrem nesta etapa são muito sensíveis à temperatura (Meinl et al., 2017).

As reações de estabilização são exotérmicas, e as fibras possuem baixa condutividade térmica quando submetidas a altas taxas de aquecimento, assim podem causar superaquecimento local da fibra, danificando sua estrutura molecular

e, conseqüentemente, causando uma ruptura e uma rápida perda de massa (Meinl et al., 2017; Arbab e Zeinolebadi, 2017).

Além disso, com elevadas taxas de aquecimento, o encolhimento total da fibra aumenta, alterando a sua estrutura. Isso provoca a redução da perfeição cristalina e, conseqüentemente, a diminuição da qualidade que é proporcional à orientação do filamento (Arbab e Zeinolebadi, 2017).

Assim, verificam-se fibras de melhor qualidade quando submetidas a baixas taxas de aquecimento, visto que permitem uma melhor difusão do oxigênio no centro da fibra, o que resulta em uma estabilização homogênea da estrutura devido à redução do gradiente de temperatura através da fibra. Nesse caso, também pode ser observado menor encolhimento e conseqüentemente maior orientação da estrutura cristalina (Arbab e Zeinolebadi, 2017).

A reação que é menos influenciada pela taxa de aquecimento é a ciclização, visto que, nessas reações, não há adição ou remoção de átomos na estrutura e, portanto, independe da difusão do hidrogênio na estrutura da fibra (Meinl et al., 2017).

O baixo gradiente de temperatura é um aspecto importante para criar uma estrutura homogênea sem vazios, pois esses defeitos em sua estrutura são resultantes de uma estabilização insuficiente (Meinl et al., 2017).

A partir dos fatores citados acima, verifica-se que o processo de estabilização demanda baixas taxas de aquecimento, o que requer uma duração maior da etapa de estabilização. Considerando os fatores econômicos, essa situação não é favorável, uma vez que a produtividade é reduzida, com uma menor quantidade de fibra sendo produzida em um determinado período (Meinl et al., 2017). Assim, o objetivo industrial é otimizar esse processo em busca do equilíbrio entre o menor tempo de processo, ou seja, maior taxa de aquecimento, e as melhores propriedades das fibras (Arbab e Zeinolebadi, 2017).

4.1.4. Carbonização da poliacrilonitrila oxidada

Após obter a fibra estabilizada com propriedades antichama e insolúvel, esta passa para o processo de carbonização, que é dividido em duas etapas. Na primeira etapa, a carbonização ocorre em baixas temperaturas no forno LT (*Low Temperature*) e há o aquecimento gradual da fibra em atmosfera inerte, com fluxo de nitrogênio, podendo atingir temperaturas de 1000°C. Enquanto o segundo forno, HT (*High Temperature*) atinge temperaturas de até 1500°C com atmosfera inerte (Morgan, 2005).

Na primeira etapa, a pirólise da PAN oxidada ocorre em menores temperaturas devido à instabilidade da estrutura, e assim, baixas taxa de aquecimento são requeridas a fim de evitar uma redução brusca da massa e, conseqüente, uma instabilidade da estrutura (Rahaman et al., 2007).

O teor de carbono obtido na etapa de carbonização e o estiramento do processo definem as propriedades características desse composto, alta resistência mecânica e elevado módulo de elasticidade, propriedade que indica a rigidez do material à deformação elástica. Conforme a Figura 10, durante a carbonização, há a eliminação dos demais elementos químicos, com uma perda de massa de 50% pela formação de ligações cruzadas. Dessa forma, a fibra apresenta um alto teor de carbono e um elevado grau de orientação, propiciando essas propriedades de grande resistência aos materiais (Marinucci, 2011).

Figura 10- Reações da etapa de carbonização.

Fonte: Rahaman et. al, 2007 modificada.

Na formação das ligações cruzadas com alto teor de carbono, há a liberação de diversos produtos voláteis, tais como o metano (CH_4), o hidrogênio (H_2), o ácido cianídrico (HCN), a água (H_2O), o dióxido de carbono (CO_2), a amônia (NH_3) e o óxido de carbono (CO). Dentre esses compostos, são liberados os gases tóxicos de HCN e NH_3 , que são extremamente prejudiciais para a saúde humana (Rahaman et al, 2007).

4.1.5. Tratamento superficial da fibra de carbono

Após carbonizada, a fibra passa por um tratamento superficial, que tem a função de aumentar a adesão química entre a fibra e a matriz polimérica. Além disso, esta etapa também promove a proteção superficial (Tiwari e Bijwe, 2014). O tratamento superficial é dividido em quatro etapas: ativação da fibra, lavagem, banho em uma substância com base de resina epoxídica (*sizing*) e secagem (Morgan, 2005).

A ativação da fibra pode ocorrer por diversos processos: oxidação térmica, oxidação por soluções oxidantes, e oxidação eletrolítica. Dentre os processos citados anteriormente, a oxidação eletrolítica é o processo mais utilizado (Jie et al., 2013). O processo eletrolítico é feito em presença de solução contendo íon amônio, capaz de liberar amônia (NH_3) para o ambiente. Conforme mostra a Figura 11, nesse processo, a fibra atua como anodo, adicionando agrupamentos à sua superfície, o que a torna mais reativa e melhora a interface fibra/matriz na produção do compósito (Ryuichi Yamamoto, 1990).

A Figura 11 ilustra o processo de oxidação eletrolítica, no qual as reações de oxirredução são induzidas por uma corrente elétrica. Conforme esquematizado na eletrólise deste processo, a fibra de carbono atua como anodo, cedendo elétrons para as placas de grafite presentes na solução aquosa, o que é denominado como catodo. Assim, visando manter o equilíbrio eletrolítico, a fibra atrai os elétrons da solução, adicionando, dessa forma, grupos funcionais em sua estrutura, sendo estes compostos, principalmente, de oxigênio (Kamps et al., 2018).

Figura 11- Eletrolise na etapa de tratamento superficial da fibra de carbono.

Fonte: Kamps et al., 2018 adaptado.

Após o tratamento de eletrólise, a fibra é lavada com água para se retirarem os resíduos de sua superfície, ou seja, os excessos de solução não conectados à sua estrutura. A seguir, a fibra passa por um banho de *sizing*, substância que tem como base uma resina epoxídica, cuja função é promover a aglutinação dos filamentos e acabamento da superfície. Ao sair do banho, a fibra é seca e bobinada para ser aplicada, principalmente, na produção de compósitos (Morgan, 2005).

4.2. Inteligência Artificial

A Inteligência Artificial (IA) é o estudo do comportamento inteligente, o qual possibilita a criação de capacidades artificiais em entidades (robôs, computadores e/ou programas) a fim de se produzir o comportamento inteligente através da sistematização e automatização de tarefas (Genesereth e Nilsson, 1987).

O comportamento inteligente depende do conhecimento que a entidade possui a respeito do ambiente, conhecimento que pode ser absorvido de diversas formas, sendo comum, a declarativa. A declaração inicia com a concepção que presume a existência dos objetos e de suas inter-relações, para que sejam utilizados como recursos na sistematização do comportamento inteligente (Genesereth e Nilsson, 1987).

Conforme Conai (1994), a Inteligência Artificial pode ser definida das mais variadas formas, tais como: estruturalista, conexionista, genética, fenomenológica

e metafísica, estando todas as definições relacionadas com a automação do comportamento humano (Sellito, 2002).

O conjunto de técnicas e metodologias de programação utilizadas pela Inteligência Artificial, assumem uma certa autonomia na solução de problemas e tomada de decisões (Jetle et al., 2017).

É importante ressaltar que essa implementação computacional possui algumas limitações, uma vez que não é possível se reproduzir todos os aspectos da inteligência humana através de códigos e algoritmos (Luger, 2005). Há dificuldades e polêmicas quando se tenta definir os limites da IA. Alguns autores clássicos argumentam que os computadores apenas obedecem aos comandos sem noção dos reais acontecimentos, funcionando como uma imitação do processo que ocorre no interior do cérebro humano (Minsky, 1982). Estes autores compõem uma visão chamada de IA fraca, que não acredita na possibilidade de transferir uma real inteligência para uma entidade artificial.

Em sistemas de IA, as variáveis de entrada e saída são classificadas categoricamente, não sendo possível verificar inconsistências facilmente. Dessa forma, torna-se necessário a definição minuciosa dos parâmetros exigidos por essas variáveis, em cada processo, visando minimizar possíveis falhas na implementação computacional (Minsky, 1982).

Existem dois tipos principais de técnicas de IA. Um conjunto de técnicas segue um paradigma que supõe a ‘absorção’ de conhecimento simbólico pela entidade inteligente. Nesse caso, é passado para o sistema, um conjunto de regras que são comumente chamadas de Base de Conhecimento. Além do paradigma ‘simbólico’, há outro conjunto de técnicas que funcionam com base em uma Base de Dados. Nesse caso, esse tipo de técnicas de IA é comumente denominado ‘aprendizado de máquina’ ou *machine learning*. Dentro da área de *machine learning*, as Redes Neurais Artificiais (RNAs) são consideradas como a principal técnica. Este trabalho foi fundamentado nas RNAs.

4.2.1. Redes Neurais Artificiais

As RNAs são modelos computacionais inspirados no sistema nervoso de seres vivos. Por analogia ao cérebro humano, as entidades básicas são os neurônios artificiais, interconectados em redes, o que permite a troca de informação entre eles, criando um similar à inteligência biológica. As redes neurais promovem, então, uma cópia dessa estrutura e funcionamento em um ambiente tecnológico, mapeada em uma estrutura artificial (da Silva et al., 2010).

Estas redes possuem a capacidade de aquisição e manutenção do conhecimento, baseada em transmissão de informações com transferência de conhecimento de forma análoga às redes neurais biológicas. Este processo ocorre através do conhecimento adquirido a partir da aprendizagem iterativa, em um processo similar ao funcionamento dos neurônios biológicos. Nessa técnica, a conexão entre os neurônios é representada por pesos numéricos, que são treinados a partir de diversos padrões de treinamento (Jain et al., 1996).

A rede neural artificial é, então, composta de um conjunto de unidades processadoras, arranjadas em uma sequência de camadas com conexões entre elas. Esta interconexão, mais comumente, acontece interligando-se cada neurônio da camada anterior com todos os outros da camada posterior (de Mesquita, 2002).

Basicamente, a rede neural artificial de propagação adiante (*feed-forward neural network*) mais simples é composta por três camadas: a camada de entrada, responsável pelo recebimento de informações, que comumente são normalizadas em relação às faixas de variação dinâmicas produzidas pelas funções de ativação de cada neurônio; as camadas escondidas, intermediárias, ocultas ou invisíveis, que são responsáveis por extrair as características do processo ou sistema a ser inferido; e a camada de saída, responsável pela produção e apresentação dos resultados finais da rede (da Silva et al., 2010). A Figura 12 mostra esta arquitetura das redes.

Figura 12- Exemplo de arquitetura das redes neurais artificiais feed-forward de camadas múltiplas.

Fonte: da Silva et al., 2010.

As diferentes arquiteturas das RNAs dependem da disposição de seus neurônios, da forma de interligação e da constituição de suas camadas. Dentre as diversas redes, este trabalho utilizou as redes neurais *feed-forward* e as Redes Auto-Organizáveis de Kohonen que serão detalhadas nos tópicos seguintes.

As RNAs são aplicadas em diversas áreas do conhecimento. Elas são flexíveis e adaptáveis devido a suas principais características: adaptação por experiência; capacidade de aprendizado; habilidade de generalização; organização de dados; tolerância a falhas; armazenamento distribuído; facilidade de prototipagem; dentre outras (da Silva et al., 2010).

Frente às características acima relacionadas, destacam-se as aplicações das redes neurais para controle de processos; reconhecimento e classificação de padrões; agrupamento de dados (*clusterização*); sistemas de previsão; otimização de sistemas; e memórias associativas (da Silva et al., 2010).

Estas redes possuem a capacidade de coletar, utilizar e armazenar informações baseadas em dados de entrada, através de um processo denominado aprendizagem. Este processo é feito a partir de algoritmos de aprendizagem, onde os pesos sinápticos da rede são modificados, de uma forma ordenada, para alcançar a saída desejada (Jiang et al., 2017).

O processo de treinamento consiste na aplicação de passos ordenados e iterativos computacionalmente, que são executados para a sintonização dos pesos sinápticos e limiares de seus neurônios, tendo-se como objetivo final, a generalização de soluções a serem produzidas pelas suas saídas, cujas respostas

sejam representativas dos sistemas físicos que estão mapeados. Esse conjunto de passos é denominado de algoritmo de aprendizagem (da Silva et al., 2010).

Existem três paradigmas de treinamento: supervisionado, não-supervisionado e o híbrido (misto). No primeiro paradigma, os dados de entrada são inseridos, havendo um valor de saída desejado já conhecido, enquanto no treinamento não-supervisionado, não requer uma resposta associada a cada entrada do banco de dados, ou seja, com a inexistência das saídas desejadas, a própria rede deve se auto-organizar em relação às particularidades existentes entre os elementos componentes das amostras. O aprendizado híbrido combina o aprendizado supervisionado e não-supervisionado (Jain et al., 1996).

Este trabalho utilizou técnicas de treinamento não supervisionado, utilizando as redes auto-organizáveis em uma análise inicial, e posteriormente, técnicas de treinamento supervisionado para redes neurais *feed-forward* multicamadas que serão detalhadas nos tópicos seguintes.

É importante ressaltar que estas técnicas costumam ter uma fase de treinamento para aprendizado dos pesos. As melhorias no desempenho das redes são atingidas com o tempo através de atualização iterativa dos pesos das redes. (Jain et al., 1996).

4.2.2. Redes Auto-Organizáveis

Entre as redes neurais artificiais de treinamento não supervisionado, a Rede Auto-Organizável é uma das principais. Elas foram criadas por Teuvo Kohonen em 1982, e funcionam com a obtenção de uma auto organização baseada em um algoritmo de competição, que forma agrupamentos (*clusters*) de padrões que buscam, iterativamente, a maior semelhança aos dados de entrada (Caraciolo, 2009).

Os dados de entrada dessa rede caracterizam-se por serem multidimensionais, enquanto a saída produzida é de pequena dimensão, denominada de mapa de características, visto que são baseadas na capacidade de classificação, visualização e agregação (Miljkovic, 2017).

A análise de agrupamentos é uma técnica utilizada para formar grupos de dados de entradas, que se baseia nas características destes dados, com o objetivo de maximizar a homogeneidade das entradas dentro dos agrupamentos e maximizar a heterogeneidade entre os grupos formados. Essa metodologia é utilizada em situações nas quais pretende-se obter relações desconhecidas entre os dados (Melssen et al., 2006).

A base para se obterem os agrupamentos (*clusters*), é a dissimilaridade dos dados entre os *clusters*, que pode ser mensurada através de distâncias. Essas distâncias são a referência para a análise entre as proximidades ou não das características, ou seja, quanto menor forem as distâncias, haverá maior similaridade entre as amostras analisadas (Hair et. al., 2010).

Essas redes são baseadas no aprendizado competitivo, no qual se utiliza um mecanismo de competição entre os neurônios que as compõem, com objetivo de determinar qual é o mais apropriado aos dados de entrada. Após estabelecidos os critérios de competição, o neurônio “vencedor” é utilizado como modelo para a atualização dos pesos associados aos seus vizinhos. Através destas interações, espera-se que a rede como um todo codifique o domínio da entrada (de Mesquita, 2002).

Apesar da inexistência das saídas desejadas, as entradas das amostras possuem informações relevantes sobre o comportamento do sistema do qual foram extraídas. Assim, através do treinamento competitivo são detectadas as similaridades, regularidades e correlações entre os padrões de entrada, relacionadas com situações e condições que regem o funcionamento do processo (da Silva et al., 2010).

A despeito da simplicidade, os algoritmos de redes auto-organizáveis (SOMs) possuem uma vasta quantidade de recursos incluindo visualizações, geração de mapas de características (*features*), reconhecimento de padrões e classificação (Ballabio et al., 2009).

A SOM é um mapeamento não-linear de dados, ordenado e suave sobre os elementos de uma matriz de baixa dimensionalidade. A implementação desse mapeamento se assemelha à quantização vetorial clássica, diferindo

principalmente no ordenamento que descreve a distribuição do espaço de entrada (de Mesquita, 2002).

Elas têm sido utilizadas em diversas aplicações: visão mecânica e análise de imagens; reconhecimento ótico de caracteres e leitura de escrita; reconhecimento e análise de voz; estudo acústico e música; processamento de sinal e medição de radar; telecomunicações; medição industrial; controle de processos; robótica; química; física; configuração de circuito eletrônico; aplicações médicas sem processamento de imagens; processamento de dados linguísticos e problemas de Inteligência Artificial; problemas matemáticos e pesquisa neurofisiológica (Miljkovic, 2017).

As Redes Auto-Organizáveis foram utilizadas neste trabalho para se fazer uma análise qualitativa do banco de dados, identificando-se as variáveis que reagem melhor às variações de processo, a partir da formação dos *clusters*, nos mapas da matriz-U, que são um dos tipos de mapas possíveis de serem gerados com estas redes neurais (Melssen et al., 2006).

4.2.3. Redes Neurais com arquitetura *feed-forward* e treinamento por retro-propagação.

As redes neurais *feed-forward* funcionam com um fluxo de informações unidirecional da camada de entrada para a camada de saída, podendo existirem camadas intermediárias (da Silva et. al, 2010). Nesse tipo de rede não há realimentação, ou seja, é um processo acíclico, no qual cada um dos nós das camadas da rede está conectado a todos os nós da camada adjacente seguinte (Haykin, 2007).

Baseado-se no teorema de Kolmogorov, o qual afirma que qualquer função contínua pode ser computada utilizando-se somente somatórios lineares de funções não-lineares, continuamente crescentes e de somente uma variável, as redes *feed-forward* podem ajustar seus parâmetros de treinamento (Tasinaffo, 2003).

Essa ideia é complementada com a teoria de Stone-Weierstrass que é capaz de demonstrar que as redes *feed-forward* multicamadas promovem aproximações

universais de funções, com qualquer grau de precisão, utilizando funções assintóticas com limites superior e inferior, desde que providas com um número suficiente de unidades internas ou neurônios (Hornik et al, 1989).

A aprendizagem ocorre em um processo no qual os parâmetros livres de uma rede são ajustados através da estimulação exercida pelo ambiente externo, de acordo com a modificação dos parâmetros. Nesse tipo de rede, a técnica mais utilizada é a correção por erro, que ocorre por métodos determinísticos e estocásticos (Tasinaffo, 2003).

O treinamento da rede exige o emprego de algoritmos de otimização numérica não-lineares. Estes métodos, acima relacionados, empregam no treinamento a retro-propagação através do cálculo das derivadas parciais das variáveis de saída da rede em relação aos parâmetros de ajuste ou pesos sinápticos (Tasinaffo, 2003).

Na retro-propagação (*backpropagation*), através do aprendizado supervisionado, os pesos que minimizam o erro são encontrados a partir das derivadas da função do erro de cada iteração.

O algoritmo de *backpropagation* consiste de duas fases: inicialmente, na fase de propagação, as entradas são processadas pela rede, obtendo-se as previsões de saída; posteriormente, realiza-se a retro-propagação, ou seja, a atualização dos pesos, onde se é calculado o gradiente da função de perda (ou erro) na camada final da rede, e se aplica este gradiente recursivamente na atualização dos pesos através de diferentes métodos. Assim, a adaptação dos pesos sinápticos ocorre de maneira que a diferença entre os valores da saída desejada e da sua saída atual seja minimizada (Data Science Academy, 2020).

5. METODOLOGIA

Foi utilizado neste trabalho o precursor de PAN composto de uma mistura de poliacrilonitrila com os comonômeros, ácido itacônico e acrilato de metila. Esta PAN se apresenta com cabos de 5500 filamentos fiados por meio do processo fiação em solução via úmida em dimetilformamida (DMF).

O processo de estabilização térmica tem como produto de saída a poliacrilonitrila oxidada (PANOX). Neste trabalho foram utilizadas amostras de uma planta de fibra de carbono em escala laboratorial, a partir de diferentes parâmetros de processo definidos previamente.

O desenvolvimento deste trabalho envolveu duas principais etapas, sendo que na primeira, foi feita a coleta de amostras de poliacrilonitrila (PAN), poliacrilonitrila oxidada (PANOX) e parâmetros de processo utilizados (seção 5.1), com uma posterior realização de análises experimentais das amostras coletadas (seção 5.2). A segunda etapa consistiu da organização do banco de dados (seção 5.3) seguida do desenvolvimento e implementação dos algoritmos inteligentes. Previamente, foi realizada a análise qualitativa dos dados através da Rede Auto-Organizável, que implementou uma análise de agrupamentos (seção 5.4), e a partir desta seleção, os dados foram inseridos numa rede neural *feed-forward* com *backpropagation* para promover a análise quantitativa (seção 5.5), conforme fluxograma da Figura 13.

Figura 13- Fluxograma da metodologia de pesquisa.

Fonte: Autor da dissertação

5.1. Coleta de amostras e dos parâmetros de processo da Planta Piloto de Fibra de Carbono.

As amostras foram obtidas a partir de uma planta de fibra de carbono laboratorial em diferentes condições de operação, com a variação dos parâmetros de processo (temperaturas dos fornos de estabilização e tensionamento das fibras) a fim de serem obtidas diferentes amostras de PANOX para cada parâmetro estabelecido. Para cada processo realizado, foram coletadas amostras do precursor da Poliacrilonitrila (PAN) utilizada como matéria-prima no início da etapa de estabilização.

Para cada amostra coletada, foram verificados os parâmetros existentes para a operação, a fim de se constituir o banco de dados que relacionasse as condições de processo com as propriedades das fibras a serem obtidas. Considerando que o enfoque desse trabalho é o estudo da etapa de estabilização, foram selecionados como principais parâmetros de processo: a temperatura dos fornos, a taxa de aquecimento, o tempo de residência e o tensionamento das fibras. Estes parâmetros são os que têm influência direta nas reações que ocorrem na etapa de estabilização térmica, e, conseqüentemente, nas propriedades do produto obtido no final desta etapa (denominado PAN oxidada, PANOX).

O processo de estabilização térmica é composto de quatro fornos (zonas de estabilização), sendo estes fornos (trocadores de calor) compostos por cinco passos, conforme ilustrado na Figura 8. Existem termopares para a coleta de temperatura no interior de cada tubo e no casco, na câmara externa responsável pelo controle da temperatura e no interior do tubo.

Baseado-se nessas condições, foram selecionados os seguintes parâmetros relacionados à temperatura do processo, para cada um dos trocadores de calor utilizados para a estabilização:

- Temperatura do casco de cada zona de estabilização;
- Temperatura média obtida a partir das temperaturas no interior dos cinco passos de cada zona de estabilização; e
- Temperatura desejada para cada zona de estabilização (*setpoint*).

Destaca-se que, além da sequência de temperaturas das zonas de aquecimento, estas variáveis também impactam a taxa de aquecimento, visto que esta taxa varia conforme a temperatura de cada forno.

O tempo de residência e o tensionamento das fibras é controlado através das velocidades dos rolos (*drives*), a partir da média das velocidades dos 13 *drives* presentes no processo de estabilização térmica. Conforme ilustra a Figura 8, os *drives* estão localizados nas extremidades dos fornos, com a função de controlar a velocidade na qual o fio é deslocado. Estas velocidades regulam a tensão que atua nas fibras, visto que durante o processo ocorrem constantes contrações e dilatações, decorrentes das reações ocorridas. Considerando-se a dimensão fixa a ser percorrida pela fibra no interior dos fornos, verifica-se a proporcionalidade das velocidades e o tempo de residência das fibras nestes equipamentos.

5.2. Realização de análises para caracterização das fibras

Diversas metodologias de análises podem ser utilizadas para determinar as propriedades física, química, mecânica e térmica das fibras de carbono, obtendo-se características distintas para uma possível análise da qualidade de amostras destas fibras. Existem alguns métodos que são utilizados para verificar a eficiência

do processo da produção de fibra de carbono. Nesse trabalho, foram utilizadas algumas técnicas para verificar a eficiência da etapa de estabilização, considerando que esse processo está diretamente relacionado com a qualidade do principal reagente, apoliacrilonitrila (PAN), e a qualidade do produto obtido, a poliacrilonitrila oxidada (PANOX).

As principais técnicas utilizadas para caracterizar as fibras PAN e PANOX foram as Densidades Volumétrica e Linear. Para se verificar a eficiência da etapa de estabilização, foram utilizados os métodos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e de Espectrometria por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) que serão discutidas a seguir.

5.2.1. Densidade Volumétrica

Existem diversas técnicas para determinar a densidade volumétrica de materiais, entretanto as fibras de carbono apresentam algumas limitações em relação a diversos métodos. Assim, os métodos mais utilizados são o método de picnometria com gás hélio e o método de Arquimedes. No presente trabalho, foi realizada uma análise de densidade do material sólido através de um método de imersão em fluidos, baseado no Princípio de Arquimedes.

Esse método é orientado pela Norma ASTM D3800 (2016) e é, basicamente, fundamentado no empuxo exercido sobre a amostra imersa. Este empuxo consiste de uma força vertical, orientada para cima, cujo módulo é determinado pela Equação 1. O equilíbrio estático para um sólido totalmente submerso é obtido quando o empuxo é exatamente igual à massa específica do volume de fluido deslocado. A densidade do sólido é, portanto, obtida de acordo com a Equação 2.

$$E = \rho_f * g * V_s \quad (1)$$

Onde:

E = empuxo;

ρ_f = densidade do fluido;

g = aceleração da gravidade; e

V_s = volume submerso.

$$\rho_s = \mu_r / \mu_{ap} * \rho_f \quad (2)$$

Onde:

ρ_s = densidade do sólido;

μ_r = massa específica real; e

μ_{ap} = massa específica aparente.

Ressalta-se que a PANOX é extremamente hidrofílica, podendo absorver umidade do ar e alterar significativamente os resultados obtidos pelo Princípio de Arquimedes. Assim, para minimizar os efeitos da umidade nos cálculos da densidade, utiliza-se previamente a saturação da amostra com água, obtendo-se um fator de correção.

A partir de experimentos verificou-se que a poliacrilonitrila oxidada, ao ser submetida a um ambiente com elevada umidade, absorve, inicialmente, a água que está no ambiente em uma taxa crescente. Entretanto após um determinado período, após 10h submetida ao ambiente de elevada umidade, a fibra não absorve mais água, tornando-se saturada. Esse comportamento pode ser verificado no gráfico constante na Figura 14.

Figura 14- Absorção de água pela PANOX em função do tempo submetido em ambiente de elevada umidade.

Fonte: Autor da dissertação.

Morgan (2005) determinou uma relação entre a porcentagem de água na PANOX e a alteração na densidade dessa fibra. A Figura 15 (a) mostra o gráfico da

densidade baseada na fibra seca, enquanto a Figura 15 (b) apresenta o gráfico do fator de correção em função da densidade da fibra seca a partir da saturação. Esse fator relaciona a densidade da fibra úmida e a densidade da fibra seca. Assim, conforme gráfico indicado na Figura 14(b), obtém-se um fator de correção utilizado no cálculo da densidade para a fibra úmida.

Figura 15- (a) Densidade da fibra seca considerando uma saturação de 4 e 5%. (b) Gráfico da densidade da fibra seca relacionada com o fator de correção.

Fonte: Morgan, 2005.

Baseando-se nesses princípios, a densidade da poliacrilonitrila oxidada foi obtida através das etapas descritas a seguir.

5.2.1.1. Preparo da amostra seca

As amostras coletadas, conforme o item 5.1, foram divididas para a realização dos experimentos. Assim, na determinação da densidade, foi retirada uma amostra de um cabo de um metro de PANOX coletada para cada análise.

A amostra de um metro é, então, molhada com acetona para facilitar o manuseio e impedir a abertura dos filamentos. Assim, é possível enrolar a amostra de fibras para ser inserida em estufa durante 20 minutos, em temperatura constante de 120°C, o que permite a eliminação de toda a umidade absorvida pela fibra do ambiente.

Garantindo a ausência de umidade na PANOX, a amostra é retirada da estufa e pesada em balança analítica digital, sendo essa massa denominada massa da fibra seca (m_s).

5.2.1.2. Preparo da amostra saturada

Após a pesagem da fibra pré-seca, ela foi colocada em um dissecador preparado com um ambiente extremamente úmido durante pelo menos 10 horas. Esse período é o necessário para a saturação da amostra com água do ar.

Após saturada a amostra, ela é pesada novamente apresentado o valor denominado de massa da fibra úmida ($m_{f\ im}$).

5.2.1.3. Cálculo da porcentagem de água absorvida pela amostra saturada

A partir das massas coletadas, foi possível calcular a porcentagem de água absorvida pela amostra de PANOX após saturada, utilizando a Equação 3.

$$s = \frac{m_{f\ im} - m_s}{m_s} * 100 \quad (3)$$

5.2.1.4. Coleta dos dados para determinação da densidade pelo Princípio de Arquimedes

Através do dispositivo para medição de densidade (Figura 16), que foi desenvolvido pela empresa Mettler Toledo a partir da ASTM D3800, foi possível se obterem os resultados para a determinação da densidade pelo Princípio de Arquimedes, o qual fornece a massa aparente da fibra, após a imersão, denominada de massa da fibra imersa ($m_{f\ im}$).

Figura 16- Dispositivo Kit 33360 Mettler Toledo (ASTM D3800).

(a)

(b)

Fonte: Autor da dissertação.

Para se obter essa massa, é necessário que a amostra seja presa com um arame, evitando-se que seus filamentos se dispersem ao entrar em contato com o fluido de imersão, conforme mostrado na Figura 16 (b). Nesse experimento foi utilizado como fluido de imersão, o etanol PA cuja densidade é de 0,79g/cm³.

Assim, é fundamental que haja a medida prévia da massa aparente do arame, denominada de massa do arame imerso ($m_{a\ im}$), para que seja descontada da medida coletada posteriormente, determinando-se exatamente a massa da fibra imersa.

A amostra é então submersa no etanol, conforme mostrado na Figura 16 (b). É importante ressaltar que os gases acumulados na estrutura da fibra, influenciam diretamente o cálculo da densidade. Assim, antes de se realizar a medida, é necessário submeter a amostra imersa em um ambiente de vácuo para retirar esses gases. Após retirar o ar, a amostra é então pesada, obtendo-se a massa da fibra mais a massa do arame imerso ($m_{(f+a)\ im}$).

Assim, a massa da amostra da fibra imersa (m_{fim}) é obtida pela Equação 4.

$$m_{f\ im} = m_{(f+a)\ im} - m_{a\ im} \quad (4)$$

5.2.1.5. Cálculo da densidade pelo Princípio de Arquimedes

A partir dos dados coletados, e baseando-se na Equação 2, foi calculada a densidade da fibra oxidada através da Equação 5.

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_s - m_{f\ im}} * \rho_f \quad (5)$$

5.2.1.6. Cálculo do fator de correção a partir da porcentagem de água na amostra saturada

Baseando-se no gráfico da Figura 15, e pela interpolação linear apresentada na Figura 17, obteve-se uma equação que relaciona o fator de correção (f) em função da porcentagem de água absorvida na amostra, também denominada de porcentagem de saturação (s), conforme a Equação 6.

Figura 17- Interpolação linear para obter-se a relação entre a porcentagem de saturação (s) e o fator de correção a ser aplicado no cálculo da densidade volumétrica.

Fonte: Autor da dissertação.

$$f = -0,0032 * s + 1,07 \quad (6)$$

Assim, foi possível obter-se o valor do fator de correção a partir da porcentagem de saturação calculada no item 5.2.1.3.

5.2.1.7. Cálculo da densidade corrigida pelo fator de correção devido a saturação da amostra

A densidade final da poliacrilonitrila oxidada (ρ_f), foi obtida através da multiplicação do fator de correção pela densidade calculada no item 5.2.1.5, conforme Equação 7.

$$\rho_f = f * \rho_s \quad (7)$$

Ressalta-se que a determinação da densidade volumétrica foi realizada em triplicata para cada amostra.

5.2.2. Densidade Linear

A densidade linear (μ_f) é obtida através da massa específica da amostra de 1 metro de fibra seca, visto que a densidade linear indica a massa por comprimento de fibra (L_f) conforme a Equação 8.

$$\mu_f = m_s / L_f \quad (8)$$

5.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura

5.2.3.1. Preparo da amostra

Para se realizar a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC- *Differential Scanning Calorimetric*), as amostras foram preparadas para se obter uma massa de 3mg de PAN e PANOX picada, no interior de cadinhos de alumínio, utilizada para análise térmica no equipamento DSC modelo *3STARe System* da marca Mettler. Esse preparo foi realizado conforme demonstrado na Figura 18.

Figura 18- Sequência para preparação da amostra para análise por DSC.

Fonte: Autor da dissertação.

5.2.3.2. Análise no equipamento DSC

A análise de calorimetria diferencial por varredura para o precursor, foi realizada utilizando-se uma rampa de 25°C a 350°C; e para a PANOX, foi utilizada uma rampa de 10°C a 440 °C, ambos em uma taxa de 10°C por minuto, mantendo-

se um fluxo de nitrogênio de 50ml por minuto no equipamento DSC, modelo 3, da marca Mettler Toledo.

A análise realizada permitiu obter-se um gráfico do fluxo de calor em função da temperatura, que indica o processo de ciclização para a PAN e a estabilização térmica para a fibra oxidada, PANOX.

5.2.3.3. Tratamento de dados.

Após obterem-se os gráficos conforme o item 5.2.3.2, é possível obter-se a entalpia da reação através da integração da curva pelo software STARe (2018), selecionando-se a área que representa o processo reacional, a ciclização para a PAN e a estabilização para a PANOX.

A partir da entalpia (ΔH), obtida pelos experimentos de calorimetria diferencial de varredura, segundo Hameed et. al (2016), é possível calcular-se o índice de aromatização (IA) conforme a Equação 9.

$$IA = \frac{\Delta H_{PAN} - \Delta H_{PANOX}}{\Delta H_{PAN}} * 100\% \quad (9)$$

Onde:

ΔH_{PAN} = Entalpia da fibra de PAN ($J.g^{-1}$); e

ΔH_{PANOX} = Entalpia da fibra de PANOX após a estabilização térmica ($J.g^{-1}$).

A ciclização da PAN, indica um parâmetro de entrada do processo de estabilização, enquanto a estabilização da PANOX, representa o processo de saída. Assim, a partir da análise da propriedade, entalpia de entrada e de saída do processo, é possível avaliar o grau de aromatização, ou seja, o progresso do processo de estabilização, utilizando a Equação 9.

Nessa etapa, foram coletados os valores de entalpia para as fibras de PAN e PANOX, para cada condição, em triplicata, e calculou-se, então, o índice de aromatização.

5.2.4. Espectrometria por Infravermelho com Transformada de Fourier.

A Espectrometria por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Essa técnica estuda a transição das vibrações normais moleculares, as quais produzem bandas de absorção características, em função do comprimento de onda. Dessa forma, a espectroscopia vibracional é uma ferramenta poderosa na identificação, na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas (Canevarolo, 2007).

Nesse trabalho, foi utilizado o Espectrômetro por Infravermelho com Transformada de Fourier, da marca Nicolet, modelo 4700, da Thermo Scientific, utilizando o dispositivo de ATR (*Attenuated Total Reflectance*).

Para preparo das amostras, a PANOX foi dobrada por 3 vezes com um comprimento de aproximadamente 9 cm, prendendo-se as extremidades para facilitar o manuseio. A amostra foi fixada no acessório, de forma a preencher toda a janela do cristal por onde o feixe de infravermelho é refletido.

A amostra foi analisada no modo de refletância, utilizando 40 varreduras e resolução de 4cm^{-1} , no intervalo de 400 a 4000cm^{-1} . Os espectros obtidos indicam a absorbância em função do comprimento de onda (cm^{-1}), e foram analisados com o software Omnic (2011).

A partir do espectro obtido pela análise no FTIR, verificam-se as bandas de absorção e os correspondentes grupos funcionais presentes nas fibras. Segundo Ouyang et. al (2008) e Karacan e Erdögan (2012), as amostras de poliácridonitrila possuem uma banda bem característica em 2243cm^{-1} , que corresponde à presença do grupo nitrila, $\text{C}\equiv\text{N}$, presente na cadeia molecular. À medida em que essa fibra passou pelo processo de estabilização oxidativa, verificou-se uma banda na faixa entre 1595 e 1580cm^{-1} . Esta banda aparece devido à combinação das vibrações de $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$, e devido à flexão/inclinação do grupo NH no plano da estrutura da PAN estabilizada (PANOX). Assim, o índice de conversão por FTIR é obtido através da Equação 10 (Karacan e Erdögan, 2012), que relaciona a concentração de uma banda com a outra.

$$IC_{FTIR} = \frac{Abs_{1585}}{Abs_{1585} + Abs_{2243}} * 100\% \quad (10)$$

Onde:

Abs_{1585} = absorbância do grupo C=N (valor de Y) para a banda existente na região entre 1595 e 1580 cm^{-1} ; e

Abs_{2243} = absorbância do grupo C≡N (valor de Y) para a banda existente na região entre 2235 e 2246 cm^{-1} .

5.3. Organização da base de dados.

A partir dos dados de processo e das análises realizadas, foi organizado um banco de dados identificando cada amostra com seus respectivos parâmetros de processo, selecionando-se um total de 18 variáveis elencadas conforme a Tabela 1. Para cada amostra identificada, foram incorporados os resultados das análises, caracterizando-se a qualidade das fibras, assim como do processo de estabilização, conforme indicado no fluxograma da Figura 12.

Tabela 1- Variáveis utilizadas no banco de dados.

Parâmetros de entrada	v1	Densidade linear da PAN	
	v2	Temperatura da câmara	Zona 1
	v3	Temperatura média das passadas	
	v4	Temperatura desejada (<i>setpoint</i>)	
	v5	Temperatura da câmara	Zona 2
	v6	Temperatura média das passadas	
	v7	Temperatura desejada (<i>setpoint</i>)	
	v8	Temperatura da câmara	Zona 3
	v9	Temperatura média das passadas	
	v10	Temperatura desejada (<i>setpoint</i>)	
	v11	Temperatura da câmara	Zona 4
	v12	Temperatura média das passadas	
	v13	Temperatura desejada (<i>setpoint</i>)	
	v14	Velocidade média dos drives	
Parâmetros de saída	v15	Densidade volumétrica da PANOX	
	v16	Densidade linear da PANOX	
	v17	Índice de conversão por FTIR	
	v18	Índice de aromatização por DSC	

Fonte: Autor da dissertação.

5.4. Análise qualitativa.

A análise qualitativa dos dados foi realizada, inicialmente, pelos vetores obtidos para cada uma das variáveis de saída do processo. Os vetores permitem

visualizar a distribuição dos valores obtidos nas amostras para cada uma das variáveis selecionadas.

A partir da análise dos vetores, os dados foram aplicados em uma Rede Auto-Organizável, utilizando-se a interface gráfica da toolbox *Kohonen and CP-ANN* (2020).

Foram testados vários parâmetros para a modelagem, sendo gerados os gráficos dos mapas da matriz-U para cada variável de saída. Para se gerar a Rede Auto-Organizável, precisam-se ajustar os seguintes parâmetros:

- número de neurônios;
- *epoch*: medida do número de vezes que todos os vetores de treinamento serão usados para atualizar os pesos; e
- topologia da rede.

A topologia da rede utilizada foi a hexagonal, havendo variação somente no número de neurônios e de *epochs*. A tabela 2 mostra as variações dos parâmetros que foram utilizadas para treinar a rede auto organizável. Ressalta-se que ensaios preliminares com outros parâmetros foram realizados, sendo selecionados os dados da Tabela 2 com os valores que permitiram obterem-se resultados mais relevantes para esta aplicação.

Tabela 2- Variações dos parâmetros da Rede Auto-Organizável aplicados.

Nº neurônios	<i>epochs</i>		
12	9000	1100	1300
14	7000	9000	1100
16	5000	7000	9000

Fonte: Autor da dissertação.

A partir dos gráficos obtidos, foi realizada uma análise qualitativa dos mapas, bem como dos vetores de saída, identificando-se, assim, as variáveis que melhor representavam o processo de estabilização. Essas variáveis selecionadas foram analisadas quantitativamente na etapa seguinte, descrita no item 5.5.

5.5. Análise quantitativa

A partir dos resultados obtidos no item 5.4, foi realizada uma análise quantitativa dos dados a partir da aplicação da rede neural *feed-forward* com *backpropagation* no banco de dados, utilizando-se a interface gráfica (*nntool*) do

MATLAB® (Mathworks, 2016), conforme ilustrado na Figura 19. Essa rede neural é baseada no treinamento supervisionado com 51 amostras utilizando-se os seguintes parâmetros:

Número de neurônios: 10;
 Número de camadas: 5;
 Número máximo de épocas (*epochs*): 1000;
 Erro mínimo desejado: 10^{-7} ;
 Função transferência: tangente hiperbólica;
 Divisão de dados: Aleatório (*Random*);
 Treinamento: *Levenberg-Marquardt*;
 Performance: Erro quadrático médio; e
 Controle de validação: 1000.

Figura 19- Parâmetros da rede neural utilizando a interface gráfica da toolbox da "nntool" do MATLAB®.

Fonte: Autor da dissertação.

A configuração da rede foi definida a partir de tentativa e erro de diferentes estruturas. Na avaliação das redes neurais, verificou-se que a quantidade dos

dados é suficiente para evitar o subtreinamento (*underfitting*). Além disso foi verificado a capacidade adequada para evitar um *overfitting*.

A rede treinada foi utilizada para simulação das variáveis de saída do processo de estabilização selecionadas no item 5.4. Para validação da rede, foram testadas 12 amostras, calculando-se o erro relativo do modelo obtido pelo treinamento feito na simulação, a partir dos dados experimentais.

Visando-se confirmar a precisão do modelo obtido, foi realizada a técnica de validação cruzada (*cross validation*), que avalia a capacidade de generalização do modelo, a partir do particionamento do conjunto de dados em subconjuntos mutuamente exclusivos. Parte dos dados são utilizados no treinamento, na estimativa dos parâmetros da rede, e outra parte, é empregada na validação do modelo.

Neste trabalho, foi utilizado o método de particionamento *holdout*, que utiliza dois subconjuntos mutuamente exclusivos, um para treinamento e outro para a validação. Após o particionamento, o modelo é estimado e, posteriormente, são realizados os testes com os dados, assim sendo possível calcular-se o erro de predição.

Considerando-se a amostragem (63 amostras) coletada, e utilizando-se uma seleção randômica, foram obtidos 30 subconjuntos mutuamente exclusivos de 51 elementos, para treinamento da rede.

Para cada subconjunto de 51 elementos, a partir do espaço amostral de 63 elementos, é possível se obter um subconjunto de 12 elementos. Assim, frente a seleção acima relacionada, posteriormente obtiveram-se 30 subconjuntos de 12 elementos mutuamente exclusivos, que foram utilizados para a validação do modelo.

Assim, foi realizada uma análise estatística dos erros relativos obtidos, verificando-se a precisão do modelo obtido.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Amostras e parâmetros de processo da Planta Piloto de Fibra de Carbono.

Foram coletados os parâmetros de processo conforme descrito no item 5.1 para 63 amostras. Os parâmetros de entrada coletados, conforme indicado na Tabela 1, estão exibidos em gráficos de vetores ilustrados na Figura 20.

Figura 20- Vetores para as variáveis de entrada.

Fonte: Autor da dissertação.

Os vetores apresentados na Figura 20 demonstram o comportamento das variáveis de entrada para a etapa de estabilização térmica, não sendo possível visualizarem-se relações consideráveis entre o perfil do comportamento dos vetores da 'Densidade Linear da PAN' e o da 'Velocidade Média' dos *drives*, apresentados nas Figura 20 (a) e 20 (b), respectivamente. Isso indica que tais variáveis são interdependentes e, portanto, impactam nas reações de estabilização sem interferência entre elas.

Estas variáveis influenciam a etapa de estabilização, visto que a ‘Densidade Linear da PAN’ é uma propriedade da entrada, enquanto a ‘Velocidade Média’ dos *drives* é a variável que demonstra o tempo de residência e o tensionamento das fibras. A tensão das fibras interfere, diretamente, no alinhamento das cadeias carbônicas, afetando, diretamente, a estrutura da fibra de carbono, principalmente em relação a suas propriedades mecânicas.

As variáveis ilustradas pelos vetores da Figura 20 (c) são as temperaturas dos fornos de estabilização, sendo possível verificar-se uma dependência entre elas. Entretanto, a taxa de aquecimento necessária no processo de estabilização térmica, relaciona todas essas temperaturas, que devem ter um crescimento gradativo, para que se possa garantir o controle das reações de estabilização, sem que haja danificação dos materiais diante do calor liberado nas reações exotérmicas. Diante da importância do controle da taxa de aquecimento para impedir o rompimento das fibras, e da qualidade dos produtos, torna-se imprescindível utilizarem-se todas as temperaturas como parâmetros, visando demonstrar o impacto da taxa de aquecimento nas complexas reações de estabilização térmica.

6.2. Realização de análises para caracterização das fibras.

A partir dos parâmetros coletados para as 63 amostras, foi realizada a caracterização das fibras PAN e PANOX através das técnicas para medida de Densidade Volumétrica e Linear, aplicadas sobre as entradas e saídas do processo de estabilização. Além disso, para verificar-se a eficiência da etapa de estabilização, foram utilizados os métodos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e de Espectrometria por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), conforme descrito nos tópicos seguintes.

6.2.1. Densidades Volumétrica e Linear

A densidade volumétrica foi obtida pelo Princípio de Arquimedes e ASTM D3800, conforme descrito no item 5.2.1., enquanto a Densidade Linear foi obtida através da Equação 8, indicada no item 5.2.2. A partir dos experimentos descritos, foram coletados os dados experimentais para cada uma das 63 amostras,

realizando-se, posteriormente, os cálculos. Para ilustrar, os dados de algumas amostras são mostrados na Tabela 3, de forma parametrizada, em relação às propriedades de uma PANOX comercial de referência no mercado (SGL Carbon, 2020), devido ao sigilo dos valores absolutos.

Tabela 3- Valores coletados experimentalmente para obter a Densidades Volumétrica e Linear.

	Massa Fibra seca	Massa Fibra úmida	Umidade	Fator de correção	Fibra e aramé imersos	Densidade volumétrica Saturada	Densidade Volumétrica Seca	Média Densidade volumétrica	Densidad e Linear	Densidade Linear Média
1	0,9651	0,9060	0,4621	0,9995	0,8976	0,9316	0,9412	0,9594	0,9406	0,9381
	0,9591	0,9007	0,4650	0,9993	0,9028	0,9389	0,9485		0,9347	
	0,9636	0,9031	0,4482	1,0000	0,8838	0,9229	0,9329		0,9391	
2	0,9528	0,9287	0,7786	0,9871	0,9632	0,9709	0,9688	0,9924	0,9285	0,9307
	0,9606	0,9341	0,7575	0,9879	0,9724	0,9746	0,9734		0,9362	
	0,9516	0,9239	0,7450	0,9884	0,9684	0,9785	0,9777		0,9274	
3	0,9504	0,9493	0,9905	0,9788	0,9925	0,9802	0,9699	1,0030	0,9262	0,9278
	0,9564	0,9263	0,7241	0,9892	0,9960	1,0000	1,0000		0,9321	
	0,9494	0,9442	0,9519	0,9803	1,0000	0,9900	0,9811		0,9253	
4	0,9211	0,8926	0,7289	0,9890	0,8993	0,9486	0,9484	0,9719	0,8976	0,9019
	0,9286	0,8964	0,6952	0,9903	0,9120	0,9563	0,9574		0,9050	
	0,9265	0,9015	0,7626	0,9877	0,9148	0,9552	0,9538		0,9029	
5	0,8665	0,8498	0,8317	0,9850	0,8987	0,9692	0,9651	0,9853	0,8444	0,8389
	0,8640	0,8512	0,8694	0,9835	0,9056	0,9743	0,9687		0,8421	
	0,8520	0,8405	0,8817	0,9830	0,8930	0,9712	0,9651		0,8303	
6	0,8861	0,8781	0,9206	0,9815	0,8349	0,9077	0,9007	0,9683	0,8635	0,8622
	0,8849	0,8766	0,9179	0,9816	0,9350	0,9919	0,9843		0,8624	
	0,8831	0,8742	0,9118	0,9819	0,9091	0,9711	0,9639		0,8606	
7	0,9425	0,9068	0,6675	0,9914	0,9171	0,9462	0,9483	0,9979	0,9185	0,9187
	0,9407	0,9052	0,6688	0,9914	0,9643	0,9860	0,9881		0,9168	
	0,9449	0,9087	0,6633	0,9916	0,9804	0,9972	0,9996		0,9209	
8	0,9567	0,9317	0,7705	0,9874	0,9730	0,9717	0,9699	0,9847	0,9324	0,9361
	0,9603	0,9357	0,7749	0,9872	0,9879	0,9810	0,9790		0,9359	
	0,9645	0,9397	0,7739	0,9873	0,9522	0,9501	0,9482		0,9400	
9	0,9407	0,9322	0,9208	0,9815	0,9954	0,9921	0,9844	0,9889	0,9168	0,9189
	0,9428	0,9343	0,9212	0,9815	0,9764	0,9749	0,9673		0,9188	
	0,9452	0,9360	0,9139	0,9818	0,9655	0,9651	0,9578		0,9212	
10	0,9322	0,9253	0,9342	0,9810	0,9787	0,9833	0,9751	1,0026	0,9085	0,9160
	0,9437	0,9140	0,7238	0,9892	0,9879	0,9996	0,9996		0,9197	
	0,9437	0,9338	0,9079	0,9820	0,9850	0,9823	0,9752		0,9197	
11	0,9998	0,9981	0,9849	0,9790	0,9502	0,9229	0,9133	0,9274	0,9744	0,9731
	1,0000	1,0000	1,0000	0,9784	0,9433	0,9172	0,9072		0,9746	
	0,9958	0,9948	0,9913	0,9788	0,9399	0,9176	0,9079		0,9704	
PANOX Comercial (T320-2.2/1.38-A110- SGL Carbon)							1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Fonte: Autor da dissertação.

Os resultados da Tabela 3 expressam a qualidade das amostras de PANOX que possuem densidade similar à poliacrilonitrila oxidada comercial de referência no mercado (SLG Carbon, 2020). A Densidade Volumétrica possui uma variação de 0,21% a 7,26%, a qual é considerável frente às variações dos parâmetros de processo. Entretanto, a Densidade Linear indicou uma flutuação maior, apresentando valores entre 6,19% e 16,11%.

Apesar destas variações, ambos os parâmetros foram utilizados no banco de dados, para a análise do processo de estabilização térmica, devido à aplicabilidade destas propriedades físicas. Badii et al. (2016) consideram a densidade como uma propriedade chave, e afirmam que ela tem um papel essencial na otimização da estabilização térmica do precursor de PAN, sendo assim, uma propriedade importante para a caracterização do material.

A significância desta propriedade para o processo de estabilização térmica deriva das alterações substanciais após as reações de oxidação, desidrogenação e ciclização, devido a modificações consideráveis na estrutura da poliacrilonitrila.

6.2.2. Calorimetria diferencial de varredura

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), é um método de análise térmica baseado na medida da diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência. Essa técnica baseia-se na transferência de calor, utilizando-se do fluxo de calor diferencial para as cápsulas que contém a amostra e o material de referência. A partir de termopares, é identificada a diferença de temperatura, que é proporcional à variação de entalpia, entre a capacidade calorífica e a resistência térmica total ao fluxo calórico (Canevarolo, 2007). A conversão da fibra de PAN em fibra oxidada, caracteriza-se por reações de estabilização exotérmica, pela formação de cadeias cíclicas do grupo nitrila e pela ligação do elemento oxigênio a esta estrutura.

Análises de DSC vêm sendo utilizadas com o propósito de investigar a estabilização térmica da PAN, visto que é possível calcular-se o calor de reação (ΔH) para diferentes condições de processo térmico (Karacan, 2011; Wilhelm, 2016; Qiao, 2019). Nesse sentido, os valores de ΔH das amostras PAN e das

amostras estabilizadas foram analisadas por DSC, obtendo-se, para uma das amostras, o termograma apresentado na Figura 21.

Figura 21- Curva DSC para amostras de PAN e de PANOX.

Fonte: Autor da dissertação.

Conforme mostra a Figura 21, as curvas de DSC exibiram, cada uma, um único pico exotérmico correspondente à oxidação da PAN. A Tabela 4 mostra os valores de entalpia de reação (ΔH), obtidos pela integração do intervalo onde ocorreu o início e o final da reação exotérmica de algumas amostras, bem como os resultados dos índices de aromatização, que foram calculados a partir da Equação 9. Os cálculos foram realizados para todas as 63 amostras, sendo que, alguns destes valores foram selecionados e apresentados na Tabela 4, de forma parametrizada, devido ao sigilo das informações.

Tabela 4- Valores coletados experimentalmente para obtenção do Índice de Aromatização por DSC.

Amostra	$\Delta H1$	$\Delta H2$	ΔH Médio	$\Delta H1$	$\Delta H2$	ΔH Médio	Índice de Conversão
1	1	0,998357964	0,6672172	1,00000	1,000000	0,691772	0,619229989
2	0,920895522	0,909917898	0,6112639	0,95785	0,960423	0,663501	0,58067725
3	0,920895522	0,909917898	0,6112639	0,80115	0,807084	0,556257	0,719690978
4	0,920895522	0,909917898	0,6112639	0,66931	0,673273	0,464374	0,838794198
5	0,920895522	0,909917898	0,6112639	0,79566	0,796682	0,550766	0,726808601
6	0,991708126	0,998357964	0,6644601	0,88856	0,893241	0,616295	0,70582464
7	0,991708126	0,998357964	0,9958712	0,96838	0,967629	1,000000	0,645104425
8	0,991708126	0,998357964	0,9958712	0,80650	0,804905	0,834835	0,776514586
9	1	0,988505747	0,9947702	0,71689	0,703202	0,735736	0,854712788
10	0,990049751	0,988505747	0,9947702	0,84119	0,845586	0,881882	0,738306009
11	1	1	0,9964217	0,82095	0,822340	0,848849	0,765737765
12	0,993366501	0,988505747	0,9917424	0,85853	0,865927	0,897898	0,723365637
13	0,993366501	0,988505747	0,9917424	0,83830	0,822340	0,859860	0,75375579
14	0,993366501	0,988505747	0,9917424	0,74868	0,740978	0,772773	0,823333248
15	0,993366501	0,988505747	0,9917424	0,72267	0,738072	0,756757	0,836129102
16	0,991708126	0,998357964	0,9958712	0,84119	0,842680	0,873874	0,745454002
17	0,991708126	0,998357964	0,9958712	0,71642	0,740019	0,754520	0,840415763
18	0,993366501	0,988505747	0,9917424	0,72417	0,712704	0,744429	0,845977911
19	0,993366501	0,988505747	0,6617084	0,53055	0,533591	0,368069	1
20	0,991708126	0,998357964	0,6644601	0,56137	0,560615	0,388079	0,977962984

Fonte: Autor da dissertação.

A Figura 21 ilustra, também, a relação entre a entalpia e o processo de estabilização térmica. O pico exotérmico está relacionado à velocidade de reação dos centros ativos que participam da desidrogenação, da ciclização e da oxidação. Assim, os termogramas mostram que a ciclização e aromatização das fibras diminuíram os valores de entalpia em relação à PAN, pelo maior número de cadeias poliméricas estabilizadas pelo tratamento térmico.

6.2.3. Espectrometria por Infravermelho com Transformada de Fourier.

Utilizando a técnica descrita no item 5.2.4., obteve-se o espectro da Figura 22 para uma amostra de PANOX, no qual é possível observar-se a banda de absorção em 2243cm^{-1} , correspondente ao grupo funcional $\text{C}\equiv\text{N}$ e à combinação das vibrações de $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ unidas à flexão do grupo funcional NH no plano da estrutura da PAN estabilizada (PANOX), identificada na faixa de comprimento de onda entre 1595 e 1580cm^{-1} . A absorbância correspondente aos picos relacionados acima foram identificados na Figura 22, além disso, verifica-se também, a gradual

e contínua redução da intensidade da absorbância do grupo $C\equiv N$, o que indica a existência das reações de ciclização ocorridas durante a estabilização térmica.

Figura 22- Espectro de amostra de PANOX pela técnica de FTIR com identificação dos picos de absorbância.

Fonte: Autor da dissertação.

Os valores de absorbância, conforme ilustrado na Figura 22, foram identificados para as 63 amostras, em triplicata e, a seguir, utilizando-se a Equação 10, foi calculado o índice de conversão baseado nos princípios de Karacan e Erdögan (2012).

Na estabilização térmica ocorrem, simultaneamente, três diferentes reações: oxidação, desidrogenação e ciclização (Figura 9). A Figura 9 mostra estas reações, permitindo-se visualizar os grupos funcionais identificados no espectro de FTIR, demonstrando-se, por estarem presentes no espectro, o progresso das reações de estabilização na amostra selecionada. Isso ilustra também, a relação entre o índice de conversão por FTIR e o processo de estabilização térmica, o qual foi aplicado na modelagem por algoritmos inteligentes, como é descrito no item seguinte.

6.3. Organização da base de dados

Conforme indicado no item 5.3., os resultados obtidos nos itens acima foram consolidados em um banco de dados que contemplou os dados de entrada do processo, bem como os resultados obtidos pela caracterização das amostras de fibras oxidadas, coletadas na saída do processo de estabilização.

Baseando-se nos fatores que influenciam as reações de estabilização térmica, os dados de entrada do processo foram analisados no item 6.1. Os dados de saída do processo, que serão analisados no item 6.4 e 6.5 deste trabalho, relacionam as propriedades das fibras de poliacrilonitrila oxidadas (PANOX) coletadas em uma planta laboratorial de produção de fibra de carbono, com os índices que indicam o progresso das reações que ocorrem na etapa de estabilização térmica, obtidos a partir de análises laboratoriais.

6.4. Análise qualitativa

6.4.1. Vetores de saída

Os resultados obtidos pelas análises de caracterização, apresentadas no item 6.2, foram plotados nos gráficos apresentados na Figura 23. Destaca-se que cada vetor indica uma variável de saída do processo de estabilização térmica e mostra a relação entre eles.

Figura 23- Vetores para as variáveis de saída.

Fonte: Autor da dissertação.

A partir da Figura 23, é possível visualizar-se a relação entre os vetores da variável Densidade Volumétrica (v15), Índice de Conversão por FTIR (v17) e do Índice de Aromatização por DSC (v18). Estas variáveis estão relacionadas entre si em função das variações introduzidas na entrada do processo, assim, a alteração da sequência de temperaturas das zonas de aquecimento, a tensão das fibras e as propriedades das fibras de poliácrlonitrila (PAN), impactam diretamente estas variáveis.

Considerando-se essa influência identificada, qualitativamente, nos vetores, verifica-se que as variáveis acima relacionadas podem ser utilizadas para representar a estabilização térmica, frente às variações sofridas nos parâmetros de entrada. Entretanto, o vetor da variável Densidade Linear (v16) não sofreu variações significativas a partir da variação das condições do processo, portanto, não é um parâmetro indicado para a caracterização da etapa de estabilização.

6.4.2. Redes Auto-Organizáveis

A partir da seleção obtida pela análise dos vetores, as variáveis de saída foram aplicadas na Rede Auto-Organizável através da toolbox *Kohonen and CPANN* (2020) no MATLAB®, assim foi possível obterem-se os mapas da matriz-U para as variáveis utilizando-se diferentes parâmetros na Rede Auto-Organizável.

Kohonen (1997) propõe a utilização destes mapas para a compressão de informações da topologia dos dados através de um treinamento não-supervisionado, já que eles são construídos pela promoção da aproximação entre vetores similares (com múltiplas variáveis), que têm os pesos dos neurônios

correspondentes e seus vizinhos. Essa técnica, é capaz de reduzir a dimensionalidade dos dados para um mapeamento de duas dimensões.

Os mapas da matriz-U são uma ferramenta de visualização na qual os neurônios tendem a agrupar-se em regiões de maior proximidade no espaço vetorial, a partir da similaridade entre as amostras. Assim, os Mapas Auto-Organizáveis permitem a visualização da distribuição dos agrupamentos formados, a partir das diferentes tonalidades, num gráfico de duas dimensões (Costa e Netto, 2007).

As regiões mais escuras indicam maior proximidade entre as amostras, portanto a semelhança entre elas, enquanto as regiões mais claras indicam que estão mais distantes e, conseqüentemente, têm vetores de perfis distintos.

As Figuras 24 a 26 indicam os gráficos obtidos a partir dos diferentes parâmetros de arquitetura de rede, indicados na Tabela 2, para as variáveis de saída indicadas na Tabela 1. Para cada variável foram obtidos mapas variando-se o número de neurônios da rede e o número de épocas de treinamento. Dessa forma, foi possível englobarem-se os parâmetros que otimizam o treinamento da rede, e conseqüentemente, garantem a apresentação de mapas com a melhor visualização dos agrupamentos, os *clusters*, para cada variável.

Figura 24- Mapas de matriz-U para a variável densidade volumétrica (v15).

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 25- Mapas de matriz-U para a variável índice de conversão por FTIR (v17).

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 26- Mapas da matriz-U para a variável índice de aromatização por DSC (v18).

Fonte: Autor da dissertação.

As Figuras 24 a 26 indicam que as variáveis v15 (Densidade Volumétrica) e v17 (Índice de Conversão por FTIR) mostraram a formação de *clusters* mais nítidos e definidos, havendo maior distinção entre as tonalidades nos mapas. Este contraste observado, proporcionou a identificação dos *clusters* formados como consequência das mudanças introduzidas nas variáveis de entrada.

Os neurônios promoveram a conexão entre amostras similares, e permitiram identificarem-se os parâmetros que melhor reagiam às variações introduzidas, ou seja, os parâmetros que melhor representavam o processo de estabilização térmica.

Na comparação dos mapas de matriz-U das variáveis v15, v17 e v18, verifica-se que os mapas da variável v18, Índice de Aromatização por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), não possuem relação significativa entre as células do mapa que representam os vetores de cada amostra, diante dos tons mais claros dos gráficos. A dissimilitude das células mostra a fraca relação entre as variáveis de entrada e o Índice de Aromatização por DSC. Assim, foi possível verificar-se que as variáveis Densidade Volumétrica e Índice de Conversão por FTIR garantem a melhor representatividade para se avaliar a etapa de estabilização, sendo então utilizadas para a análise quantitativa.

6.5. Análise quantitativa.

A partir da seleção realizada no item 6.4, para aplicar-se a técnica da validação cruzada, foram selecionados 30 subconjuntos de 51 amostras que foram utilizados no treinamento supervisionado da rede neural *feed-forward* com *backpropagation*. Utilizando-se a interface gráfica da toolbox "*nntool*" para se entrar com estes dados na rede, e para introduzirem os dos parâmetros de treinamento definidos no item 5.5, treinaram-se diferentes modelos de redes neurais utilizando-se as variáveis de saída (v15 e v17). Os valores obtidos na simulação com esses modelos foram, então, comparados com os dados experimentais das 12 amostras nos 30 subconjuntos, conforme o resultado indicado nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5- Erros relativos para a rede neural *feed-forward* aplicada a variável densidade volumétrica.

Densidade Volumétrica (V15)														
		Amostra												Média
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Multiplicidade do banco de dados (cross validation)	1	5,01%	3,44%	5,27%	6,54%	2,16%	6,21%	7,86%	7,61%	8,08%	8,04%	5,94%	8,56%	6,02%
	2	1,23%	0,86%	0,36%	0,86%	0,40%	9,38%	2,66%	2,51%	1,45%	0,86%	5,12%	0,49%	2,06%
	3	0,16%	4,07%	5,18%	4,28%	0,54%	5,26%	5,29%	3,13%	5,18%	0,16%	1,21%	2,29%	3,33%
	4	7,15%	3,94%	1,19%	7,15%	7,10%	2,93%	6,81%	4,61%	4,39%	4,98%	3,30%	5,81%	5,02%
	5	6,38%	6,29%	4,02%	2,17%	6,51%	0,13%	1,56%	4,98%	1,19%	2,85%	5,59%	4,89%	3,61%
	6	1,36%	1,88%	5,43%	7,27%	5,44%	3,04%	5,78%	7,90%	5,44%	4,09%	2,54%	0,15%	4,76%
	7	0,12%	4,95%	2,81%	0,53%	5,07%	4,74%	0,09%	3,47%	7,69%	3,32%	3,71%	4,14%	3,28%
	8	5,43%	5,01%	5,26%	3,58%	5,73%	1,57%	0,80%	4,19%	3,81%	6,72%	4,57%	2,36%	4,21%
	9	7,69%	3,69%	4,57%	4,74%	0,80%	4,65%	2,93%	4,74%	3,32%	5,73%	1,61%	4,95%	4,29%
	10	3,69%	0,64%	6,72%	0,53%	5,28%	3,18%	0,57%	2,36%	2,93%	4,11%	4,57%	4,83%	3,00%
	11	0,28%	0,67%	1,26%	0,67%	0,95%	6,64%	1,04%	0,34%	0,34%	0,34%	2,12%	0,56%	1,25%
	12	1,34%	6,34%	0,62%	4,99%	0,35%	3,94%	0,29%	3,26%	1,04%	3,26%	6,64%	0,28%	2,54%
	13	0,65%	3,55%	0,09%	0,84%	4,24%	0,43%	7,29%	0,65%	0,70%	3,26%	0,30%	6,19%	2,17%
	14	4,93%	1,23%	6,80%	3,26%	3,85%	4,99%	0,14%	0,09%	3,82%	3,55%	5,19%	0,03%	3,27%
	15	0,04%	6,34%	1,34%	1,55%	0,70%	3,94%	0,35%	4,27%	0,65%	4,27%	1,08%	4,90%	2,34%
	16	6,34%	0,68%	4,27%	0,04%	0,81%	0,65%	0,85%	0,84%	2,12%	0,68%	0,25%	0,68%	1,73%
	17	0,09%	0,58%	6,19%	6,44%	0,00%	0,58%	0,18%	1,28%	6,44%	0,25%	1,08%	0,85%	2,20%
	18	0,43%	1,19%	6,34%	6,34%	4,19%	1,72%	0,74%	7,04%	4,52%	7,29%	6,19%	0,84%	3,98%
	19	1,72%	1,28%	2,68%	4,27%	3,94%	0,09%	1,23%	4,52%	3,94%	1,04%	0,68%	0,70%	2,47%
	20	4,93%	6,34%	5,19%	0,00%	4,90%	0,43%	2,12%	0,25%	4,52%	0,47%	0,74%	3,85%	2,92%
	21	7,56%	0,65%	2,68%	0,14%	0,09%	0,93%	0,00%	5,20%	0,68%	0,09%	3,85%	0,43%	1,80%
	22	1,04%	6,80%	6,80%	0,85%	0,05%	1,08%	3,66%	5,19%	0,03%	4,95%	4,19%	6,80%	3,04%
	23	0,25%	0,30%	4,19%	1,04%	0,93%	6,19%	1,55%	2,41%	0,70%	0,74%	5,20%	1,55%	1,83%
	24	6,19%	0,09%	3,55%	6,34%	4,24%	0,55%	0,47%	0,93%	4,99%	5,19%	0,58%	7,29%	3,25%
	25	6,80%	0,88%	1,88%	0,38%	2,12%	0,63%	5,19%	0,00%	0,63%	0,61%	6,80%	1,38%	1,91%
	26	1,52%	0,76%	0,56%	5,20%	1,38%	0,99%	1,38%	0,63%	0,62%	4,97%	4,27%	4,93%	1,80%
	27	0,62%	0,56%	0,01%	4,90%	5,19%	0,75%	6,80%	0,99%	3,66%	0,76%	3,85%	3,85%	2,42%
	28	0,56%	0,76%	4,90%	0,39%	4,27%	4,19%	1,27%	0,21%	4,97%	5,20%	4,95%	1,58%	2,67%

	29	6,80%	1,05%	5,20%	0,76%	2,03%	7,04%	5,93%	3,94%	4,90%	0,39%	2,68%	1,27%	3,80%
	30	6,62%	2,12%	0,42%	1,41%	1,39%	0,21%	1,49%	1,27%	4,95%	4,90%	3,85%	3,55%	2,48%
Média do erro relativo														2,98%
Desvio padrão do erro relativo														1,11%
Variância do erro relativo														0,01%

Fonte: Autor da dissertação.

Tabela 6- Erros relativos para a rede neural *feed-forward* aplicada a variável Índice de conversão por FTIR.

Índice de conversão por FTIR (V17)														
		Amostra												Média
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Multiplicidade do banco de dados (cross validation)	1	3,53%	3,01%	1,92%	0,52%	4,89%	0,18%	0,73%	1,10%	1,68%	0,46%	0,48%	2,25%	1,80%
	2	0,41%	0,54%	1,50%	0,54%	0,52%	1,83%	0,99%	0,76%	0,41%	0,54%	1,83%	0,07%	0,80%
	3	0,95%	3,72%	0,33%	1,24%	0,50%	0,73%	0,16%	0,47%	0,33%	0,95%	0,83%	0,03%	0,94%
	4	1,59%	0,23%	0,06%	1,59%	0,13%	0,95%	0,01%	0,84%	0,30%	0,58%	2,16%	0,18%	0,63%
	5	0,24%	1,06%	1,42%	0,01%	2,48%	1,58%	0,06%	0,58%	0,06%	0,00%	0,43%	0,27%	0,75%
	6	0,16%	0,33%	1,56%	0,11%	0,69%	0,34%	0,24%	1,56%	0,69%	0,42%	0,92%	1,37%	0,61%
	7	1,14%	0,11%	0,68%	1,11%	2,37%	0,40%	1,69%	2,30%	1,21%	2,77%	0,44%	0,19%	1,38%
	8	0,04%	0,84%	0,69%	0,70%	1,54%	1,57%	0,93%	0,27%	0,17%	0,34%	0,30%	1,06%	0,71%
	9	1,21%	1,11%	0,30%	0,40%	0,93%	0,01%	1,23%	0,40%	2,77%	1,54%	0,80%	0,11%	0,99%
	10	1,11%	0,14%	0,34%	1,11%	1,60%	0,30%	1,08%	1,06%	1,23%	0,69%	0,30%	1,61%	0,87%
	11	0,34%	0,42%	1,61%	0,42%	0,31%	1,08%	1,03%	0,00%	0,57%	0,57%	4,93%	0,67%	0,63%
	12	0,77%	8,73%	0,48%	6,05%	0,39%	5,68%	0,57%	5,77%	1,03%	5,77%	1,08%	0,34%	3,52%
	13	0,87%	7,08%	0,48%	1,51%	6,36%	0,09%	10,14%	0,87%	0,58%	5,77%	1,58%	8,43%	3,37%
	14	6,38%	0,21%	10,03%	5,77%	5,89%	6,05%	0,40%	0,48%	7,75%	7,08%	7,56%	0,52%	5,00%
	15	0,12%	8,73%	0,38%	0,94%	0,58%	5,68%	1,32%	6,50%	0,87%	6,38%	1,11%	0,16%	3,15%
	16	8,73%	0,17%	6,50%	0,12%	0,14%	0,87%	0,41%	1,51%	4,93%	0,17%	0,31%	0,17%	2,35%
	17	0,69%	0,16%	8,43%	5,02%	6,86%	0,16%	0,64%	1,17%	5,02%	0,31%	1,11%	0,41%	2,85%
	18	0,09%	0,14%	8,73%	8,73%	6,19%	0,07%	1,11%	8,03%	7,19%	10,14%	8,43%	1,51%	5,04%
	19	0,07%	1,17%	0,00%	6,38%	5,68%	0,48%	0,21%	7,19%	5,68%	0,17%	0,17%	0,58%	2,70%
	20	6,38%	8,73%	7,56%	3,33%	0,16%	0,09%	4,93%	0,31%	7,19%	0,17%	1,11%	5,89%	3,88%
	21	7,56%	0,65%	2,68%	0,14%	0,09%	0,93%	0,00%	5,20%	0,68%	0,09%	3,85%	0,43%	1,80%
	22	0,17%	9,62%	10,03%	0,41%	0,19%	1,11%	3,67%	7,56%	0,52%	7,04%	6,19%	10,03%	4,03%
	23	0,31%	1,58%	6,19%	0,17%	0,02%	8,43%	0,94%	1,25%	0,58%	1,11%	7,65%	0,94%	2,06%
	24	8,43%	0,69%	7,08%	8,73%	6,36%	0,41%	0,17%	0,02%	6,05%	7,56%	0,16%	10,14%	4,55%
	25	9,62%	0,69%	0,85%	0,51%	4,93%	0,30%	7,56%	6,86%	0,30%	0,34%	9,62%	3,32%	3,20%
	26	0,55%	1,13%	1,43%	7,65%	3,32%	0,23%	3,32%	0,30%	0,37%	6,05%	6,50%	6,38%	2,44%
	27	0,37%	0,02%	1,02%	8,39%	7,56%	0,08%	9,62%	0,23%	3,67%	1,13%	5,89%	5,89%	3,21%
	28	1,21%	0,37%	8,39%	0,07%	6,38%	6,19%	0,97%	0,65%	6,05%	7,65%	7,04%	0,39%	3,79%
	29	10,03%	0,37%	7,65%	0,30%	2,05%	8,03%	3,33%	5,68%	8,39%	0,10%	0,00%	0,97%	4,59%
	30	1,19%	4,93%	2,03%	0,40%	0,32%	0,65%	0,23%	0,97%	7,04%	8,39%	5,89%	7,08%	2,62%
Média do erro relativo														2,48%
Desvio padrão do erro relativo														1,44%
Variância do erro relativo														0,02%

Fonte: Autor da dissertação.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5 e 6, verifica-se um erro relativo de $2,98 \pm 0,01\%$ para a simulação da variável Densidade Volumétrica (v15) e $2,48 \pm 0,02\%$ para a simulação da variável Índice de Conversão por FTIR (v17), em comparação aos resultados coletados experimentalmente por análises laboratoriais. Estes erros demonstram a aplicabilidade dos parâmetros acima para modelar a etapa de estabilização térmica.

Visando verificar a eficiência do modelo aplicado, foi realizada uma análise estatística dos dados, mostrados nas Tabelas 5 e 6 através do software R (2016). Os erros relativos obtidos na modelagem computacional foram 'plotados' nos gráficos presentes na Figura 27 e 28.

Figura 27- Distribuição do erro relativo para a simulação da (a) densidade volumétrica e (b) do índice de conversão por FTIR.

Fonte: Autor da dissertação.

Os gráficos da Figura 27 ilustram a distribuição dos erros relativos para as variáveis Densidade Volumétrica e Índice de Conversão por FTIR. Nesta distribuição foi possível se identificar uma concentração elevada de erros relativos entre 0% e 2% para ambos os parâmetros, mostrando-se a eficiência do modelo, o qual possui baixos erros na comparação com os dados obtidos de resultados experimentais.

A distribuição dos erros para variável Densidade Volumétrica possui um segundo pico de menor intensidade entre 4 e 8%. Entretanto, apesar de haver um pequeno aumento na distorção dos valores simulados em comparação aos experimentais, ainda é possível considerarem-se estes valores aceitáveis para

caracterizar a etapa de estabilização, visto que os erros apresentados estão na faixa de aceitação para processos similares, conforme descrito por Golkarnarenji et al. (2019), Khayam et al. (2017) e Golkarnarenji et al. (2018).

Destaca-se que o índice de conversão por FTIR, presente na Figura 27(b), tem apenas um pico com grande parte dos erros concentrados na faixa entre 0 e 2%, mostrando-se um parâmetro confiável para representar a simulação das reações de estabilização térmica.

Figura 28- *Boxplot* do erro relativo para a simulação da (a) Densidade Volumétrica e (b) do Índice de Conversão por FTIR.

Fonte: Autor da dissertação.

A Figura 28 mostra o *boxplot* para ambas as variáveis, Densidade Volumétrica (a) e Índice de Conversão por FTIR (b) confirmando a representatividade das variáveis. Os erros relativos para a Densidade Volumétrica possuem a mediana de 2,74% com uma distribuição mais homogênea, na qual metade dos erros estão na faixa de 1 a 3% e os demais entre 3 e 5%. Para o caso do Índice de Conversão por FTIR, metade dos erros concentram-se na faixa entre 0 e 1%, sendo os demais distribuídos entre 1 e 5%. Assim, é possível observar-se uma concentração maior dos erros em faixas até 1%, com menor variabilidade, para o índice de conversão por FTIR, conforme demonstrado anteriormente.

Frente aos resultados acima apresentados, com baixos erros relativos na comparação entre os resultados da modelagem computacional e os resultados experimentais, verifica-se a representatividade do modelo para a etapa de

estabilização do processo produtivo de fibra de carbono. A baixa variabilidade apresentada na análise estatística anterior, também demonstra a confiabilidade do modelo para simular essa etapa do processo.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As propriedades únicas do material e sua baixa massa específica potencializam os avanços na demanda industrial por fibras de carbono. A fibra de carbono obtida a partir de poliacrilonitrila possui melhores propriedades, sendo este o principal precursor para a produção deste. A produção de fibra de carbono a partir da poliacrilonitrila, engloba diversas etapas: polimerização, fiação, estabilização térmica, carbonização e tratamento superficial.

A etapa de estabilização térmica é a mais crítica, visto que nela ocorrem as principais reações químicas, responsáveis pela estrutura e orientação dos filamentos, além de ser a fase de maior duração no processo produtivo. Ressalta-se que a estruturação obtida pelas reações químicas, têm importância significativa na determinação da qualidade da fibra de carbono.

Baseando-se nos principais parâmetros da estabilização térmica, com o propósito de se obter o balanço entre o consumo energético e as propriedades da fibra de carbono, este trabalho analisou a influência das variáveis chave, temperatura, taxa de aquecimento, tensão e tempo de residência, para a estabilização térmica de uma planta em escala laboratorial.

Visando otimizar-se esta etapa do processo produtivo, foi realizada a análise computacional utilizando-se algoritmos inteligentes, baseando-se na caracterização dos reagentes (precursor de PAN) e dos produtos (PANOX) da estabilização, bem como dos índices de conversão das reações de estabilização, obtidos experimentalmente pela técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura e Espectrometria por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Utilizando-se dados experimentais, foi realizada uma análise qualitativa, através dos vetores de saída de redes auto-organizáveis, que permitiram selecionar as variáveis que garantissem melhor representatividade para avaliar a

etapa de estabilização, densidade volumétrica (v15) e índice de conversão por FTIR (v17).

A partir dessa seleção prévia, foi realizada uma análise quantitativa dessas variáveis, para simular-se a etapa de estabilização, utilizando-se rede neural *feed-forward* com *backpropagation*, aplicando-se a técnica de validação cruzada. Obteve-se um erro relativo médio de $2,98 \pm 0,01\%$ para a simulação da variável Densidade Volumétrica (v15) e de $2,48 \pm 0,02\%$ para variável Índice de Conversão por FTIR (v17). A análise estatística também mostrou a regularidade da distribuição dos erros relativos, que estão concentrados entre 0 e 2%. Além disso, verificou-se a representatividade do modelo para a simulação da etapa de estabilização do processo produtivo de fibra de carbono a partir da poliacrilonitrila.

Assim, a simulação permitiu reduzir-se a lacuna entre os padrões industriais e laboratoriais, e mostrar a eficiência da Densidade Volumétrica e do Índice de Conversão por FTIR, para o controle do processo de estabilização térmica. Como resultado, é possível simularem-se estas propriedades e, conseqüentemente, reduzir-se a energia e o tempo de duração da produção, e melhorar o processo de desenvolvimento da fibra de carbono.

8. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como trabalhos futuros, a modelagem inclua outras análises de caracterização dos produtos de entrada e saída do processo de estabilização térmica, tais como a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio; a microscopia eletrônica de varredura; a microscopia ótica; o diâmetro das fibras; a resistência a tração dos filamentos; o módulo de Young e a difração de raio X.

Outras linhas de pesquisa que podem ser desenvolvidas seriam a modelagem das etapas de carbonização, do tratamento superficial, da fiação e polimerização, ou, até mesmo, de uma combinação de algumas delas, para o processo produtivo da fibra de carbono.

Estas metodologias podem também ser aplicadas para a produção de fibra de carbono utilizando-se diferentes precursores, ou a própria poliácridonitrila, mas com diferentes composições.

9. REFERÊNCIAS

- ALHONIEMI, E.; HOLLMÉN, J.; SIMULA, O.; VESANTO, J. **Process Monitoring and Modeling using the Self-Organizing Maps**. Integrated Compute e Aided Engineering. v. 6, n. 1, p. 3-14, 1999.
- ARBAB, S. E ZEINOLEBADI A. **Quantitative analysis of the effects of comonomers and hating conditions on the stabilization reactions of polyacrylonitrile fibers as carbon fibers precursor**. Polymer Degradation and Stability 139, p. 107-116, 2017.
- ARBAB, S. E ZEINOLEBADI A. **A procedure for precise determination of thermal stabilization reactions in carbon fiber precursors**. Polymer Degradation and Stability, 98, 2537-2545, 2013.
- ASTM D3800: **Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2016.
- ASTM D-792-00 - **Standard Test Method for Density an Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**. In: Annual Book of ASTM Standards, 1998.
- BADIK; CHURCH J. S.; GOLKARNERENJI G.; NAEBE M. **Chemical structure based prediction of PAN and oxidized PAN fiber density through a non-linear mathematical model**. Polymer Degradation and Stability, 131, p. 53-61, 2016.
- BAHL O. P. E MANOCHA L. M. **Characterization of oxidized PAN fibers**. Carbon, v. 12, p. 417-423, 1974.
- BALLABIO, D.; CONSONNI, V.; TODESCHINI, R. **The Kohonen and CP-ANN toolbos: A colletion of MATLAB modules for Self-Organizing Maps and Counterpropagation Artificial Neural Networks**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. v. 98, p. 115-122, 2009.
- BRITO JÚNIOR, C. A. R.; FLEMING, R. R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P. **Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria**. Polímeros, v. 13, nº 6, p. 764-770, 2013.
- BRITO JÚNIOR, C. A. R.; FLEMING, R. R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P. **Análise Térmica da Poliacrilonitrila Plastificada com Glicerol em Extrusora**. Polímeros, v 22, nº 4, p. 1-5, 2012.
- BRITO JÚNIOR, C. A. R. **Caracterização e otimização de processos de fiação de fibras de poliacrilonitrila por extrusão**. Tese de Doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil, 2011.

CANEVAROLO JR. S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Editora Artliber, 3ª ed., 2013.

CANEVAROLO JR. S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Editora Artliber, 1ª ed., 2007.

CARACIOLO M. P. **Redes Neurais Auto-Organizáveis- SOM**, publicado em <http://aimotion.blogspot.com/> (Acesso em 21/08/2018), 2009.

CHALISGAONKAR, R.; KUMAR, J.; PANT, P. **Prediction of machining characteristics of finish cut WEDM process for pure titanium feed forward back propagation neural network**. Material Today: Proceedings, v. 25, p. 592-601, 2020.

CHEN, J.; DING, Y.; HAO, K. **The Bidirectional Optimization of Carbon Fiber Production by Neural Network with a GA-IPSO Hybrid Algorithm**. Mathematical Problems in Engineering, ID 768756, 16 páginas, 2013.

CHUNG, D. D. L. **Carbon fibers composites**. Orford: Butterworth- Heinemann, 1994.

CONAI. **Tutorial Inteligência Artificial**. In: Congresso Nacional de Automação Industrial. Anais São Paulo, 1994.

COSTA, A. M. A. R. & RAVAGNANI, S. P. **Estudo da Estabilização Termo-Oxidativa de Fitas e Feixes de Fibras de Poliacrilonitrila**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 3, p. 171-179, 2002.

DA SILVA, I.N., SPATTI D., E FLAUZINO, R. **Redes neurais artificiais para engenharia e ciências aplicadas: curso prático**. Artliber Editora Ltda, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

DATA SCIENCE ACADEMY. Deep Learning Book, 2019. Disponível em: <<http://www.deeplearningbook.com.br/>>. Acesso em: 10 Abril. 2019.

DEL'ARCO, A. P. J. **Análise e Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Fibras de Carbono a partir da estabilização oxidativa das fibras de poliacrilonitrila**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1997.

de MESQUITA, R. N. **Classificação de defeitos em tubos de gerador de vapor de plantas nucleares utilizando mapas auto-organizáveis**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2002.

DEVASIA, R.; REGHUNADHAN C. P.; NAVI; SIVADASAN R.; KATHERINE B. K.; NINAN K. N. **Cyclization Reaction in Poly (acrylonitrile/itaconic acid) Copolymer: An Isothermal Differential Scanning Calorimetry Kinetic Study**. Journal of Applied Polymer Science, v. 88, p. 915-920, 2013.

FADEEVA V. P.; TIKHOVA V. D.; NIKULICHEVA O. N. **Elemental Analysis of Organic Compounds with the use of Automated CHNS Analyzers**. Journal of Analytical Chemistry, v 63, nº 11, p. 1094-1106, 2008.

- FLEMING, R. R. **Caracterização de fibras e filmes de poliacrilonitrila extrudada**. Dissertação de mestrado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil, 2010.
- FLEMING R.; PARDINI L. C.; ALVES N.; GARCIA E.; BRITO JÚNIOR C. **Synthesis and Thermal Behavior of Polyacrylonitrile/Vinylidene Chloride Copolymer**. *Polímeros*, v. 24, n. 3, p. 259-268, 2014.
- FRITZER E. E MÜLLER D. J. **The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor**. *Carbon*, v. 13, p. 63-69, 1975.
- FRITZER, E.; FROHS, W.; HEINE, M. **Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibers and structural characterization of the resulting carbon fibers**. *Carbon*, v. 24, nº 4, p. 387-395, 1986.
- GENESERETH, M. R. & NILSSON, N. J. **Logical Foundations of Artificial Intelligence**. 1ª ed. Morgan Kaufmann Publishers, Inc. Stanford University. Estados Unidos, 1987.
- GOLKARNARENJI, G.; NAEBE, M.; BADII, K.; MILANI, A. S.; JAZAR, R. N.; KHAYYAM, H. **Support vector regression modelling and optimization of energy consumption in carbon fiber production line**. *Computers and Chemical Engineering*, v. 109, p. 276-288, 2018.
- GOLKARNARENJI, G.; NAEBE, M.; BADII, K.; MILANI, A. S.; JAMALI, A.; HADIASHAR, A. B.; JAZAR, R. N.; KHAYYAM, H. **Multi-Objective Optimization of Manufacturing Process in Carbon Fiber Industry Using Artificial Intelligence Techniques**. *IEEE Access*, v. 7, 67578, 2019.
- HAIR, J. F.; BLACK W. C.; BABIN B. J.; ANDERSON R. E. **Multivariate Data Analysis**. 7ª ed., Pearson, Nova Iorque, 2010.
- HAMMED N.; SHARP J.; NUNNA S.; CREIGHTON C.; MAGNIEZ K.; JYOTISHKUMAR P.; SALIM N. V.; FOX B. **Structural transformation of polyacrylonitrile fibers during stabilization and low temperature carbonization**. *Polymer Degradation and Stability*, 128, p. 39-45, 2016.
- HAYKIN, S. **Redes Neurais: Princípios e prática** 2ª ed. Bookman. McMaster University, Hamilton, Ontário, Canadá, 2007.
- HO, K. K. C.; LEE, A. F.; LAMONIERE, S.; BISMARCK, A. **Continuous atmospheric plasma fluorination of carbon fibers**. *Composites: Part A*, 39, p. 364-373, 2008.
- HORNIK, K.; STINCHCOMBE, M.; WHITE, H. **Multilayer feedforward networks are universal approximators**. *Neural Networks*, v. 138, n. 5, p. 431-438. 1991.
- HUANG X. **Fabrication and Properties of Carbon Fibers**. *Materials*, 2, p. 2369-2403, 2009.

- JAIN, A. K.; JIANCHANGM.; MOHIUDDIN, K. M. **Artificial Neural Networks: A Tutorial**. Michigan State University, East Lansing, MI. Computer, v.29, nº 3, p. 31-44, 1996.
- JIANG, Y.; YANG, C.; NA, J.; LI, G.; ZHONG, J. **A Brief Review of Neural Networks Based Learning and Control and Their Applications for Robots**. Hindawi Complexity, v. 2017, 14 p., 1895897, 2017.
- JIE, C.; SHU, Y.; XIANG, X. **The effect of surface electrolytic treatment on carbon fibers and the microstructure of pyrocarbon around it during chemical vapor deposition**. Solid State Sciences. v. 25, p. 124-129, 2013.
- JETTE, C B, ARCHICHE, S.; CIO, Y. S. L. K.; MÉNARD, C. L.; RAISON, M. **Fast scene analysis using vision and artificial intelligence for object prehension by an assistive robot**. Engineering Applications of Artificial Intelligence, v.63, p 33-44, 2017.
- JUNIOR, C. A. R. B.; FLEMING, R. R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P. **Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria**. Polímeros, v. 23, n. 6, p. 764-770, 2013.
- KAKIDA, H.; TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. **Mechanism and kinetics of stabilization reaction of polyacrylonitrile and related copolymers I. Relationship between Isothermal DSC Thermogram and FT/IR spectral change of an Acrylonitrile/Methacrylic Acid Copolymer**. Polymer Journal, v. 28, nº 1, p. 30-34, 1996.
- KAMPS, J. H.; HENDERSON, L. C.; SCHEFFLER, C.; HEIJDEN, R.; SIMON, F.; BONIZZI, T.; VERGHESE, N. **Electrolytic Surface Treatment for Improved Adhesion between Carbon Fiber and Polycarbonate**. Materials, v. 11, 2253, 2018.
- KARACAN I. E ERDÖGAN G. **The Effects of Ethylene diamine Pre treatment on the Molecular Structure of Thermally Stabilized Polyacrylonitrile Fibers Before Carbonization**. Polymer Engineering and Science, p. 467-480, 2012.
- KHAYOUANE, L.; BENKORTBI, O.; HANINI, S.; SI-MOUSSA, C. **Modeling of an industrial process of pleuro mutil in fermentation using feed-forward neural networks**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 30, p. 105-116, 2013.
- KHAYYAM, H.; NAEBE, M.; ZABINI, O.; ZAMINI, R.; ATKISS, S.; FOX, B. **Dynamic Prediction Models and Optimization of Polyacrylonitrile (PAN) Stabilization Process for Production of Carbon Fiber**. IEEE Transactions of Industrial Informatics, v. 11, nº 4, p. 887-895, 2015.
- KHAYYAM, H.; NAEBE, M.; HADIASHAR, A. B.; JAMSHIDI, F.; LI, Q.; ATKISS, S.; BUCKMASTER, D.; FOX, B. **Stochastic optimization models for energy management in carbonization process of carbon fiber production**. Applied Energy, 158, p. 643-655, 2015.
- KHAYYAM, H.; JAZAR, R. N.; NUNNA, S.; GOLKARNARENJI, G.; BADII, K.; FAKHRHOSEINI, S. M.; KUMAR, S.; NAEBE, M. **PAN precursor fabrication,**

- applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling.** Progress in Materials Science, 107, 100575, 2020.
- KOHONEN, T. **Self-organized formation of topologically correct feature maps.** Biol. Cybern, 43, p. 59-69, 1982.
- KOHONEN, T. **Self-organizing Maps**, 2ª ed., Springer, 1997.
- KOHONEN AND CPANN Toolbox** para MATLAB®. Versão 4.2. Grupo de Pesquisa Milano Chemometrics and QSAR da Universidade de Milano Bicocca, Milão, Itália. Disponível em <<http://www.michem.unimib.it/>>. Acesso em 11 novembro de 2020.
- LAAKSONEN, J.; HONKELA, T. **Advances in Self-Organizing Maps**. 8th International Workshop. Espoo, Finlândia, Springer, 13-15 Junho, 2011.
- LUGER, G. F. **Artificial Intelligence, Structures and Strategies for Complex Program Solving**. Addison Wesley, 2005.
- MARINUCCI G. **Materiais Compósitos Poliméricos- Fundamentos e Tecnologia**, 1ª ed., Editora Artliber, 2011.
- MATHWORKS INC., MATLAB® Software. Versão 9.0. R2016a, 2016.
- MEINL, J.; SCHÖNFELD K.; KIRSTEN, M.; KITTLER, K.; MICHAELIS, A.; CHERIF C. **Optimization of the temperature program to scale up the stabilization of polyacrylonitrile fibers**. Composites: Part A, 96, p. 37-45, 2017.
- MELSSSEN, W.; WEHRENS, R.; BUYDENS, L. **Supervised Kohonen networks for classification problems**. Chemometrics and Intelligent Laboratory System. v. 83, p. 99-113, 2006.
- MILJKOVIC D. **Brief Review of Self-Organizing Maps**. 40th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO), Opatija, Croácia, 22-26 de maio, 2017.
- MINSKY M. **Why people think computers can't**. Revista AI, v. 3, nº 4, 1982.
- MORGAN P. **Carbon Fibers and their Composites**, 1ª ed., Taylor & Francis Group, LLC, 2005.
- NUNNA, S.; NAEBE, M.; HAMEED, N.; FOX, B. L.; CREIGHTON, C. **Evolution of radial heterogeneity in polyacrylonitrile fibers during thermal stabilization: an overview**. Polymer Degradation and Stability, 136, p. 20-30, 2017.
- NUNNA, S.; NAEBE, M.; HAMEED, N.; CREIGHTON, C.; NAGHASHIAN, S.; JENNINGS, M. J.; ATKISS, S.; SETTY, M.; FOX, B. L. **Investigation of progress reactions and evolution of radial heterogeneity in the initial stage of thermal stabilization of PAN precursor fibers**. Polymer Degradation and Stability, 125, p. 105-114, 2016.

OMNIC Software. Versão 8.3. Thermo Fisher Scientific Inc. 2011.

OUYANG Q.; CHENG L.; WANG H.; LI K. ***Mechanism and Kinetics of Stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile***. Polymer Degradation and Stability, 93, p. 1415-1421, 2008.

PANI, A. K.; AMIN, K. G.; MOHANTA, H. K. ***Soft sensing of product quality in the debutanizer column with principal component analysis and feed-forward artificial neural network***. Alexandria Engineering Journal. v. 55, p. 1667-1674, 2016.

QIAO, M.; KONG, H.; DING, X.; HU, Z.; ZHANG, L.; CAO, Y.; YU, M. ***Study on the Changes of Structures and Properties of PAN Fibers during the Cyclic Reaction in Supercritical Carbon Dioxide***. Polymers, 11, p.1-12, 2019.

R Software. ***The R Project for Statistical Computing***. Versão 3.3.2. Linguagem R. Disponível em <<http://www.r-project.org/>>. Acesso em 31 outubro 2016.

RAHAMAN, M.S.A.; ISMAIL, A.F.; MUSTAFA, A. ***A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber***. Polymer Degradation and Stability, 92, 1421-1432, 2007.

RAMIN, B. E FARSANI, R. E. ***Modeling and Differential Evolution Optimization of PAN Carbon Fiber Production Process***. Fibers and Polymers, v. 15, nº 6, p. 1182-1189, 2014.

RYUICHI YAMAMOTO, E. ***Carbon Fiber Surface Treatment***. Depositante: Toray Industries, Inc., Tóquio, Japão. US nº 4234398A. Depósito: 6 de abril de 1979. Concessão: 18 de novembro de 1990.

SELLITO, M. A. Inteligência Artificial: uma aplicação em uma indústria de processo contínuo. Gestão & Produção, v. 9, nº 3, 2002.

SGL CARBON. ***Material data of PANOX continuous fiber tows***. Disponível em <<http://www.sglcarbon.com>>. Acesso em 31 de outubro de 2020.

STANISLAV S. B.; ARKHANGELSKY I. V.; MAKARENKO I. V. ***Kinetic analysis of oxidative stabilization process in PAN fibers***. Conference held at Clemson University, Clemson, Carolina do Sul, 11-16 de julho, 2010.

STARe Software. Versão 16.10. Mettler Toledo GmbH. 2018.

TASINAFFO, P. M. ***Estrutura de integração neural feedforward testadas em problemas de controle preditivo***. Tese de Doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, Brasil, 2003.

TIWARI, S. E BIJWE, J. ***Surface Treatment of Carbon Fibers- A review***. 2nd International Conference on Innovations in Automation and Mechatronics Engineering ICIAME 2014. Procedia Technology. v. 14, p. 505-512, 2014.

WILHELM, S.; SAELHOFF, A.K. ***Essential Properties of Fibres for Composite Applications***. Fibrous and Textile Materials for Composite Applications, Textile

Science and Clothing Technology. Springer Science Business Media Singapore, 2016.

XUE Y.; LIU J.; LIANG J. ***Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization***. Polymer Degradation and Stability, 98, p. 219-229, 2013.

XUE T. J.; MACKINNEY M. A.; WILKIE C. A. ***The thermal degradation of polyacrylonitrile***. Polymer Degradation and Stability 58, 193, 1997.

YU M. J.; BAI Y. J.; WANG C. G.; XU Y.; GUO P. Z. ***A new method for the evaluation of stabilization index of polyacrylonitrile fibers***. Materials Letters, 61, p. 2292-2294, 2007.

ZAMANIYAN, A.; JODA, F.; BEHROOZSARAND, A.; EBRAHIMI, H. ***Application of artificial neural network (ANN) for modeling of industrial hydrogen plant***. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, p. 6289-6297, 2013.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.