# Modelagem e síntese de materiais assistida por IC

Apesar dos diversos trabalhos que tentam modelar as propriedades dos nanocompósitos, a relação entre o comportamento macroscópico e as propriedades das nanoestruturas ainda é desconhecida. Na seção 2.5, alguns modelos para o módulo de Young foram apresentados, entretanto esses modelos funcionam apenas para combinações específicas entre matrizes e cargas. Além disso, tais modelos não são confiáveis conforme a concentração da carga aumenta.

Estudos mostram que o módulo de elasticidade da partícula, sua razão de aspecto e sua fração volumétrica são fatores essenciais que influenciam as propriedades mecânicas dos compósitos e nanocompósitos [43, 44, 45]. Além disso, estima-se que a relação entre a fração volumétrica da carga e as propriedades mecânicas de um nanocompósito possua um comportamento não linear. A escolha de redes neurais para a modelagem do problema se deve à sua capacidade de aproximar dados com esse comportamento.

Outro fator importante na confecção de materiais compósitos é a determinação dos parâmetros de síntese que possibilitem determinada propriedade. Algoritmos genéticos são utilizados como a técnica computacional para encontrar esses parâmetros, pois não são tão dependentes da solução inicial, não requerendo conhecimentos específicos do problema.

Nesse capítulo, apresenta-se a metodologia utilizada na aquisição da melhor RNA, a qual é comparada com os diferentes modelos analíticos propostos por Voigt, Reuss e Pal. Em seguida, é descrito um estudo complementar que demonstra a capacidade dos AGs na estimação dos parâmetros de síntese para três diferentes casos.

# 4.1 Modelagem do módulo de Young por redes neurais

O processo de obtenção de uma RNA passa pela aquisição e análise dos dados a serem aproximados. Após o tratamento desses dados, deve-se buscar a configuração de parâmetros das RNAs mais apropriada ao problema. O detalhamento desse processo é apresentado a seguir.

## 4.1.1 Aquisição e análise dos dados

Para a implementação de uma RNA como aproximador de funções, precisa-se de uma quantidade de dados que representem bem o problema, como dito na seção 3.1. As principais características que influenciam o módulo de Young de um nanocompósito são: os módulos de elasticidade da matriz e da carga; e a concentração, diâmetro e razão de aspecto da carga. A representação da rede neural desejada, encontra-se na figura 4.1. Devido ao elevado custo de fabricação e caracterização de nanocompósitos, foram utilizados dados experimentais disponíveis na literatura para o desenvolvimento da RNA.



Figura 4.1: Representação esquemática da RNA desejada.

Nanocompósitos poliméricos estão sendo pesquisados por inúmeras áreas do conhecimento, indo desde o uso odontológico ao desenvolvimento de materiais aeroespaciais. Cada linha de pesquisa enfatiza um determinado material, concentrando-se em características distintas.

Apesar da vasta publicação desses trabalhos, a heterogeneidade dos dados dificulta a coleta de informação pertinente ao problema. Alguns trabalhos apresentam os resultados em forma de tabela, enquanto outros de forma gráfica. Os dados disponíveis em gráficos foram coletados por meio de uma estimação. Embora tais dados possuam uma menor precisão, eles complementam significativamente a quantidade de dados coletados.

Após um estudo de diversos artigos disponíveis na literatura, um banco com 163 dados foi gerado. Assume-se que, conforme descrito nos respectivos trabalhos, os autores dos artigos fonte realmente tenham obtido nanocompósitos e não aglomerados de nanopartículas. As matrizes e cargas coletadas abrangem uma grande parte das pesquisadas atualmente, as 13 matrizes e 18 cargas estudadas encontram-se na tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. Na primeira tabela cada coluna representa um tipo de polímero, enquanto na segunda, o formato da partícula. Todas as abreviações utilizadas no decorrer

Termorrígidos	Termoplásticos	Elastômeros
Epoxy	PMMA	SBR
UP	PP	NBR
	iPP	CNBR
	E-glass-PP	
	PLLA (moldado)	
	PLLA (recozido)	
	PA6	
	PU	

dessa dissertação encontram-se no sumário de notações. A listagem detalhada dos dados coletados se encontra no apêndice A.

Tabela 4.1: Polímeros utilizados como matriz no desenvolvimento da rede.

Esféricas	Baculiformes	Lamelares
$CaCO_3$	HAP	MMT Na+
CB	g-HAP	MMT (Nanomer 1.28E)
$SiO_2$	SWCNT	MMT (Cloisite 20A)
$\mathrm{TiO}_2$	DWCNT	MMT (Cloisite 25A)
	$DWCNT-NH_2$	MMT (Cloisite 30B)
	MWCNT	Argila orgânica
	$MWCNT-NH_2$	
	CNF	

Tabela 4.2: Partículas utilizadas como carga no desenvolvimento da rede.

Na tabela 4.2, o hidrocarboneto aromático enxertado (g-HAP) e os nanotubos de carbono aminofuncionalizados de paredes dupla e múltiplas (DWCNT-NH<sub>2</sub> e MWCNT-NH<sub>2</sub>), apresentam ramificações que visam uma melhor interface entre a matriz e a carga.

As diferentes nanoargilas especificadas nesta mesma tabela estão separadas por fabricante, pois cada um desses realiza uma troca iônica diferente, obtendo uma interface entre matriz/carga e um espaçamento interlamelar distinto. Uma classe referenciada como argila orgânica também foi utilizada devido à falta de especificação do tipo de argila utilizada pelo autor [46].

A análise da dispersão dos dados foi realizada para cada propriedade através de um histograma e de seu percentual cumulativo (figura 4.2). Por meio desses histogramas observa-se uma concentração dos dados referentes ao módulo relativo do compósito, fração mássica, diâmetro e razão de aspecto da partícula nos valores mais baixos dos intervalos admissíveis de cada uma dessas propriedades.



Figura 4.2: Histograma e o percentual cumulativo de cada uma das característica dos compósitos.

## 4.1.2 Tratamento dos dados

O primeiro tratamento dos dados foi a enumeração das matrizes e cargas utilizadas. Tal enumeração visa a proximidade dos componentes de características similares. No caso das matrizes, os elementos termorrígidos são seguidos dos termoplásticos, que, por sua vez, antecedem os elastômeros. O mesmo ocorre com as partículas esféricas, baculiformes e lamelares. A tabela

$\mathrm{ID}_m$	Matriz	$\mathrm{ID}_d$	Carga
1	Epoxy	1	CaCO <sub>3</sub>
2	UP	2	CB
3	PMMA	3	$ m SiO_2$
4	PP	4	${ m TiO}_2$
5	iPP	5	HAP
6	E-glass-PP	6	g-HAP
7	PLLA (moldado)	7	SWCNT
8	PLLA (recozido)	8	DWCNT
9	PA6	9	$DWCNT-NH_2$
10	PU	10	MWCNT
11	SBR	11	$MWCNT-NH_2$
12	NBR	12	$\operatorname{CNF}$
13	CNBR	13	MMT Na+
		14	MMT (Nanomer 1.28E)
		15	MMT (Cloisite 20A)
		16	MMT (Cloisite 25A)
		17	MMT (Cloisite 30B)
		18	Argila orgânica

4.3 mostra o resultado desse procedimento, aonde Id é a identificação com que cada componente é apresentado à rede.

Tabela 4.3: Enumeração das matrizes e cargas utilizadas.

A ordem de grandeza dos dados difere entre as características dos compósitos, logo, é necessário empregar algum tipo de normalização antes de realizar o treinamento da rede neural. Tendo ciência da concentração dos dados em valores baixos, duas abordagens foram feitas, uma utilizando a normalização linear uniforme (equação 3-2), e a outra, a normalização linear por partes (equação 3-3).

A configuração das variáveis para cada caso de estudo se encontra na tabela 4.4. As variáveis que não podem apresentar valores menores que os contidos nos dados possuem limiar inferior de normalização  $(y_{min})$  igual a zero. A única variável que pode assumir valor inferior ao apresentado é o módulo de Young relativo  $(E_r)$ . Para que este possa assumir valores até 10% menores (qualquer seja a função de avaliação),  $y_{min}$  foi definido como 0,1. As classes (identificações das matrizes e cargas, tabela 4.3) não podem exceder os valores máximos dos dados, logo  $y_{max}$  é 1. As variáveis referentes ao diâmetro e a razão de aspecto da carga são consideradas altas e também dispensam uma capacidade de aumento. Para possibilitar um aumento de aproximadamente 10%, as demais variáveis foram configuradas com  $y_{max}$  sendo 0,9.

Apenas as variáveis  $E_r$ , fração mássica  $(m_d/m_c)$ , diâmetro  $(D_d)$  e razão de aspecto  $(RA_d)$  da carga foram normalizadas por partes. Os valores inter-

mediários  $(x_{int})$  escolhidos para essas variáveis foram as médias de cada uma. Uma vez conhecida essa média, estimou-se a quantidade de dados existentes até esse valor, e essa quantidade foi usada como  $y_{int}$ . Por exemplo, se 70% de uma variável se encontra abaixo da média e essa variável está sendo normalizada no intervalo [0; 0,9],  $y_{min}$  será 0,63 ((0, 9 - 0) \* 0, 7 + 0).

		Unifo	Por partes			
Propriedades	$x_{min}$	$x_{max}$	$y_{min}$	$y_{max}$	$x_{int}$	$y_{int}$
$\mathrm{ID}_m$	1	13	0	1	-	-
$E_m$	0,004	$^{4,7}$	$^{0,1}$	0,9	-	-
$\mathrm{ID}_d$	1	18	0	1	-	-
$m_d/m_c$	0	0,559	0	0,9	0,076	$0,\!648$
$d_d$	1	220	0	1	23,9	0,77
$\mathrm{RA}_d$	1	2500	0	1	261,399	0,875
$E_r$	0,949	$9,\!433$	$^{0,1}$	0,9	$1,\!616$	0,724

Tabela 4.4: Valores utilizados para a normalização linear uniforme e por partes.

## 4.1.3 Configuração dos experimentos

Entende-se como experimento o conjunto de testes realizados sobre uma determinada configuração da rede neural. Foram realizados 4 experimentos, os quais se diferenciam quanto à representação da matriz e ao tipo de normalização. A matriz foi representada tanto como uma classe, em que cada material é identificado como um número inteiro, quanto por seu módulo de Young intrínseco. Para cada representação, tanto a normalização linear uniforme quanto a por partes foram testadas, conforme a tabela 4.5.

Experimento	Representação	Normalização
1	classe	uniforme
2	classe	por partes
3	módulo intrínseco	uniforme
4	módulo intrínseco	por partes

Tabela 4.5: Diferenças entre experimentos.

Em todos os experimentos, a quantidade de dados utilizada nos conjuntos de treinamento, validação e teste, foram 122 (75%), 24 (15%) e 17 (10%), respectivamente. Quarenta desses dados, que representam no mínimo um item de cada combinação matriz/carga, foram escolhidos para compor o grupo de treinamento. Para validação, 3 padrões, que garantem uma melhor dispersão dos valores resultantes  $(E_r)$ , foram mantidos fixos. No conjunto de teste também foram garantidos outros 3 padrões com tal característica, além de 7 com uma combinação matriz/carga que não foi utilizada nem para o treinamento nem para a validação. Os demais dados que compõem cada conjunto foram escolhidos aleatoriamente.

A fim de minimizar o problema do conjunto inicial de pesos, foram geradas 20 sementes para cada número de neurônios escondidos. Cada configuração utilizou os pesos iniciais referentes a sua semente. Em todos os experimentos utilizaram-se os mesmos dados para os conjuntos de treinamento, validação e teste. O número total de épocas se manteve constante em 250, sendo validados os resultados a cada época. Para cada experimento, o número de neurônios foi variado de 3 a 12 na primeira camada escondida e de zero a 4 na segunda, valores esses que garantem no mínimo um padrão de treinamento para cada peso da rede. Além disso, as funções de ativação das camadas escondidas e de saída foram variadas entre a tangente hiperbólica (tanh), logística, linear e linear saturada. Outro parâmetro variado é o algoritmo de treinamento, podendo ser o BFGS, LM ou RB. A tabela 4.6 resume as diversas configurações testadas.

Funções de	e ativação	o Neurônios				
escondidas	saída	Trein.	cam. 1	cam. 2	Testes	Épocas
tanh	linear	LM	3 (min)	0 (min)	20	250
logística	linear sat.	RB	$12 \pmod{2}$	4 (max)		
	logística	BFGS				

Tabela 4.6: Configuração comum a todos os experimentos.

Após a execução de cada um dos experimentos, escolhe-se a rede que possui menor erro de validação para representar a modelagem do módulo de Young.

## 4.2 Comparação entre modelos

Para uma melhor avaliação da funcionalidade da RNA, compara-se o resultado da melhor rede neural com os modelos das regras das misturas de Voigt e Reuss e dos modelos I-IV (seção 2.5). A tabela 4.7 mostra os conjuntos matrizes/cargas utilizados na comparação e os parâmetros empregados nos modelos I a IV. As parametrizações dos modelos para cada conjunto foram obtidas em [23]. Tais conjuntos só possuem cargas lamelares, uma vez que os modelos I-IV foram desenvolvidos apenas para esse tipo de partícula.

#### 4.3

### Síntese de Materiais por Algoritmos Genéticos

O uso de AGs visa a otimização dos parâmetros de entrada da rede: módulo de Young da matriz  $(E_m)$ , classe  $(ID_d)$ , fração mássica  $(m_d/m_c)$ ,

Conjunto	Matriz	Carga	$ u_d$	$K_d/K_m$	$G_d/G_m$	$\phi_m$
1	PA6	Argila orgânica	0,2	32,4	72,8	$0,\!15$
2	SBR	Argila orgânica	$^{0,2}$	18,5	343	$0,\!82$
3	NBR	Argila orgânica	$^{0,2}$	$^{7,1}$	132,2	$0,\!12$
4	CNBR	Argila orgânica	$0,\!2$	$^{5,6}$	$103,\! 6$	$0,\!10$

Tabela 4.7: Diferenças entre conjuntos.

diâmetro  $(D_d)$ , e razão de aspecto  $(RA_d)$  da carga. Nesse sentido, são estudados três casos bases: dois de maximização e um de múltiplos objetivos que contempla tanto maximização quanto minimização. Os casos da maximização são referentes ao módulo de Young do compósito  $(E_c)$  e ao módulo relativo  $(E_r)$ . Já com o múltiplo objetivo procura-se a melhor configuração para maximizar  $E_r$  e minimizar  $m_d/m_c$ .

A função de avaliação (objetivo) consiste da simulação da melhor rede, seguida pela desnormalização dos valores de saída. No caso de múltiplos objetivos, utiliza-se a técnica de agregação de objetivos, onde o  $E_r$  possui peso unitário enquanto a fração mássica da carga possui peso 4. A fração mássica possui peso maior pois esta possui valores até 20 vezes menores que o  $E_r$ . Esses valores foram escolhidos arbitrariamente de forma a evitar que a carga atinja a concentração máxima, atribuindo um custo menor ao compósito final, pois as nanopartículas em geral são muito caras. Deve-se lembrar que o resultado final é diretamente dependente dessa ponderação e ao utilizá-la na produção de novos materiais a estimação por um especialista é fundamental.

Como os dados utilizados na rede são esparsos, as regiões distantes dos dados utilizados no desenvolvimento da rede não são confiáveis. A representação dos indivíduos do AG é realizada de forma a reduzir esse problema. Dessa maneira, o valor de cada propriedade da carga só pode ser variado dos valores utilizados na rede com uma margem de  $\pm 10\%$ . Para isso a representação utilizada em todos os estudos de casos é a mesma, consistindo de um segmento real e outro inteiro. O segmento inteiro trata os valores classificatórios, possibilitando a interpretação dos valores permitidos para cada componente, enquanto que o segmento real é utilizado para mensurar os demais parâmetros e possui valores pertencentes ao intervalo [0,1]. A representação final do indivíduo é ilustrada na figura 4.3.



Figura 4.3: Representação esquemática da solução do AG.