

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ – UESPI
CAMPUS PROFESSOR ALEXANDRE ALVES DE OLIVEIRA
CURSO DE BACHARELADO EM CIÊNCIA DA COMPUTAÇÃO

ALINE MÁRCIA DE OLIVEIRA FARIAS

UTILIZAÇÃO DE REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE FETALOCIANINA (FeTSPc)

Biblioteca UESPI PMS
Registro Nº _____
CDD 001..535
CUTTER F224u
V _____ EX 01
Data 25/01/2018
Voto _____

PARNAÍBA

2015

ALINE MÁRCIA DE OLIVEIRA FARIAS

**UTILIZAÇÃO DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE FTALOCIANINA (FeTSPc)**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em
Ciência da Computação da Universidade Estadual do
Piauí, como parte das exigências da disciplina de
Estágio Supervisionado, requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Ciência da
Computação.

Orientador: Prof. MSc. Dario Brito Calçada.

PARNAÍBA

2015

F224u

Farias, Aline Márcia de Oliveira

Utilização de Redes Neurais Artificiais para otimização do processo de produção de filmes finos de ftalocianina (FeTSPc) /

Aline Márcia de Oliveira Farias. – Parnaíba: UESPI, 2015.

59 f. : il.

Orientador: MSc. Dario Brito Calçada

Monografia (Graduação em Ciência da Computação) - Universidade Estadual do Piauí, 2015.

1. Redes Neurais Artificiais 2. Multi Layer Perceptron 3. Filmes Finos
4. Layer-by-Layer 5. FeTSPc I. Calçada, Dario Brito II. Universidade
Estadual do Piauí III. Título

CDD 001.535

$$y = g(u)$$

(3)

2.2.4 Arquitetura de uma RNA

A definição de uma arquitetura de RNA está diretamente ligada ao tipo de problema que a mesma deverá resolver, bem como a o algoritmo de treinamento que deverá ser utilizado para treiná-la. As principais arquiteturas das RNAs, considerando a disposição dos neurônios, formas de interligação e constituição de camadas, são as redes *feedforward* de camada simples ou camadas múltiplas e as redes recorrentes (SANTOS, 2013).

2.2.4.1 Rede *feedforward* de camada simples

São RNAs que contém apenas uma camada de entrada e uma única camada de neurônios, que é a própria camada de saída. Estas redes são empregadas em aplicações de filtragem linear, memória associativa e classificação de padrões. São exemplos desta arquitetura as redes *Perceptron* e *Adaline* (SANTOS, 2013).

2.2.4.2 Rede *feedforward* de camadas múltiplas

As redes de camadas múltiplas possuem uma ou mais camadas de neurônios escondidas e são aplicadas em diversos problemas tais como aproximação de funções, classificação de padrões, otimização, controle de processos, etc. São exemplos desta rede o *Perceptron* multicamadas MLP (*Multi Layer Perceptron*) e as redes de base radial RBF (*radial basis function*) (SANTOS, 2013).

2.2.4.3 Rede recorrente

Este tipo de rede possui realimentação entre diferentes camadas de neurônios na qual as saídas dos neurônios são realimentadas como sinais de entradas em outros neurônios. Os principais tipos destas redes são o modelo de *Hopfield* e o *Perceptron* multicamadas com realimentação, onde tais redes possuem processamento dinâmico de informações e são

utilizadas em sistemas variantes no tempo, tais como otimização, identificação de sistemas, controle de processos, previsão de séries temporais, etc (SANTOS, 2013).

2.2.5 Treinamento

O processo de treinamento é a adequação iterativa dos pesos sinápticos e limiares de ativação de todos os neurônios da rede e encerra-se quando a RNA consegue generalizar soluções para uma classe de problemas cujas respostas são representativas na aplicação que está sendo processada (SANTOS, 2013).

Todo o conhecimento da RNA está armazenado nos pesos sinápticos e no limiar de ativação de cada neurônio. Cada apresentação completa do conjunto de valores de entradas e saídas para treinamento à rede com a finalidade de ajustes dos pesos e limiar de ativação, é denominada época de treinamento (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010).

O conjunto de valores reais conhecidos (amostras) normalmente é dividido em subconjuntos de treinamento e teste da RNA (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010). Cerca de 60 a 90% das amostras é separada para efetuar o aprendizado da RNA, a fim de que esta aprenda as regras do processo e ajuste os pesos sinápticos e o limiar de ativação. Os demais dados ou amostras são apresentados à RNA após a fase de treinamento com o objetivo de verificar e testar se a generalização produzida pela rede resulta em saídas adequadas para os dados não apresentados durante o treinamento. Caso as saídas dos dados de testes sejam adequados, a rede obteve um grau de generalização aceitável e, assim, obtém-se a validação da topologia empregada (SANTOS, 2013).

2.2.5.1 Aprendizado supervisionado

O aprendizado supervisionado é aquele no qual é apresentada para a rede uma tabela de dados com entradas e saídas conhecidas caracterizando qual é o valor adequado ou inadequado para cada entrada apresentada. Assim, a RNA é treinada para fornecer a saída desejada em relação a uma entrada específica (PEREIRA, 2013).

Quando um vetor de entrada é aplicado, a saída da rede é calculada e comparada com o padrão de saída da tabela de dados e os pesos sinápticos e limiares são ajustados continuamente mediante ações comparativas executadas pelo algoritmo de aprendizado, supervisionando o erro em relação ao padrão de saída. Esta operação é repetida em diversas épocas até que o erro esteja dentro dos valores aceitáveis (SANTOS, 2013).

2.2.6 Redes *Perceptron* Multicamadas

As redes *Perceptron* de múltiplas camadas (MLP, *Multi Layer Perceptron* ou PMC) são caracterizadas pela existência de pelo menos uma camada de neurônios intermediária ou escondida situada entre a camada de entrada e a camada neural de saída. As redes MLP são aplicáveis a diversas áreas, em função da sua versatilidade de aplicações (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010). Dentre estas áreas destacam-se: aproximador universal de funções; reconhecimento de padrões; previsão de séries temporais; otimização de sistemas; identificação e controle de processos. A Figura 9 mostra a representação de uma rede *Perceptron* multicamadas.

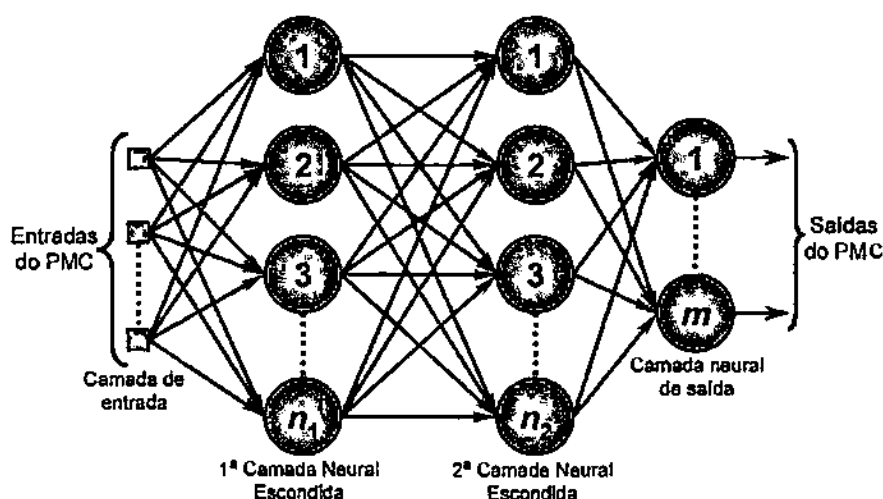


Figura 9. Ilustração de uma rede *Perceptron* multicamadas.
(Fonte: (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010)).

Nas redes MLP, cada camada tem uma função específica. A camada neural de saída recebe os estímulos da camada intermediária e produz o padrão que será a resposta. As camadas neurais intermediárias funcionam como extratoras de características ajustando os pesos sinápticos e limiares de ativação que representam a codificação das características dos padrões de entrada. Dessa forma, a RNA cria sua própria representação do problema (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010).

São necessárias, no máximo, duas camadas neurais intermediárias com um número suficiente de neurônios por camada para produzir quaisquer mapeamentos de funções,

bem como apenas um camada intermediária para aproximar funções contínuas (SANTOS, 2013).

A rede MLP pertence à arquitetura *feedforward* de camadas múltiplas cujo treinamento é realizado de forma supervisionada. O fluxo de informações se inicia na camada de entrada, percorre as camadas neurais intermediárias e finaliza na camada de saída. Em uma rede MLP convencional, não existe qualquer tipo de realimentação dos valores das camadas intermediárias ou de saída (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010).

2.2.7 Algoritmo *backpropagation*

O algoritmo *back-propagation* é utilizado no treinamento de RNAs de multicamadas do tipo MLP com uma ou mais camadas escondidas. Este algoritmo foi proposto por Rumelhart *et al.* (1986) e citado por Haykin (2001).

A estratégia de treinamento da rede por intermédio do algoritmo *backpropagation*, conhecido também como regra Delta generalizada, pode ser descrita:

- Um padrão de entrada é apresentado à camada de entrada da rede;
- A atividade resultante é propagada pela rede, camada por camada, até que a camada de saída produza uma resposta;
- A saída obtida é comparada com a saída real desejada;
- O erro da saída é calculado e propagado a partir da camada de saída até a camada de entrada;
- Os pesos sinápticos e os limiares de ativação são alterados gradativamente a cada iteração, conforme o erro é retropropagado.
- Este processo é repetido para todos os vetores de entrada da rede até que o erro quadrático médio das saídas da rede esteja dentro de um valor admissível.

A função representativa do erro quadrático médio, cujo objetivo é medir o desvio entre as respostas produzidas pelos neurônios em relação aos valores desejados (HAYKIN, 2001), é apresentada na equação (4).

$$EMQ = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N (Z_p - Z_o)^2 \quad (4)$$

Onde:

Z_p - o valor previsto.

Z_o - o valor ocorrido.

N - o número de valores do conjunto de verificação.

2.2.8 Validação Cruzada

A Validação Cruzada (*cross-validation*) é uma das técnicas estatísticas utilizadas para seleção das melhores topologias candidatas, cujo propósito é avaliar a aptidão de cada uma quando aplicadas a um conjunto de dados que seja diferente daquele usado no ajuste de seus parâmetros internos (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010).

O método de *cross-validation* não é um único método, mas sim uma classe de métodos para estimar a taxa de erro verdadeira. Esses métodos também são conhecidos como *k-fold cross-validation*, onde k representa o número de partições geradas aleatoriamente a partir da amostra de exemplos para treinar e testar o sistema (FERREIRA, 2004).

Nesses métodos, as amostras são divididas em k partições mutuamente exclusivas. A cada iteração uma partição diferente é utilizada para testar o sistema e todas as outras $k - 1$ partições são utilizadas para treinar o sistema. A taxa de erro é a média das taxas de erro calculadas para as k iterações. Por exemplo, no caso de *4-fold cross-validation*, todo o conjunto de exemplos é dividido em 4 partições diferentes, aleatórias e mutuamente exclusivas. São realizadas 4 iterações, a cada iteração uma partição diferente é utilizada para testar o sistema e as outras 3 são utilizadas para treinar o sistema. A estimativa da taxa de erro verdadeira é resultado da média das taxas de erro nas 4 partições. A Figura 10 mostra um esquema para o método *4-fold cross-validation* (FERREIRA, 2004).

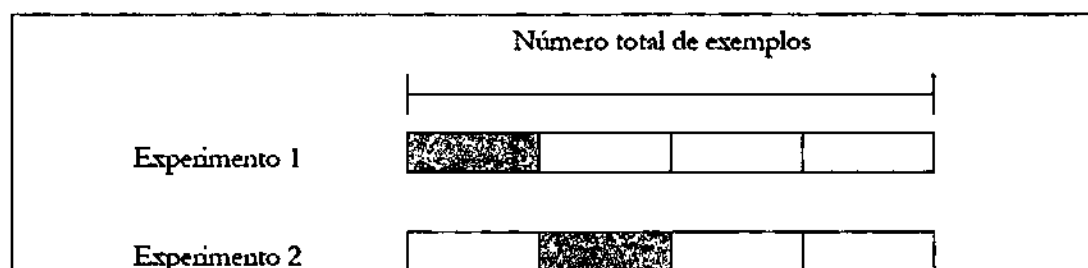




Figura 10. Esquema para o método *4-fold cross-validation*.
(Fonte: (FERREIRA, 2004)).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 TRABALHOS RELACIONADOS

No trabalho de Santos, Munforf e Bianchi (2012), a técnica de espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para monitorar o processo de formação de filmes de ftalocianinas. Verificou-se que variáveis como: tempo de imersão, pH e concentração dos materiais utilizados influenciaram diretamente nas propriedades finais dos filmes desenvolvidos, as quais foram posteriormente otimizadas experimentalmente pelo autor. A necessidade de se obter filmes finos de ftalocianina com características desejáveis é evidente, baseadas nos parâmetros de preparo desses filmes, a fim de se obter um maior grau de reprodutibilidade. Devido à dificuldade de correlação entre os diferentes parâmetros experimentais com as características finais de filmes finos, um grande conjunto de dados e experimentos torna-se necessário para a otimização do processo de produção desses filmes.

Em Lima (2006), Redes Neurais Artificiais foram empregadas como sistema de aprendizado, simulação e otimização de processos de deposição de filmes finos poliméricos. Os resultados obtidos mostraram que as RNAs treinadas fornecem boas respostas simuladas interpolando e extrapolando os valores experimentais utilizados, e como conclusão mostrou-se a eficiência da utilização dessa ferramenta para auxiliar a engenharia de processos, as técnicas e análises e de deposição de filmes finos poliméricos.

O objetivo deste trabalho é utilizar Redes Neurais Artificiais para auxiliar na determinação dos parâmetros ideais para a obtenção de filmes à base de FeTSPc, utilizando-se dados experimentais previamente coletados. RNAs despontam como uma ferramenta que

pode ser utilizada para controlar os parâmetros e as propriedades finais de filmes de FeTSPc. Além disso, o uso de uma RNA poderá diminuir o tempo, o número de etapas e o custo durante a síntese de filmes de ftalocianina.

3.2 HIDROFILIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Para estudos espectroscópicos utilizou-se lâminas de vidro comum (BK7). Antes da elaboração de filmes automontados, estes substratos foram submetidos a uma etapa de limpeza denominada hidrofilição, a qual consiste na remoção de gorduras e sujidades da superfície desses substratos. O processo de limpeza constituiu-se das seguintes etapas:

Foi misturado em um béquer: 5 ml de água ultrapura (Mili-Q), 2g de KOH (hidróxido de potássio) e 95 ml de etanol. As lâminas foram colocadas em uma cesta porta-lâminas de teflon e em seguida mergulhou-se a cesta na solução preparada. Em seguida deixou-se a solução sob banho de ultrassom por 10 min. Ao final deste tempo, as lâminas foram lavadas com água ultrapura, colocadas em outro béquer contendo 100 ml de água ultrapura e deixadas novamente no ultrassom por 5 minutos. Após esse tempo, as mesmas foram secas com fluxo de N_2 (gás nitrogênio) e, em seguida armazenadas separadamente até o momento de sua utilização.

3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS NA FORMAÇÃO DOS FILMES LBL

3.3.1 Soluções de FeTSPc

As soluções de FeTSPc foram preparadas nas concentrações de 0,5, 0,7 e 1,0 g.L⁻¹. De cada uma dessas concentrações foram obtidas soluções com pHs de 2,8, 5,6, 8,2 e 10,5. O pH foi ajustado adicionando-se alíquotas de NaOH (hidróxido de sódio) (0,1 mol.L⁻¹) para aumentá-lo ou HCl (ácido clorídrico) (0,1 mol.L⁻¹) para diminuí-lo, conforme desejado.

3.3.2 Solução da PAH (*poli(alilamina hidrocloreada)*)

A PAH foi prepara na concentração de 0,1 g.L⁻¹ em HCl pH 2,8 e estocada em frasco de vidro escuro à temperatura ambiente (25° C).

3.3.3 Solução de lavagem

Uma solução de HCl pH 2,8 foi utilizada como solução de lavagem em todos os experimentos.

3.4 PREPARO DOS FILMES *LAYER-BY-LAYER* DE FeTSPc

Os filmes de FeTSPc foram adsorvidos sobre lâminas de vidro comum por meio da técnica *LbL* a fim de se avaliar quais os parâmetros propiciam uma maior absorbância para a FeTSPc. O preparo dos filmes foi realizado conforme ilustrado no esquema da Figura 11.

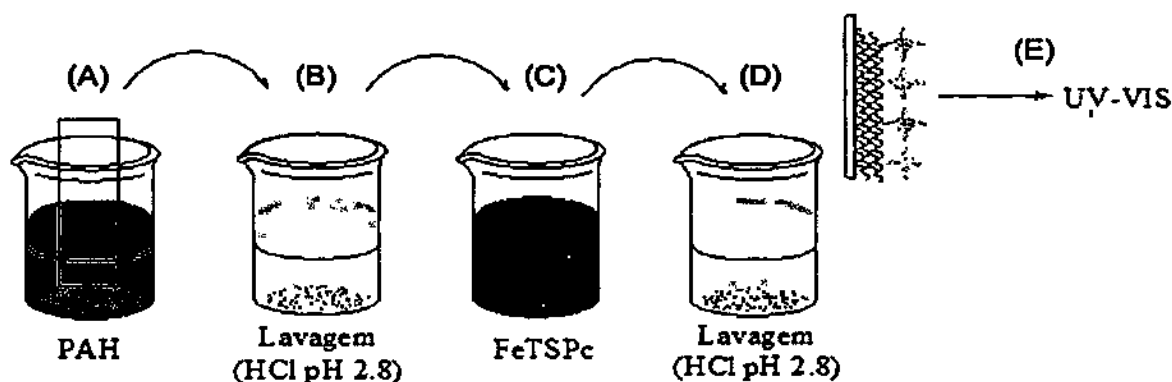


Figura 11. Processo de preparo do filme de FeTSPc. A) PAH (poli(alilamina hidroclorada)), B) HCl (ácido clorídrico), C) FeTSPc (Ftalocianina de Fe (II) tetrasulfonada), D) HCl (ácido clorídrico), E) UV-Vis (absorbância máxima obtida)

(Fonte: Próprio Autor (2015))

Para o preparo dos filmes, um substrato de vidro foi previamente imerso em uma solução de PAH para tratamento do substrato (Figura 11 (A)). Esta etapa teve o objetivo de tratar o substrato, deixando-o carregado positivamente para uma melhor adsorção da FeTSPc. A concentração e o pH da solução de PAH, respectivamente de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ e 2,8, foram mantidos fixos durante todos os experimentos. Vale ressaltar que a PAH não gera picos de absorbância na região do UV-Vis, portanto, os espectros observados eram apenas característicos da FeTSPc. Na etapa (B) o conjunto substrato/PAH foi imerso numa solução de lavagem para retirada do excesso de material que não foi adsorvido na etapa de deposição. Posteriormente, o substrato tratado com a PAH foi imerso na solução da FeTSPc (Figura 11 (C)), a qual foi preparada sob os pHs: 2,8; 5,6; 8,2; 10,5; e concentrações de 0,5; 0,7 e 1 g.L^{-1} sob diferentes tempos de contato com a solução: 10, 20, 30, 60 e 90 min. Também foi efetuada uma etapa de lavagem para remoção da FeTSPc não adsorvida (Figura 11 (D)). Por último, foi realizada uma leitura do filme substrato/PAH/FeTSPc em UV-Vis e anotado o

valor da absorvância máxíma obtido (Figura 11 (E)). Todas as etapas de lavagem foram procedidas de uma secagem com nitrogênio (N_2).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES *LAYER-BY-LAYER* DE FETSPC

Os filmes produzidos foram caracterizados por espectroscopia na região do UV-Vis, empregando-se um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800 (Figura 12), onde foi estudada a correlação entre os parâmetros envolvidos no processo de montagem dos filmes, bem como os valores das absorvâncias obtidos.

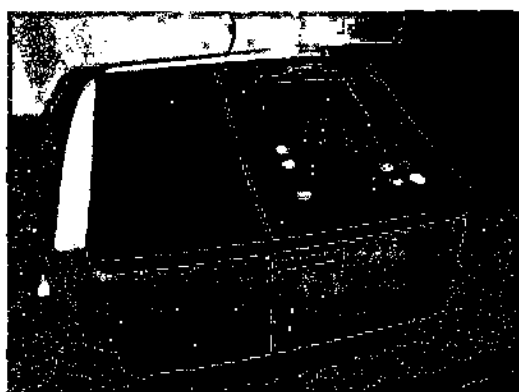


Figura 12. Espectrofotômetro SHIMADZU UV-1800

(Fonte: Próprio Autor (2015))

3.6 IMPLEMENTAÇÃO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL

Para criar, treinar, validar e simular as RNAs, foi utilizado o *software MATLAB*[®], na versão R2013a (8.1.0.604) (LIMA, 2006).

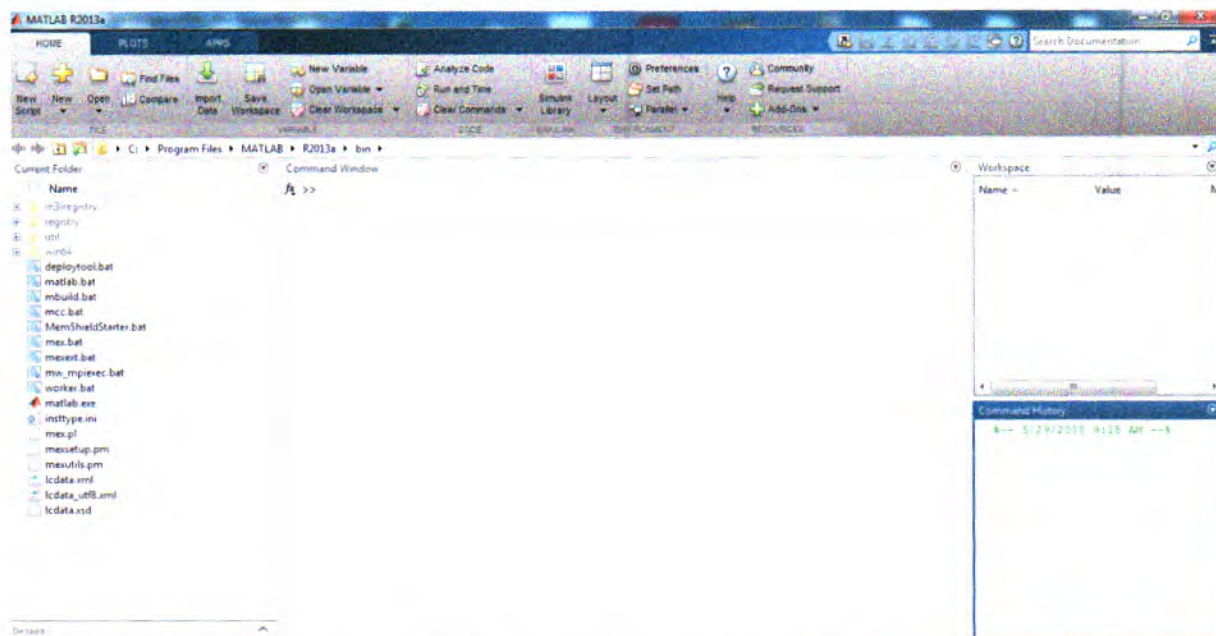


Figura 13. Interface gráfica do *MATLAB*[®]

(Fonte: Próprio Autor (2015))

Foi implementada uma Rede Neural Artificial do tipo *Multi Layer Perceptron* (MLP), na qual utilizou-se como dados de entrada os parâmetros envolvidos na produção dos filmes de FeTSPc: (a) concentração da FeTSPc ($0,5, 0,7$ e 1 g.L^{-1}); (b) pH da solução ($2,8; 5,6; 8,2$ e $10,5$) e (c) tempo de contato com a solução ($10, 20, 30, 60$ e 90 min).

Para avaliar a generalização do treinamento da rede, dividiu-se o conjunto de dados em um conjunto de treinamento, validação e um de teste, selecionados aleatoriamente. A Tabela 1 mostra o número de dados utilizados em cada uma das análises.

O treinamento da rede consiste no ajuste dos pesos das várias camadas de forma que a saída coincida com valor desejado para uma dada entrada. Este processo é repetido para todos os vetores de entrada da rede até que o erro quadrático médio das saídas da rede esteja dentro de um valor admissível. A validação cruzada é utilizada para assegurar a generalização da rede, garantindo que a mesma possa responder com precisão a outras entradas que não foram utilizadas durante o treinamento. Os testes são realizados com os dados que não foram utilizados no treinamento nem na validação da RNA. Sendo esses dados usados como forma de verificar o correto funcionamento da rede, bem como demonstrar sua capacidade de aprendizado e generalização.

Tabela 1. Número de dados utilizados para treinamento, validação e teste das RNAs.

	Nº de Experimentos	%
--	--------------------	---

Treinamento	36	60
Validação	12	20
Teste	12	20
Total	60	100

(Fonte: Próprio Autor (2015))

O número máximo e mínimo de neurônios presentes nas camadas escondidas e quantidades de testes com cada configuração foi definido de acordo com o teorema de Kolmogorov (KOLMOGOROV, 1957), o qual diz que uma rede de P entradas pode ser representada por $P*2+1$ neurônios na camada escondida, dessa forma, definiu-se a arquitetura da rede da seguinte forma: três variáveis de entrada, duas camadas intermediárias e uma camada de saída. Na primeira camada intermediária, a quantidade de neurônios variou de 2 a 7 e na segunda, de 0 a 3 neurônios $(P*2+1)/2$. Definiu-se o número total de épocas de treinamento igual a 200, bem como quantidade de testes igual a 10 e validações cruzadas igual a 15.

Vale ressaltar que fora realizado um processo de normalização dos dados, no qual todos os parâmetros de entrada foram padronizados no intervalo de 0,1 a 0,9.

Um algoritmo (Figura 14) foi implementado para testar diferentes configurações de redes, analisando a reprodutibilidade e a influência dos parâmetros nos resultados finais de simulação. O funcionamento do algoritmo pode ser visualizado na Figura 14.

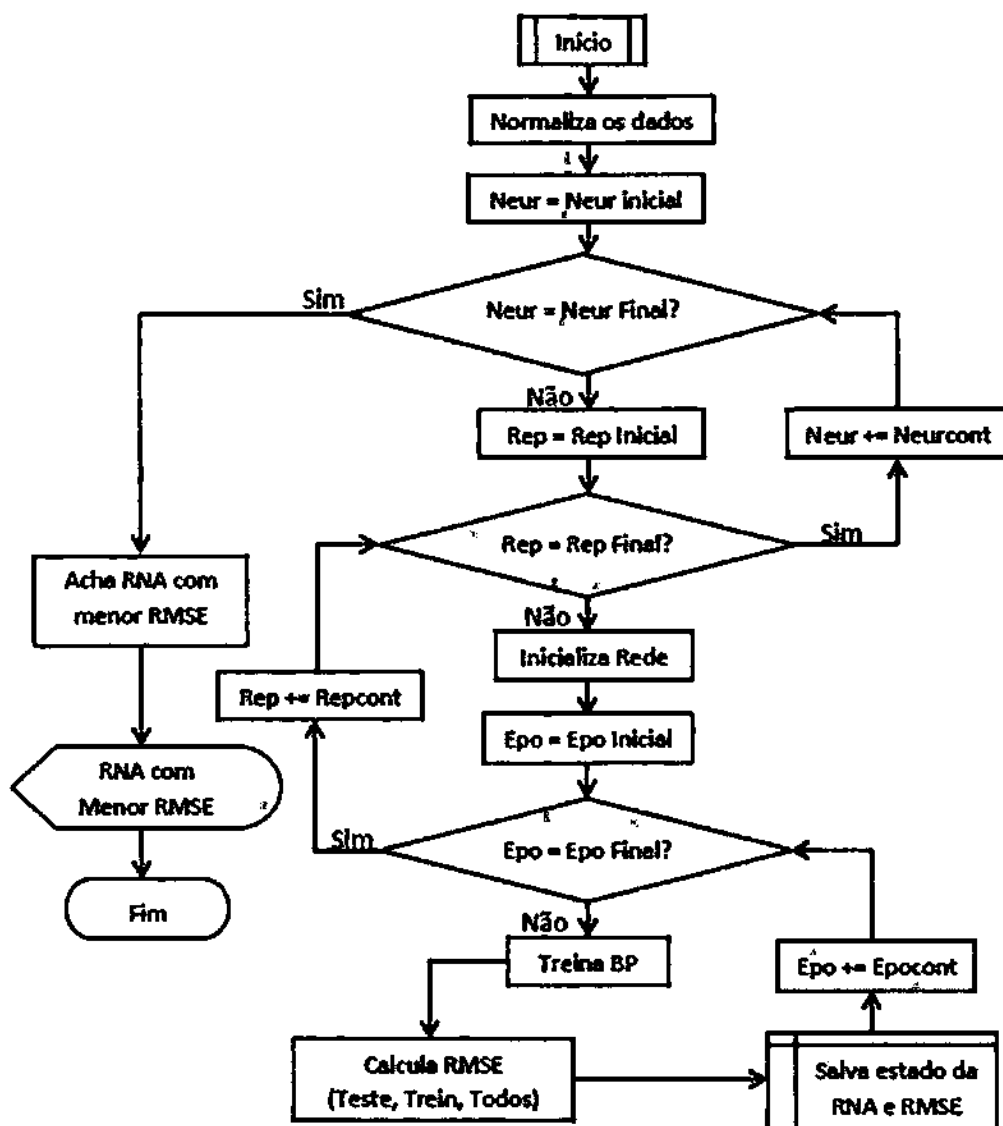


Figura 14. Algoritmo utilizado para treinamento e análise do erro (Neur = número de neurônios na camada intermediária; Epo = número de épocas; Rep = número de repetições (inicialização); BP = *Backpropagation*; RMSE = Raiz quadrada da média do erro ao quadrado (Erro Quadrático Médio)).

(Fonte: Adaptado de (LIMA, 2006))

O algoritmo consiste em se inicializar uma rede neural com um número de neurônios X , treiná-la Y épocas, calcular o erro e salvar o estado da rede em cada instante. Após ter treinado o número de épocas máximo, uma nova rede neural é inicializada com um outro número de neurônios na camada escondida. O procedimento é repetido. Ao fim, esse procedimento é repetido por Z vezes (valor predefinido pelo usuário). Assim, repete-se Z

vezes, redes neurais que contenham X neurônios na camada escondida, por Y épocas e guardam-se todas as redes (em todos os estados).

Por fim, o algoritmo encontra a rede que apresentou menor erro e indica para o usuário quem é ela. Percebe-se que o que esse algoritmo faz é gerar diferentes redes iniciais com o mesmo número de neurônios, treiná-las por Y épocas salvando cada valor e ao final apresenta qual se aproximou mais do conjunto de treinamento e do conjunto de teste.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

O processo de formação dos filmes automontados produzidos neste trabalho foi monitorado por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis). As ftalocianinas podem apresentar no espectro eletrônico uma banda na região de 350 nm e duas ou mais bandas na região de 600 a 750 nm (GOBO, 2013).

Os filmes automontados de FeTSPc estudados neste trabalho, apresentaram bandas na região de 600 a 750 nm. Essas bandas de absorção estão atribuídas aos seus 18 elétrons π do anel macrocíclico (FERREIRA, 2012).

Neste trabalho buscamos estabelecer a relação existente entre a concentração, o pH da solução de FeTSPc e o tempo de contato do substrato com a solução, empregados durante o processo de produção de filmes finos de FeTSPc, com o valor da absorbância obtida. A absorbância é um parâmetro que está diretamente correlacionado com a concentração de material adsorvido e a espessura do filme - Lei de Lambert-Beer (Equação 1). Logo, uma maior absorbância é indício de que há uma maior quantidade de FeTSPc adsorvida no filme.

A Tabela 2 mostra todos os parâmetros envolvidos durante a produção dos filmes finos, bem como o valor da absorbância final obtido.

Tabela 2. Parâmetros variados durante a produção dos filmes de FeTSPc.

Experimento	Concentração (g.L ⁻¹)	pH	Tempo de contato (min.)	Absorbância (u.a)
1	0.5	2.8	10	0.048
2	0.5	2.8	20	0.054
3	0.5	2.8	30	0.052
4	0.5	2.8	60	0.055
5	0.5	2.8	90	0.059
6	0.5	5.6	10	0.055
7	0.5	5.6	20	0.061
8	0.5	5.6	30	0.059
9	0.5	5.6	60	0.054
10	0.5	5.6	90	0.047
11	0.5	8.2	10	0.050
12	0.5	8.2	20	0.056
13	0.5	8.2	30	0.051

14	0.5	8.2	60	0.055
15	0.5	8.2	90	0.049
16	0.5	10.5	10	0.047
17	0.5	10.5	20	0.054
18	0.5	10.5	30	0.056
19	0.5	10.5	60	0.059
20	0.5	10.5	90	0.056
21	0.7	2.8	10	0.058
22	0.7	2.8	20	0.057
23	0.7	2.8	30	0.058
24	0.7	2.8	60	0.054
25	0.7	2.8	90	0.060
26	0.7	5.6	10	0.048
27	0.7	5.6	20	0.049
28	0.7	5.6	30	0.050
29	0.7	5.6	60	0.048
30	0.7	5.6	90	0.054
31	0.7	8.2	10	0.052
32	0.7	8.2	20	0.055
33	0.7	8.2	30	0.050
34	0.7	8.2	60	0.051
35	0.7	8.2	90	0.050
36	0.7	10.5	10	0.053
37	0.7	10.5	20	0.050
38	0.7	10.5	30	0.057
39	0.7	10.5	60	0.059
40	0.7	10.5	90	0.057
41	1	2.8	10	0.058
42	1	2.8	20	0.060
43	1	2.8	30	0.059
44	1	2.8	60	0.059
45	1	2.8	90	0.058
46	1	5.6	10	0.052

47	1	5.6	20	0.053
48	1	5.6	30	0.061
49	1	5.6	60	0.061
50	1	5.6	90	0.056
51	1	8.2	10	0.055
52	1	8.2	20	0.056
53	1	8.2	30	0.057
54	1	8.2	60	0.057
55	1	8.2	90	0.057
56	1	10.5	10	0.062
57	1	10.5	20	0.060
58	1	10.5	30	0.058
59	1	10.5	60	0.052
60	1	10.5	90	0.058

(Fonte: Próprio Autor (2015))

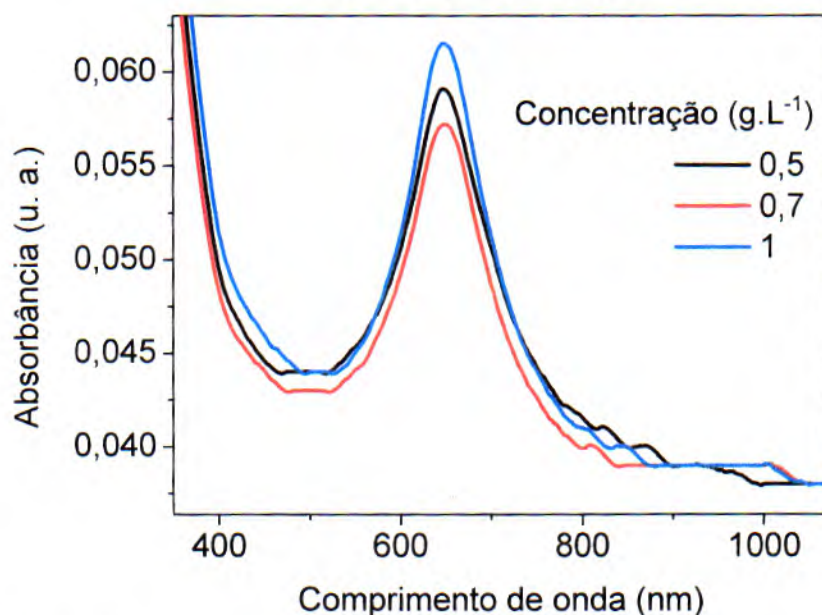


Figura 15. Espectros de UV-Vis obtidos para o substrato modificado com PAH/FeTSPc em pH 10,5, tempo de contato do substrato com a solução de 10 min nas concentrações 1; 0,7 e 0,5 g.L⁻¹.

(Fonte: Próprio Autor (2015))

Com base na Figura 15, aparentemente, quanto maior a concentração da solução, maior será o valor da absorbância obtido. Porém, essa observação é vista apenas para esta configuração, ou seja, com pH 10,5 e tempo de contato do substrato com a solução de 10

minutos, uma vez que mudando-se um dos parâmetros: pH ou o tempo, verifica-se uma ideia contrária, como pode ser observado na Tabela 2.

A variação da concentração não provoca uma variação similar na absorbância, portanto o comportamento da concentração em relação à absorbância não é matematicamente detectável sem alguma técnica correlacionada, como por exemplo, a utilizada neste trabalho: Redes Neurais Artificiais.

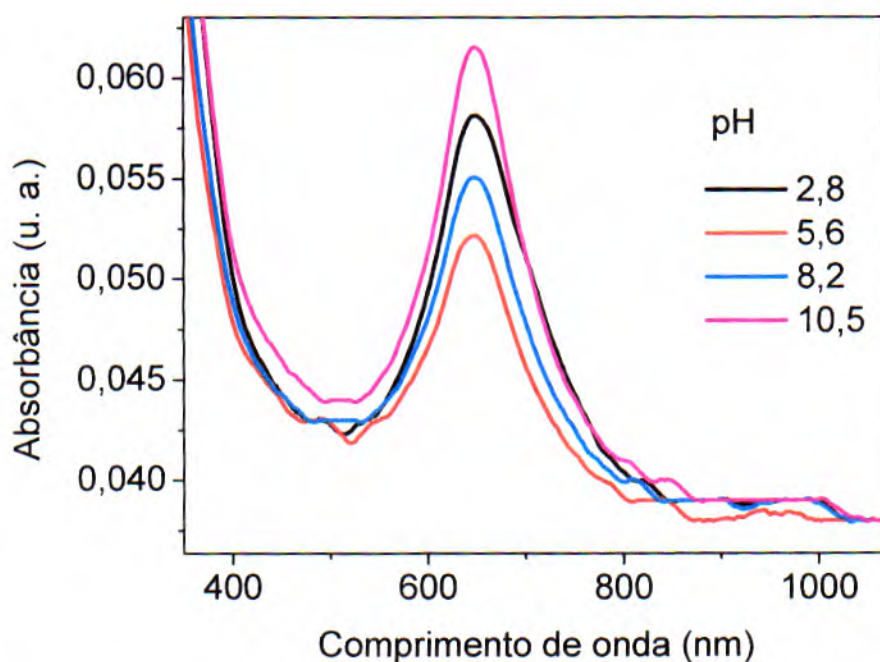


Figura 16. Espectros de UV-Vis obtidos para o substrato modificado com PAH/FeTSPc na concentração 1 g.L^{-1} , tempo de contato do substrato com a solução de 10 min e variação de pH 2,8; 5,6; 8,2 e 10,5.

(Fonte: Próprio Autor (2015))

Pode-se observar na figura 16 que a variação do pH não influencia diretamente na absorbância obtida, por exemplo aumentando-se o pH de 2,8 para 5,6 o valor da absorbância diminui, entretanto quando aumenta-se o pH de 8,2 para 10,5 a absorbância aumenta, corroborando com a não linearidade da função matemática geradora.

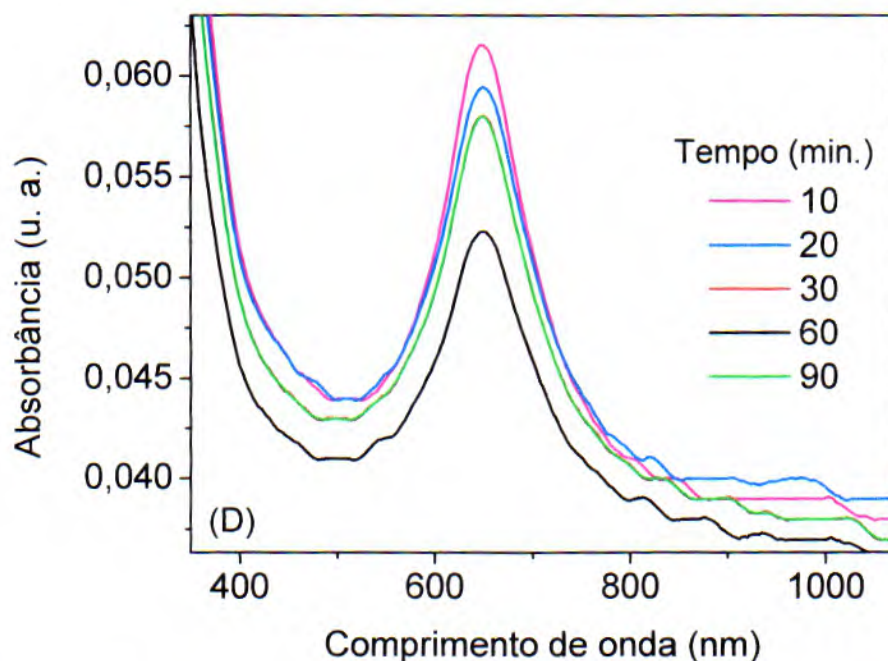


Figura 17. Espectros de UV-Vis obtidos para o substrato modificado com PAH/FeTSPc na concentração 1g.L^{-1} em pH 10,5 e tempos de contato do substrato com a solução de 10, 20, 30, 60 e 90 min.

(Fonte: Próprio Autor (2015))

Para a solução de FeTSPc na concentração de $1,0\text{g.L}^{-1}$ e pH 10,5, com apenas 10 minutos de contato com o substrato, a absorbância obtida foi a máxima para esta configuração (0,062 u. a., Tabela 2), maior até que aquelas obtidas quando aumentou-se o tempo de contato, onde por exemplo, ao tempo de 90 minutos, com pH 5,6 a absorbância obtida foi de apenas 0,047 u. a. (Tabela 2). Já para o caso em que foi utilizada a solução de FeTSPc a $0,5\text{g.L}^{-1}$ e pH 2,8, 10 minutos de contato com o substrato promoveu a menor absorbância (0,048 u. a.) para esta configuração, ao passo que quando aumentou-se o tempo de contato, por exemplo, para 90 minutos a absorbância foi a máxima obtida (0,059 u. a.) para esta configuração. Relacionar esses dados sem uso de técnicas computacionais ou matemáticas pode ser muito difícil, uma vez que, como discutido, variando-se um desses parâmetros (concentração, pH ou tempo de contato), o sistema passa a ter um comportamento diferenciado. Por esse motivo, este trabalho buscou otimizar a produção desses filmes por meio de ferramentas inteligentes, tais como as Redes Neurais Artificiais.

4.2 REDE NEURAL ARTIFICIAL

Com a implementação de uma RNA obteve-se um sistema inteligente capaz de realizar interações entre todos os parâmetros de entrada, calculando a saída referente à resposta desejada, possibilitando-se dessa forma, a capacidade de aprendizado da rede.

Um passo importante para o treinamento da rede é a separação dos dados, que consiste em separar toda a base de dados disponível para treinamento em 3 partes: Ajuste de pesos, validação cruzada e verificação.

- Ajuste de pesos: Esta parte dos dados é utilizada para ajuste dos pesos sinápticos dos neurônios da rede.
- Validação cruzada: Esta parte dos dados é utilizada para informar quando deve-se parar o treinamento (ajuste dos pesos), normalmente é utilizada uma função de erro. Utilizar a validação cruzada como critério de parada do treinamento é importante para não prejudicar a capacidade de generalização da rede.
- Verificação: Este conjunto é utilizado para avaliar o desempenho da topologia escolhida. A verificação é efetuada após o treinamento e diversos critérios podem ser utilizados para avaliar o desempenho da rede neural. Para este trabalho foi utilizado o erro quadrático médio para avaliar seu desempenho (Equação 5).

Conforme Lima (2009), a definição do critério de parada é fundamental para o treinamento da rede. Limite de número de ciclos de treinamento (número de épocas) ou definição de um valor para o erro mínimo são utilizados em alguns trabalhos (LIMA, 2009).

Quando o treinamento é parado de forma prematura a rede pode sofrer perda na capacidade de generalização e quando a parada do treinamento demora demais (excesso de treinamento) a mesma poderá memorizar, os exemplos apresentados, e assim, perder sua capacidade de generalização. Portanto um dos critérios mais utilizados para parar o treinamento da rede é a validação cruzada.

Foram realizados vários treinamentos das redes com diversas configurações, onde manteve-se constante o número de épocas de treinamento igual a 200, quantidade de testes igual a 10 e validações cruzadas igual a 15, modificando-se apenas as taxas de aprendizagem de 0,01 para 0,05. Após a análise dos gráficos resultantes verificou-se qual a melhor configuração da rede para resolver o problema abordado e qual a melhor taxa de

aprendizagem, a qual é responsável pela melhor resposta de generalização da rede, de forma a fornecer respostas satisfatórias durante o teste para valores não utilizados durante o processo de treinamento. As redes foram treinadas com diferentes quantidades de neurônios na(s) camada(s) escondida(s), onde na primeira camada a quantidade de neurônios variou de 2 a 7 e na segunda, de 0 a 3 neurônios.

Os resultados obtidos para a configuração 60:20:20, ou seja, 60% dos dados utilizados para treinamento, 20% para validações e 20% para testes, utilizando-se 0,01 como taxa de aprendizagem podem ser visualizados na Figura 18.

Durante o processo de aprendizado da rede, os pesos sinápticos dos neurônios são modificados, formando-se uma equação de ajuste linear. A Figura 18 mostra a correlação entre os resultados obtidos e as saídas desejadas para a RNA de menor erro quadrático médio encontrado.

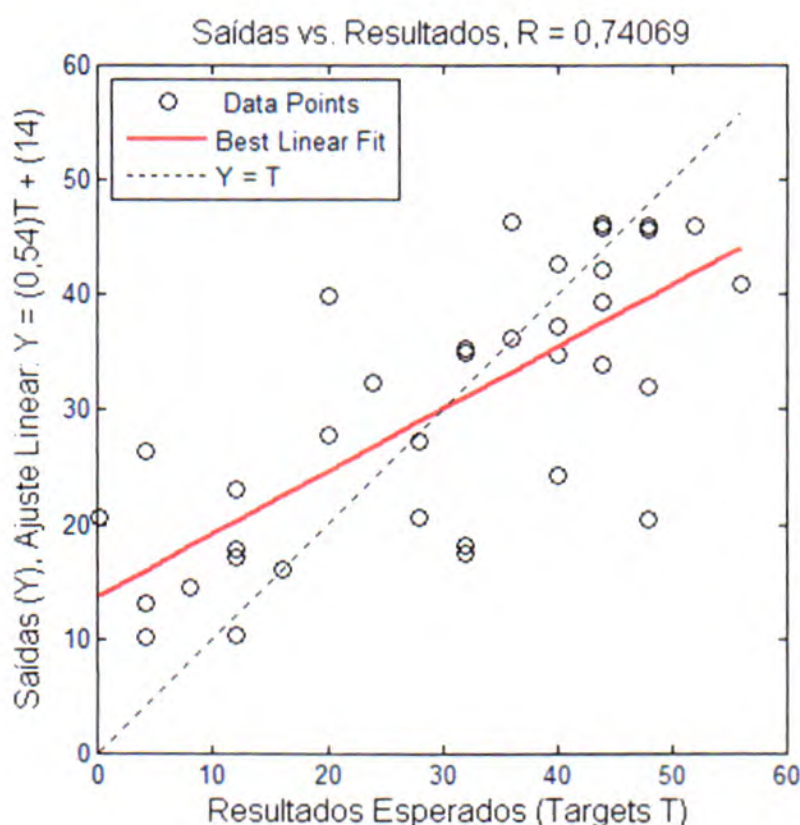


Figura 18. Comparação entre os dados obtidos com os esperados para cada conjunto de entrada, formando a equação do ajuste linear a cada etapa do treinamento para as RNAs para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,01, 5 neurônios na primeira camada escondida e 1 neurônio na segunda camada escondida.

(Fonte: Próprio Autor (2015))

Como pode ser observado na Figura 18, o valor obtido para R, em termos de porcentagem equivale a 74%. Analisando-se o gráfico da Figura 19 podemos perceber que é importante interromper o treinamento quando o valor do erro da validação cruzada se mantém estável por algumas épocas após atingir seu valor mínimo. Isso significa provavelmente que durante o treinamento a taxa de aprendizagem foi muito baixa. A taxa de aprendizagem influencia as mudanças nos pesos entre as conexões dos neurônios artificiais. Taxas de aprendizagem muito pequenas (próximas de zero) implicam tempo de treinamento longo; contudo, taxas de aprendizagem elevadas podem provocar oscilações em torno da solução, como visto na Figura 19.

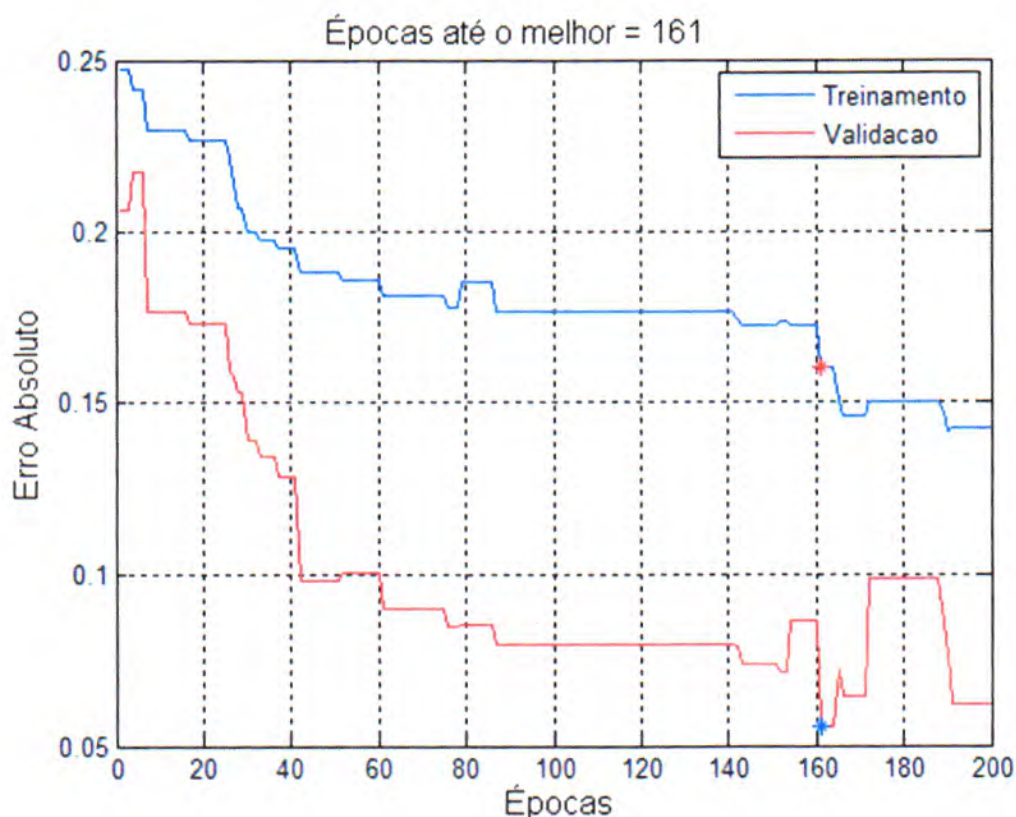


Figura 19. Gráfico Erro Absoluto para o conjunto treinamento e validação para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,01. Número de épocas precisas até se encontrar o menor erro (*).

(Fonte: Próprio Autor (2015))

Tendo em vista isso, novos treinamentos e execuções do algoritmo foram realizados mudando-se a taxa de aprendizagem de 0,01 para 0,05, com a mesma configuração para o conjunto dos dados: 60% dos dados para treinamento, 20% para validação e 20% para teste. Obtendo-se assim os seguintes resultados (Figura 20 e Figura 21):

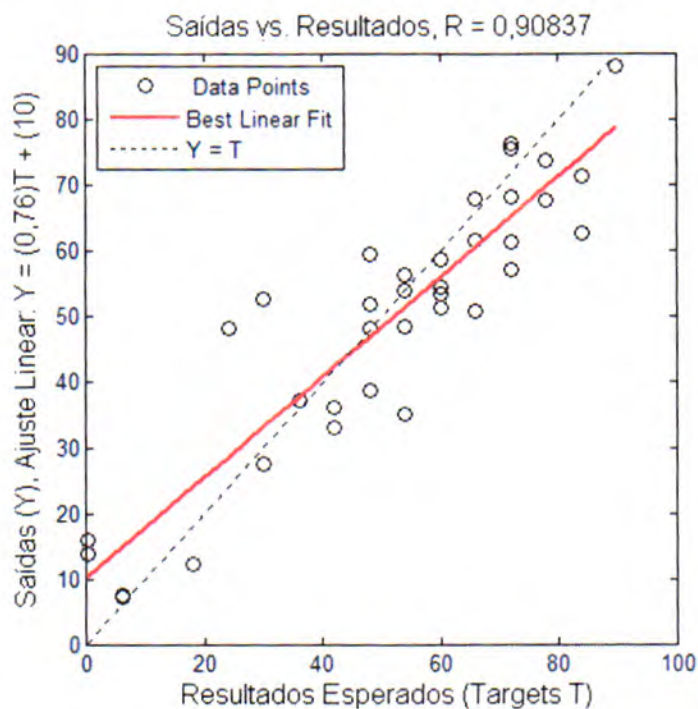


Figura 20. Comparação entre os dados obtidos com os esperados para cada conjunto de entrada, formando a equação do ajuste linear a cada etapa do treinamento para as RNAs para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,05, 7 neurônios na primeira camada escondida e 3 neurônios na segunda camada escondida.

(Fonte: Próprio Autor (2015))

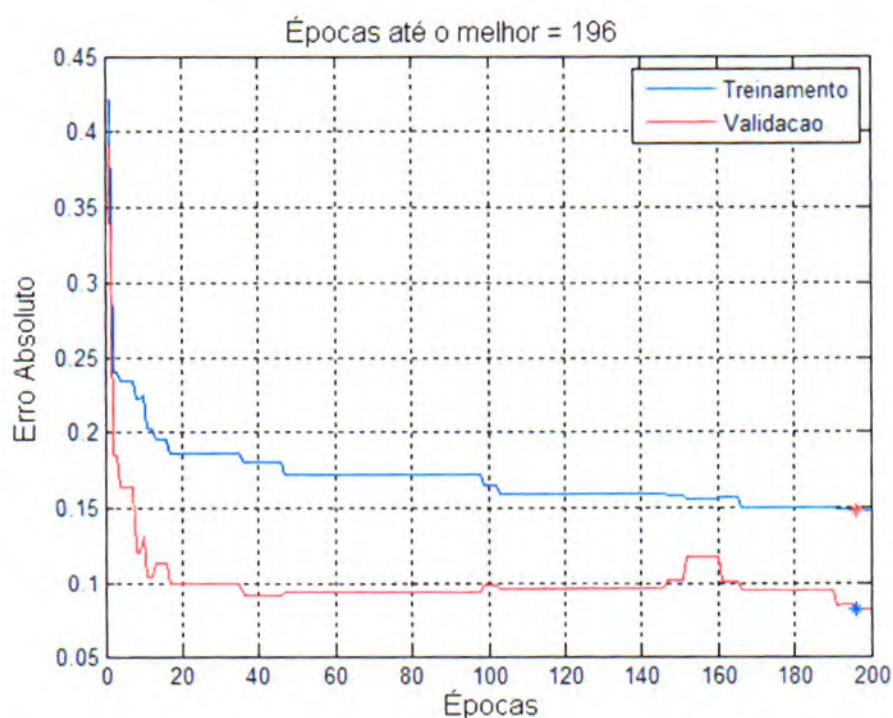


Figura 21. Gráfico Erro Absoluto para o conjunto treinamento e validação para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,05. Número de épocas precisas até se encontrar o menor erro (*).

(Fonte: Próprio Autor (2015))

Por meio dos testes realizados, a RNA detectada com o maior índice de acerto, ou seja, o menor erro quadrático médio possui topologia 7:3:1 ou seja, sete neurônios na primeira camada escondida, três na segunda camada escondida e um neurônio na camada de saída (Fig. 22).

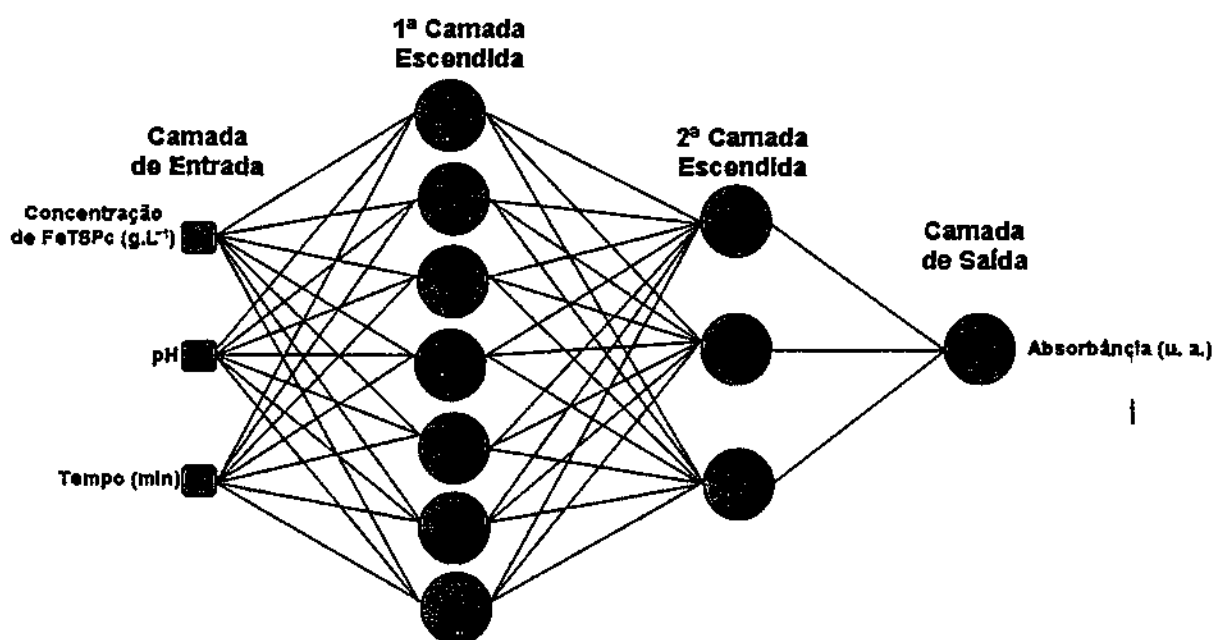


Figura 22. Representação esquemática de topologia da melhor RNA encontrada pelo processo de validação cruzada.

(Fonte: Próprio Autor (2015))

A capacidade de generalização das RNA possibilitou o estudo da importância de cada parâmetro no valor da absorbância obtido, ampliando os estudos e diminuindo os custos de tempo e material para a realização dos experimentos. Com a aplicação da técnica de validação cruzada obteve-se a melhor configuração para a rede neural neste sistema (Figura 22) apresentando um grau de acerto de 90,84%, medido pela correlação de diferença entre resultados calculados pela RNA e resultados experimentais.

Os resultados obtidos foram avaliados por meio de duas métricas diferentes: a correlação coeficiente (valor R) e o erro médio absoluto percentual (MAPE). A primeira medida indica o quão perto os resultados preditos são dos dados reais. A segunda indica a média de todos os erros absolutos percentuais, fornecendo uma indicação do tamanho médio do erro, expresso como uma porcentagem do valor observado, independentemente do erro ser positivo ou negativo. Sendo utilizada para indicar a taxa de acerto da rede. O cálculo do MAPE pode ser visualizada na equação 5.

$$MAPE = \frac{\sum_{k=1}^n \left| \frac{Yd - Y}{Yd} \right|}{n} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

Y = saída desejada

Yd = saída calculada pela RNA

Para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,01, em termos de MAPE, os resultados obtidos foram 85,26, 74,06 e 34,21%, para os conjuntos de validação, de treinamento e de teste, respectivamente (Figura 23).

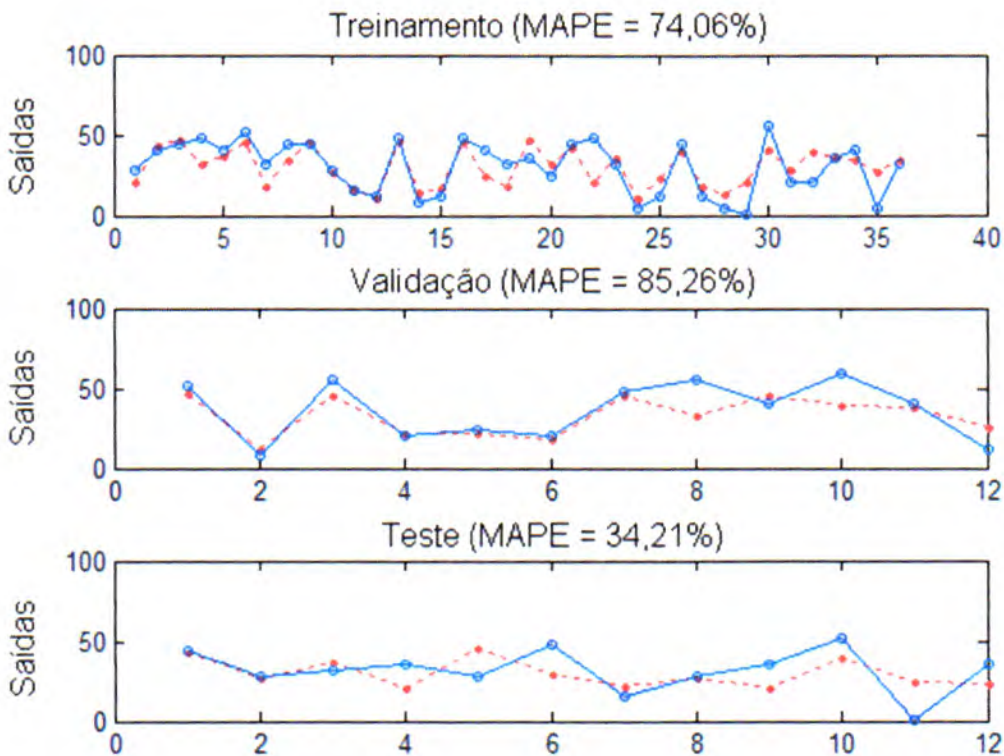


Figura 23. Resultado dos dados utilizados nos conjuntos de treinamento, validação e teste para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,01. Saídas desejadas (o) Saídas da RNA (•).

(Fonte: Próprio Autor (2015))

Já para configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,05, em termos de MAPE, os resultados obtidos foram 75,62, 90,84 e 77,60%, para os conjuntos de

validação, de treinamento e de teste, respectivamente (Figura 24). Analisando-se os gráficos da Figura 24, conclui-se a eficiência nos resultados fornecidos pela melhor RNA encontrada, tanto durante a fase de treinamento quanto na fase de teste, isso significa dizer que a rede conseguiu obter uma boa generalização do problema em prever o valor de absorvância de um filme de FeTSPc a partir de seus parâmetros experimentais.

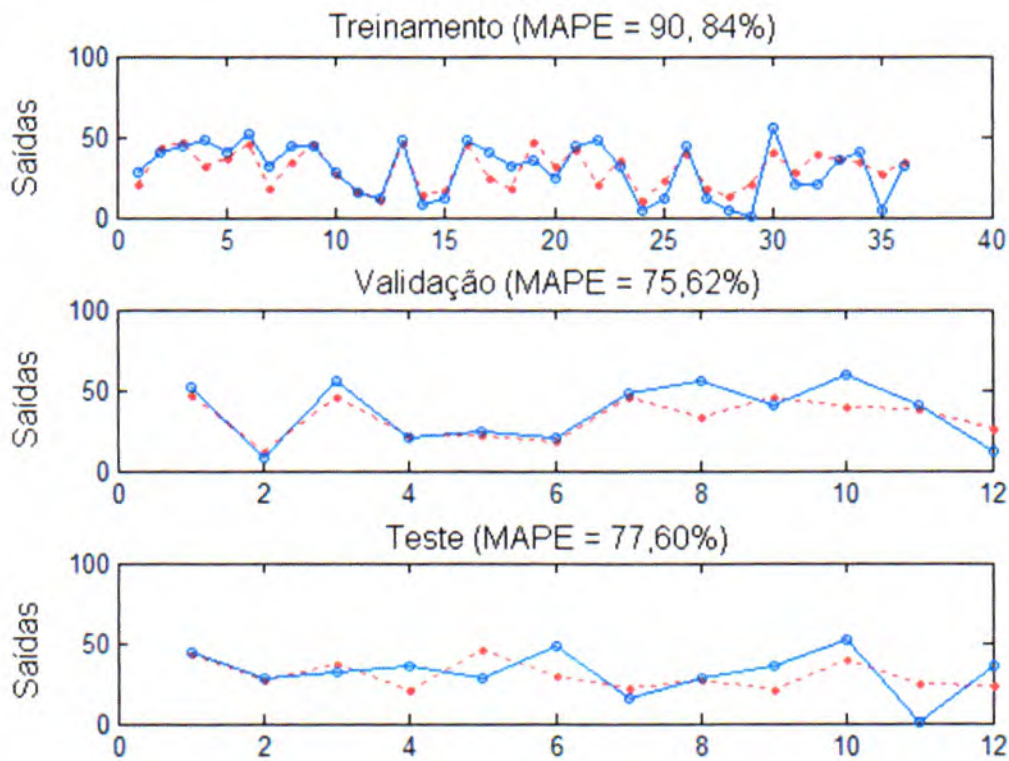


Figura 24. Resultado dos dados utilizados nos conjuntos de treinamento, validação e teste para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,05. Saídas desejadas (o) Saídas da RNA (•).

(Fonte: Próprio Autor (2015))

Durante o processo de validação e treinamento da rede são calculados os erros absolutos, os quais possibilitam afirmar qual a melhor RNA e quantas épocas a mesma precisa estar pronta para ser utilizada. Por meios desta comparação matemática obteve-se a melhor topologia da RNA que deve ser utilizada para o cálculo do valor das absorvâncias obtidas durante o processo de produção dos filmes finos de FeTSPc (Figura 22).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As Redes Neurais Artificiais produzidas neste trabalho foram utilizadas na construção de um modelo preditivo e otimizado para o cálculo do valor de absorvância obtido durante a adsorção de FeTSPc em filmes finos automontados pela técnica de *Layer-by-Layer*. A generalização dos dados da RNA possibilitou o desenvolvimento de uma ferramenta capaz de calcular os valores dos parâmetros experimentais envolvidos no processo de preparo de filmes finos para obtenção de filmes que apresentem um maior valor de absorvância baseando-se nos parâmetros experimentais utilizados.

Os resultados obtidos poderão ser melhorados utilizando-se um conjunto maior de dados e acrescentando-se outros fatores que podem influenciar na obtenção de uma maior absorvância da FeTSPc, como o número de bicamadas depositadas, a concentração de PAH e a temperatura do ambiente, por exemplo.

Mostrou-se nesse trabalho que a utilização de RNAs permite aos pesquisadores da área de processamento de materiais e dispositivos criar sistemas que simulem e reproduzam os processos de deposição de filmes finos.

Como trabalhos futuros, podem-se estudar outros parâmetros que poderiam influenciar na produção de filmes de FeTSPc, bem como a influência desses parâmetros na produção de filmes de outros tipos de materiais, além de aplicar as técnicas de RNAs para o estudo de outros elementos de nanotecnologia.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, F. C.; BARBANTE C. **Nanoscience, nanotechnology and spectrometry.** *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 86, p. 3-13, 2013.
- BECHTOLD, I. H.; ECCHER, J.; FARIA, G. C.; GALLARDO, H.; MOLIN, F.; GOBO, N. R. S.; DE OLIVEIRA, K. T. & VON SEGGERN, H. New columnar Znpthalocyanine designed for electronic applications. *J. Phys. Chem. B* 116, 13554- 13560, 2012.
- BRAGA, A. P., LUDERMIR, T. B., AND CARVALHO, A. C. P. L. F. **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações.** LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2010.
- BLYTHER, T.; BLOOR, D. **Electrical properties of polymers.** 2^o ed. Cambridge Universitypress, 2002.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel Science the Physical and Chemistry of Processing.** Academic Press, Boston, 1990.
- CARVALHO, C. L.; VARELA, J. A. **Construção e Caracterização de um Equipamento para Deposição de Filmes pela Técnica de Dip-Coating".** *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v.14, n°4, p.115-119, 2001.
- CENTURION, L. M. P. C.; MOREIRA, W. C.; ZUCOLOTTTO, V. **Tailoring Molecular Architectures with Cobalt Tetrasulfonated Phthalocyanine: Immobilization in Layer-by-Layer Films and Sensing Applications.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 12, p. 2399-2405, 2012.
- COELHO, A. G. **Nanopartículas de Ouro Estabilizadas em Matriz de Quitosana: Preparação, Caracterização e Imobilização em Filmes Multicamadas.** Dissertação de Mestrado, UFPI, Teresina, PI, 2011.
- CRESPILHO, F. N.; ZUCOLOTTTO, V.; OLIVEIRA Jr, O. N.; NART, F. C. **Electrochemistry of Layer-by-Layer Films.** *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 1, p. 194-214, 2006.
- CRESPILHO, F. N.; IOST, R. M.; TRAVAIN, S. A.; OLIVEIRA, O. N.; ZUCOLOTTTO, V. **Enzyme immobilition on Ag nanoparticles/ polyaniline nanocomposites.** *Biosensors and Bioelectronics*, v. 24, p. 3073-3077, 2009.
- DECHER, G. **Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites.** *Science*, v. 277, p. 1232-1237, 1997.
- DURAN, N.; MATOSSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** *Artliber*, p. 13-68, 2006.
- ENGELBRECHT, A. P. **Computational Intelligence: An Introduction.** 2nd Edition. Chichester: John Wiley, 2007. P. 628 p.

FARIAS, E. A. O.; DIONISIO, N. A.; QUEMELES, P. V.; LEAL, S. H. B. S. ; MATOS de, J. M.; SILVA FILHO, E. C.; BECHTOLD, I. H.; LEITE, J. R. S. A.; ERAS, C. **Development and characterization of multilayer films of polyaniline, titanium dioxide and CTAB for potential antimicrobial applications.** *Materials Science & Engineering, C*, v. 35, p. 449-454, 2014.

FERRARI, K. R. S. **A constrained integration (CINT) approach to solving partial differential equations using artificial neural networks.** *Neurocomputing*, v.155, p. 277-285, 2015.

FERREIRA, A. A. **Comparação de arquiteturas de redes neurais para sistemas de reconhecimento de padrões em narizes artificiais.** Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

FERREIRA, A. P. M.; DOS SANTOS PEREIRA, L. N. ; DA SILVA, I. S.; TANAKA, S. M. C. N. ; TANAKA, A. A. ; ANGNES, L. **Determination of α -Lipoic acid on a Pyrolytic Graphite Electrode Modified with Cobalt Phthalocyanine.** *Electroanalysis (New York, N.Y.)*, v. 26, p. 2138-2144, 2014.

GALEMBECK, A. **Aplicação da Técnica de Decomposição dos Precursores Metalôrgânicos (MOD) à Obtenção de Filmes Finos de Óxidos e Heteroestruturas Planares Óxido/Polímero Condutor.** Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 1998.

GOBO, N. R. S. **Estratégias sintéticas para a preparação de novos fotossensibilizadores do tipo ftalocianinas.** Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2013.

HAYKIN, S. *Redes Neurais Princípios e Prática.* Porto Alegre: Bookman, 2001.

HEBB, D. O., Ed. **The organization of behavior: a neuropsychological theory.** Wiley, Wileyed. 1949.

HEIEN. M.; KHAN. S.; ARIANSEN.J.L.; CHEER. J.; PHILLIPS. P.F.; WASSON. M.; WIGHTMAN. R.M.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* , 102 (29): 10025, 2005.

HOLDER, E.; LANGEVELD, B. M. W.; SCHUBERT, U. S. **New trends in the use of transition metal-ligand complexes for applications in electroluminescent devices.** *Advanced Materials*, v. 17, p. 1109-1121, 2005.

IDOWU, M.; CHENAB, J.-Y.; NYOKONG, T. "Photoinduced energy transfer between water-soluble CdTe quantum dots and aluminium tetrasulfonated phthalocyanine". *New J. Chem.*, v. 32, p. 290-296, 2008.

ISLAM, N.; MIYAZAKI, K. **Nanotechnology innovation system: Understanding hidden dynamics of nanoscience fusion trajectories.** *Technological Forecasting and Social Change*, v. 76, p. 128-140, 2009.

KOLMOGOROV, A. N. **On the representation of continuous functions of several variables by superposition of continuous functions of one variable and addition.** *Doklady Akademii Nauk*, v. 114, p. 679-681, 1957.

ALINE MÁRCIA DE OLIVEIRA FARIAS

**UTILIZAÇÃO DE REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE FTALOCIANINA (FeTSPc)**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em
Ciência da Computação da Universidade Estadual do
Piauí, como parte das exigências da disciplina de
Estágio Supervisionado, requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Ciência da
Computação.

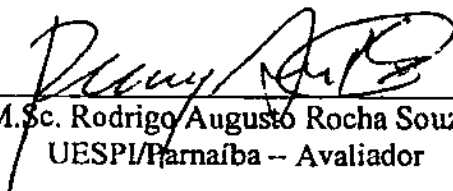
Orientador: Prof. MSc. Dario Brito Calçada.

Monografia Aprovada em: 24 de julho de 2015.

Banca Examinadora:



Prof. M.Sc. Dario Brito Calçada
UESPI/Parnaíba – Orientador



Prof. M.Sc. Rodrigo Augusto Rocha Souza Baluz
UESPI/Parnaíba – Avaliador



Prof. M.Sc. Denival Araújo dos Santos
IFPI/Parnaíba – Avaliador

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, ao meu irmão Emanuel Airton, ao meu namorado e acima de tudo amigo Ádrian Chaves, por todo apoio que me deram ao longo da minha vida, especialmente no decorrer da minha graduação e, sobretudo a Deus, incentivador espiritual que a todo o momento esteve comigo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Alice e Antônio pelo amor, educação, conselhos e apoio.

Ao meu irmão Emanuel Airton por todo seu amor, apoio fraternal e ajuda com os experimentos que resultaram no desenvolvimento desta monografia.

Ao professor e amigo Dario Brito pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta monografia.

Aos amigos e membros do grupo de pesquisa IC-BIOTEC pela troca de experiências e conhecimento que proporcionaram a realização desta pesquisa.

À professora Dra. Carla Eiras por acreditar em mim e possibilitar a execução deste trabalho.

À professora Dra. Durcilene Alves pela confiança e apoio.

Ao professor Dr. Ricardo Andrade por todo o apoio e orientações.

A todos os professores que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento desta monografia.

Aos amigos, pelo incentivo e apoio constantes.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, colaboraram para a realização deste trabalho.

E, principalmente, agradeço a Deus, meu grande companheiro, pela força e pelo amparo nesta jornada.

;

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.

(Isaac Newton)

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o estudo de Redes Neurais Artificiais (RNAs) como sistemas de aprendizado, simulação e otimização de processos de produção de filmes finos automontados. Neste sentido, foram preparados filmes finos por meio da técnica de automontagem *Layer-by-Layer (LbL)*, onde utilizou-se como material para deposição dos filmes a Ftalocianina de Fe (II) tetrasulfonada (FeTSPc). Os filmes produzidos foram caracterizados pela técnica de espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis), onde observou-se a correlação entre os parâmetros envolvidos durante o processo de produção dos filmes, com o valor da absorbância obtido. Foram construídas RNAs do tipo *Multi Layer Perceptron (MLP)* para o estudo dos parâmetros e generalização da função de absorbância dos filmes. Como dados de entrada das RNAs, foram utilizados três parâmetros envolvidos durante a produção dos filmes: a concentração da solução de FeTSPc, o pH desta solução e o tempo de contato do substrato com a solução (tempo de adsorção). A topologia encontrada para a RNA que obteve um maior índice de acerto foi a 7:3:1 (sete neurônios na primeira camada escondida, três na segunda e 1 na camada de saída). Esta rede foi capaz de estimar o valor da absorbância obtido com uma taxa de acerto de 90,84%. Os resultados mostraram que as RNAs treinadas fornecem boas respostas simuladas. Como conclusão mostra-se que é possível a utilização de RNAs para auxiliar a engenharia de processamento e caracterização de filmes finos.

PALAVRAS-CHAVE: Redes Neurais Artificiais. *Multi Layer Perceptron*. Filmes Finos. *Layer-by-Layer*. FeTSPc.

ABSTRACT

This monograph presents the study of Artificial Neural Networks (ANN) as learning systems, simulation and optimization of self-assembled thin film production processes. In this regard, thin films were prepared by self-assembly technique of layer-by-layer (LbL), which was used as material for the deposition of films Phthalocyanine Fe (II) tetrasulfonada (FeTSPc). The produced films were characterized by spectroscopic techniques in the visible region of the UV (UV-Vis), where we observed the correlation between the parameters involved during the film production process, with the value of absorbance obtained. Type RNAs were constructed Multi Layer Perceptron (MLP) for the study of parameters and generalization of the films absorbance function. Since RNAs of the input data using three parameters involved in the production of films: FeTSPc the concentration of the solution, the pH of this solution and the substrate contact time with the solution (adsorption time). The topology found for RNA which achieved a greater success rate was 7: 3: 1 (seven neurons in the first hidden layer, and three in the second one the output layer). This network has been able to estimate the value of the absorbance obtained with a 90.84% success rate. The results showed that the trained ANN provide good simulated responses. As a conclusion it is shown that the use of ANNs to aid the processing and engineering characterization of thin films is possible.

KEY-WORDS: Artificial Neural Networks. Multi Layer Perceptron. Thin Films. Layer-by-Layer. FeTSPc.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática da produção de um filme <i>Layer-by-Layer</i> contendo uma bicamada.....	19
Figura 2 – Estrutura da ftalocianina na forma ácida (H ₂ Pc).....	20
Figura 3 – Estrutura de uma metaloftalocianina (MPc), onde M representa um metal.....	20
Figura 4 – Espectro visível característico de compostos ftalocianínicos.....	21
Figura 5 – Esquema dos componentes principais de um espectrofotômetro.....	23
Figura 6 – Neurônio biológico.....	26
Figura 7 – Conexões sinápticas entre neurônios.....	27
Figura 8 – Neurônio artificial.....	28
Figura 9 – Ilustração de uma rede <i>Perceptron</i> multicamadas.....	31
Figura 10 – Esquema para o método <i>4-fold cross-validation</i>	33
Figura 11 – Processo de preparo do filme de FeTSPc. A) PAH (poli(alilamina hidrocloreada)), B) HCl (ácido clorídrico), C) FeTSPc (Ftalocianina de Fe (II) tetrasulfonada), D) HCl (ácido clorídrico), E) UV-Vis (absorbância máxima obtida).....	36
Figura 12 – Espectrofotômetro SHIMADZU UV-1800.....	37
Figura 13 – Interface gráfica do <i>MATLAB</i> [®]	37
Figura 14 – Algoritmo utilizado para treinamento e análise do erro (Neur = número de neurônios na camada intermediária; Epo = número de épocas; Rep = número de repetições (inicialização); BP = <i>Backpropagation</i> ; RMSE = Raíz quadrada da média do erro ao quadrado (Erro Quadrático Médio)).....	39

Figura 15 – Espectros de UV-Vis obtidos para o substrato modificado com PAH/FeTSPc em pH 10,5, tempo de contato do substrato com a solução de 10 min nas concentrações 1; 0,7 e 0,5 g.L ⁻¹	43
Figura 16 – Espectros de UV-Vis obtidos para o substrato modificado com PAH/FeTSPc na concentração 1 g.L ⁻¹ , tempo de contato do substrato com a solução de 10 min e variação de pH 2,8; 5,6; 8,2 e 10,5.....	44
Figura 17 – Espectros de UV-Vis obtidos para o substrato modificado com PAH/FeTSPc na concentração 1g.L ⁻¹ em pH 10,5 e tempos de contato do substrato com a solução de 10, 20, 30, 60 e 90 min.....	45
Figura 18 – Comparação entre os dados obtidos com os esperados para cada conjunto de entrada, formando a equação do ajuste linear a cada etapa do treinamento para as RNAs para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,01, 5 neurônios na primeira camada escondida e 1 neurônio na segunda camada escondida.....	47
Figura 19 – Gráfico Erro Absoluto para o conjunto treinamento e validação para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,01. Número de épocas precisas até se encontrar o menor erro (*).....	48
Figura 20 – Comparação entre os dados obtidos com os esperados para cada conjunto de entrada, formando a equação do ajuste linear a cada etapa do treinamento para as RNAs para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,05, 7 neurônios na primeira camada escondida e 3 neurônios na segunda camada escondida.....	49
Figura 21 – Gráfico Erro Absoluto para o conjunto treinamento e validação para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,05. Número de épocas precisas até se encontrar o menor erro (*).....	49
Figura 22 – Representação esquemática de topologia da melhor RNA encontrada pelo processo de validação cruzada.....	50
Figura 23 – Resultado dos dados utilizados nos conjuntos de treinamento, validação e teste para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,01. Saídas desejadas (o) Saídas da RNA (•).....	51
Figura 24 – Resultado dos dados utilizados nos conjuntos de treinamento, validação e teste para a configuração 60:20:20 com taxa de aprendizado igual a 0,05. Saídas desejadas (o) Saídas da RNA (•).....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A (I_0 / I)	Absorbância
ADALINE	Adaptive Linear Element
BK7	Lâminas de vidro comum
BP	<i>Backpropagation</i>
c	Concentração do material absorvedor
C	Graus Celsius
Epo	Número de épocas
EQM	Erro Quadrático Médio
FeTSPc	Ftalocianina de Fe (II) tetrasulfonada
$g.L^{-1}$	Gramas por Litro
H ₂ Pc	Ftalocianina na sua forma ácida
HCl	Ácido Clorídrico
KOH	Hidróxido de Potássio
L	Espessura da amostra por meio da qual a luz propaga
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
LMS	Least Mean Square
MADALINE	ADALINE Múltipla
MAPE	Erro Médio Absoluto Percentual
Mili-Q	Água ultrapura
min	Minutos
ml	Milímetro
MLP	<i>Multi Layer Perceptron</i>
mm	Milímetro
$mol.L^{-1}$	Mol por Litro (unidade de matéria por litro)

MPc	Metalofalocianina
N ₂	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Neur	Número de neurônios na camada intermediária
nm	Nanômetro
PAH	<i>Poli(alilamina hidroclorada)</i>
Pc	Ftalocianina
pH	Potencial Hidrogeniônico
PMC	<i>Perceptron</i> de Múltiplas Camadas
RBF	<i>Radial basis function</i>
Rep	Número de repetições (inicialização)
RMSE	Raiz quadrada da média do erro ao quadrado
RNAs	Redes Neurais Artificiais
u. a.	Unidades de Absorbância
UV-Vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível
X _{OR}	Operação lógica ou-exclusivo
μm	Micrômetro
ε	Absorção molecular ou coeficiente de extinção

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1. FILMES FINOS.....	17
2.1.1. Técnica de automontagem <i>Layer-By-Layer</i>	18
2.1.2. Ftalocianina.....	19
2.1.3. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	22
2.2. REDES NEURAIS ARTIFICIAIS.....	24
2.2.1. Histórico.....	24
2.2.2. Neurônio Biológico.....	26
2.2.3. Neurônio Artificial.....	27
2.2.4. Arquitetura de uma RNA.....	28
2.2.4.1. Rede <i>feedforward</i> de camada simples.....	29
2.2.4.2. Rede <i>feedforward</i> de camadas múltiplas.....	29
2.2.4.3. Rede recorrente.....	29
2.2.5. Treinamento.....	29
2.2.5.1 Aprendizado supervisionado.....	30
2.2.6. Redes <i>Perceptron</i> Multicamadas.....	30
2.2.7. Algoritmo <i>backpropagation</i>	32
2.2.8. Validação Cruzada.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 TRABALHOS RELACIONADOS.....	34
3.2 HIDROFILIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES.....	34
3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS NA FORMAÇÃO DOS FILMES <i>LBL</i>	35
3.3.1 Soluções de FeTSPc.....	35

3.3.2 Solução da PAH (<i>poli(alilamina hidrociorada)</i>)	35
3.3.3 Solução de lavagem	35
3.4 PREPARO DOS FILMES <i>LAYER-BY-LAYER</i> DE FETSPC	35
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES <i>LAYER-BY-LAYER</i> DE FETSPC	36
3.6 IMPLEMENTAÇÃO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)	41
4.2 REDE NEURAL ARTIFICIAL	46
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

A química de materiais se dedica aos estudos acerca da síntese, caracterização e investigação das propriedades de diversos compostos, bem como a funcionalização dos mesmos. Devido ao fato das propriedades dos materiais serem fortemente afetadas pelo tamanho das partículas que os compõem, um novo seguimento dessa área ganhou significativa importância a partir do século XX: a pesquisa em nanomateriais. Nesse sentido, o escopo da nanociência ou nanotecnologia consiste em investigar as propriedades de materiais em escala nanométrica para desenvolvimento de novas tecnologias e melhoramento das já existentes (TASSO, FURUYAMA, KOBAYASHI, 2013; ADAMS e BARBANTE, 2013; ISLAM e MIYAZAKI, 2009).

Dentre a gama de compostos utilizados na construção de nanomateriais, destacam-se as Ftalocianinas, as quais podem apresentar-se como complexos de coloração intensa e de alta estabilidade química e térmica, além de propriedades semicondutoras. Devido a essas propriedades, esses compostos são atualmente utilizados como pigmentos, fotossensibilizadores, sensores e em componentes eletrônicos e dispositivos fotônicos, como células solares, memória ótica, além de serem empregados em áreas como catálise e terapia fotodinâmica do câncer (IDOWU, CHENAB, NYOKONG, 2008; HOLDER, LANGEVELD, SCHUBERT; BECHTOLD *et al.*, 2012; PATON *et al.*, 2012).

Grande parte dos dispositivos à base de Ftalocianinas é desenvolvida a partir de sua imobilização na forma de filmes finos (CENTURION, MOREIRA, ZUCOLOTTI, 2012). Entende-se por filmes finos, a matéria condensada disposta em camadas imobilizadas em uma superfície sólida, conhecida como substrato, cujas camadas encontram-se na faixa de frações de nanômetro até vários micrômetros de espessura (CRESPILHO *et al.*, 2006). Diversas Técnicas têm sido empregadas na produção desses filmes, tais como: Deposição Química e Física à Vapor (BRINKER, 1990), Sol-gel (BRINKER, 1990), Langmuir-Blodgett (LB), *Casting*, *spin coating* (NASSAR *et al.*, 2003), *dip coating* (CARVALHO e VARELA, 2001) além do método de automontagem do tipo camada-por-camada (do inglês *Layer-by-Layer- LbL*) (DECHER, 1997).

A técnica *LbL* destaca-se por ser uma técnica altamente versátil, possibilitando assim a produção de filmes ultrafinos, de diferentes tipos de materiais, de maneira simples e economicamente viável, além de proporcionar a obtenção de estruturas com alto grau de organização em nível molecular (DECHER, 1997). Esta técnica consiste na adsorção alternada de camadas de materiais de cargas opostas¹, que se mantêm unidas por atração

eletrostática (PATERNO *et al.*, 2001; DURAN, MATOSSO, MORAIS, 2006). Um dos materiais que têm despertado interesse para a construção de filmes é a Ftalocianina de Fe (II) tetrasulfonada (FeTSPc, do inglês *Fe(II) Tetrasulfophthalocyanine*), um material Polianiónico (contém cargas negativas) (RODRIGUES *et al.*; PEREIRA, SANTOS, KUBOTA, 2002).

A adsorção da FeTSPc e da grande maioria dos materiais é influenciada por vários fatores termodinâmicos, dentre os quais se destacam o tempo de contato com o substrato, a concentração da solução precursora e seu pH (BONI *et al.*, 2008). O interesse em estudar as propriedades adsorptivas de materiais na forma de filmes consiste no objetivo de melhorar as condições de preparo desses filmes, possibilitando assim um melhor controle de suas propriedades finais (VIVAS *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2013).

A espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. Por intermédio da técnica de UV-Vis é possível, por exemplo, acompanhar a formação de um filme automontado e specular sobre a quantidade de material adsorvido, uma vez que de acordo com a Lei de Beer-Lambert é possível relacionar a absorvância que ocorre no comprimento de onda característico da molécula presente no filme, com a espessura do meio absorvedor (no caso, o filme) e a concentração de material adsorvido (ROCHA e TEIXEIRA, 2004; SANTOS, MUNFORD, BIANCHI, 2012; FARIAS *et al.*, 2014; SKOOG *et al.*, 2006).

A necessidade de se obter filmes finos de FeTSPc com características desejáveis é evidente, baseadas nos parâmetros de preparo desses filmes, a fim de se obter um maior grau de reprodutibilidade. Devido à dificuldade de correlação entre os diferentes parâmetros experimentais com as características finais de filmes finos, um grande conjunto de dados e experimentos torna-se necessário para a otimização do processo de produção desses filmes (SANTOS, MUNFORD, BIANCHI, 2012; MÓDOLO, PESSOA, 2009; ZUCOLOTTO *et al.*, 2003).

Uma alternativa para simular e aperfeiçoar os parâmetros de preparo de filmes de FeTSPc é o uso de técnicas computacionais, tais como as Redes Neurais Artificiais (RNAs). As RNAs, também chamadas de redes conexionistas, processamento paralelo distribuído e computação neural, são modelos computacionais inspirados no sistema nervoso de seres vivos. As RNAs estão inseridas dentro da área conhecida como Inteligência Computacional (IC), e buscam, por meio de técnicas inspiradas na natureza, o desenvolvimento de sistemas inteligentes artificiais que imitem alguns aspectos do comportamento humano, tais como percepção, raciocínio, aprendizado, evolução e adaptação (SILVA, SPATTI, FLAUZINO, 2010; ENGELBRECHT, 2007).

As RNAs são empregadas em diversas aplicações para solução de problemas nas áreas de engenharia e ciências. Dentre essas aplicações, merece destaque a de aproximador universal de funções, cujo objetivo da rede é mapear o relacionamento funcional entre as variáveis de um sistema a partir de um conjunto conhecido de seus valores representativos. Isto possibilita sua aplicação no mapeamento de processos cuja modelagem por técnicas convencionais são de difícil obtenção (LIMA *et al.*, 2004; LIMA *et al.*, 2005; NOEL, PANDIAN, 2014; FERRARI, 2015).

O objetivo deste trabalho foi utilizar RNAs para auxiliar na determinação dos parâmetros ideais para a obtenção de filmes à base de FeTSPc utilizando-se dados experimentais previamente coletados. Para alcançar este objetivo, alguns objetivos específicos foram propostos, como: (a) produzir filmes bicamada de PAH e FeTSPc; (b) caracterizar os filmes produzidos utilizando a técnica de espectroscopia na região do Ultravioleta Visível; (c) estudar a correlação entre os parâmetros existentes; (d) utilizar os dados experimentais para o treinamento da RNA; (e) validar o funcionamento da rede.

Para a produção dos filmes, filmes ultrafinos de FeTSPc foram depositados sobre lâminas de vidro pela técnica *LbL*. Foram averiguados três principais parâmetros: tempo de contato do substrato com a solução, influência do pH e concentração da solução no processo de adsorção. Após a produção dos filmes, foi realizada em UV-Vis uma leitura dos filmes produzidos e os espectros obtidos foram avaliados quanto à sua absorbância. Utilizou-se como dados de entrada para o treinamento da rede o tempo, pH e concentração da solução, obtendo-se como saída fornecida pela rede o valor da absorbância final do filme produzido. Foram construídas RNAs do tipo *Multi Layer Perceptron* (MLP) utilizando o software *MATLAB*®, na versão R2013a (8.1.0.604).

Além deste capítulo introdutório, que apresentou uma visão geral deste trabalho, este documento foi estruturado da seguinte forma:

Na Sessão 2, serão apresentados alguns conceitos relevantes para a compreensão do tema atual desta pesquisa, onde será feita uma revisão sobre filmes finos automontados e a técnica de computação inteligente Rede Neural Artificial.

O Capítulo 3, "Materiais e Métodos", apresenta o procedimento experimental realizado nesta pesquisa, bem como o desenvolvimento da Rede Neural Artificial.

No Capítulo 4, "Resultados e Discussões", serão apresentados os resultados obtidos experimentalmente e com a utilização da rede desenvolvida neste trabalho.

O capítulo 5, "Considerações Finais", mostra as considerações finais desta pesquisa e alguns trabalhos futuros sugeridos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 FILMES FINOS

Chama-se “filme fino” a matéria condensada disposta em camadas imobilizadas em uma superfície sólida, conhecida como substrato. Quanto à sua espessura, os chamados “filmes finos” podem ser classificados em nanométricos, micrométricos e milimétricos referindo-se às faixas de 0,1 – 100 nm, 0,1 – 100 μ m e 0,1 – 100 mm, respectivamente (GALEMBECK, 1998). Os filmes finos surgiram da necessidade de se obter estruturas altamente organizadas em escala molecular, com possibilidade de controle de sua espessura e propriedades (COELHO, 2011).

A vantagem de se trabalhar no estado sólido, na forma de um filme nanoestruturado é a possibilidade de gerar efeito sinérgico entre os materiais conjugados em multicamadas, possibilitando o surgimento de novas propriedades físicas e químicas de interesse científico (CRESPILHO *et al.*, 2009).

A utilização de filmes finos dispostos em multicamadas torna-se um dos métodos mais promissores para se construir e investigar dispositivos nanoestruturados, tais como sensores e biossensores. Os chamados filmes finos podem ser produzidos por diferentes métodos dentre os quais podemos citar: Deposição Química e Física à Vapor (BRINKER, 1990), Sol-gel (BRINKER, 1990), Langmuir-Blodgett (LB) (GUIMARÃES, 2009), *Coating*, *spin coating* (NASSAR *et al.*, 2003), *dip coating* (CARVALHO e VARELA, 2001) além do método de automontagem do tipo camada-por-camada (do inglês *Layer-by-Layer- LbL*) (DECHER, 1997).

A necessidade de se compreender o comportamento de filmes finos ultrapassa as fronteiras do conhecimento científico e se estende para a área tecnológica, pois estes tipos de materiais estão sendo cada vez mais utilizados na fabricação de dispositivos de micro e nanoeletrônica, como sensores, transistores, células fotovoltaicas, diodos e diodos emissores de luz, o que leva a uma necessidade tecnológica em se conhecer suas propriedades eletrônicas (HOLDER *et al.*, 2005).

A preferência pelo uso de filmes finos engloba não só a simplicidade de processamento e de redução dos custos de fabricação (dependendo da técnica), uma vez que pequenas quantidades dos materiais são utilizadas, mas também a possibilidade de controle e otimização de suas propriedades elétricas e ópticas, específicas para uma dada aplicação eletrônica. Tais propriedades podem ser asseguradas com a variação, sobretudo, da espessura

e da natureza dos materiais utilizados, parâmetros estes que influenciam diretamente no produto final de interesse (BLYTHE e BLOOR, 2002).

2.1.1 Técnica de automontagem *Layer-by-Layer*

Entre as diferentes técnicas desenvolvidas para a fabricação de filmes finos, encontra-se a técnica de automontagem *LbL*. A técnica *LbL* tem se mostrado extremamente promissora, capaz de produzir filmes ultrafinos, de diferentes tipos de materiais, de maneira simples e economicamente viável, além de proporcionar a possibilidade de se conseguir estruturas organizadas em nível nanométrico (PATERNO *et al.*, 2001; DURAN *et al.*, 2006).

Os primeiros filmes desenvolvidos pela técnica de automontagem foram produzidos por Sagiv e colaboradores (NETZER e SAGIV, 1983), que propuseram a formação de filmes ultrafinos compostos por monocamadas adsorvidas quimicamente entre si, mediante a formação de ligações covalentes. Neste sentido, um substrato sólido é imerso em soluções contendo moléculas bifuncionais. Como as moléculas são bifuncionalizadas, apenas uma das extremidades liga-se ao substrato formando uma monocamada, enquanto o outro lado da molécula atua como sítio de ancoragem para que, em uma imersão seguinte, uma nova monocamada seja depositada (PATERNO *et al.*, 2001).

Na década de 1990, Decher e colaboradores propuseram novos filmes automontados formados a partir da adsorção física caracterizada pela interação eletrostática entre monocamadas constituídas por moléculas de cargas diferentes. Os constituintes das monocamadas são moléculas com grupos iônicos, como por exemplo, polieletrólitos que são polímeros com grupos ionizáveis ao longo da cadeia, classificados em aniônicos e catiônicos de acordo com seu grupo funcional e/ou compostos anfifílicos (DECHER, 1997).

O novo método, proposto por Decher, permitiu superar as limitações do método utilizado por Sagiv, uma vez que propunha a imobilização, na forma de filmes, de qualquer material com carga de sinais opostos. A atração eletrostática entre moléculas com cargas opostas é importante na construção de estruturas em multicamadas, pois apresenta uma demanda maior do que aquelas baseadas em ligações químicas. Atualmente, sabe-se que as interações que ocorrem entre polieletrólitos altamente carregados são principalmente eletrostáticas, porém também são possíveis interações secundárias do tipo Van der Waals e ponte de hidrogênio (SILVA *et al.*, 2009). Desta forma, a proposta de Decher ampliou a versatilidade da automontagem, uma vez que permitiu ampliar a gama de materiais utilizados (NETZER e SAGIV, 1983).

A Figura 1 mostra o processo de formação de um filme *LbL*, conforme foi proposto por Decher (1997). O procedimento inicia-se com a imersão de um substrato sólido, previamente limpo, em uma solução aquosa contendo o material a ser depositado (A). Caso haja tratamento no substrato a ser trabalhado, a carga do material depositado deve ser preferencialmente contrária à do substrato para que ocorra adsorção por atração eletrostática. Em seguida, o conjunto substrato/monocamada é lavado em solução aquosa com intuito de eliminar o excesso de material não adsorvido (B), seguido de uma etapa de secagem com um fluxo leve de gás inerte, normalmente nitrogênio ou argônio. Em seguida, a monocamada formada, é imersa em solução contendo material, de carga contrária (C), e em seguida lavado e seco novamente (D), formando assim uma estrutura bicamada. A repetição das etapas de adsorção, lavagem e secagem, permite a formação de filmes finos multicamadas, em uma estrutura do tipo sanduíche (E).

Vários parâmetros experimentais são cruciais para o acúmulo das bicamadas incluindo: a natureza do substrato empregado, a concentração do polímero, o pH e a força iônica das soluções. A técnica *LbL* é especialmente versátil no que diz respeito aos substratos que podem ser utilizados, podendo ser substratos sólidos de vidro, mica, silício, metais e quartzo (PATERNO *et al.*, 2001).

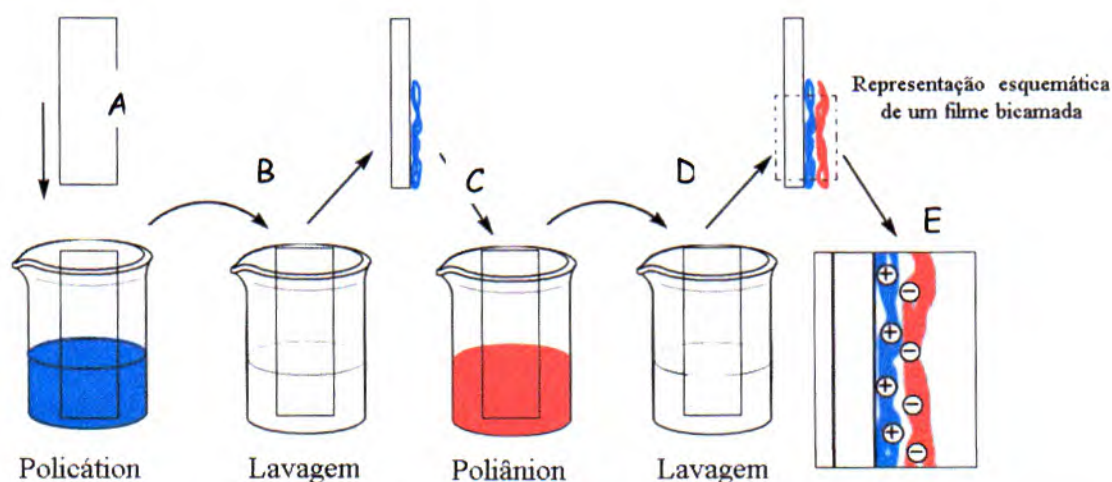


Figura 1. Representação esquemática da produção de um filme *Layer-by-Layer* contendo uma bicamada. (Fonte: Adaptado de Decher (1997)).

2.1.2 Ftalocianina

O termo “ftalocianina” é originado da composição dos termos gregos “*nafta*” (óleo de pedra) e “*cyanine*” (azul escuro), sendo primeiramente usado em 1933 por Linstead

para se referir a uma classe de compostos orgânicos com coloração azul intenso (MOSER, 1983). Todd e seus colaboradores (TODD, 1998) propuseram um estudo com as estruturas das ftalocianinas (Pc), onde identificaram a ftalocianina como um sistema de anel com quatro unidades isoladas unidas por átomos de nitrogênio e com dois átomos centrais de hidrogênio, a ftalocianina na sua forma ácida (H_2Pc), (Figura 2). Os dois átomos de hidrogênio centrais da estrutura podem ser substituídos por uma variedade de metais e metalóides para a formação das metaloftalocianinas (Figura 3).

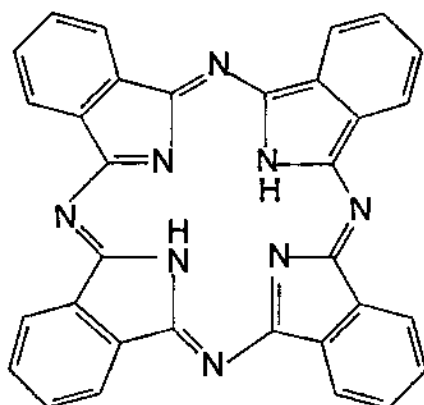


Figura 2. Estrutura da ftalocianina na forma ácida (H_2Pc).
(Fonte: (FERREIRA, 2012)).

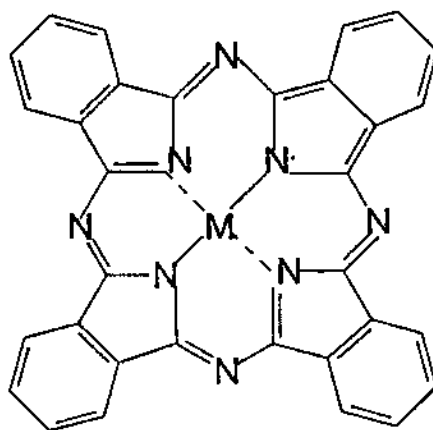


Figura 3. Estrutura de uma metaloftalocianina (MPc), onde M representa um metal.
(Fonte: (FERREIRA, 2012)).

As ftalocianinas possuem uma alta densidade eletrônica devido aos seus 18 elétrons π do anel macrocíclico, que são responsáveis pelas características espectroscópicas deste composto, o que confere suas propriedades eletrônicas. O espectro eletrônico das

ftalocianinas na região do visível apresenta bandas muito intensas, o que resulta em compostos coloridos (RIBEIRO, 1999).

As ftalocianinas apresentam no espectro eletrônico uma banda B na região de 350 nm e duas ou mais bandas denominadas banda Q, na região de 600 a 750 nm (Figura 4) (GOBO, 2013). O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu “espectro de absorção” (PAVIA *et al.*, 2012).

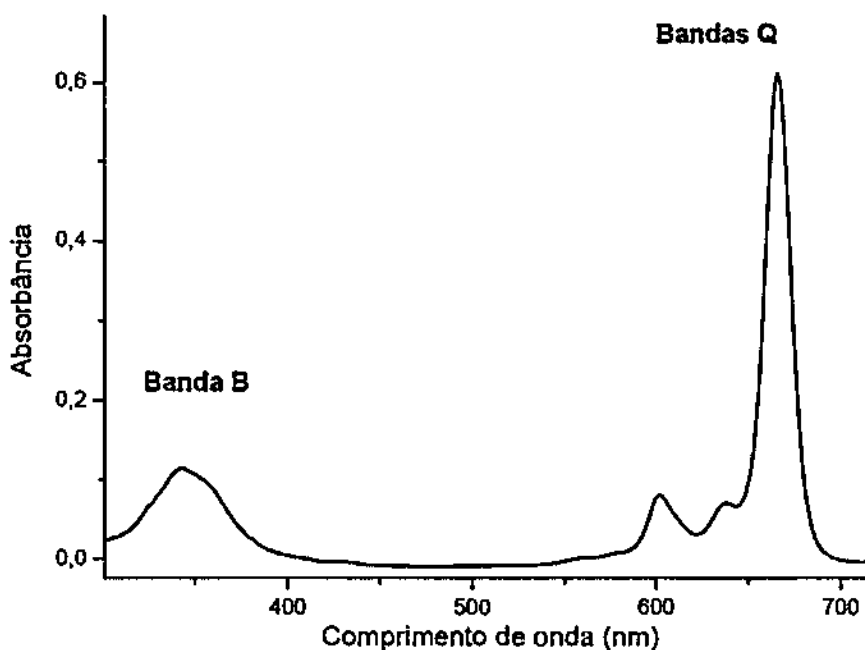


Figura 4. Espectro visível característico de compostos ftalocianínicos.
(Fonte: (MENENGUCI, 2014)).

Inicialmente as ftalocianinas foram empregadas como pigmentos para tintas e roupas, devido a sua coloração intensa, atualmente ela é empregada em aplicações tecnológicas, como camada absorvedora de luz em CD-R regravável, em impressoras a *laser*, dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos. Nas últimas décadas as ftalocianinas têm se tornado úteis no tratamento contra o câncer como agentes em terapia fotodinâmica, sensores para analitos de interesse (RIBEIRO, 1999). Ftalocianinas específicas como as de ferro são utilizadas em uma grande gama de reações como agentes catalisadores homogêneos e heterogêneos (PEREIRA, SANTOS, KUBOTA, 2002).

2.1.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV- Vis)

A espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas. É bastante aplicada na determinação de compostos orgânicos e inorgânicos (ROCHA e TEIXEIRA, 2004).

Segundo Vinadé e Vinadé (2005), os métodos espectroscópicos de análise têm como característica comum a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Existe uma relação de proporcionalidade entre a quantidade de radiação absorvida por uma espécie química e a concentração dessa espécie. Essa relação permite a quantificação nas amostras (PAVIA *et al.*, 2012).

Quando a radiação eletromagnética atravessa uma amostra, certas frequências podem ser seletivamente removidas por absorção, um processo pelo qual a energia eletromagnética é transferida para os átomos, íons ou moléculas que compõe a amostra (SKOOG *et al.*, 2006).

O espectro de absorção de uma molécula ocorre, em geral, em uma ampla faixa de comprimento de onda, pois as moléculas normalmente têm muitos modos de excitação, vibração e rotação em temperatura ambiente (PAVIA *et al.*, 2012).

A lei de absorção, também conhecida como lei de *Beer-Lambert* (Equação 1), nos diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho ótico, que é aquele onde ocorre a absorção. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve parte desta radiação, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado (SKOOG *et al.*, 2006). Quanto maior for o número de moléculas capazes de absorver luz de certo comprimento de onda, maior será a intensidade dessa absorção (PAVIA *et al.*, 2012).

$$\text{Log } (I_0 / I) = A = \epsilon c l \quad (1)$$

A = absorbância;

ϵ = absorção molecular ou coeficiente de extinção;

c = concentração do material absorvedor;

l = espessura da amostra por meio da qual a luz propaga.

O termo $\log (I_0 / I)$ é também conhecido como *absorbância* e pode ser representado como “ A ”. A absorvidade molar expressa a propriedade de uma molécula que

passa por uma transição eletrônica. As dimensões do sistema absorvente e a probabilidade de ocorrer uma ou mais transições são os fatores que controlam a absorvidade, que pode variar de 0 a 10^6 . (SKOOG *et al.*, 2006).

O equipamento utilizado para as medições de absorbância é chamado de espectrofotômetro. Espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorbância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu “espectro de absorção” (PAVIA *et al.*, 2012).

A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer. Quando a região espectral usada é a ultravioleta-visível, são necessários componentes ópticos de quartzo e detectores altamente sensíveis, capazes de detectar radiações nessa extensa faixa espectral em que atua o instrumento (VINADÉ e VINADÉ, 2005).

Os espectrofotômetros, em geral, contêm cinco componentes principais: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções (cubetas), detectores e indicadores de sinal (Figura 5). O monocromador é uma rede de difração e sua função é separar o feixe de luz nos comprimentos de onda componentes. As cubetas são construídas de material transparente à radiação eletromagnética, geralmente são feitas de vidro, plástico ou quartzo (PAVIA *et al.*, 2012).

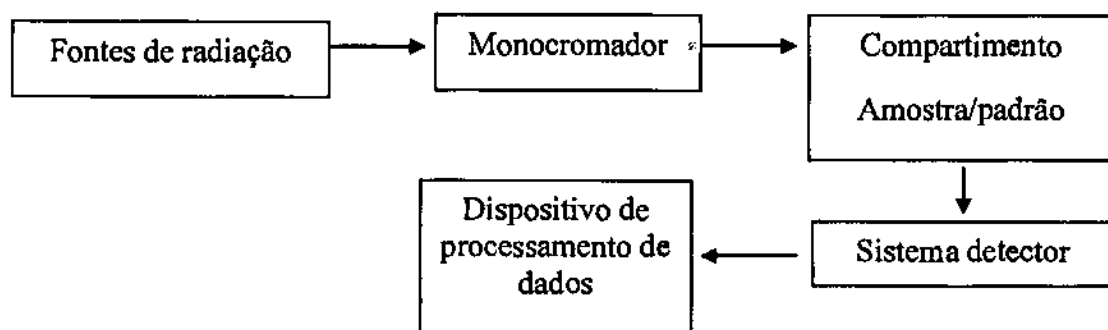


Figura 5. Esquema dos componentes principais de um espectrofotômetro.
(Fonte: Adaptado de Skoog *et al.* (2006)).

No estudo de filmes finos, a técnica de espectroscopia na região do UV-Visível tem sido bastante empregada para o monitoramento do processo de deposição durante a formação do filme automontado. Esse monitoramento é possível graças ao valor da absorbância do pico máximo que ocorre no comprimento de onda característico das moléculas absorvedoras presentes no filme (lei de *Beer-Lambert*), indicando a continuidade do processo

de adsorção a cada etapa de deposição (FARIAS, *et al.*, 2014). Dessa forma, é possível construir uma curva de crescimento do filme, relacionando a absorvância máxima com o número de camadas adsorvidas sobre um substrato e, posteriormente inferir sobre a cinética de formação de um filme multicamadas. (SANTOS *et al.*, 2012).

2.2 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

As Redes Neurais Artificiais (RNAs) são modelos computacionais inspirados no sistema nervoso de seres vivos. Elas possuem condições de adquirir e manter conhecimento por meio de métodos de treinamento e conjunto de dados e têm capacidade para solucionar problemas por intermédio de circuitos simples que simulam o funcionamento e o comportamento do cérebro humano (SANTOS, 2013).

As principais características das RNAs são: adaptação por experiência; capacidade de aprendizado; habilidade de generalização; organização dos dados; tolerância a falhas; armazenamento distribuído; possibilidade de prototipagem (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010).

As RNAs são empregadas em diversas aplicações para solução de problemas nas áreas de engenharia e ciências. Algumas aplicações e funções das RNAs são: aproximador universal de funções; controle de processos; reconhecimento e classificação de padrões; agrupamento de dados (clusterização); sistemas de previsão; otimização de sistemas; memórias associativas (SANTOS, 2013).

2.2.1 Histórico

As primeiras pesquisas sobre RNAs tiveram início em 1943, com a publicação do artigo "*A Logical Calculus of the Ideas Immanent in Nervous Activity*", elaborado por Warren McCulloch e Walter Pitts. Neste artigo, foram estabelecidas as bases da neurocomputação, desenvolvendo procedimentos matemáticos similares ao funcionamento dos neurônios biológicos, resultando-se assim na primeira concepção de neurônio artificial (MCCULLOCH; PITTS, 1969; SCHIAVONI, 2010).

Em 1949, Donald Hebb foi o primeiro a propor uma regra de modificação de pesos, criando um modelo de aprendizado, que se denominou regra de aprendizado de Hebb, onde propôs que a conectividade do cérebro é continuamente modificada conforme o

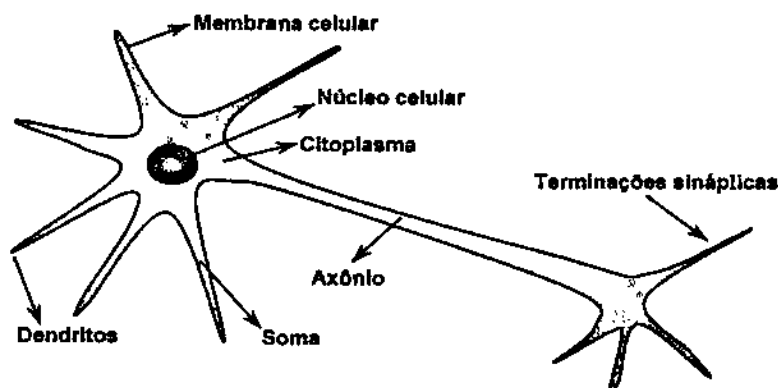


Figura 6. Neurônio biológico.

(Fonte: (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010)).

As sinapses nervosas são os pontos, nos quais as extremidades de neurônios vizinhos encontram-se e o estímulo passa de um neurônio para o seguinte por meio de elementos neurotransmissores. Figura 7. (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010).

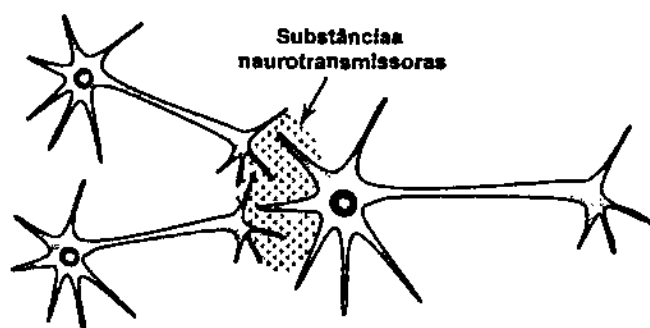


Figura 7. Conexões sinápticas entre neurônios.
(Fonte: (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010)).

2.2.3 Neurônio Artificial

O neurônio artificial é um modelo simplificado inspirado na estrutura de neurônios biológicos do sistema nervoso cerebral que possuem capacidade de adquirir conhecimento por experiência. Sendo o mesmo, a unidade básica de processamento das RNAs. O funcionamento de um neurônio artificial pode ser descrito conforme apresentado a seguir (PEREIRA, 2013):

- Um conjunto de valores é apresentado como variável de entrada;
- Cada entrada do neurônio é multiplicada pelo seu respectivo peso sináptico;

- O potencial de ativação neural é obtido por meio da soma ponderada dos sinais de entrada, subtraindo-se o limiar de ativação;
- A saída do neurônio é limitada utilizando uma função de ativação apropriada;
- O sinal de saída é produzido relacionado a cada um dos conjuntos de variáveis de entrada.

A Figura 8 ilustra o modelo de um neurônio artificial, onde os sinais de entrada são representados pelos valores $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, que representam impulsos elétricos externos em um neurônio biológico. Os pesos sinápticos ponderando a relevância de cada entrada são representados pelo conjunto de valores $w_1, w_2, w_3, \dots, w_n$, que serão os índices de multiplicação dos valores de entrada. Desta forma, com um limiar de ativação θ , a soma ponderada das entradas u é limitada pela função de ativação apresentado o resultado em y .

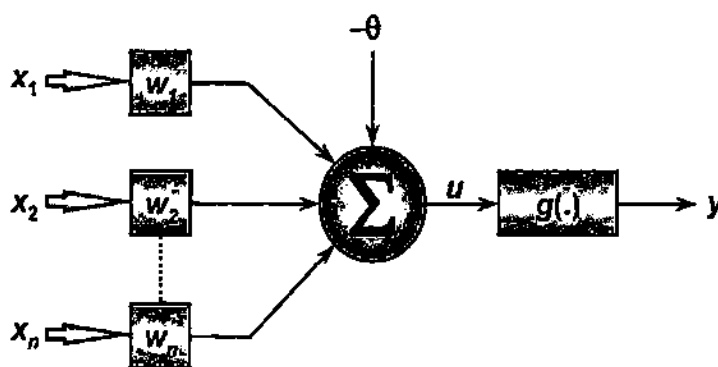


Figura 8. Neurônio artificial.
(Fonte: (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010)).

Dessa forma, o resultado produzido pelo neurônio artificial proposto por McCulloch e Pitts pode ser sintetizado conforme as Equações (2) e (3), sendo n o número de sinais de entrada e $g(u)$ a função de ativação. A função de ativação processa o conjunto de entradas recebidas ponderadas e o transforma em estado de ativação limitado em intervalos de valores, ou seja, ela define qual será a saída de um neurônio de acordo com sua entrada (SANTOS, 2013).

$$u = \sum_{i=1}^n w_i \cdot x_i - \theta \quad (2)$$