

CARLA DE SOUZA LUCAS

**MEDIDA DE TAMANHO DE PORO EM MEMBRANA POLIMÉRICA DE  
MICROFILTRAÇÃO UTILIZANDO TÉCNICA ULTRASSÔNICA E REDES  
NEURAIAS ARTIFICIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Nucleares do Instituto de Engenharia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências em Engenharia Nuclear – Profissional em Engenharia de Reatores.

Orientador : Prof. Dr. Marcelo de Siqueira Queiroz Bittencourt

Co-orientador: Prof. Dr. Cláudio Márcio do Nascimento Abreu Pereira

Rio de Janeiro

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Lucas, Carla de Souza.

**Medida de tamanho de poro em membrana polimérica de microfiltração utilizando técnica ultrassônica e redes neurais artificiais / Carla de Souza Lucas** – Rio de Janeiro: CNEN/IEN, 2009.

xvi, 106 f. il.;

Orientadores: *Marcelo de Siqueira Queiroz Bittencourt e Cláudio Márcio do Nascimento Abreu Pereira*

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reatores) – Instituto de Engenharia Nuclear, PPGIEN, 2009.

1. Ultrassom. 2. Membranas Microporosas. 3. Redes Neurais Artificiais. 4. Medida de Tamanho de Poro.

CDD  
CDU

MEDIDA DE TAMANHO DE PORO EM MEMBRANA POLIMÉRICA DE  
MICROFILTRAÇÃO UTILIZANDO TÉCNICA ULTRASSÔNICA E REDES NEURAIAS  
ARTIFICIAIS

Carla de Souza Lucas

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA NUCLEARES DO INSTITUTO DE ENGENHARIA  
NUCLEAR DA COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR – PROFISSIONAL EM ENGENHARIA  
DE REATORES.

Aprovada por:

---

Prof. Marcelo de Siqueira Queiroz Bittencourt, D. Sc.  
(Orientador)

---

Prof. Cláudio Márcio do Nascimento Abreu Pereira, D. Sc.  
(Orientador)

---

Antonio Carlos de Abreu Mol, D. Sc.  
(PPGIEN/CNEN)

---

Celina Cândida Ribeiro Barbosa, Dra. Sc.  
(IEN/CNEN)

---

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph. D.  
(PEMM/COPPE/UFRJ)

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
SETEMBRO DE 2009

## DEDICATÓRIA

*Às minhas queridas e amadas Graça de Souza,  
Cláudia de Souza e Chris Mansur, pelo amor e  
carinho, dedicados a mim, ao longo desses anos.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, sempre presente em minha vida.

Ao meu orientador Marcelo de Siqueira Queiroz Bittencourt pelo grande estímulo e envolvimento no projeto, o que facilitou muito o desenvolvimento desta dissertação, com longas horas de reuniões e discussões sobre o assunto.

Ao meu orientador Cláudio Márcio do Nascimento Abreu Pereira e aos professores do PPGIEN, colaboradores, funcionários da biblioteca e um agradecimento especial a Joana Azambuja, por toda atenção e dedicação ao longo destes dois anos de curso.

Aos meus amigos de mestrado e de laboratório, Antonio Costa, Alan, Douglas Baroni, Anderson Miron, André, Marco Aurélio Dutra, Altivo Monteiro, Rafael Araújo, Carlos Alberto, Guilherme, Vitor, Adriano, João, Stefan Vajgel e Milton Gonçalves Jr., pela troca de idéias e pela amizade.

Um agradecimento especial a Celina Barbosa pela microscopia eletrônica realizada no Instituto de Macromoléculas da UFRJ e pela ajuda com a bibliografia de membranas. Agradeço também a Beth e as demais funcionárias do Departamento de Membranas do IEN, pela ajuda no preparo das amostras.

Aos amigos do grupo de pesquisa de ultrassom Manoel Fonseca, Carlos Lamy, Geraldo, Daniel Martorelli e aos funcionários da manutenção pela elaboração e fabricação do tanque de imersão e por todas as contribuições durante as reuniões de grupo.

A CNEN pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho e à direção do Instituto de Engenharia Nuclear.

E a todos que de alguma forma contribuíram indiretamente para este trabalho.

*“A vida só é possível reinventada.”*

(Cecília Meireles)  
Resumo da Dissertação apresentada ao IEN/CNEN como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MEDIDA DE TAMANHO DE PORO EM MEMBRANA POLIMÉRICA DE  
MICROFILTRAÇÃO UTILIZANDO TÉCNICA ULTRASSÔNICA E REDES NEURAIAS  
ARTIFICIAIS

Carla de Souza Lucas

Setembro/2009

Orientadores: Marcelo de Siqueira Queiroz Bittencourt  
Cláudio Márcio do Nascimento Abreu Pereira

Programa: Engenharia Nuclear

O presente trabalho propõe um estudo sobre a avaliação por ultrassom do tamanho de poro em membranas poliméricas de microfiltração, utilizadas na área nuclear para a filtração de rejeitos radioativos, no tratamento de águas residuais da indústria petroquímica, na indústria eletrônica para a produção de água ultrapura para a fabricação de condutores e para lavagem de microcircuitos e em muitos outros processos de separação. Existem diversos processos para medidas de tamanhos de poros em membranas, dentre estes, microscopia eletrônica, ponto de bolha e porosimetria por intrusão de mercúrio, porém a maioria destes utiliza técnicas destrutivas, de custo elevado ou de grande tempo de análise. A proposta deste trabalho é medir tamanho de poro utilizando técnica ultrassônica no domínio da frequência e redes neurais artificiais. Foi utilizado um gerador/receptor de pulsos ultrassônicos, um transdutor de 25 MHz, um tanque de imersão e membranas microporosas de tamanhos de poros 0,2  $\mu\text{m}$ , 0,4  $\mu\text{m}$ , 0,6  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  e 12  $\mu\text{m}$ . Os sinais ultrassônicos após percorrerem a membrana, voltam ao transdutor (emissor/receptor) trazendo informações da interação do sinal com as membranas. Estes sinais foram utilizados para o treinamento de redes neurais, e estas forneceram a precisão necessária para a distinção dos mesmos. Logo após, foi feita a comparação desta técnica com a de microscopia eletrônica de varredura. O experimento mostrou resultados muito próximos aos resultados obtidos com o MEV, o que indicou que a técnica estudada pode medir tamanho de poro em membrana



polimérica com boa precisão e repetibilidade. Por ser uma técnica não destrutiva poder ser usada em linha de produção.

Abstract of Dissertation presented to IEN/CNEN as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## MEASURE OF PORE SIZE IN MICROFILTRATION POLYMERIC MEMBRANE USING ULTRASONIC TECHNIQUE AND ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

Carla de Souza Lucas

September/2009

Advisors: Marcelo de Siqueira Queiroz Bittencourt

Cláudio Márcio do Nascimento Abreu Pereira

Program: Nuclear Engineering

This work presents a study of the pore size in microfiltration polymeric membranes, used in the nuclear area for the filtration of radioactive liquid effluent, in the residual water treatment of the petrochemical industry, in the electronic industry for the ultrapure water production for the manufacture of conductors and laudering of microcircuits and in many other processes of separation. Diverse processes for measures of pores sizes in membranes exist, amongst these, electronic microscopy, of bubble point and mercury intrusion porosimetry, however the majority of these uses destructive techniques, of high cost or great time of analysis. The proposal of this work is to measure so great of pore being used ultrasonic technique in the time domain of the frequency and artificial neural networks. A receiving/generator of ultrasonic pulses, a immersion transducer of 25 MHz was used, a tank of immersion and microporous membranes of pores sizes of 0,2  $\mu\text{m}$ , 0,4  $\mu\text{m}$ , 0,6  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  and 12  $\mu\text{m}$ . The ultrasonic signals after to cover the membrane, come back to the transducer (emitting/receiving) bringing information of the interaction of the signal with the membranes. These signals had been used for the training of neural networks, and these had supplied the necessary precision the distinction of the same ones. Soon after, technique with the one of electronic microscopy of sweepings was made the comparison of this. The experiment showed very resulted next to the results gotten with the MEV, what it indicated that the studied technique is ideal for measure of pore size in membranes for being not destructive and of this form to be able to be used also on-line of production.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Representação esquemática dos tipos de membranas quanto à estrutura. [BAKER, 2004].....	08
<b>Figura 2.2:</b> Representação esquemática da membrana microporosa e da técnica de preparo por gravação [BAKER, 2004].....	10
<b>Figura 2.3:</b> Representação esquemática do método de preparo e da membrana microporosa pela técnica de expansão de película [BAKER, 2004].....	11
<b>Figura 2.4:</b> Sinal no domínio do tempo. Reflexão A referente a superfície da membrana e reflexão B sinais que atravessam a membrana [RAMASWAMY, 2004].....	18
<b>Figura 2.5:</b> Espectro de frequência de membrana de PVDF (esquerda) e MCE (direita) [RAMASWAMY, 2004].....	19
<b>Figura 2.6:</b> Representação esquemática da técnica ultrassônica de pulso-eco [BARONI, 2008].....	21
<b>Figura 2.7:</b> Representação esquemática da técnica ultrassônica de transmissão [BARONI, 2008].....	22
<b>Figura 2.8:</b> Representação esquemática da técnica de imersão [ANDREUCCI, 2008].....	23
<b>Figura 2.9:</b> Representação esquemática de onda ultrassônica longitudinal [CARVALHO, 2005].....	24
<b>Figura 2.10:</b> Representação esquemática de onda ultrassônica transversal [CARVALHO, 2005].....	25
<b>Figura 2.11:</b> Representação esquemática da onda ultrassônica de Rayleigh [CARVALHO, 2005] .....	25
<b>Figura 2.12:</b> Representação esquemática da onda ultrassônica de Love [CARVALHO, 2005].....	26

<b>Figura 2.13:</b> Representação esquemática da onda ultrassônica de Lamb [CARVALHO, 2005].....	26
<b>Figura 2.14:</b> Velocidade de fase e de grupo [BRAY, 1997].....	29
<b>Figura 2.15:</b> Representação esquemática de um neurônio [FERNEDA, 2006].....	35
<b>Figura 2.16:</b> Representação de uma RNA [MENDES, 1998].....	37
<b>Figura 2.17:</b> Modelo matemático de um neurônio não-linear [FERNEDA, 2006]....	38
<b>Figura 3.1:</b> Fotografias da superfície das membranas relacionadas na tabela 3.1 em tamanhos de poros crescentes. a) 0,2 $\mu\text{m}$ ; b) 0,4 $\mu\text{m}$ ; c) 0,6 $\mu\text{m}$ ; d) 8 $\mu\text{m}$ ; e) 10 $\mu\text{m}$ ; f) 12 $\mu\text{m}$ .....	43
<b>Figura 3.2:</b> Máscara de uma membrana de tamanho de poro de 8 $\mu\text{m}$ .....	44
<b>Figura 3.3:</b> Planilha eletrônica que apresenta os poros contados pelo programa imagem pro.....	44
<b>Figura 3.4:</b> Distribuição de tamanhos de poros das membranas microporosas analisadas.....	45
<b>Figura 3.5:</b> Aparato Experimental: EXPLORER II, monitor, tanque de imersão e termostato.....	47
<b>Figura 3.6:</b> Aparelho gerador e receptor de pulsos ultrassônicos.....	48
<b>Figura 3.7:</b> Sinal ultrassônico no domínio do tempo e seu espectro de frequências obtidos pelo Software MUIS32, mostrados simultaneamente.....	49
<b>Figura 3.8:</b> Configurações do sistema utilizadas em todas as medidas.....	49
<b>Figura 3.9:</b> Tanque de imersão: Detalhe dos transdutores (a) e porta-amostras (b)	50

<b>Figura 3.10:</b> Sinais ultrassônicos do transdutor de 25 MHz fornecidos pelo fabricante: Sinal no domínio do tempo (a) e Espectro de frequências (b).....	51
<b>Figura 3.11:</b> Pulso inicial medido antes de cada aquisição de medidas nas membranas.....	52
<b>Figura 3.12:</b> Arquivo de treinamento da RNA. ....	55
<b>Figura 3.13:</b> Representação dos 16 espectros de frequências atribuídos aos tamanhos de poros para a aprendizagem da RNA.....	56
<b>Figura 4.1:</b> Sinais ultrassônicos do pulso inicial e da membrana de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ no ponto 1.....	58
<b>Figura 4.2:</b> Sinais no domínio do tempo e espectro de frequências da membrana de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ .....	60
<b>Figura 4.3:</b> Espectros de frequências dos pontos 1, 3 e 5 das membranas de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ .....	62
<b>Figura 4.4:</b> Espectros de frequências dos pontos 2 e 4 das membranas de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ .....	63
<b>Figura 4.5:</b> Espectros de frequências dos pontos 7 e 8 da membrana de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ .....	63
<b>Figura 4.6:</b> Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ .....	65
<b>Figura 4.7:</b> Sinais da diferença dos espectros dos pontos 1, 2 e 4 pelo pulso inicial da membrana de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ .....	66
<b>Figura 4.8:</b> Sinais da diferença dos espectros dos pontos 3 e 5 pelo pulso inicial da membrana de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ .....	66
<b>Figura 4.9:</b> Sinais da diferença dos espectros dos pontos 6, 7 e 8 pelo pulso inicial da membrana de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ .....	66
<b>Figura 4.10:</b> Histogramas da membrana de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ : a) obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.....	71

<b>Figura 4.11:</b> Histograma da membrana de tamanho de poro 0,4 $\mu\text{m}$ : obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.....	73
<b>Figura 4.12:</b> Histograma da membrana de tamanho de poro 0,6 $\mu\text{m}$ : a) obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.....	74
<b>Figura 4.13:</b> Histograma da membrana de tamanho de poro 8 $\mu\text{m}$ : a) obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.....	76
<b>Figura 4.14:</b> Histograma da membrana de tamanho de poro 10 $\mu\text{m}$ : a) obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.....	77
<b>Figura 4.15:</b> Histograma da membrana de tamanho de poro 12 $\mu\text{m}$ : a) obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.....	78
<b>Figura A.1:</b> Espectros de frequências das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 0,4 $\mu\text{m}$ .....	86
<b>Figura A.2:</b> Espectros de frequências das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 0,6 $\mu\text{m}$ .....	87
<b>Figura A.3:</b> Espectros de frequências das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 8 $\mu\text{m}$ .....	88
<b>Figura A.4:</b> Espectros de frequências das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 10 $\mu\text{m}$ .....	89
<b>Figura A.5:</b> Espectros de frequências das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 12 $\mu\text{m}$ .....	90
<b>Figura A.6:</b> Sinais no domínio do tempo das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 0,4 $\mu\text{m}$ .....	91
<b>Figura A.7:</b> Sinais no domínio do tempo das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 0,6 $\mu\text{m}$ .....	92
<b>Figura A.8:</b> Sinais no domínio do tempo das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 8 $\mu\text{m}$ .....	93
<b>Figura A.9:</b> Sinais no domínio do tempo das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 10 $\mu\text{m}$ .....	94

<b>Figura A.10:</b> Sinais no domínio do tempo das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 12 $\mu\text{m}$ .....	95
<b>Figura A.11:</b> Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 0,4 $\mu\text{m}$ .....	96
<b>Figura A.12:</b> Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 0,6 $\mu\text{m}$ .....	97
<b>Figura A.13:</b> Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 8 $\mu\text{m}$ .....	98
<b>Figura A.14:</b> Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 10 $\mu\text{m}$ .....	99
<b>Figura A.15:</b> Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 12 $\mu\text{m}$ .....	100
<b>Figura A.16:</b> Resultados obtidos dos testes da RNA com as medidas das membranas. Tamanhos de poros: a) 0,2 $\mu\text{m}$ ; b) 0,4 $\mu\text{m}$ ; c) 0,6 $\mu\text{m}$ ; d) 8 $\mu\text{m}$ ; e) 10 $\mu\text{m}$ e f) 12 $\mu\text{m}$ .....	101

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Principais métodos de caracterização de membranas microporosas [HABERT, 2006].....	13
<b>Tabela 3.1:</b> Membranas Filtrantes Isoporosas.....	43
<b>Tabela 4.1:</b> Resultados do treinamento para diferentes arquiteturas de RNA – Sinal Completo (Pulso inicial + sinal da membrana).....	68
<b>Tabela 4.2 -</b> Resultados do treinamento para diferentes arquiteturas de RNA (sinal da membrana).....	69
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$ ).....	72
<b>Tabela 4.4:</b> Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 0,4 $\mu\text{m}$ ).....	73
<b>Tabela 4.5:</b> Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 0,6 $\mu\text{m}$ ).....	75
<b>Tabela 4.6:</b> Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 8 $\mu\text{m}$ ).....	76
<b>Tabela 4.7:</b> Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 10 $\mu\text{m}$ ).....	77
<b>Tabela 4.8:</b> Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 12 $\mu\text{m}$ ).....	78

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA .....	3
1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA .....	3
1.3 ESCOPO DA PESQUISA.....	5
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	6
<b>2.1.1 Morfologia das membranas.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1.2 Métodos de preparação de membranas microporosas isotrópicas .....</b>	<b>8</b>
2.1.2.1 Técnica de gravação (track-etching) .....	9
2.1.2.2 Técnica de expansão de película (expanded-film) .....	11
2.1.2.3 Técnica de lixiviação do molde (template leaching) .....	12
<b>2.1.3 Caracterização de membranas.....</b>	<b>12</b>
2.1.3.1 Microscopia eletrônica.....	14
2.1.3.2 Ponto de bolha .....	15
2.1.3.3 Porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio .....	16
2.1.3.4 Caracterização de membranas por técnicas ultrassônicas .....	17
2.2 TÉCNICAS ULTRASSÔNICAS.....	19
<b>2.2.1 Transdutores.....</b>	<b>20</b>
2.2.1.1 Técnica ultrassônica de pulso-eco.....	21
2.2.1.2 Técnica ultrassônica de transmissão.....	22
2.2.1.3 Técnica ultrassônica de imersão.....	22
<b>2.2.2 Ondas acústicas.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.3 Impedância acústica.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2.4 Velocidade de propagação.....</b>	<b>28</b>
<b>2.2.5 Atenuação de ondas ultrassônicas.....</b>	<b>30</b>
2.3 INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL.....	34



<b>2.3.1 Redes Neurais Biológicas.....</b>	<b>34</b>
<b>2.3.2 Redes Neurais Artificiais.....</b>	<b>36</b>
2.3.2.1 Tipos de Redes Neurais Artificiais.....	39
<b>3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>42</b>
3.1 AMOSTRAS.....	42
3.2 EXPERIMENTO.....	47
3.3 METODOLOGIA.....	51
3.3.1 Metodologia de medidas e análise.....	51
3.3.2 Metodologia de análise utilizando Redes Neurais Artificiais.....	54
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
4.1 ANÁLISE TEÓRICA DAS MEDIDAS.....	57
4.2 ANÁLISE UTILIZANDO REDES NEURAIIS.....	67
4.3 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS FORNECIDOS PELAS REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS COM OS RESULTADOS OBTIDOS APÓS MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	70
<b>4.3.1 Medida de tamanho de poro 0,2 <math>\mu\text{m}</math>.....</b>	<b>71</b>
<b>4.3.2 Medida de tamanho de poro 0,4 <math>\mu\text{m}</math>.....</b>	<b>72</b>
<b>4.3.3 Medida de tamanho de poro 0,6 <math>\mu\text{m}</math>.....</b>	<b>74</b>
<b>4.3.4 Medida de tamanho de poro 8 <math>\mu\text{m}</math>.....</b>	<b>75</b>
<b>4.3.5 Medida de tamanho de poro 10 <math>\mu\text{m}</math>.....</b>	<b>76</b>
<b>4.3.6 Medida de tamanho de poro 12 <math>\mu\text{m}</math>.....</b>	<b>78</b>
<b>5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>82</b>
<b>APÊNCICE A.....</b>	<b>86</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>102</b>
<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>103</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas têm conquistado um espaço importante como técnica de separação viável e segura. Sendo utilizados em diferentes setores, como exemplo: na indústria química, na área médica, na biotecnologia, em indústrias alimentícias e farmacêuticas e no tratamento de águas industriais e municipais. As membranas de microfiltração ocupam um lugar de destaque no mercado de membranas com aplicações na esterilização de águas, filtração do ar entre outras.

Saber o tamanho de poro das membranas é de grande utilidade para definir a aplicabilidade das mesmas. Existem diversas técnicas para medida de tamanho de poro e distribuição de tamanho de poro em membrana, porém, a maior parte destas é destrutiva sendo a análise feita por amostragem ou utilizando equipamentos de custo elevado.

Dentro das pesquisas de tamanhos de poros vários métodos de caracterização de membranas foram revistos por Nakao (1994). O método de observação por microscopia eletrônica caracteriza diretamente a estrutura do poro da imagem, através da medida direta do tamanho de poro da fotografia obtida pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O método de ponto de bolha é baseado na medida da pressão necessária para fazer escoar um gás através de uma membrana cujos poros se encontram preenchidos por um líquido (este método pode medir poros ativos e a distribuição de tamanho de poros quando a pressão é aumentada). A termoporometria é um método onde a temperatura da solidificação do líquido e/ou do derretimento contínuo é mais baixa em poros menores e assim medindo o termodiagrama de congelação e/ou de derretimento, o tamanho do poro e sua distribuição podem ser determinados. O último método revisto por Nakao foi baseado no transporte molecular através de uma membrana.

Varias pesquisas utilizando ensaios não destrutivos no estudo de membranas vem sendo feitas. Um problema grave na utilização de membranas é o declínio do fluxo durante a operação, conduzindo uma diminuição significativa no desempenho das mesmas. Medidas (em tempo real) da compactação da membrana e do desempenho a exposição de gás de alta pressão foram feitas por Reinsch et al. (2000). Este grupo de pesquisas desenvolveu uma técnica baseada na

reflectometria ultrassônica no domínio do tempo. A técnica foi utilizada para caracterizar mudanças na espessura e entupimentos de poros. A habilidade do sistema de medir simultaneamente o comportamento mecânico e o transporte de gás durante a exposição de gás de alta pressão fornece uma melhor compreensão da compactação da membrana e do declínio de fluxo possibilitando a modelagem de efeitos, condições de funcionamento e de características estruturais na deformação viscoelástica no desempenho de membranas poliméricas assimétricas. Outros estudos relacionados a entupimentos em membrana também foram feitos por Jianxin e Sanderson (2002), a técnica desenvolvida foi capaz de distinguir de modo individual a produção da “sujeira” através de estudos no domínio do tempo em membranas de microfiltração, sendo feitas medidas em tempo real.

Outro grupo de pesquisa [Ramaswamy et al., 2004] utilizou a técnica ultrassônica de reflectometria para medir tamanho de poros em membranas poliméricas de microfiltração. As medidas foram verificadas no domínio da frequência, onde foi observado que com o aumento do tamanho do poro ocorria um aumento significativo na atenuação da frequência. O grupo também utilizou uma rede neural artificial (RNA) de modelo simples para determinar o tamanho do poro de membranas de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) e MCE (Mistura de Ésteres de Celulose) de tamanho de poro na faixa de  $0,1\mu\text{m}$  a  $0,6\mu\text{m}$ , baseado na amplitude do sinal da onda ultrassônica.

O uso de modelos de redes neurais artificiais vem sendo desenvolvido e tem emprego em diversas áreas de conhecimento tais como: Ciência da Computação, Lingüística, Matemática, Neurofisiologia, Psicologia, Música, Membranas entre outros. Sendo esses modelos utilizados no controle de processos, predição de séries temporais, otimização de problemas, problemas de classificação e processamento de imagens e sinais, problemas de tomada de decisões em diagnóstico médico, identificação de cenários em plantas industriais (transientes/acidentes em uma planta nuclear). E no caso deste trabalho, a rede neural, foi utilizada para fornecer a precisão necessária para a distinção dos tamanhos de poros das membranas analisadas.

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

O rejeito radioativo é gerado em vários estágios do ciclo do combustível nuclear, que inclui a mineração e a trituração do mineral de urânio, fabricação do combustível, operação do reator e combustível gasto em reprocessamento. Além destas fontes, o rejeito radioativo é produzido em consequência do uso crescente dos isótopos radioativos na medicina, indústrias e agricultura.

Muitas centrais energéticas tratam o efluente líquido de baixo nível de radiação pela evaporação direta do rejeito líquido, pela filtração, pela troca iônica convencional ou pela utilização de uma combinação destes. A limitação destes processos gera quantidades significativas de rejeito radioativo e o efluente líquido tratado não é puro o bastante para ser descarregado ou reciclado ambientalmente. Nos últimos dez anos, a tecnologia de membranas foi introduzida gradualmente em centrais energéticas nucleares para o tratamento do rejeito radioativo [PABBY, 2008].

O desenvolvimento contínuo dos processos com membranas, aplicados a tecnologias nucleares, é de grande interesse. Novas membranas, mais resistentes a produtos químicos e técnicas anti-sujeira já estão disponíveis, fazendo esta tecnologia viável para o processamento de rejeito radioativo. O desempenho destes sistemas é comparável às tecnologias de processamento convencionais.

A experiência mostra que cada aplicação de tratamento de rejeitos radioativos exige um sistema de tratamento feito sob medida e que é difícil projetar uma unidade inteiramente versátil que tenha a capacidade de processar substâncias diferentes. Os métodos utilizando membranas podem ser complementares ou substituir as técnicas tradicionais. Sistemas de osmose reversa, ultrafiltração e microfiltração já se encontram instalados e estão operando com sucesso em diversos PWR (Reator a água pressurizada).

## 1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA

Este trabalho dá continuidade à linha de pesquisa do Laboratório de Ultrassom do Instituto de Engenharia Nuclear (LABUS/IEN) onde se busca analisar o

pulso ultrassônico no domínio da frequência para caracterização de materiais. Duas dissertações já foram apresentadas nesta área utilizando materiais cerâmicos (BARONI, 2008; LEAL, 2009). Neste trabalho, será utilizada a mesma técnica, porém utilizando membranas isoporosas poliméricas de microfiltração de tamanhos de poros que variam de 0,2  $\mu\text{m}$  a 12  $\mu\text{m}$  e de espessura 10  $\mu\text{m}$  (espessura muito menor que os materiais habitualmente analisados), transdutores de frequências mais elevadas (25 MHz) e técnica de imersão.

Neste trabalho foi verificado se ocorrem ou não mudanças na forma e na amplitude do sinal ultrassônico após este percorrer as membranas de tamanho de poros diferentes. Como o sinal ultrassônico emitido percorre a membrana, o sinal recebido carrega diversas informações sobre a influência da membrana no padrão da onda de ultrassônica. Assim, analisando-se características da onda recebida espera-se obter informações sobre o tamanho de poro e distribuição de tamanho de poro da membrana. Associando assim os sinais obtidos no domínio da frequência a tamanhos de poros. Também é esperado que a rede neural artificial consiga reconhecer os padrões ultrassônicos obtidos das membranas isoporosas de microfiltração pela técnica de pulso-eco, para estimar o tamanho de poro, caracterizando as propriedades morfológicas das membranas (distribuição de tamanho de poros e tamanho de poros).

Neste trabalho foi analisado principalmente o tamanho de poro das membranas. Pois o principal objetivo de se produzir membranas com estrutura porosa, isotrópica, ou não, é obter uma barreira seletiva capaz de promover a separação com base na dimensão dos poros, para isso é necessário saber o tamanho de poro das membranas. Neste trabalho não foram analisadas propriedades de transporte.

O objetivo deste trabalho é utilizar a técnica ultrassônica no domínio da frequência juntamente com Redes Neurais Artificiais, para medir o tamanho dos poros e a distribuição de tamanho de poros em membranas poliméricas, itens que permitem determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar através de seus poros. O desenvolvimento desta técnica possibilita avaliar as membranas em linha de produção, aumentando o nível de confiança das mesmas, pois poderão ser inspecionadas quantas membranas forem necessárias em curto espaço de tempo.

### 1.3 ESCOPO DA PESQUISA

O trabalho está dividido em cinco capítulos do seguinte modo:

No capítulo 1 foram feitas algumas considerações gerais sobre membranas, técnicas ultrassônicas e redes neurais artificiais, assim como foram apresentados os objetivos da pesquisa e sua aplicação na área nuclear.

O capítulo 2 consiste de uma pesquisa bibliográfica sobre processos de separação por membranas, ultrassom e redes neurais artificiais. Foram vistos métodos de preparação e de caracterização de membranas, foi feito também um breve estudo de ondas e impedância acústicas, velocidade e atenuação de ondas ultrassônicas e redes neurais biológicas e artificiais.

No capítulo 3 foi descrito o procedimento experimental, as amostras, o experimento e a metodologia de análise.

No capítulo 4 foi feita à análise dos resultados utilizando a técnica ultrassônica e redes neurais artificiais e a comparação com a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

E o capítulo 5, está voltado para as conclusões e sugestões para pesquisas futuras.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica dos processos de separação por membranas, da morfologia e dos métodos de preparação e caracterização de membranas. Foi feita também uma revisão das técnicas ultrassônicas, incluindo transdutores, ondas acústicas, impedância acústica, velocidade de propagação e atenuação de ondas ultrassônicas, e, também foi feita uma breve revisão de inteligência artificial sendo comentadas as redes neurais biológicas e artificiais e seus tipos.

### 2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas (PSM) apresentam uma série de vantagens como economia de energia, seletividade, separação de compostos termolábeis (que se decompõe no aquecimento) e simplicidade de operação e escalonamento [HARBET, 2006].

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de duas classes distintas de materiais: os materiais orgânicos, na maior parte polímeros, e os inorgânicos como metais e cerâmicos. As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes do que as membranas poliméricas. Entretanto, em virtude de maior versatilidade em se obter diferentes morfologias e de apresentarem menor custo, as membranas poliméricas são as mais utilizadas, apresentando perspectivas significativas de crescimento de mercado.

Em processos que utilizam membranas porosas a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso de processos como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (D). Além disso, as espécies presentes devem ser, na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana.

A microfiltração (MF) é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa de 0,1

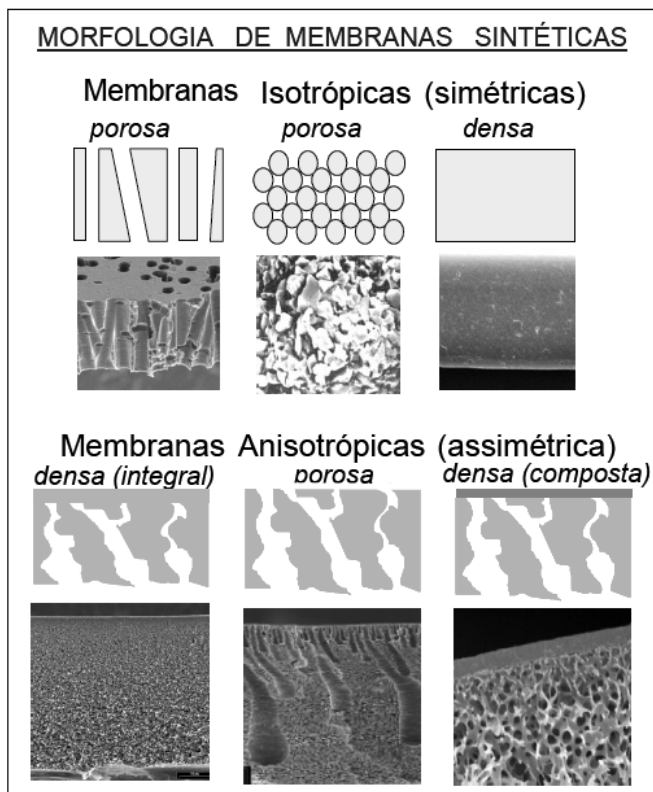
a 10  $\mu\text{m}$ , sendo, portanto indicado para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Como as membranas de MF são relativamente abertas, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar. Na MF o solvente e todo o material solúvel permeia a membrana. Apenas o material em suspensão é retido.

### **2.1.1 Morfologia das Membranas**

As membranas poliméricas podem ser classificadas segundo diversos critérios. Em relação a sua morfologia, elas podem ser denominadas isotrópicas (simétricas), quando as suas propriedades são constantes ao longo da seção transversal; ou anisotrópicas (assimétricas), quando a morfologia e, portanto as suas propriedades variam ao longo da seção transversal. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação. A Figura 2.1 mostra a representação esquemática de membranas isotrópicas e anisotrópicas [BAKER, 2004].

As membranas simétricas podem ser densas (homogêneas) ou porosas (heterogêneas), sendo que as porosas apresentam porosidade uniforme ao longo da sua espessura. Por sua vez, as membranas assimétricas apresentam um gradiente de porosidade ao longo de sua espessura, podendo ser totalmente porosas ou formadas por dupla camada constituída de uma parte densa, responsável pela seletividade, e outra porosa que funciona como suporte, estas membranas são denominadas assimétricas integrais. Quando a camada superior da membrana e o suporte poroso são feitos por materiais diferentes, a membrana é denominada composta. As características da superfície da membrana é que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa [HABERT, 2006].





**Figura 2.1:** Representação esquemática dos tipos de membranas quanto à estrutura. [BAKER, 2004].

No caso de membranas porosas as características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva.

### 2.1.2 Métodos de Preparação de Membranas Microporosas Isotrópicas

As membranas microporosas isotrópicas têm fluxos mais elevados do que as membranas isotrópicas densas e são amplamente utilizadas como membranas de microfiltração.

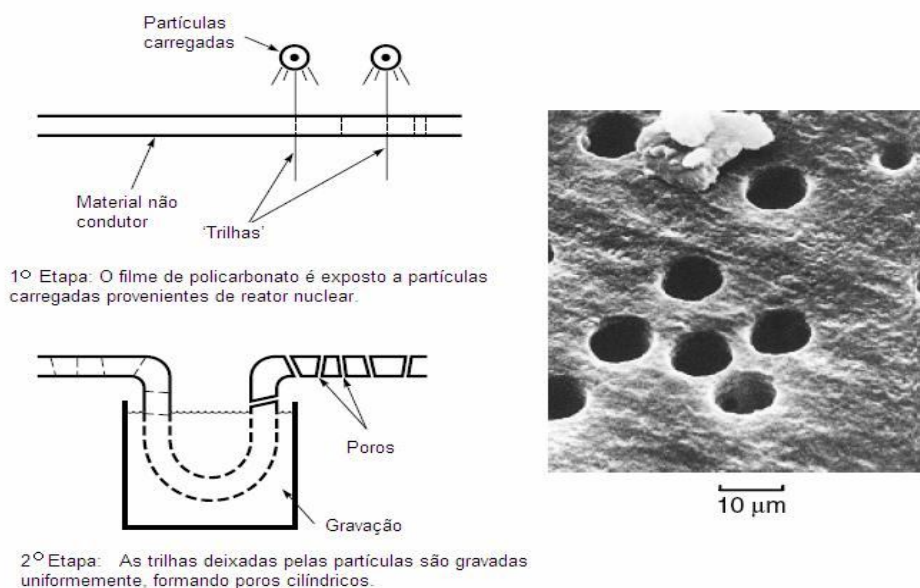
Uma membrana microporosa isotrópica é muito similar, na estrutura e na função, a um filtro convencional. Tem uma estrutura rígida, com distribuição de poros aleatória. Entretanto, estes poros diferem de um filtro convencional sendo

extremamente pequenos, na ordem de 0,1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A separação de solutos pelas membranas microporosas é principalmente em uma função do tamanho dos poros e da distribuição dos poros. Geralmente, somente as moléculas que diferem consideravelmente no tamanho podem ser separadas eficazmente pelas membranas microporosas, por exemplo, na ultrafiltração e na microfiltração.

Diferentes técnicas estão disponíveis para a preparação de membranas sintéticas. A seguir serão descritas algumas destas técnicas que podem ser utilizadas no preparo de membranas poliméricas microporosas isotrópicas.

#### 2.1.2.1 Técnica de Gravação (Track-Etching)

As membranas obtidas pela técnica de gravação (track-etching) foram desenvolvidas pela *General Electric Corporation Schenectady Laboratory*. O processo de preparação por esta técnica, realizado em duas etapas, é ilustrado na Figura 2.2. Primeiramente, uma película fina densa do polímero é exposta a radiação de alta energia, irradiada com partículas de fissão, de um reator nuclear ou de outra fonte de radiação. Estas partículas passam através da película, quebrando cadeias poliméricas e formando trilhas no filme polimérico. Estas trilhas são muito mais suscetíveis ao ataque químico do que o polímero. Assim quando a película é colocada em uma solução de um ácido ou em uma base, ocorrerá a erosão das trilhas formadas durante o bombardeamento, formando os poros. O tempo de imersão do filme na solução determina o diâmetro do poro [BAKER, 2004].



**Figura 2.2: Representação esquemática da membrana microporosa e da técnica de preparo por gravação [BAKER, 2004].**

Uma característica desta técnica é que os poros são cilindros uniformes que atravessam a membrana perpendicularmente. A tortuosidade da membrana é, conseqüentemente perto de 1 porque os poros apresentam o mesmo diâmetro na seção transversal.

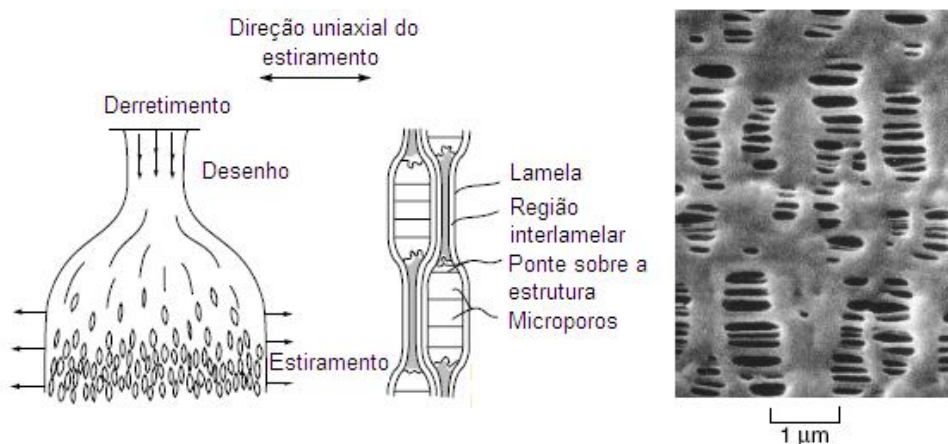
A porosidade do filme depende diretamente do tempo de exposição do filme ao bombardeamento. Com o aumento do tempo podem ser formadas trilhas de nucleação próximas originando poros maiores, pela interconexão de dois ou mais poros. Para minimizar este efeito, o tempo é reduzido e, conseqüentemente, a porosidade da membrana é baixa, aproximadamente 5% ou menos. Esta baixa porosidade resulta em baixos fluxos.

Estas membranas são quase um filtro de tela perfeito e são amplamente utilizadas para medir o número e o tipo de partículas suspensas no ar ou na água. Um volume conhecido de líquidos é filtrado através da membrana, e todas as partículas maiores do que o diâmetro do poro são retidas na superfície da membrana. Os principais polímeros usados na preparação destas membranas são policarbonato ou poliéster. O policarbonato é usado freqüentemente com esta finalidade por causa de suas excelentes propriedades mecânicas; e como solução para gravação pode ser utilizado hidróxido de sódio.

### 2.1.2.2 Técnica de Expansão de Película (Expanded-Film)

Nesta técnica as membranas microporosas são obtidas através de um processo de orientação e tratamento térmico de recozimento do filme polimérico. Normalmente, são utilizados como materiais polímeros cristalinos. Um grande número de fabricantes produz membranas porosas por esta técnica.

O desenvolvimento original foi devido a um grupo da Celanese, que desenvolveu membranas microporosas de polipropileno por este processo patenteado sob o nome comercial de Celgard. Na primeira etapa do processo, uma película altamente orientada é produzida pela extrusão do polipropileno a temperatura próxima ao seu ponto de fusão e a temperatura é diminuída bem rápido (como pode ser visto na Figura 2.3). Os polímeros cristalinos e semi-cristalinos são alinhados então no sentido da orientação. Após resfriar e aquecer, a película é esticada uma segunda vez, até 300%. Durante este segundo alongamento as regiões amorfas entre os cristais do polímero são deformadas, formando vazios com largura na faixa de 200 a 2500 Å, entre os cristais do polímero. O tamanho do poro da membrana é controlado pela velocidade e pela extensão da segunda etapa do alongamento [BAKER, 2004].



**Figura 2.3: Representação esquemática do método de preparo e da membrana microporosa pela técnica de expansão de película [BAKER, 2004].**

### 2.1.2.3 Técnica de Lixiviação do Molde (Template Leaching)

Lixiviação do molde é um outro método de produzir as membranas microporosas isotrópicas a partir de polímeros insolúveis tais como o polietileno, polipropileno e poli(tetrafluoretileno). Neste processo é preparada uma mistura do polímero fundido com um componente lixiviável (solúvel). Com o objetivo de dispersar finamente o componente solúvel na matriz polimérica, a mistura é periodicamente homogeneizada, extrudada e peneirada diversas vezes antes da extrusão final como uma película fina. Após a formação da película, o componente lixiviável é removido com um solvente apropriado, formando os poros da membrana, e é dada forma a membrana microporosa. O componente lixiviável pode ser um sólido solúvel de baixo peso molecular, um líquido como a parafina líquida, ou mesmo um material polimérico tal como o poliestireno.

### 2.1.3 Caracterização de Membranas

Independente da técnica empregada no preparo de uma membrana é sempre importante a sua caracterização. Só assim é possível determinar o tipo de aplicação em que pode ser utilizada. [HABERT, 2006]. Em meios porosos tradicionais, os parâmetros mais usuais para a caracterização são: o tamanho médio de poros, a distribuição de tamanho de poros, a porosidade, a tortuosidade e a área superficial específica.

Uma membrana porosa está caracterizada se forem conhecidos os seguintes parâmetros: porosidade superficial, tamanho e distribuição de tamanho de poros. Qualquer que seja a técnica de caracterização empregada um dos problemas a ser enfrentado é a definição da forma e da geometria dos poros da membrana. Os poros, via de regra, são irregulares.

Independente da forma dos poros é importante que os poros sejam passantes. Somente estes poros contribuem para o fluxo permeado.

As diferentes técnicas de caracterização de membranas porosas permitem a determinação de parâmetros de duas naturezas:

- Parâmetros relacionados a morfologia da membrana, como tamanho de poro, distribuição de tamanho de poros, espessura efetiva da pele e porosidade superficial.
- Parâmetros relacionados com a permeabilidade e seletividade, como curva de retenção e fluxo permeado.

Os principais métodos de caracterização de membranas porosas são apresentados resumidamente na tabela 2.1 [HABERT, 2006].

**Tabela 2.1: Principais métodos de caracterização de membranas microporosas [HABERT, 2006].**

Método	Princípio	Tamanho de Poros	Limitações	Vantagens	M/P*
Microscopia eletrônica	Observação	>500Å	Boa definição para poros >500Å	DTP (Distribuição Tamanho de poros)	M
Porosimetria de mercúrio	Equilíbrio, Pressão e tensão superficial	7,5 µm a 20Å	Pressões elevadas e anisotropia	Rapidez, DTP	M
Adsorção e dessorção de gás	Condensação capilar/tensão superficial	500 a 15Å	Equilíbrio lento e anisotropia	Determina a DTP	M
Termoporometria	Abaixamento da temperatura de fusão	1500 a 15Å	Interação líq./polímero e anisotropia	Não há secagem e compressão	M
Permeabilidade	Escoamento de um fluido	ampla	Só valores médios podem ser obtidos	Equipamentos simples e rapidez	P
Ponto de bolha	Tensão superficial		Poros >1000Å	Rapidez	M
Permeação gás-líquido	Desobstrução do poro quando pressão externa > tensão superficial.	>300Å	Não é sensível para poros pequenos	Determina poro máximo e DTP	P/M
Perporometria	Condensação capilar/perm. de gases	300 a 20Å	Interação penetrante/polímero	Determina DTP	P/M
Rejeição parcial de solutos	Relação entre retenção e tamanho de poro(r)	ampla	Relação MM/tamanho e deformação molécula	Determina DTP	P

(\*) M – Parâmetros relacionados com a morfologia da membrana e P – Parâmetros relacionados com a permeabilidade

Existe um número considerável de técnicas de caracterização de membranas porosas, como pode ser visto na tabela 2.1. As membranas de microfiltração são caracterizadas por algumas destas técnicas. Serão discutidas, a seguir, as técnicas de microscopia, ponto de bolha, porosimetria por intrusão de mercúrio, e também, uma técnica ultrassônica, que estão relacionadas à morfologia de membranas microporosas [MULDER, 1991].

### 2.1.3.1 Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito simples e útil para caracterizar as membranas de microfiltração. Uma imagem desobstruída e concisa da membrana pode ser obtida nos termos da camada superior, da secção transversal e da parte inferior. A porosidade, o tamanho do poro e a distribuição do tamanho do poro podem, também, ser estimadas das fotografias. A técnica de preparação não influencia a estrutura porosa real.

Basicamente são utilizadas duas técnicas microscópicas para caracterização de membranas: a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ambas as técnicas permitem uma caracterização rápida e precisa da estrutura porosa de membranas de microfiltração. O limite de resolução dos microscópios eletrônicos de varredura está por volta de 0,01  $\mu\text{m}$  (10nm) e, por este motivo, é possível uma boa caracterização de membranas de microfiltração que apresentam poros na faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ .

Na MET um feixe de elétrons atravessa a amostra que deve ser a ele transparente e extremamente fina (máximo de 1000 Å) requerendo preparação cuidadosa e difícil. O MET pode revelar detalhes da microestrutura por contraste de absorção de massa [KAMPF, 1986].

Já na MEV um feixe de elétrons de energia média (5-50 KeV) é incidido sobre a amostra varrendo a superfície da mesma. Estes elétrons interagem com a amostra produzindo a emissão de elétrons secundários (SEE), elétrons retroespalhados (BSE), raios-x, elétrons Auger e outros tipos de emissão [ALLEN, 1990].

Os elétrons incidentes são chamados elétrons primários (de alta energia) e os refletidos são chamados elétrons secundários. Os elétrons secundários (baixa

energia) não são refletidos, mas são liberados dos átomos na superfície. Determinam principalmente a imagem latente (o que é visto na tela ou na micrografia). Quando um material polimérico é analisado no microscópio eletrônico a amostra corre o risco de se alterar, ou mesmo queimar, devido à alta voltagem empregada para a aceleração dos elétrons. Este problema é contornado recobrendo-se a amostra com uma fina camada metálica (~300 Å), normalmente utiliza-se o ouro como recobrimento [MULDER, 1991].

### 2.1.3.2 Ponto de Bolha

O método de ponto de bolha é uma técnica muito simples e é utilizada para caracterizar os poros de maior diâmetro nas membranas de microfiltração. Os poros ativos podem ser determinados com esta técnica. Este método consiste na medida da pressão necessária para fazer escoar um gás (ar ou nitrogênio, por exemplo) através de uma membrana cujos poros se encontram preenchidos por um líquido. A parte superior do filtro é colocada em contacto com um líquido (por exemplo, água) que enche todos os poros quando a membrana é molhada e o outro lado da membrana é mantido em contato com o gás. A medida que a pressão aumenta o gás começa a penetrar, lentamente, nos poros da membrana.

O preenchimento ocorrerá primeiramente através dos poros maiores e com uma dada pressão, o raio do poro ( $r_p$ ) pode ser calculado da equação:

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta P \cos(\theta)} \quad (2.1)$$

sendo  $\gamma$  a tensão superficial na relação ar/líquido. A bolha de ar penetra no poro com o ângulo de contato  $\theta$  igual a  $0^\circ$  ( $\cos(\theta)=1$ ).

Este método pode ser usado para medir somente poros ativos de uma membrana. Os métodos de permeação e intrusão por mercúrio são extensões do método do ponto de bolha.



Nesta técnica uma desvantagem é que são obtidos resultados diferentes quando líquidos diferentes são usados para a caracterização. Além disso, a taxa de aumento da pressão e do comprimento do poro pode influenciar o resultado. As distribuições de tamanho do poro podem ser obtidas repetindo esta técnica com aumento nas etapas da pressão [MULDER, 1991].

### 2.1.3.3 Porosimetria pelo Método da Intrusão de Mercúrio

A técnica da intrusão de mercúrio é uma variação do método do ponto da bolha. A caracterização de meios porosos por intrusão de mercúrio é efetuada a partir de medidas do volume de mercúrio que penetra nos poros de uma membrana seca, em função da pressão aplicada. O método baseia-se na equação de Laplace, a qual fornece uma relação entre o raio do poro ( $r_p$ ) e a pressão (P) necessária para se vencer a tensão superficial entre o líquido (mercúrio) e o material de que é feita a membrana, ou seja:

$$r_p = -\frac{2\gamma\cos(\theta)}{P} \quad (2.2)$$

onde,  $\gamma$  é a tensão superficial mercúrio/ar e  $\theta$  o ângulo de contato do mercúrio com o polímero. Como o mercúrio não molha o polímero, o ângulo de contato é maior que  $90^\circ$  e, conseqüentemente o  $\cos(\theta)$  é negativo. Esta é a razão do sinal negativo da equação. A tensão superficial mercúrio/ar é em torno de 0,48 N/m e o ângulo de contato do mercúrio com materiais poliméricos é cerca de  $143^\circ$ . Então a equação x se reduz a:

$$r_p = \frac{4792}{P} \quad (2.3)$$

Nas pressões mais baixas, inicialmente, os poros maiores serão preenchidos com o mercúrio, ao aumentar a pressão, os poros menores serão preenchidos progressivamente de acordo com a equação 2.3. Isto continuará até que todos os poros sejam preenchidos e um valor máximo de intrusão for alcançado.

Cada pressão é relacionada a um tamanho de poro específico. Os tamanhos de poro cobertos por esta técnica variam de aproximadamente 5 nm a 10 $\mu$ m isto significa que todas as membranas de microfiltração podem ser caracterizadas.

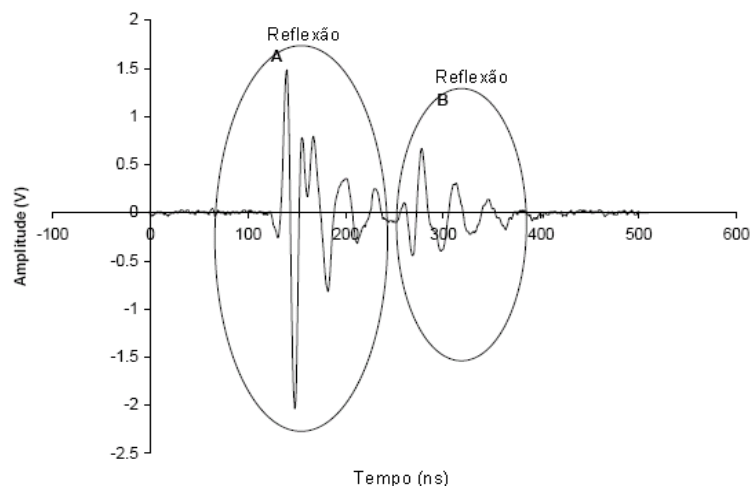
Como o volume de mercúrio pode ser medido com precisão, o método de intrusão de mercúrio permite determinar precisamente a distribuição e o tamanho de poros. Uma desvantagem do método é que o instrumento é um pouco caro e conseqüentemente não é utilizado amplamente. Outra desvantagem é que os tamanhos de poros pequenos exigem altas pressões e podem ocorrer danos a estrutura da membrana. Além disso, mede todos os poros na estrutura, incluindo os poros não passantes [MULDER, 1991].

#### 2.1.3.4 Caracterização de membranas por técnicas ultrassônicas

Um grupo de pesquisas dos EUA [RAMASWAMY et al, 2004], utilizando a Técnica Ultrassônica de Reflectometria no Domínio da Frequência (UFDR) obteve diferenças na amplitude do sinal para reflexões das membranas microporosas de PVDF e MCE, chegando a conclusão de que com o aumento do tamanho de poro a amplitude do sinal diminui. O grupo utilizou-se de uma rede neural artificial (RNA) de modelo simples para prever o tamanho do poro baseado na amplitude do sinal da onda ultrassônica.

No estudo foram utilizadas membranas simétricas de PVDF de tamanho de poro 0,1  $\mu$ m, 0,45  $\mu$ m e 0,6  $\mu$ m (de espessura 100  $\pm$  5  $\mu$ m) e membranas simétricas de MCE de tamanho de poro 0,1 $\mu$ m (de espessura 115  $\pm$  5  $\mu$ m), 0,2 $\mu$ m e 0,45  $\mu$ m (de espessura 135  $\pm$  5  $\mu$ m), um transdutor de imersão focalizado de 90 MHz unido a um aparato motorizado com explorações nas direções x, y e z (Velmex 3-axis) com 5 modos de posição no suporte. O transdutor e as amostras foram montados num sistema rígido e foi utilizado um gerador de pulsos para excitar o transdutor na faixa de 150 MHz. O estudo foi feito por pulso-eco (sendo o transdutor emissor e receptor de ondas ultrassônicas). Também foi utilizado um osciloscópio digital para a aquisição das medidas e estas transferidas para um computador. Sendo a aquisição dos dados feitas por uma rotina do programa Labview.

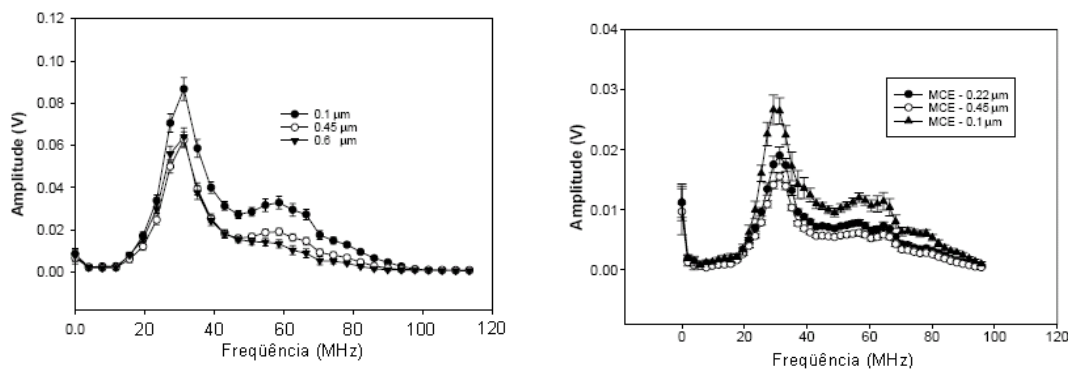
O grupo afirma que os sinais ultrassônicos no domínio do tempo da superfície da membrana (Reflexão A) e os sinais que atravessam a membrana (Reflexão B) são claramente separáveis (ver Figura 2.4). Somente os sinais que atravessam a membrana foram analisados e foram capturados 25 sinais por membrana.



**Figura 2.4: Sinal no domínio do tempo, reflexão A superfície da membrana e reflexão B sinais que atravessam a membrana [RAMASWAMY, 2004].**

As variáveis controladas durante o experimento foram qualidade da água, espessura da membrana e as variáveis de resposta foram amplitude do sinal e tempo de chegada.

Ao analisar as membranas de PVDF pode-se observar um aumento na atenuação (representada pela diminuição da amplitude) com o aumento do tamanho de poro para frequências acima de 25 MHz. A distinção das amplitudes fica mais clara na faixa de 50 MHz a 90 MHz. Já para as membranas de MCE este efeito pode ser observado para todas as frequências acima de 20 MHz, estes resultados encontram-se na Figura 2.5.



**Figura 2.5: Espectro de frequência de membrana de PVDF (esquerda) e MCE (direita) [RAMASWAMY, 2004].**

## 2.2 TÉCNICAS ULTRASSÔNICAS

O ultrassom é utilizado pela natureza por animais como morcegos, golfinhos e mariposas que emitem ondas ultrassônicas para se locomover, encontrar alimentos e fugir do perigo. O ultrassom pode ser empregado com intensidade bastante alta, pois está fora da faixa de frequências audíveis ao homem. Nas aplicações o ultrassom têm como propósito, transmitir a energia através de um meio e com isso obter informações do mesmo. Como exemplo dessas aplicações podemos citar: o ensaio não destrutivo de materiais, a medida das propriedades elásticas dos materiais, a diagnose médica entre outros exemplos.

Em 1880, os irmãos Pierre e Jacques Curie, descobriram que alguns materiais quando cortados em lâmina e submetidos a cargas mecânicas geravam cargas elétricas em superfície (efeito Piezelétrico). No ano seguinte (1881), Lippmann apresentou sua teoria de que o fenômeno Piezelétrico também deveria possuir um fenômeno inverso ou recíproco, portanto, o efeito Lippmann acontece quando ocorrem deformações mecânicas nos cristais que são submetidos a tensões elétricas. A forma mais comum de se produzir ultrassom para os ensaios não-destrutivos é a que utiliza os cristais piezelétricos, como o quartzo, o sulfato de lítio e o titanato de bário, entre outros [BERUTTI, 2004].

Alguns materiais utilizados para a produção do ultrassom são: o quartzo que é um material piezelétrico mais antigo é translúcido e duro como o vidro sendo cortado a partir de cristais. O Sulfato de Lítio que é um cristal sensível a temperatura e pouco

resistente. O Titanato de Bário e zirconato-titanato de chumbo que são materiais cerâmicos que recebem o efeito piezelétrico através de polarização. Esses dois cristais são os melhores emissores, produzindo impulsos ou ondas de grande energia, se comparadas com aquelas produzidas por cristais de quartzo. Para a inspeção ultrassônica, interessa não só a potência de emissão, mas também a sensibilidade da recepção (resolução). A frequência ultrassônica gerada pelo cristal dependerá da sua espessura, cerca de 1 mm para 4 MHz e 2 mm para 2 MHz [ANDREUCCI, 2008].

### **2.2.1 Transdutores**

De um modo geral, um transdutor é um dispositivo que converte um tipo de energia em outro. Os transdutores ultrassônicos convertem energia elétrica em energia mecânica e vice-versa. O sinal de ultrassom é gerado excitando-se um cristal piezoelétrico de um transdutor com um sinal elétrico. Do mesmo modo, quando estes transdutores recebem um sinal de ultrassom é possível medir uma variação de sinal elétrico. Como o sinal de ultrassom emitido atravessa um percurso no sistema, o sinal recebido carrega diversas informações sobre a influência do padrão da onda de ultrassom. Assim, analisando-se características da onda de ultrassom recebida é possível obter informações sobre o material que está sendo investigado. As medidas básicas realizadas nos sinais de ultrassom são: amplitude do sinal e tempo de chegada do sinal. Em geral, a velocidade do som em um meio depende da frequência fundamental do pulso ultrassônico [MASSIGNAN, 2007].

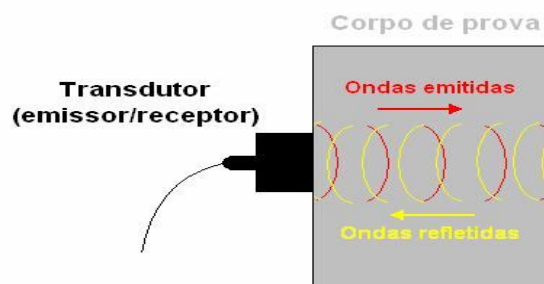
Os cristais são montados sobre uma base de suporte (bloco amortecedor) e junto com os eletrodos e a carcaça externa constituem o transdutor ou cabeçote propriamente dito [ANDREUCCI, 2008]. Aplicando-se uma tensão a uma lâmina de cristal piezoelétrico, ocorre uma deformação (expansão) positiva na espessura da lâmina. Invertendo-se a polaridade da tensão, ocorre também uma inversão na deformação, isto é, uma contração. Se for aplicada uma tensão alternada na lâmina do cristal, ela sofrerá deformações sucessivas, passando a vibrar. A lâmina se contrairá na primeira metade do ciclo da corrente alternada e se expandirá na outra metade. A frequência de vibração mecânica será a mesma da tensão alternada. Se

a lâmina for cortada do bloco de cristal, de tal forma que sua frequência de vibração natural coincida com a frequência de vibração ou tensão que lhe foi aplicada, ocorrerá o fenômeno da ressonância na lâmina e a amplitude da vibração será máxima. Neste caso, existe a transformação de energia elétrica em mecânica. [BARONI, 2008]. Existem três tipos usuais de transdutores: o reto ou normal, o angular e o duplo - cristal.

As principais técnicas de ensaio, em relação a disposição dos transdutores são: pulso-eco, transmissão direta e imersão. Que são descritas a seguir.

### 2.2.1.1 Técnica ultrassônica de pulso-eco

A técnica ultrassônica de pulso-eco é a mais utilizada devido a sua simplicidade e eficiência. Esta técnica envolve a detecção de ecos produzidos pela reflexão, do pulso ultrassônico, em uma descontinuidade presente no material ou pela interface do corpo de prova, como pode ser visto na Figura 2.6. É utilizado apenas um transdutor para emitir o pulso ultrassônico e receber o eco refletido. Quando o pulso emitido encontra uma superfície refletora, parte ou toda a energia é refletida, retornando ao transdutor. O transdutor é acoplado em somente um lado do material, podendo ser verificada a profundidade da descontinuidade, suas dimensões, e localização na peça [ANDREUCCI, 2008].



**Figura 2.6:** Representação esquemática da técnica ultrassônica de pulso-eco [BARONI, 2008].

### 2.2.1.2 Técnica ultrassônica de transmissão

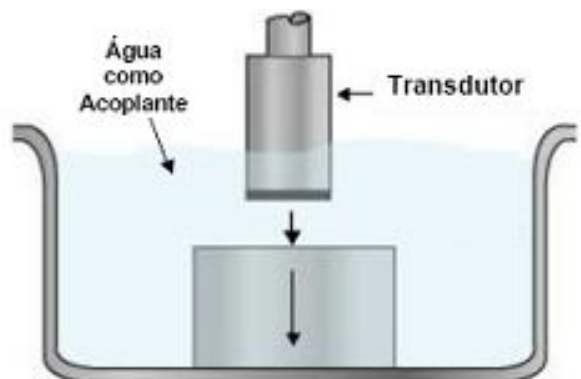
Na técnica de transmissão direta são utilizados dois transdutores, um transmissor e um receptor (Figura 2.7). Neste caso é necessário acoplar os transdutores nos dois lados da peça, de forma que estes estejam perfeitamente alinhados. O pulso ultrassônico emitido pelo primeiro transdutor atravessa a amostra, que é colocada entre os dois, e é captado pelo segundo transdutor [Birks,1991].



**Figura 2.7: Representação esquemática da técnica ultrassônica de transmissão [BARONI, 2008].**

### 2.2.1.3 Técnica ultrassônica de imersão

Em técnicas de imersão (Figura 2.8), a amostra é imersa em água durante o teste. A água atua como um acoplante para transferir a energia mecânica do transdutor para a amostra e vice-versa. É empregado um transdutor de imersão à prova d'água, preso a um dispositivo. Como o transdutor não fica em contato direto com a amostra, pode-se garantir o acoplamento homogêneo e a possibilidade de se medir as velocidades em diferentes ângulos, simplesmente rotacionando a amostra. Pode ser utilizado tanto pulso-eco como transmissão [ANDREUCCI, 2008].



**Figura 2.8: Representação esquemática da técnica de imersão [ANDREUCCI, 2008].**

### **2.2.2 Ondas acústicas**

As ondas acústicas são classificadas de acordo com suas frequências e medidas em ciclos por segundo. A unidade “*ciclos por segundos*” é normalmente conhecida por “Hertz”, abreviatura “Hz”. Quando a frequência é menor que 20 Hz as ondas são chamadas de infra-sons, e quando a frequência é maior que 20.000 Hz, são chamadas de ultra-sons. Um ouvido normal é sensível a ondas sonoras com frequências entre aproximadamente 20 Hz e 20.000 Hz.

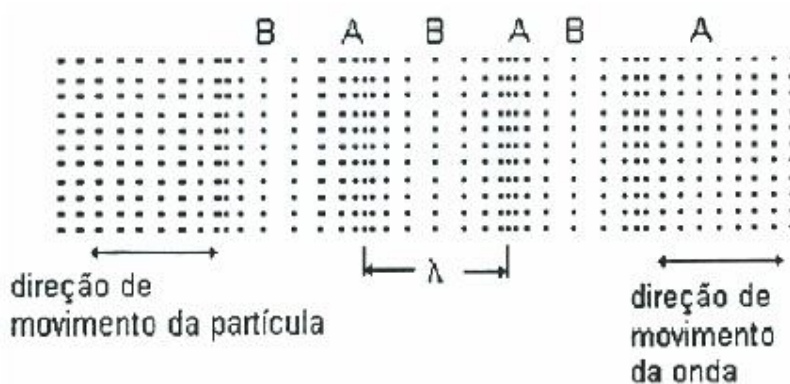
A onda é uma perturbação ou distúrbio transmitido através do vácuo ou de um meio gasoso, líquido ou sólido. Dependendo do meio de propagação das ondas, elas podem ser classificadas em mecânicas e não-mecânicas. As ondas mecânicas se propagam através de um meio elástico. Elas podem ser originadas por uma perturbação inicial em um ponto do meio. Devido às propriedades elásticas do meio, a perturbação se propaga através dele.

No nível microscópico, as forças entre os átomos são responsáveis pela propagação das ondas mecânicas. Cada átomo exerce uma força sobre os átomos próximos e é através dessa força que o movimento do átomo é transmitido para os átomos vizinhos. As partículas do meio, no entanto, não experimentam nenhum deslocamento final na direção da onda, à medida que a onda passa, as partículas simplesmente se movem pequenas distâncias para trás e para frente em torno de suas posições de equilíbrio [HALLIDAY, 2007].



As ondas mecânicas podem se propagar através de qualquer meio material (sólido, líquido ou gasoso). Quanto à relação entre a direção da perturbação e da propagação, as ondas podem ser classificadas em longitudinais, transversais e superficiais, de acordo com o meio no qual se propagam. Nos sólidos, as ondas mecânicas podem ser longitudinais ou transversais, mas nos fluídos (que não suportam forças de cisalhamento), só podem ser longitudinais. Isto implica que as partículas do meio oscilatório se movem sempre na mesma direção em que a onda está se movendo. Estas ondas são descritas a seguir:

- A onda ultrassônica longitudinal é aquela onde a movimentação das partículas do meio é paralela à direção de propagação da onda, representada na Figura 2.9; é também conhecida como onda de compressão e se propaga nos sólidos, líquidos e gases. O primeiro plano de átomos vibra transferindo energia cinética para os próximos planos de átomos fazendo com que o meio elástico possa vibrar [KRAUTKRAMER, 1977].



**Figura 2.9: Representação esquemática de onda ultrassônica longitudinal [CARVALHO, 2005].**

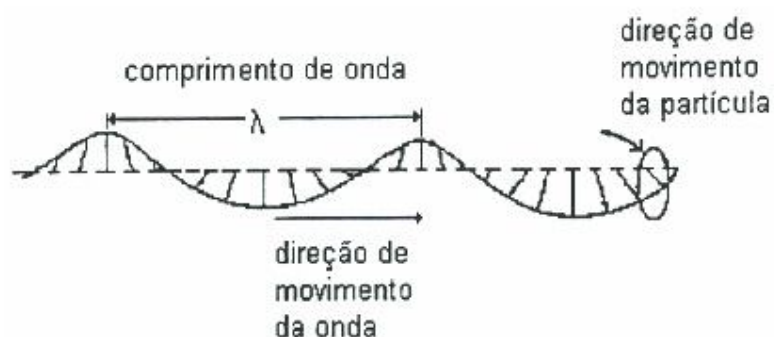
- A onda cisalhante, também chamada transversal, é aquela onde a movimentação das partículas do meio é perpendicular à direção de propagação da onda (Figura 2.10). A velocidade de propagação da onda transversal é aproximadamente a metade daquela da onda longitudinal. As ondas cisalhantes não se propagam nos gases e líquidos.



**Figura 2.10: Representação esquemática de onda ultrassônica transversal [CARVALHO, 2005].**

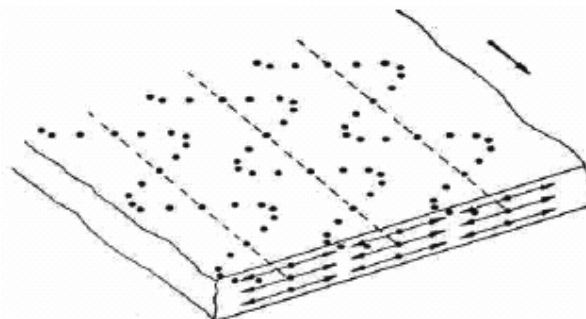
- As ondas superficiais são assim denominadas por se propagarem nas superfícies dos meios sólidos e líquidos gerando um complexo movimento oscilatório das partículas. Podem ser de três tipos principais:

- *Ondas de Rayleigh*, cujas partículas oscilam em formato elíptico (Figura 2.11). São formadas por 90% ondas cisalhantes, portanto, não se propagam em líquidos. São assim chamadas porque requerem um contorno para existirem, ou seja, são ondas que requerem uma superfície para se propagarem, com a movimentação das partículas ocorrendo em uma camada fina da superfície do sólido (com profundidade equivalente a um comprimento de onda).



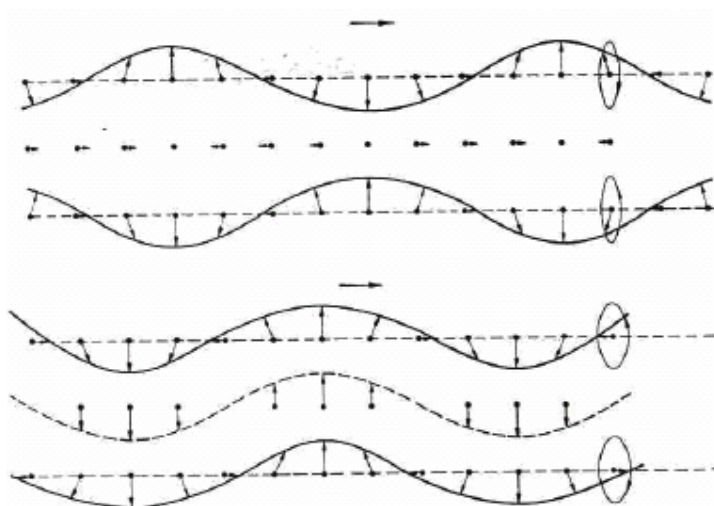
**Figura 2.11: Representação esquemática da onda ultrassônica de Rayleigh [CARVALHO, 2005].**

- *Ondas de Love* que se propagam com movimento paralelo à superfície e transversal em relação a velocidade de propagação (Figura 2.12).



**Figura 2.12:** Representação esquemática da onda ultrassônica de Love [CARVALHO, 2005].

- *Ondas de Lamb* (Figura 2.13) que se propagam com comprimento de onda próximo à espessura do meio de propagação. Podem ser geradas a partir de ondas longitudinais incidindo segundo um ângulo de inclinação em relação ao meio de propagação.



**Figura 2.13:** Representação esquemática da onda ultrassônica de Lamb [CARVALHO, 2005].

### 2.2.3 Impedância acústica

Um dos fatores que governam o comportamento de ondas ultrassônicas em um determinado meio é a impedância acústica característica do meio. Quando a onda ultrassônica atravessa uma superfície de impedância acústica distinta pode ocorrer qualquer um dos seguintes fenômenos: reflexão, refração ou difração. A característica que determina a proporção entre a energia refletida e a transmitida é a impedância acústica dos dois materiais. Se as impedâncias dos dois materiais forem iguais, não haverá reflexão, ou seja, toda a onda é transmitida. Quanto maior a diferença de impedância entre dois meios, maior será a reflexão da onda ultrassônica. Quanto menor a diferença de impedância entre dois meios, maior será a transmissão da onda. [HUERTAS,1967; BERUTTI, 2004].

A difração ocorre quando, ao passar por uma abertura, as ondas se propagam em todas as direções na forma de ondas esféricas a partir desta abertura, e corresponde à possibilidade de uma onda contornar um obstáculo, penetrando na região de sombra do mesmo. O fenômeno da difração somente é nítido quando as dimensões da abertura ou do obstáculo forem da ordem de grandeza do comprimento de onda da onda incidente. [BARONI, 2008].

A impedância acústica é definida como a relação entre a pressão adicional acústica  $\Delta P$  e a velocidade da partícula  $\xi'$ . Geralmente a impedância ( $Z$ ) é uma quantidade complexa, compreendendo um componente resistivo e reativo. A impedância pode ser descrita por [POVEY, 1997]:

$$Z = \frac{\Delta P}{\xi'} = v \cdot \rho \quad (2.4)$$

sendo  $v$  a velocidade de propagação da onda e  $\rho$  a densidade do meio. A quantidade  $v \cdot \rho$  é freqüentemente chamada de impedância característica. A impedância acústica na água é  $1,5 \times 10^6$  kg/m<sup>2</sup>s.

Se uma onda ultrassônica ao se propagar por um meio incide perpendicularmente em uma superfície interfásica, parte de sua energia é refletida e parte é transmitida para o segundo meio (sem supor perda por absorção ou

dispersão). A relação da energia refletida a transmitida depende da relação das impedâncias acústicas das duas fases da interface. A reflexão e a refração ocorrem concomitantemente, podendo haver predominância de um fenômeno sobre o outro, em função das características dos meios em que são transmitidas as ondas.

O coeficiente de transmissão  $T$  é expresso por:

$$T = \frac{2 \cdot Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad (2.5)$$

e o coeficiente de reflexão  $R$  por:

$$R = \frac{(Z_1 - Z_2)}{(Z_1 + Z_2)} \quad (2.6)$$

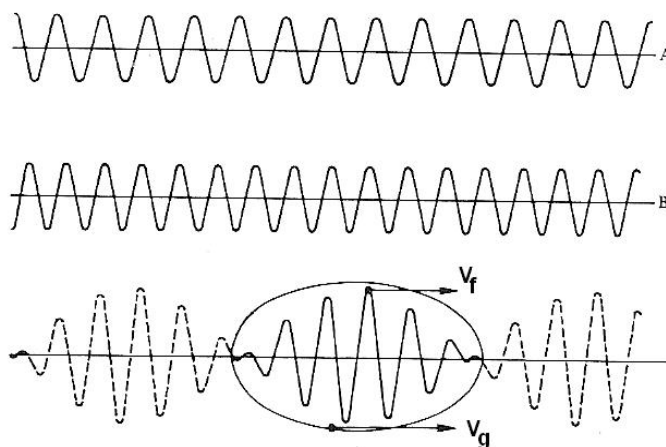
#### 2.2.4 Velocidade de propagação

Para determinadas circunstâncias, as frequências mais elevadas sofrem uma atenuação maior do que as frequências mais baixas, criando assim uma situação onde a dispersão do pulso é esperada [BRAY, 1997].

As ondas que têm frequências diferentes podem se propagar em velocidades diferentes condicionando a dispersão do pulso. A dispersão do pulso pode ser descrita definindo-se a velocidade de fase ( $v_f$ ) e a velocidade de grupo ( $v_g$ ). A velocidade de fase é o valor de um ponto da fase constante no pulso, e a velocidade do grupo é a uma velocidade do pulso inteiro (Figura 2.14).

Se a velocidade de propagação for independente da frequência, dizemos que o meio é não dispersivo. Então, todas as ondas que compõem o pulso se deslocam com a mesma velocidade do pulso ( $v_f = v_g$ ).

Na maioria dos meios reais a velocidade de fase depende da frequência ou do comprimento de onda de cada componente em particular. Cada onda componente pode se propagar com sua própria e única velocidade. Logo, à medida que as ondas se propagam, a relação entre fases das componentes pode se modificar, e a forma de onda da soma de componentes irá, de maneira correspondente, se alterar durante a propagação. Quando as ondas componentes propagam-se em diferentes velocidades de fase ocorre o fenômeno de dispersão [HALLIDAY, 2007].



**Figura 2.14: Velocidade de fase e de grupo [BRAY, 1997].**

Num meio dispersivo, cada onda que compõe o pulso se desloca com uma velocidade diferente e a velocidade do pulso não é igual a velocidade de fase, podendo ser maior ou menor que ela. Dessa forma, o pulso viaja na velocidade de grupo. Em geral a velocidade do som em um meio depende da frequência fundamental do pulso ultrassônico. Nestes casos é importante levar em consideração as diferentes velocidades apresentadas pelo sinal [BOERI, 2006].

A distinção entre a velocidade de fase e a velocidade de grupo é de pouco interesse para muitos problemas de inspeção por pulso-eco onde o material é isotrópico e quando as dimensões do material testado são aproximadamente 10 vezes maiores do que o comprimento de onda nominal do pulso excitado. Sob estas circunstâncias o pulso viaja relativamente sem distorção. Em muitas outras situações, onde as dimensões dos materiais são pequenas, ou existe anisotropia, a dispersão do pulso pode afetar significativamente os resultados do teste. [BRAY, 1997].

A velocidade de propagação da onda é dada por:

$$v = \lambda \cdot f \quad (2.7)$$

A variação do tempo é caracterizada pela frequência  $f$  e a variação espacial pelo comprimento de onda  $\lambda$  [POVEY, 1997].

Para os ensaios de materiais que utilizam técnicas ultrassônicas, a relação (2.7) permite calcular o comprimento de onda acústica, que é um importante parâmetro, pois está relacionado com o tamanho do defeito ou da falha do material. Em geral, o menor diâmetro de uma descontinuidade que se pode detectar no material, fica em torno da metade do comprimento de onda [CARVALHO, 2005].

Devido à dependência da velocidade em relação a densidade, a velocidade de propagação é bastante sensível às variações de temperatura e pressão. Em geral, o som se propaga mais lentamente em fluídos que nos meios sólidos. Alguns exemplos de velocidade do som em meio líquido: água (0 °C) 1402 (m/s), água (20 °C) 1482 (m/s) e água do mar 1522 (m/s) [HALLIDAY, 2007]. O trajeto pode variar com a temperatura já que a velocidade do som é fortemente dependente da temperatura. A velocidade do som na água varia de aproximadamente  $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}$  em 20 °C, em uma temperatura de 0,1 °C produzirá um erro na velocidade de  $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  [POVEY, 1997].

### 2.2.5 Atenuação de ondas ultrassônicas

A atenuação do ultrassom no material é um processo complexo, uma onda acústica que se propaga através de um material perderá energia por várias razões, que dependem da sua estrutura microcristalina, da geração do calor, transmissão do calor, espalhamento, dispersão, absorção, etc. Este comportamento pode esclarecer uma perda na amplitude bem como uma mudança na aparência do sinal. A atenuação total aumenta tanto com a frequência quanto com a espessura do material atravessado, tendo unidades de  $\text{dB}\cdot\text{MHz}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Para compensar a atenuação os equipamentos possuem recursos de ampliação, denominados controles de ganho. [EISBERG, 1979].

Há três processos básicos que esclarecem a perda da energia do pulso, absorção, espalhamento e dispersão do feixe.

A onda acústica ao percorrer um meio elástico cederá energia acústica para que cada partícula que compõe o meio execute movimentos oscilatórios. Esta perda de energia é conhecida por absorção. O fenômeno de absorção ocorre fundamentalmente pela conversão da energia mecânica da onda em energia

térmica. Na absorção, o material é aquecido devido ao atrito do movimento elástico das partículas durante a propagação do pulso. Essa conversão de energia mecânica em energia térmica é mais acentuada quando as oscilações são mais rápidas, isto é, em altas frequências, logo, para a maioria dos materiais as perdas por absorção aumentam diretamente com o aumento da frequência [BARONI, 2008].

A redução de energia também pode ocorrer por espalhamento. Na teoria quântica, o processo de espalhamento deve ser descrito como uma absorção de um quantum da radiação incidente pelo elétron e a emissão de um outro quantum em uma nova direção. Do ponto de vista da conservação do momento e da energia, entretanto, o processo pode ser descrito como o espalhamento de uma única partícula – que não é destruída – e sofre somente uma mudança em sua energia e seu momento. [EISBERG, 1979].

Outra explicação para o espalhamento é que o feixe é primeiramente uma função geométrica onde a intensidade diminui com o quadrado da distância de propagação. Isto pode ser visto observando-se que a energia do pulso inicial está sendo distribuída sobre uma área esférica maior enquanto a parte da frente da onda avança. Se o comprimento de onda emitido pelo ultrassom é similar ao diâmetro do objeto espalhador tem-se então uma dispersão geométrica. O tratamento matemático desta região é muito complexo e é muito mais difícil fazer indicações gerais sobre o espalhamento nestas circunstâncias. Uma simplificação importante é assumir que o comprimento de onda no som é muito maior do que o tamanho da heterogeneidade dentro do líquido analisado ( $\lambda \gg$  diâmetro da partícula) [BRAY, 1997].

A propagação através de um líquido envolve o espalhamento do som, com mudanças na amplitude em todas as direções da frente de ondas, incluindo aumento ou diminuições na amplitude. O espalhamento pode ocorrer, também, sem mudanças na amplitude, em todas as direções, isto porque a fase do sinal pode ser mudada espalhando-se e sendo observadas mudanças na velocidade do som. Naturalmente a dissipação de energia ocorre junto com o espalhamento. Para entender o processo de espalhamento, imagine um pulso do som se propagando através da água destilada, considerando uma série contínua com atributos de densidade, compressibilidade e outras propriedades físicas, que são independentes da posição e da frequência, assim, um único objeto esférico é imaginado suspenso em um líquido infinito, com uma única onda plana de frequência se propagando. As



ondas dispersam na superfície do objeto e tenderão para o plano a uma distância infinita. O efeito total de um número de espalhamentos é obtido por uma combinação de efeitos. No infinito, as fases da onda espalhada seguem em frente por todo o líquido, seguem outras direções e se cancelarão, desde que os espalhamentos sejam aleatórios. É importante acentuar que todo pulso contém um número de frequências. O que é importante é que o comprimento de onda de todos os componentes do pulso sejam muito maiores do que o diâmetro do objeto espalhador [POVEY, 1997].

Por ser um processo complexo, o espalhamento é definido de diversos modos em várias referências, acima foram citados 3 autores, muitas vezes estas definições são conflitantes entre si, por este motivo o Laboratório de Ultrassom do IEN, decidiu-se por adotar a definição do livro de *Alonso, M. & Finn, E. J. "Física – um curso universitário"*, que é descrita a seguir [BARONI, 2008]:

*Suponhamos, por exemplo, que uma esfera de material elástico seja suspensa no ar e que uma onda acústica ou de compressão seja produzida nas proximidades. Quando a onda passa ao redor da esfera, sofre, antes de tudo, uma difração. Mas, além disso, devido às flutuações de pressão que acompanham a onda, a esfera elástica sofre deformações oscilatórias. As oscilações da superfície da esfera por sua vez, produzem novas perturbações ou ondas no ar circundante; essas ondas superpõem-se às ondas iniciais. As novas ondas produzidas pela esfera oscilantes são as ondas espalhadas, e o processo é chamado de espalhamento.*

O espalhamento resulta das reflexões em contornos de grão, em trincas pequenas, depende do comprimento de onda, das dimensões do agente espalhador, e em muitos casos à dependência das constantes elásticas e velocidades ultrassônicas no material em materiais não homogêneos. Este fenômeno pode ser útil nos estudos onde há uma necessidade de medir não destrutivamente o tamanho de grão e tamanho de poros nos materiais [BRAY, 1997].

O efeito causado pelo fenômeno de espalhamento somado ao fenômeno de absorção e dispersão é chamado de atenuação acústica (dada pela equação 2.8) a qual consiste em um importante parâmetro no estudo dos materiais, por revelar informações relacionadas com a microestrutura e com as propriedades elásticas do material [CARVALHO, 2005].

$$P = P_0 \cdot e^{-\alpha \lambda} \quad (2.8)$$

Sendo  $P$  a pressão acústica na distância percorrida pelo comprimento de onda  $\lambda$ ,  $P_0$  a pressão acústica inicial e  $\alpha$  o coeficiente de atenuação.

O coeficiente de atenuação pode ser expresso por:

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_s \quad (2.9)$$

onde  $\alpha_a$  é a perda por absorção e  $\alpha_s$  é devido a perdas por espalhamento.

A atenuação devido ao espalhamento ocorre de acordo com a região do espalhamento detalhada a seguir [CORREIA E SALDANHA, 2002]:

- *Região de Rayleigh* - o comprimento de onda é muito maior que o tamanho do espalhador ( $\lambda \gg D$ ):

$$\alpha_s = C_r D^3 \lambda^{-4} \quad (2.10)$$

- *Região estocástica* - quando o comprimento de onda é da ordem do tamanho do espalhador ( $\lambda \approx D$ ):

$$\alpha_s = C_s D \lambda^{-2} \quad (2.11)$$

- *Região difusa* - quando o comprimento de onda é menor que o tamanho do espalhador ( $\lambda \ll D$ ):

$$\alpha_s = C_d / D \quad (2.12)$$

onde  $C_r$ ,  $C_s$  e  $C_d$  são constantes do material e  $D$  é o diâmetro espalhador.

## 2.3 INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL

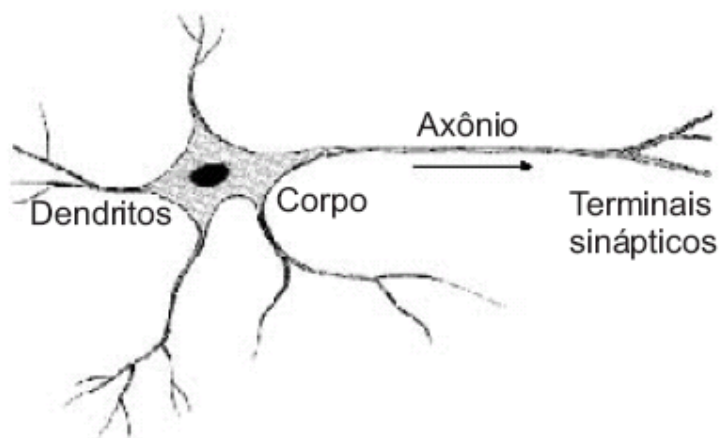
Certas tarefas são realizadas pelo cérebro de maneira instantânea, porém em um computador comum podem levar dias. A Inteligência Artificial é a área da Ciência da Computação que estuda formas de simular, através de algoritmos e técnicas apropriadas, características inerentes aos seres humanos, modelando os circuitos cerebrais dotando a máquina da capacidade de aprendizado, generalização, percepção, raciocínio, tratamento de informações qualitativas entre outras [PEREIRA, 2008].

Dentre as principais técnicas utilizadas em inteligência artificial pode-se destacar: os sistemas especialistas, as Redes Neurais Artificiais, a Computação Evolucionária, a Lógica Nebulosa (Fuzzy Logic) e os Sistemas Híbridos.

Como é do interesse deste trabalho, será dada ênfase apenas às Redes Neurais Artificiais, mas antes é necessário fazer alguns comentários sobre as redes neurais biológicas.

### 2.3.1 Redes Neurais Biológicas

O neurônio (Figura 2.15) que é a unidade básica do cérebro, isoladamente pode ser considerado análogo a uma unidade de processamento, aceita e combina estímulos de vários outros neurônios (muitas entradas), porém possui somente uma saída. O neurônio tem um corpo celular chamado soma e diversas ramificações. O soma, ou corpo do neurônio, é capaz de funções mais complexas do que uma simples adição dos estímulos que recebeu pelos dendritos. As ramificações são conhecidas como dendritos, conduzem sinais das extremidades para o corpo celular. Existe também uma ramificação, chamada axônio, que transmite um sinal do corpo celular para suas extremidades. O axônio sempre aparece na saída do soma e pode ser considerado um dispositivo não-linear de disparo, que produz um pulso elétrico toda vez que o somatório dos sinais dentro do soma atinge um limiar crítico. As extremidades do axônio são conectadas com dendritos de outros neurônios pelas sinapses [BARRETO, 2002].



**Figura 2.15 - Representação esquemática de um neurônio [FERNEDA, 2006].**

As sinapses têm um papel fundamental na memorização da informação e são principalmente as do córtex cerebral e algumas vezes de partes mais profundas do cérebro que armazenam esta informação. Um neurônio tem de 1000 a 10000 sinapses e pode receber informação de perto de 1000 outros neurônios. A intensidade de uma conexão sináptica entre dois neurônios aumenta quando os dois neurônios estão excitados simultaneamente.

A transmissão de informação entre neurônios depende do tipo de neurotransmissor e de sua abundância no terminal sináptico e da sensibilidade da membrana dendrítica a excitações. Desta forma modificando a intensidade com que um neurônio é capaz de excitar (ou inibir) um outro neurônio, depende de características sinápticas, e são estes valores de conexões que globalmente são responsáveis pelo comportamento da rede de neurônios. Mudando valores destas conexões muda-se o comportamento da rede. E estas mudanças de comportamento representam um aprendizado da rede. O comportamento de uma rede neural depende diretamente dos valores de suas conexões sinápticas.

### 2.3.2 Redes Neurais Artificiais

As Redes Neurais Artificiais (RNA) são modelos matemáticos inspirados no cérebro humano, que possuem a capacidade de extrair conhecimento a partir de um conjunto de dados [PEREIRA, 2008].

Uma outra definição para RNA pode ser dada por:

*Uma rede neural é uma máquina que é projetada para modelar a maneira como o cérebro realiza uma tarefa particular ou função de interesse. A rede é implementada utilizando-se componentes eletrônicos ou é simulada por programação em um computador digital [HAYKIN, 2001].*

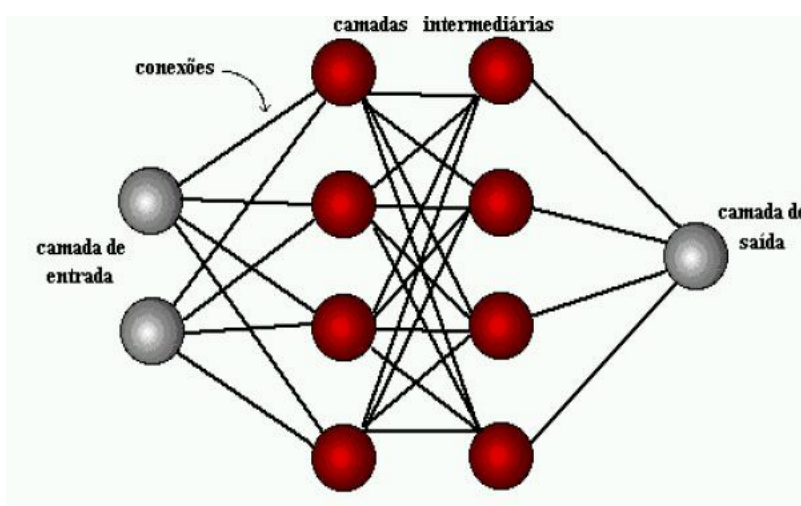
Uma rede neural é formada pela interconexão de um grande número de unidades de processamento não lineares denominadas *neurônios*, que têm a propensão natural para armazenar conhecimento experimental e torná-lo disponível para o uso. Assim, elas devem exibir características básicas similares ao comportamento humano, tais como: aprendizado, associação e generalização. [FERNEDA, 2006].

O treinamento ou aprendizado da rede a partir de exemplos, tal qual o cérebro humano, é uma de suas mais importantes características. Para realizar a aprendizagem é utilizado um procedimento chamado algoritmo de aprendizagem. A partir do treinamento é testada a capacidade de generalização da rede, que se refere a produção de saídas adequadas para entradas que não estavam presentes no treinamento (teste). Têm como finalidade efetuar os ajustes necessários nos parâmetros da RNA, representados pelos pesos sinápticos. O objetivo desta etapa é capacitar a rede a associar um dado de entrada com um grau de semelhança aos exemplos já apresentados [FREIMAN, 2005].

Uma característica importante das redes neurais está na sua capacidade de aprender a partir de seu ambiente através de um processo iterativo de ajustes a seus pesos sinápticos, por meio de exemplos, e com isso realizar interpolações [SCHIAVO, 2004]. No contexto de redes neurais, pode-se definir aprendizagem como *“um processo pelo qual os parâmetros livres de uma rede neural são*

*adaptados através de um processo de estimulação do ambiente no qual a rede está inserida.” [HAYKIN, 2001].*

As RNA's podem ser categorizadas por sua topologia (Figura 2.16), isto é, pelo número de camadas, de elementos de processamento e de conexões; pelas características de seus elementos de processamento; e pelas leis de aprendizagem a que foram submetidas. De um modo geral podem ser identificadas 3 classes de arquiteturas (estruturas) de redes: redes alimentadas adiante com camada única, redes alimentadas diretamente com múltiplas camadas e redes recorrentes (com pelo menos um laço de realimentação).



**Figura 2.16: Representação de uma RNA [MENDES, 1998].**

As camadas são classificadas em três grupos: camada de entrada (na qual os padrões são apresentados à rede), camadas intermediárias, também denominadas ocultas ou escondidas (nas quais é feita a maior parte do processamento, através das conexões ponderadas) e camada de saída (na qual o resultado final é apresentado). A escolha do número de neurônios na camada de entrada é um fator que exige experiência e sensibilidade da parte de quem está definindo a topologia da rede. É necessário analisar com bom senso as variáveis que possivelmente irão influenciar, ou que são relevantes na determinação dos dados de saída que se deseja obter. É interessante, por isso, realizar vários testes com diferentes

configurações de redes. Quanto maior o número de neurônios a serem escolhidos, maior é a complexidade da rede e maior é o esforço para ela realizar a computação das distâncias de similaridade, já que se trata de um sistema de inteligência artificial distribuído e paralelo [MENDES, 1998].

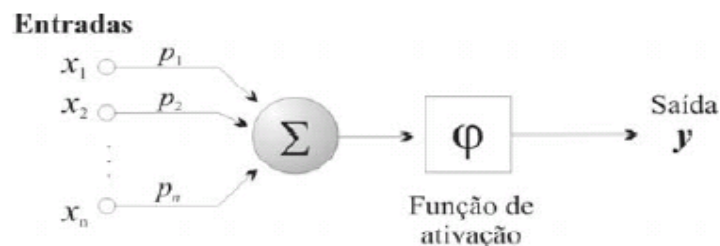
O neurônio artificial ou elemento de processamento, ou ainda, unidade de processamento denota um simples dispositivo capaz de calcular o somatório de  $N$  entradas ponderadas, cujo resultado passa através de uma função não-linear. Um modelo de neurônio apresenta três elementos básicos [HAYKIN, 2001]:

- um conjunto de sinapses ou elos de conexão, caracterizado por um peso sináptico  $\varpi_{kj}$  dado a cada neurônio, o primeiro índice ( $k$ ) refere-se ao neurônio em questão e o segundo se refere ao terminal de entrada da sinapse. O peso pode estar em um intervalo que inclui valores tanto positivos como negativos;
- um somador que irá somar os sinais de entrada após serem ponderados pelas sinapses;
- e uma função de ativação, que servirá para restringir a amplitude da saída de cada neurônio.

Podemos descrever um modelo matemático (Figura 2.17) de um neurônio  $k$  escrevendo a seguinte equação:

$$u_k = \sum_{j=1}^m \varpi_{kj} x_j \quad (2.13)$$

onde  $x_j$  representa os sinais de entrada;  $\varpi_{kj}$  os pesos sinápticos e  $u_k$  é a saída do combinador linear devido aos sinais de entrada.



**Figura 2.17: Modelo matemático de um neurônio não-linear [FERNEDA, 2006].**

Um modelo neural inclui um bias externamente representado por  $b_k$  que tem o efeito de aumentar ou diminuir a entrada líquida da função de ativação, dependendo se é positiva ou negativa.

A função de ativação  $\varphi (\cdot)$  define a saída de um neurônio. E  $y_k$  é o sinal de saída do neurônio. Dados por:

$$y_k = \varphi (u_k + b_k) \quad (2.14)$$

Para incitar o comportamento das sinapses, os terminais de entrada do neurônio artificial recebem pesos cujos valores podem ser menores ou maiores que zero, dependendo das sinapses serem inibitórias ou excitatórias. Tipicamente, o intervalo normalizado da amplitude de saída de um neurônio é escrito como o intervalo unitário fechado  $[0,1]$  ou alternativamente  $[-1,1]$  O neurônio dispara quando a soma dos impulsos por ele recebidos ultrapassa o limiar de excitação. A ativação do neurônio ocorre através da função de ativação que aciona ou não a saída, em função do valor da soma ponderada das entradas (BRAGA *et al.*, 2000). As funções de ativação mais comuns são: degrau, logística, linear e tangente hiperbólica.

### 2.3.2.1 Tipos de Redes Neurais Artificiais

Existem diversos tipos de redes neurais e diferentes maneiras de classificá-las. Quanto à forma de aprendizado (ou treinamento) as redes podem ser supervisionadas e não-supervisionadas [FERNEDA, 2006]:

No aprendizado supervisionado são sucessivamente apresentados à rede conjuntos de padrões de entrada e seus correspondentes padrões de saída. Portanto, é necessário ter um conhecimento prévio do comportamento que se deseja ou se espera da rede. Durante este processo, a rede realiza um ajustamento dos pesos das conexões entre os elementos de processamento, segundo uma determinada lei de aprendizagem, até que o erro entre os padrões de saída gerados pela rede alcance um valor mínimo desejado [MEDEIROS, 1999].

Na aprendizagem não supervisionada, ou aprendizado auto-supervisionado, não existe um agente externo para acompanhar o processo de aprendizado. Neste



tipo de aprendizagem, somente os padrões de entrada estão disponíveis para a rede neural. No aprendizado não-supervisionado a rede “analisa” os conjuntos de dados apresentados a ela, determina algumas propriedades do conjunto de dados e “aprende” a refletir estas propriedades na sua saída. A rede utiliza padrões, regularidades e correlações para agrupar os conjuntos de dados em classes. As propriedades que a rede vai “aprender” sobre os dados podem variar em função do tipo de arquitetura utilizada e da lei de aprendizagem. Este tipo de aprendizado só é possível quando existe redundância nos dados de entrada, para que se consiga encontrar padrões em tais dados. Por exemplo, Mapa Auto-Organizável de Kohonen, Redes de Hopfield e Memória Associativa Bidirecional.

Quanto a arquitetura as redes podem ser classificadas como de uma única camada, multicamadas ou recorrentes [BARRETO, 2002]. Serão descritas a seguir algumas características das redes utilizadas neste trabalho:

- *Redes GRNN (General Regression Neural Network)* têm a habilidade de treinar rapidamente séries de dados, podem produzir saídas contínuas. Uma rede GRNN é uma rede de três camadas que contém um neurônio escondido para cada teste padrão do treinamento. É formada por uma camada de neurônios não-lineares cujas funções de ativação são do tipo gaussianas, sendo utilizada principalmente para aproximar funções ou relações. Um conjunto de dados é utilizado para treinamento da rede, outro conjunto é utilizado para a regulação dos dados e por fim são testados os dados em questão.

- As *Redes Diretas (“Feedforward”)* são aquelas cujo grafo não tem ciclos. Frequentemente é comum representar estas redes em camadas e, neste caso, são chamadas redes em camadas. Neurônios que recebem sinais de excitação são chamados da camada de entrada, ou primeira camada. Neurônios que têm sua saída como saída da rede pertencem ou a camada de saída ou a última camada. Neurônios que não pertencem nem a camada de entrada nem a de saída são neurônios internos à rede podendo se organizar em uma ou mais camadas internas (“hidden layers”). Estas redes são muito populares e podem utilizar um método de aprendizado supervisionado bastante difundido e fácil de usar o “*backpropagation*”.

No algoritmo “*backpropagation*” é apresentada à rede um exemplo e feita a verificação da saída. Esta saída é comparada à saída esperada dando um erro.

Calcula-se o gradiente deste erro com relação aos valores sinápticos da camada de saída que é atualizada por um passo escolhido podendo-se então calcular o erro da saída da penúltima camada, e assim por diante propagando para trás o erro (origem do nome *backpropagation*) por todas as camadas de conexões. A seguir apresenta-se mais um exemplo (pode ser o mesmo repetido) e continua-se o processo até que o erro seja menor que uma tolerância desejada. O algoritmo de retropropagação utiliza, então, sua regra de generalização para determinar o erro produzido por cada unidade da rede. Finalmente, cada unidade modifica seu peso numa direção que reduza o sinal de erro e o processo é repetido para o próximo padrão.

- Redes de Multicamadas e redes com realimentação.

Para o caso específico da interpolação de funções, o padrão de entrada a ser fornecido é o conjunto de valores do par  $\tau = \{(X, f(x))\}$ . A partir dessa informação, o *MLP* encontrará uma função  $h(x)$  que se ajuste aos pontos fornecidos. O teorema de Kolmogorov-Nielsen garante que qualquer função contínua e limitada pode ser aproximada sobre um intervalo definido por uma rede neural multicamada com funções de ativação não-lineares. A aproximação do comportamento de cada função requer combinações diferentes dos parâmetros de convergência. Segundo Kovacs (1996), para o problema da aproximação de funções com redes neurais multicamadas, existe uma solução, apenas não se sabe como determiná-la. Portanto, não há como generalizar uma solução para o problema de aproximação de funções. Convém ainda notar que retropropagação pode ser usada (teoricamente) para neurônios onde as entradas são combinadas usando multiplicação, para redes com realimentação ou “*recurrentes*” [MARTINS, 2009].

### 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 AMOSTRAS

Os filtros de membranas utilizados neste experimento (Membranas Filtrantes Isopore™) foram adquiridos da Millipore™. Essas membranas poliméricas são a base de policarbonato; possuem superfície lisa e translúcida que proporciona uma observação mais clara das amostras; não reagem a maioria dos corantes, proporcionando menos interferência de fundo e não sendo necessário promover o equilíbrio de vapor de água; não mancham; não são higroscópicas, permitindo a secagem rápida e redução no tempo de análise da amostra (especificações do fabricante).

O processo de manufatura das membranas isoporosas assegura poros uniformes, que apresentam o mesmo diâmetro na seção transversal e que permitem a separação exata das amostras pelo tamanho de poro. Estas membranas são preparadas pela técnica de gravação Track-Etching (ver seção 2.1.2.1). O que justifica a utilização, neste trabalho, deste tipo de membrana, já que o objetivo inicial era associar tamanhos de poros a espectros de frequências, ocorrendo assim a necessidade de obter tamanhos de poros o mais homogêneos possíveis.

Todos os filtros possuem diâmetro de 47 mm, superfície lisa, branca, hidrofílica, em policarbonato, porosidade de 5 a 20 (%), índice de refração 1,6, densidade 1,2 g/cm<sup>3</sup>, espessura entre 7 µm e 22 µm e temperatura máxima de operação de 140°C. Estas membranas são aplicadas em bio-ensaios, citologia, monitoração de ar, monitoração de partícula, microscopia de epifluorescência, parasitologia, análise gravimétrica, etc.

Neste trabalho, foram utilizadas membranas de 6 tamanhos de poros diferentes: 0,2 µm, 0,4 µm, 0,6 µm, 8 µm, 10 µm e 12 µm.

A seguir, na tabela 3.1, são relacionados os tamanhos de poros e algumas especificações das membranas utilizadas no experimento (fornecidas pelo fabricante).

Tabela 3.1: Membranas Filtrantes Isoporosas.

Código do filtro	Tamanho médio do poro ( $\mu\text{m}$ )	Vazão de ar L/min x $\text{cm}^2$	Vazão de água mL/min x $\text{cm}^2$
GTPP	0,2	1	6
HTTP	0,4	10	18
DTTP	0,6	10	25
TETP	8	60	250
TCTP	10	69	250
TKTP	12	127	250

O método de caracterização por microscopia foi utilizado para verificar o tamanho dos poros descritos pelo fabricante. As fotografias (Figura 3.1) foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (JSM 1610LV, Jeol) do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

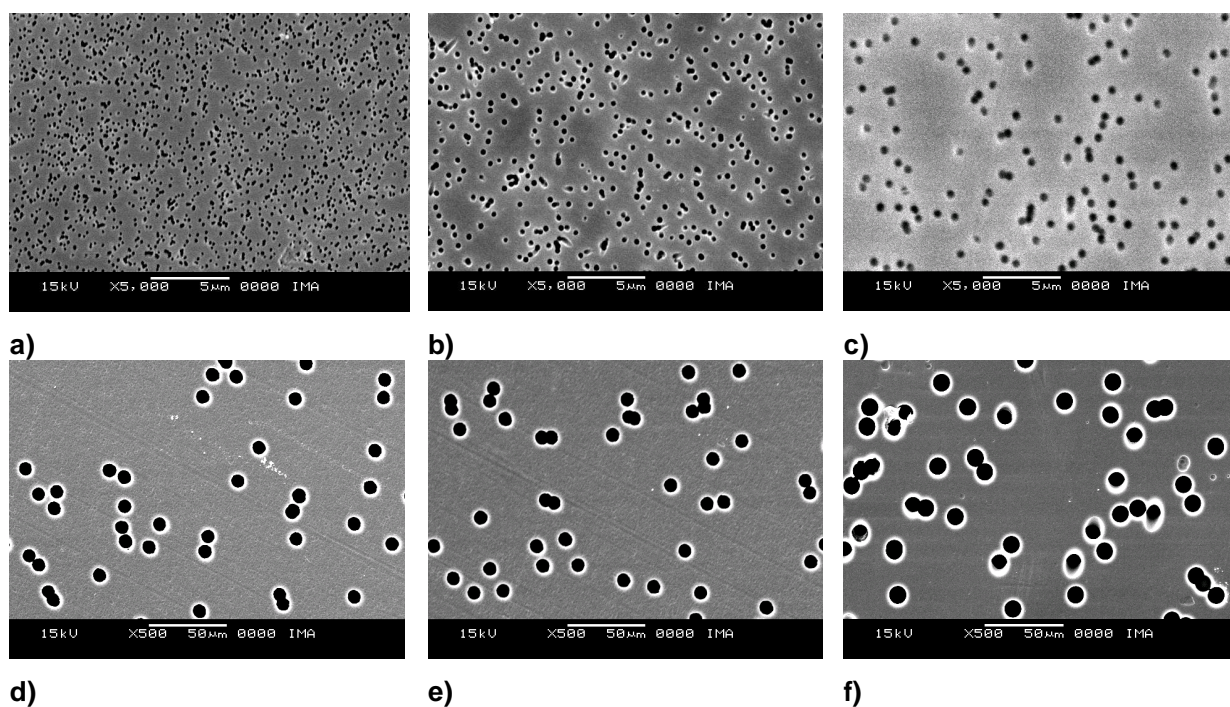


Figura 3.1: Fotografias da superfície das membranas relacionadas na tabela 3.1 em tamanhos de poros crescentes. a) 0,2  $\mu\text{m}$ ; b) 0,4  $\mu\text{m}$ ; c) 0,6  $\mu\text{m}$ ; d) 8  $\mu\text{m}$ ; e) 10  $\mu\text{m}$ ; f) 12  $\mu\text{m}$ .

Os tamanhos de poros foram contados utilizando o programa Imagem-Pro Plus 6.0. O programa permite fazer uma máscara em preto e branco da fotografia da membrana (Figura 3.2), que distingue os poros da superfície da membrana. O programa numera, conta e mede o diâmetro de cada poro. Em algumas situações o programa numera locais que não são poros e sim faixas onde a fotografia apresenta borrões brancos, esses pontos são facilmente verificados e excluídos da contagem, como exemplo, temos a membrana de tamanho de poro  $0,4 \mu\text{m}$ , os poros 16 a 19 eram borrões e foram excluídos. O resultado desta medida é enviado automaticamente a uma planilha eletrônica (exemplo Figura 3.3). Logo após foram feitos os gráficos dos tamanhos de poros versus os poros contados e também os histogramas das 6 amostras tamanhos de poros distintos (Figura 3.4).

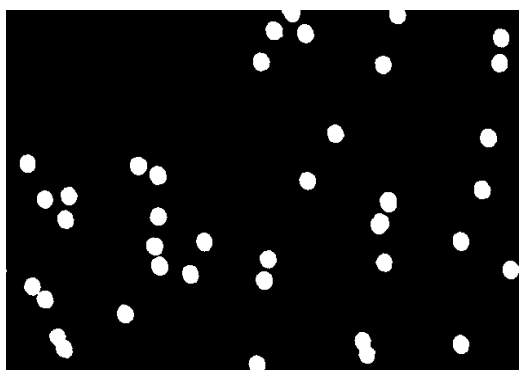
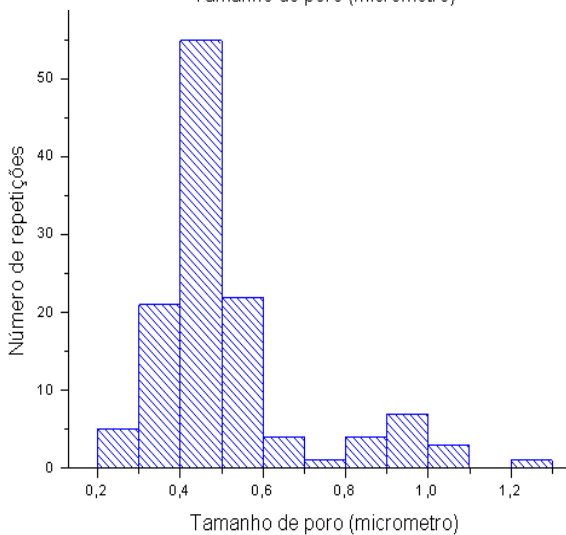
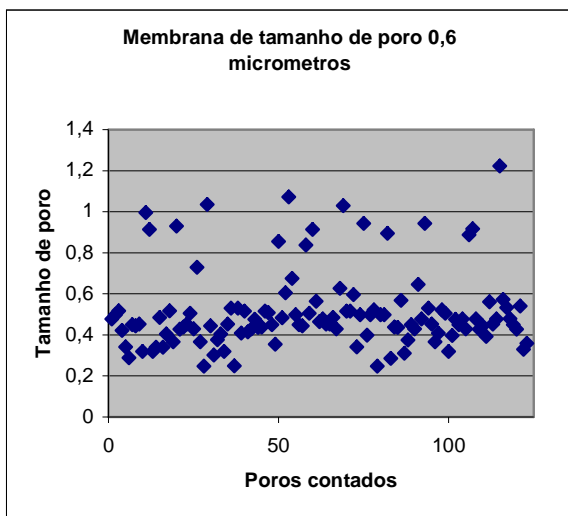
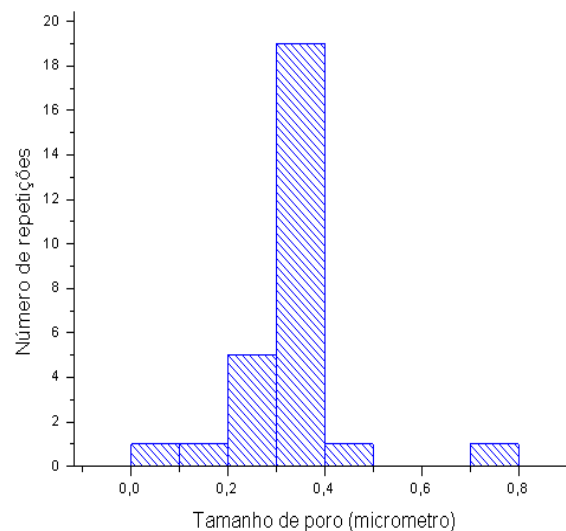
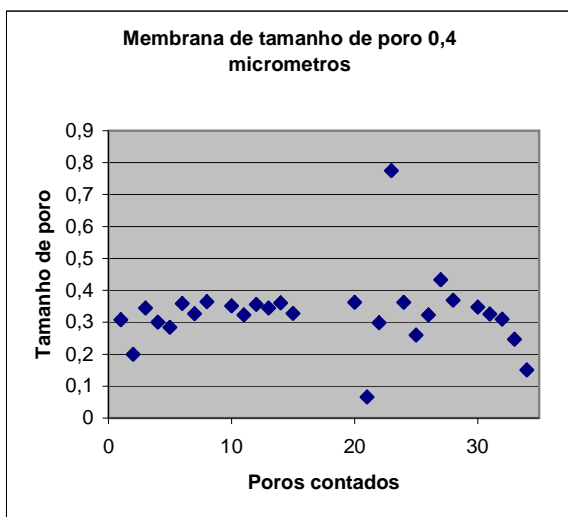
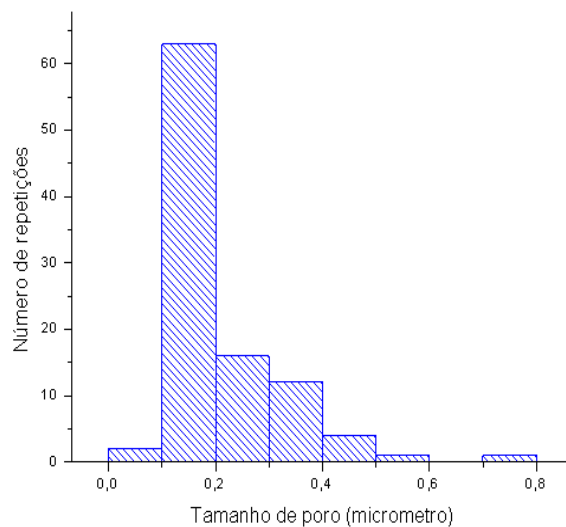
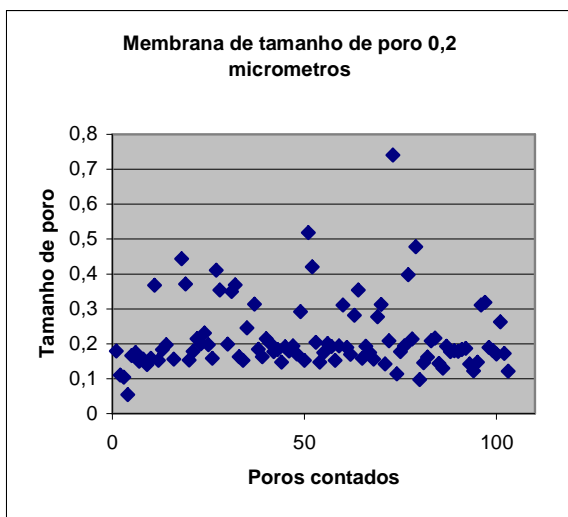


Figura 3.2: Máscara de uma membrana de tamanho de poro  $8 \mu\text{m}$ .

	A	B	C	D	E	F
1	#Total Count:	99				
2						
3	Obj#	Area	Diameter (max)			
4						
5	1	0,0184	0,178885			
6	2	0,0063	0,11			
7	3	0,0049	0,104403			
8	4	0,0029	0,053852			
9	5	0,0197	0,166433			
10	6	0,021	0,174643			
11	7	0,0173	0,15			
12	8	0,0164	0,156205			
13	9	0,0084	0,14			
14	10	0,0179	0,158114			
15	11	0,066	0,367696			
16	12	0,016	0,152643			
17	13	0,0238	0,183848			
18	14	0,0295	0,196977			

Figura 3.3: Planilha eletrônica que apresenta os poros contados pelo programa imagem pro.



Continuação...

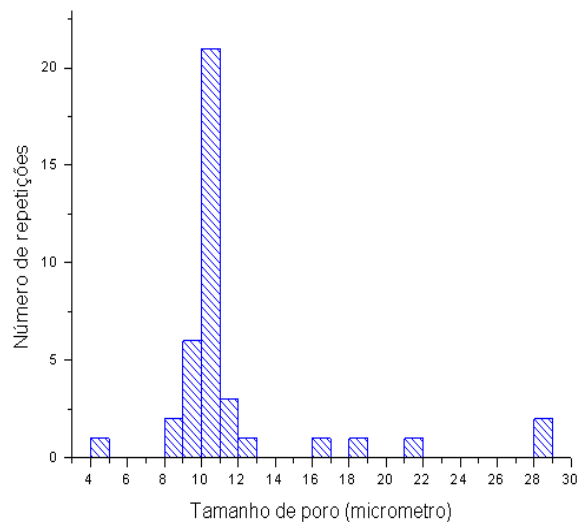
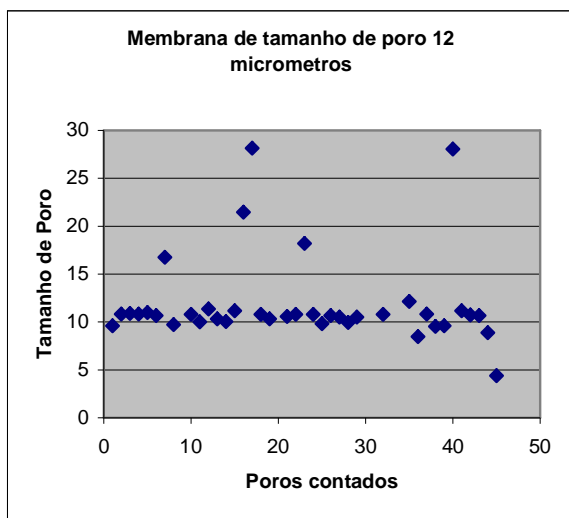
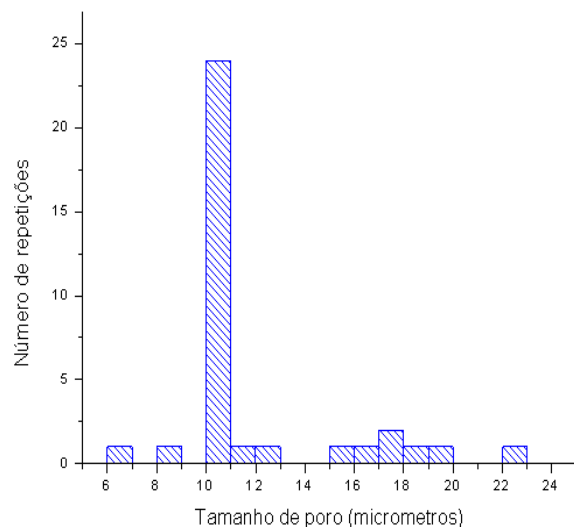
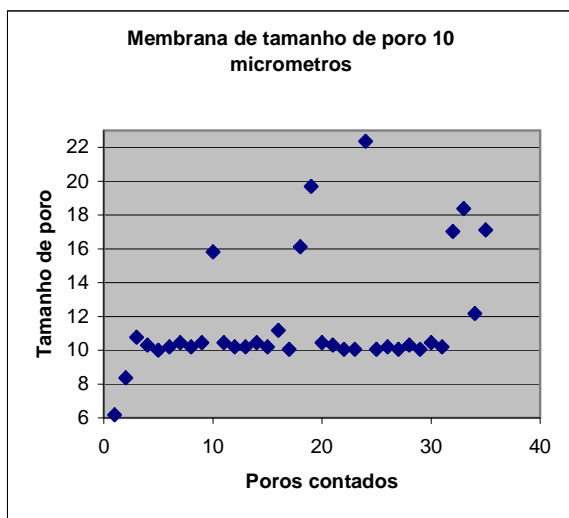
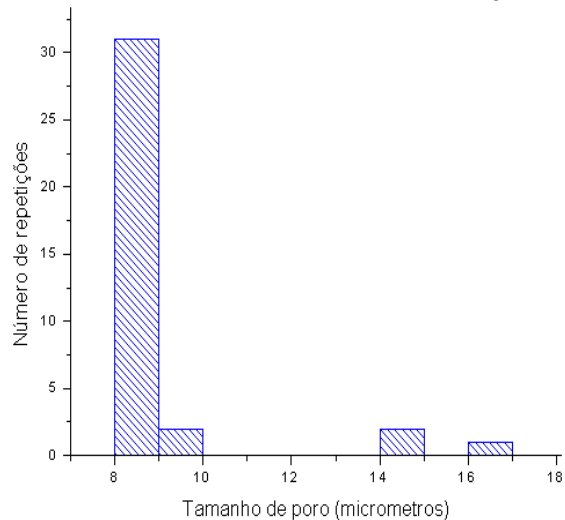
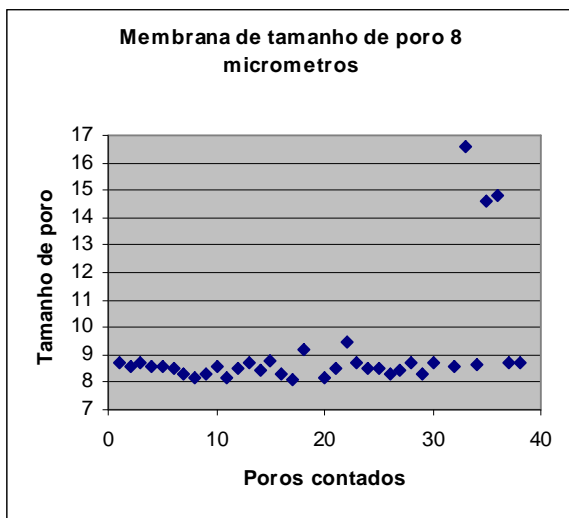
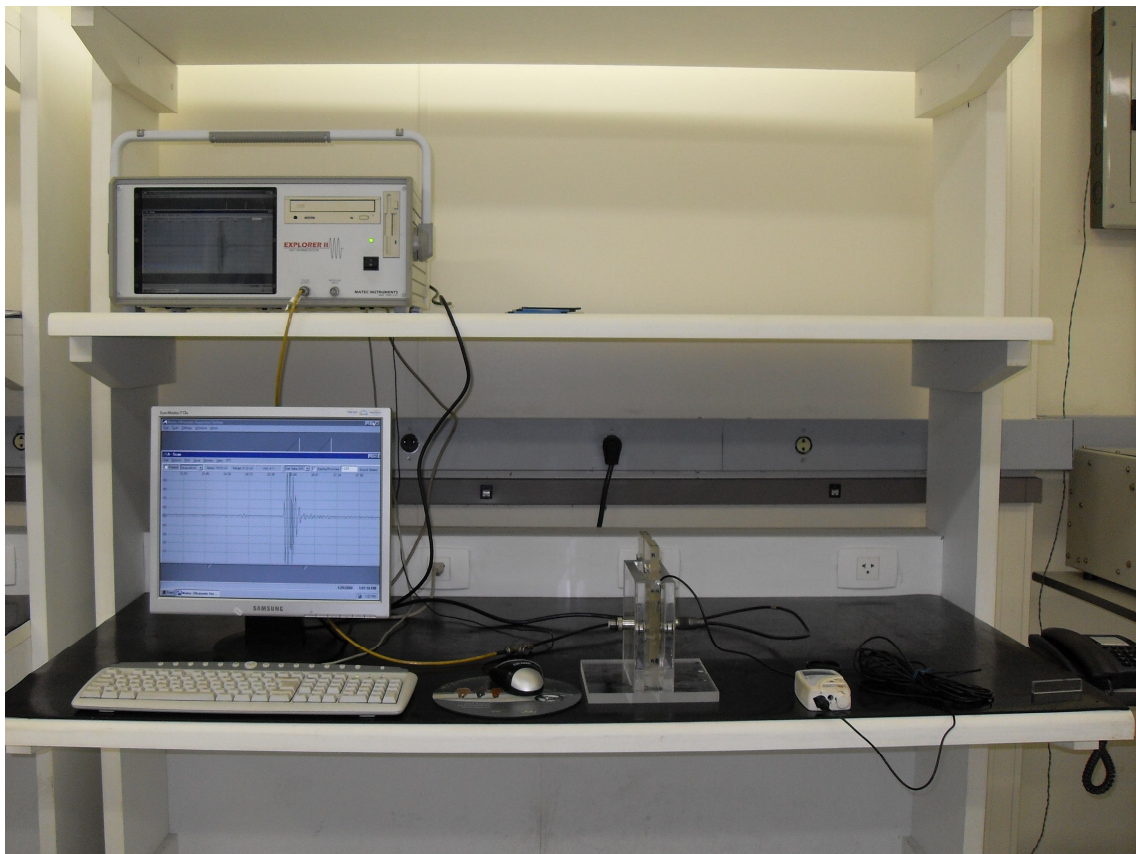


Figura 3.4: Distribuição de tamanhos de poros das membranas microporosas analisadas.

### 3.2 EXPERIMENTO

Na figura 3.5 é mostrado o aparato experimental utilizado para a aquisição de medidas, descritos a seguir:

- Um aparelho gerador e receptor de pulsos ultrassônicos EXPLORER II da MATEC Instruments;
- Um monitor;
- Um tanque de imersão;
- Um porta-amostras com capacidade para medidas em 4 membranas;
- Água de-ionizada;
- Dois transdutores de imersão de ondas longitudinais de frequência 25 MHz;
- Um termostato – testo 177-T3 V01.10 - Datalogger according EN12830.

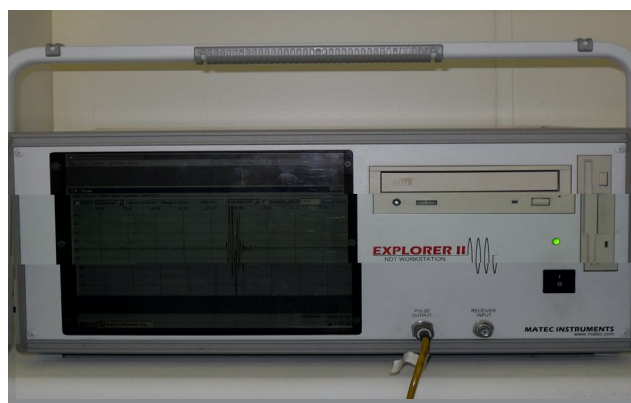


**Figura 3.5: Aparato Experimental: EXPLORER II, monitor, tanque de imersão e termostato.**



O EXPLORE II (Figura 3.6) é um computador com estrutura convencional (placa-mãe, processador, memória, etc). Ele funciona como um processador Intel Pentium II de 233 MHz e 64 Mb de memória RAM. O sistema operacional utilizado é o Windows 95, e o software utilizado para a aquisição de dados é o MUIS 32, também da MATEC Instruments. Possui duas placas: uma TB1000 da MATEC Instruments responsável pela geração do sinal ultrassônico e outra STR8100D da SONIX que faz a aquisição do sinal e mostra o sinal como um osciloscópio, ambas com barramento ISA.

O EXPLORE II foi utilizado apenas para a geração e aquisição do pulso ultrassônico, pois possui pouco poder de processamento e memória. Para a análise dos dados foi utilizado um outro computador que possui um processador Intel Pentium IV Dual de 3,06 GHz com 1 GHz de memória RAM.



**Figura 3.6: Aparelho gerador e receptor de pulsos ultrassônicos.**

O software MUIS 32 possui a opção de FFT em tempo real do pulso ultrassônico, possibilitando a visualização do pulso no domínio do tempo e no domínio da frequência simultaneamente (Figura 3.7). O Monitor foi utilizado para visualizar melhor as medidas, pois a tela do EXPLORE é pequena.

O software gera um arquivo para cada um dos sinais capturados no domínio do tempo e da frequência, estes arquivos possuem a extensão .DAT, onde as informações são salvas no formato somente texto em colunas separadas por espaços. Essas medidas são transferidas para uma planilha eletrônica para que os dados sejam analisados posteriormente. Esta parte da análise de dados requer bastante tempo para ser cumprida, pois o número de arquivos gerados em cada aquisição é muito grande.

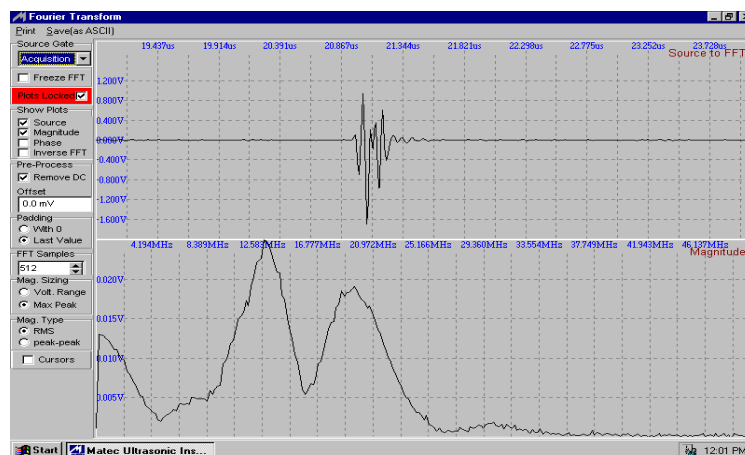


Figura 3.7: Sinal ultrassônico no domínio do tempo e seu espectro de frequências obtidos pelo Software MUIS32, mostrados simultaneamente.

No EXPLORER II são ajustadas, também, as configurações do sistema como o controle de ganho, as técnicas utilizadas (pulso-eco ou transmissão), filtros de frequências, frequências do transdutor, entre outras configurações, como pode ser visto na Figura 3.8. Essas configurações foram definidas e mantidas constantes durante a aquisição de medidas na água e nas membranas utilizadas no experimento.

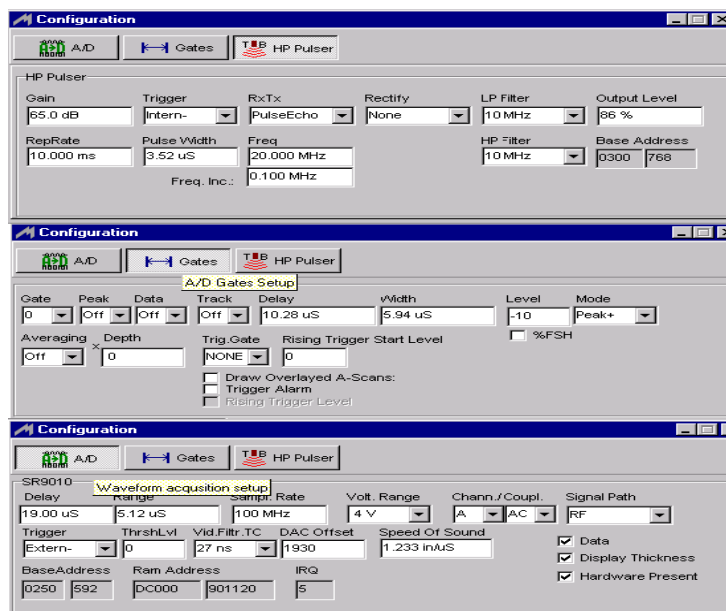


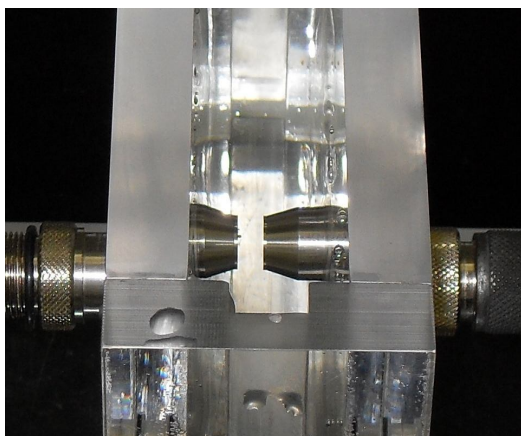
Figura 3.8: Configurações do sistema utilizadas em todas as medidas.

O EXPLORER II foi ligado uma hora antes da aquisição de medidas para evitar possíveis interferências eletrônicas.

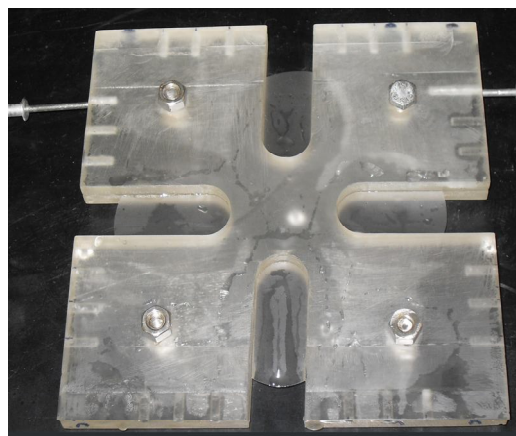
Na figura 3.9 é mostrado o tanque de imersão que foi projetado especificamente para ser usado nesse experimento. Possui duas entradas para os transdutores de imersão de onda longitudinal de frequência 25 MHz (Panametrics Modelo V324, tamanho nominal 6,35 mm, foco do alvo mínimo 12,7 mm e máximo 133,35 mm). Estes transdutores estão alinhados e afastados um do outro a uma distância de 5 mm (Figura 3.9-a). O alinhamento dos transdutores é muito importante, estes precisam estar fixos para a obtenção de medidas nas membranas, pois qualquer variação do ângulo altera o espectro de frequências obtido.

Os transdutores de imersão utilizados oferecem a vantagem do acoplamento uniforme entre o transdutor e a amostra. Possuem caixa de aço inoxidável 303 resistente à corrosão com conectores de bronze cromo-chapeados. Os transdutores podem ser utilizados para a aquisição de dados por pulso-eco e por transmissão, este controle é feito no EXPLORER II.

O porta-amostras (Figura 3.9-b) permite a análise de quatro membranas e em cada membrana a análise em dois pontos (um no centro e outro próximo a extremidade do raio da membrana). É constituído por duas placas de acrílico presas por parafusos. As membranas são colocadas e presas, entre as placas.



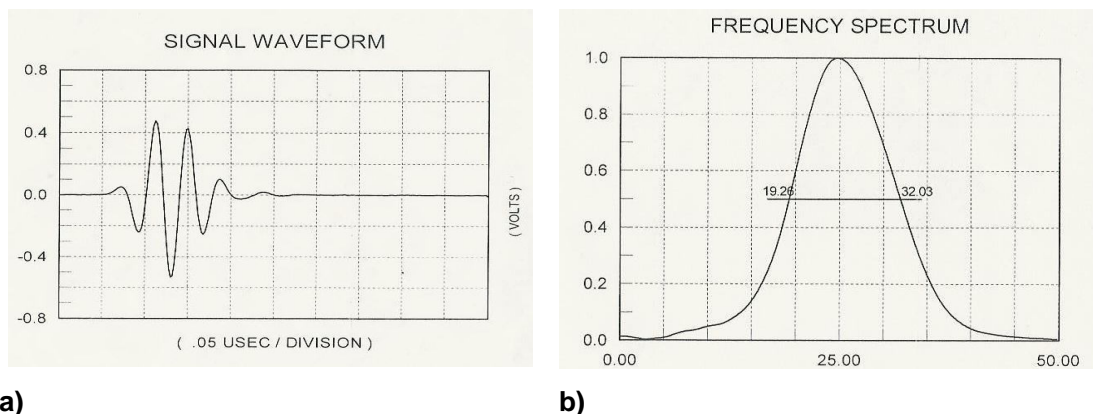
a)



b)

**Figura 3.9: Tanque de imersão: Detalhe dos transdutores (a) e porta-amostras (b).**

Na Figura 3.10 é possível observar os sinais no domínio do tempo e o espectro de frequências para estes transdutores (fornecidos pelo fabricante).



**Figura 3.10: Sinais ultrassônicos do transdutor de 25 MHz fornecidos pelo fabricante: Sinal no domínio do tempo (a) e Espectro de frequências (b).**

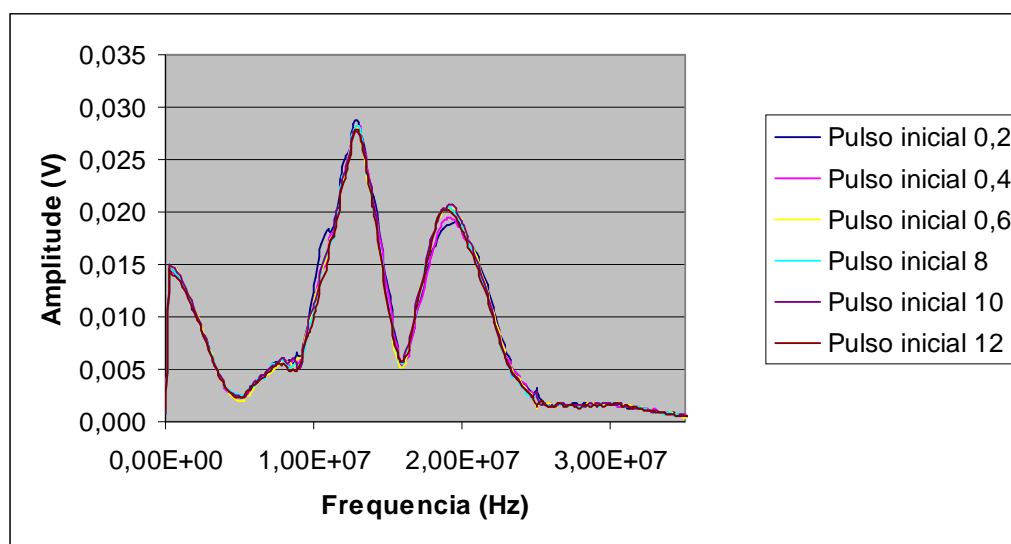
### 3.3 METODOLOGIA

A análise das medidas foi dividida em duas partes: uma análise teórica dos resultados obtidos pela técnica ultrassônica e uma análise utilizando redes neurais artificiais. Em seguida foi feita a comparação dos resultados de tamanhos de poros fornecidos pela RNA com os resultados, de tamanhos de poros, obtidos por microscopia eletrônica de varredura.

#### 3.3.1 Metodologia de medidas e análise da técnica ultrassônica

No experimento, o tanque de imersão possui dois transdutores de 25 MHz, as membranas ficam posicionadas entre os dois transdutores. Como meio de transmissão da onda ultrassônica, pela técnica de imersão, foi utilizada água deionizada. A temperatura foi verificada durante a aquisição de dados através de um termostato inserido no tanque de imersão e mantida constante durante o experimento. Para obter esta temperatura, o ar condicionado do laboratório foi ligado, e a aquisição das medidas só foi iniciada após a temperatura estar estabilizada, o que ocorreu, em média, uma hora após a ligação do EXPLORER II. A temperatura durante o procedimento experimental foi de  $22,8 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

Os sinais ultrassônicos foram adquiridos no domínio do tempo e da frequência após a onda ultrassônica percorrer a água e refletir na superfície do outro transdutor, estes sinais foram chamados de pulso inicial. Este procedimento foi repetido antes de cada medida nas membranas (Figura 3.11). Neste sinal estão contidas as características da água e do sistema. Foram utilizados 512 pontos discretizados para os sinais no tempo e 216 pontos discretizados para cada espectro de frequências.



**Figura 3.11: Pulso inicial medido antes de cada aquisição de medidas nas membranas.**

A faixa de frequências adquirida no experimento foi de 0 a 50 MHz, porém para a análise foram utilizadas frequências na faixa de 0 a 35 MHz (como mostrado na figura 3.11), uma vez que as frequências acima de 35 MHz, para todos os tamanhos de poros, tinham amplitudes muito parecidas, não sendo relevantes para a análise.;

Para a aquisição de sinais foram utilizadas 4 membranas de cada tamanho de poro e medidos dois sinais por membrana, analisando-se assim, 8 regiões distintas para cada tamanho de poro, para que fosse obtida a caracterização da membrana. Este procedimento foi repetido para os 6 tamanhos de poros. Esta quantidade de membranas analisadas foi necessária, pois embora as membranas utilizadas no experimento sejam denominadas isoporosas pelo fabricante, após a microscopia eletrônica de varredura, estas apresentaram distribuição de tamanhos de poros

diferentes conforme se pode observar na Figura 3.4, pois, em alguns casos, os poros coalescem, formando poros de tamanhos maiores, ou em outros casos o tempo de imersão da membrana no ácido não foi suficiente para o poro atingir o tamanho desejado.

Como o espectro de frequência oscila um pouco em função da própria natureza da onda ultrassônica e da precisão do equipamento, foram adquiridos 10 sinais ultrassônicos para cada uma das 8 regiões analisadas, para que posteriormente fossem feitas médias aritméticas destes sinais com o intuito de dar maior confiabilidade às medidas analisadas. Então, para cada tamanho de poro têm-se um conjunto de 80 sinais para o domínio do tempo e 80 sinais para o domínio da frequência.

Para analisar somente a interação da membrana com o pulso ultrassônico, foi feita a diferença, ponto a ponto, dos espectros de frequências após o pulso ultrassônico percorrer a membrana pelo espectro de frequência do pulso inicial, para os 6 tamanhos de poros. Com este procedimento, foram minimizadas possíveis flutuações na temperatura da água e interferências do aparelho gerador e receptor de pulsos.

O objetivo inicial deste experimento era associar um espectro de frequência a cada tamanho de poro, resultado de uma média das 8 regiões analisadas na membrana, porém dos oito pontos analisados para cada tamanho de poro, em média, somente 4 apresentaram-se muito parecidos (como será explicado na seção 4.1). Já que as membranas não apresentam um único tamanho de poro, o ultrassom possivelmente percebe as diferenças de tamanhos de poros entre membranas que supostamente deveriam ser de mesmo tamanho de poro (pelos métodos de fabricação e especificação do fabricante) através de diferentes amplitudes no espectro de frequências. A forma do sinal não muda, somente ocorrem incrementos e decrementos de amplitude. Por esse motivo, optou-se por associar todos os espectros de frequências para caracterizar o tamanho de poro, ou seja, a cada tamanho de poro, foram atribuídos os 8 sinais das 8 regiões analisadas, e foram utilizadas redes neurais artificiais para estimar o tamanho dos poros. As RNA's possuem características como trabalhar com sinais não lineares, adaptabilidade, tolerância a erros e a ruídos, juntamente com o trabalho computacional paralelo, fazendo das redes neurais excelentes no reconhecimento de padrões.

### 3.3.2 – Metodologia de análise utilizando Redes Neurais Artificiais

O software MUIS 32 gera um arquivo .DAT, essas medidas foram transferidas para um planilha eletrônica (Excell). Ao todo foram feitas 10 medidas por cada região da membrana, como foram medidas 8 regiões, têm-se 80 medidas para cada tamanho de poro e 480 medidas para os 6 tamanhos de poros. Ou seja, foram tratados 480 arquivos de espectros de frequência e 480 arquivos no domínio do tempo.

No processo de tratamento de dados para implementação da rede neural, foram elaborados dois arquivos. Um com sinais completos (pulso inicial + sinal após a onda ultrassônica percorrer a membrana) e outro com os sinais da membrana (sinal da diferença). Foram feitas médias aritméticas a cada 5 medidas de cada ponto, ou seja, foram atribuídos 2 espectros de frequências a cada região de uma determinada membrana, já que foram adquiridas 10 medidas por ponto, como foram analisadas 8 regiões diferentes, têm-se como resultado 16 sinais de entrada para a rede neural artificial para cada um dos 6 tamanhos de poros. Destes 16 sinais, 8 foram utilizados para treinamento (TR), 4 para teste (TE) e 4 para validação da rede (NA). Após o treinamento, o desempenho de reconhecimento de padrões da rede foi testado, esta fase de operação da rede é chamada generalização, e para atribuir maior segurança e confiabilidade aos resultados obtidos é feita a validação da rede. A rede não teve acesso a esses dados durante o processo de treinamento. Como foram utilizadas 4 membranas de mesmo tamanho de poro, sinais de 2 membranas foram utilizados para treinamento, de 1 membrana para teste e da última membrana para validação.

O arquivo de treinamento da rede (Figura 3.12) é composto por uma coluna de identificação ID, uma coluna com os tamanhos de poros (sinais de saída), uma coluna com a numeração dos sinais (de 1 a 16) e 145 colunas com as amplitudes de cada ponto do sinal discretizado que formam o conjunto de dados de entrada fornecidos à rede. Com o objetivo de abastecer a rede com informações que possam ser úteis para fazer a distinção dos sinais, foram escolhidas amplitudes que variam de 1 MHz a 30 MHz, essa faixa de frequências foi escolhida, pois para as frequências de 0 a 1 MHz e de 30 a 35 MHz os sinais obtidos eram praticamente iguais.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	ID	Tamanho de poro	Sinal (média)	A1	A2	A3	A4	A5
2	TR	0,2	1	0,008810	0,008294	0,008029	0,007303	0,006648
3	TR	0,2	2	0,009467	0,008828	0,008121	0,00732	0,006811
4	TR	0,2	3	0,009106	0,008282	0,007982	0,007335	0,006621
5	TR	0,2	4	0,009128	0,008468	0,008044	0,007319	0,006691
6	TR	0,2	5	0,00907	0,008736	0,007691	0,007499	0,007001
7	TR	0,2	6	0,00886	0,008254	0,007837	0,007268	0,006691
8	TR	0,2	7	0,008619	0,008047	0,007513	0,007016	0,006671
9	TR	0,2	8	0,008102	0,008032	0,007291	0,006913	0,006451
10	TE	0,2	9	0,008739	0,008524	0,007952	0,007476	0,006611
11	TE	0,2	10	0,009243	0,008801	0,007926	0,007299	0,006701
12	TE	0,2	11	0,009074	0,008661	0,008107	0,007535	0,006671
13	TE	0,2	12	0,008815	0,008436	0,007760	0,007287	0,006691
14	NA	0,2	13	0,00941	0,008666	0,007644	0,007425	0,007121
15	NA	0,2	14	0,00887	0,008465	0,007695	0,007213	0,006721
16	NA	0,2	15	0,008354	0,008175	0,007359	0,007207	0,006491
17	NA	0,2	16	0,009083	0,008732	0,008017	0,007565	0,007071
18	TR	0,4	1	0,010085	0,009285	0,008450	0,007774	0,007411
19	TR	0,4	2	0,009783	0,009299	0,008652	0,007937	0,007481
20	TR	0,4	3	0,010023	0,009435	0,008867	0,008166	0,007331
21	TR	0,4	4	0,010008	0,009248	0,008726	0,007996	0,007201

**Figura 3.12: Arquivo de treinamento da RNA.**

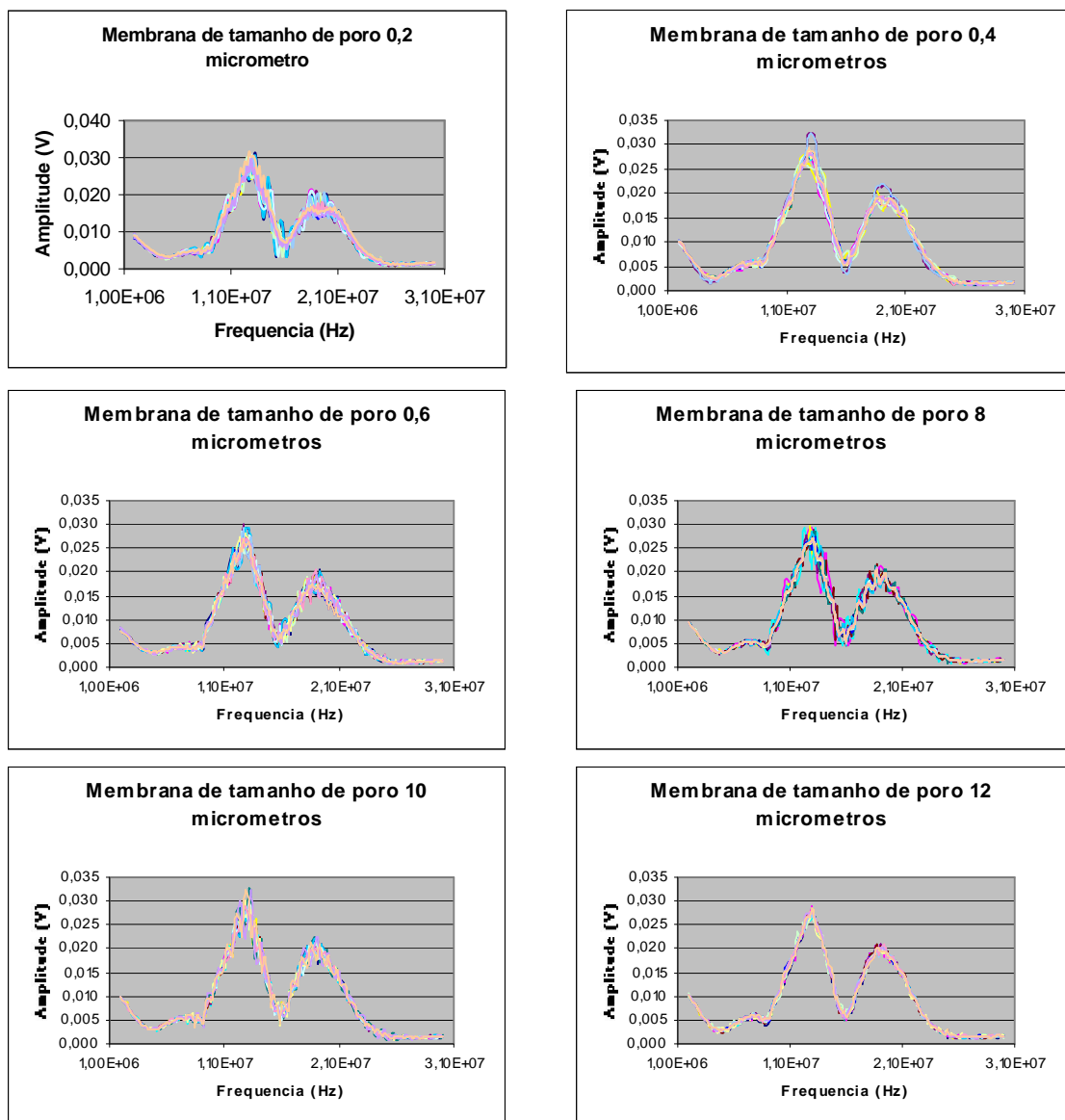
A aprendizagem supervisionada envolve a modificação dos pesos sinápticos de uma RNA aplicando um conjunto de amostras de treinamento. O treinamento é repetido para os exemplos do conjunto até alcançar um estado estável em que não ocorra mais modificações nos pesos sinápticos. As RNA têm a capacidade inata de se adaptar e quanto mais adaptativo for o sistema, assegurando que se mantenha estável, mais robusto este o será.

*“Para se obter respostas satisfatórias utilizando uma RNA é necessário um estudo experimental exaustivo, com o projetista da rede neural sendo parte essencial do ciclo de aprendizagem estrutura [HAYKIN, 2001].”*

Neste estudo exaustivo, foram feitos testes em 14 arquiteturas e topologias de RNA supervisionada. Sendo investigadas 6 redes em camadas de algoritmo de aprendizagem *backpropagation* (com 3, 4 e 5 camadas), 3 redes recorrentes, 3 redes de múltiplas camadas e as redes GRNN e polinomial (GMDH). Para cada uma destas topologias, foram feitas inicializações com pesos diferentes, ao todo, foram feitos aproximadamente 300 testes. Os resultados de alguns destes testes são expostos no capítulo 4.



Na Figura 3.13 observa-se o conjunto de 16 espectros de frequências para cada tamanho de poro, que foram utilizados na implementação da rede neural artificial nas etapas de treinamento, teste e validação.



**Figura 3.13: Representação dos 16 espectros de frequências atribuídos aos tamanhos de poros para a aprendizagem da RNA.**

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As membranas analisadas no experimento têm espessuras entre 7  $\mu\text{m}$  e 22  $\mu\text{m}$ , muito menor do que as dimensões habitualmente analisadas em técnicas não destrutivas e também têm uma ordem de grandeza menor do que as membranas analisadas por outros grupos de pesquisas [RAMASWAMY *et al*, 2004]. Analisar os sinais ultrassônicos obtidos nestas circunstâncias e diferenciar os tamanhos de poros das membranas com o uso de redes neurais artificiais torna este experimento inovador.

A seguir será demonstrada a análise dos resultados obtidos após a interação da onda ultrassônica com as membranas poliméricas de 6 tamanhos de poros distintos e também os resultados da análise realizada pelo uso de rede neural artificial.

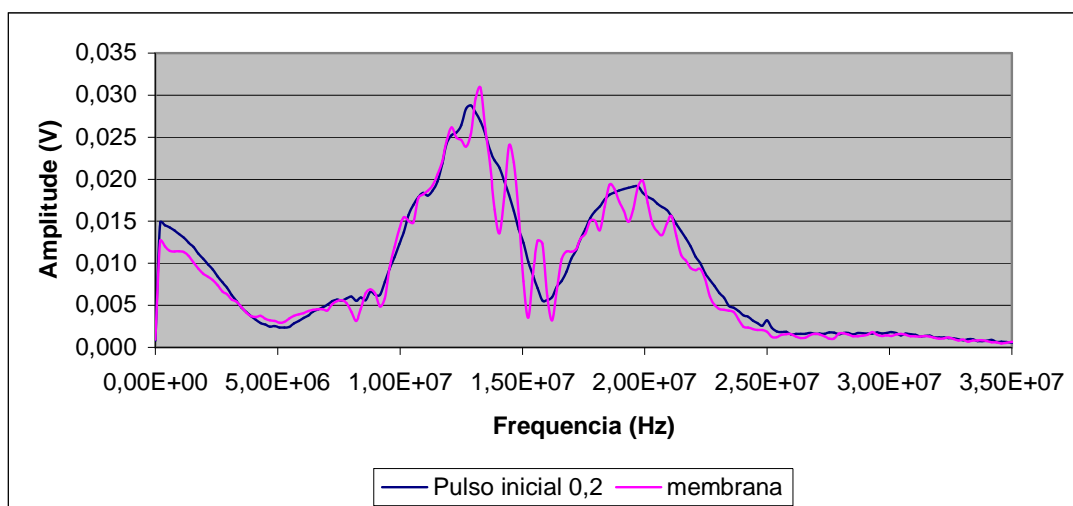
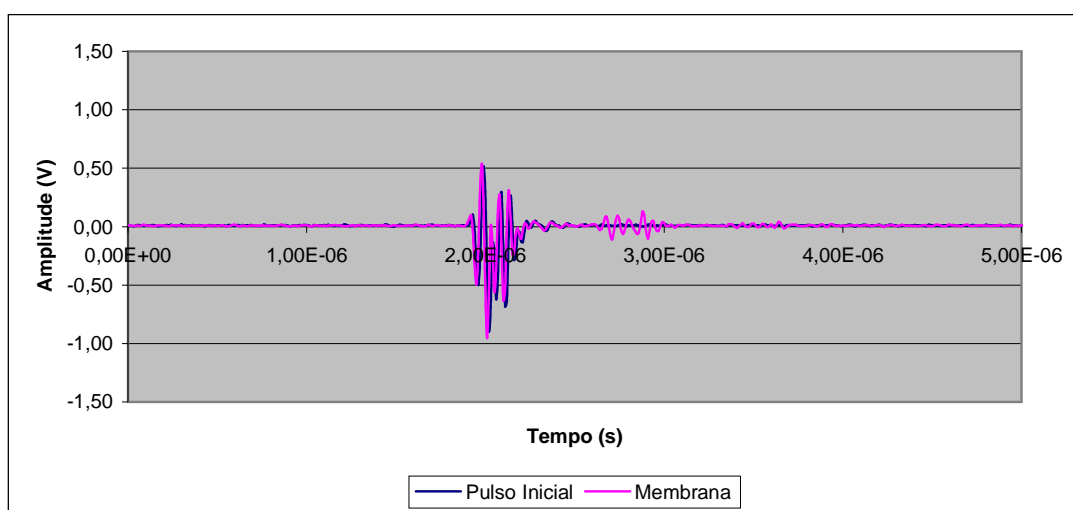
### 4.1 ANÁLISE TEÓRICA DAS MEDIDAS

Após a onda ultrassônica percorrer a superfície das membranas, esta carrega informações a respeito do tamanho de poro e da distribuição de tamanho de poro. Pode-se observar este fato a partir da Figura 4.1, onde o pulso inicial (Figura 3.11) é modificado após a colocação da membrana, no tanque de imersão, de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ . Esta variação é notada no domínio do tempo com um sutil deslocamento do pulso inicial e com o aparecimento do sinal da membrana na faixa de tempo de 2,57  $\mu\text{s}$  a 3,12  $\mu\text{s}$ .

O EXPLORER II converte instantaneamente esses sinais no domínio do tempo para o domínio da frequência, gerando deste modo o espectro de frequências do pulso inicial e da membrana; novamente é possível observar que o espectro do pulso inicial é modificado após a colocação da membrana, com incrementos e decrementos de amplitudes.

Na água o comprimento de onda varia de 42,9  $\mu\text{m}$  a 7.680  $\mu\text{m}$  e na amostra de policarbonato de 8,3  $\mu\text{m}$  a 1.496  $\mu\text{m}$ . A velocidade da onda ultrassônica na água é aproximadamente 1.500 m/s e na membrana de  $\approx 291,7$  m/s, calculada a partir da impedância acústica da membrana e da densidade do policarbonato (Apêndice C).

Sabe-se que as propriedades elásticas e a densidade da membrana causam reflexão, refração, difração, espalhamento e interferência na propagação da frente de ondas emitidas pelo transdutor. As alterações das amplitudes do pulso inicial provêm, principalmente, do espalhamento da reflexão quando a onda ultrassônica encontra descontinuidades (poros) que estão em seu caminho. O fenômeno de difração somente é nítido quando as dimensões do tamanho do poro são do tamanho do comprimento de onda incidente o que não ocorre neste experimento [BRAY, 1997].



**Figura 4.1: Sinais ultrassônicos do pulso inicial e da membrana de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$  no ponto 1.**

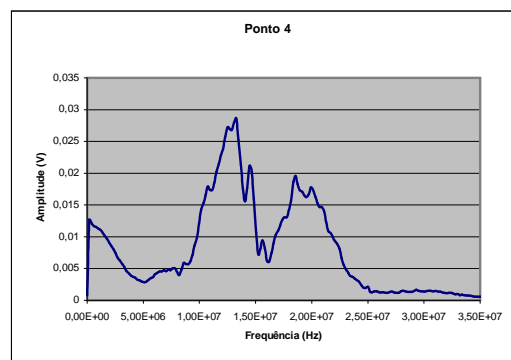
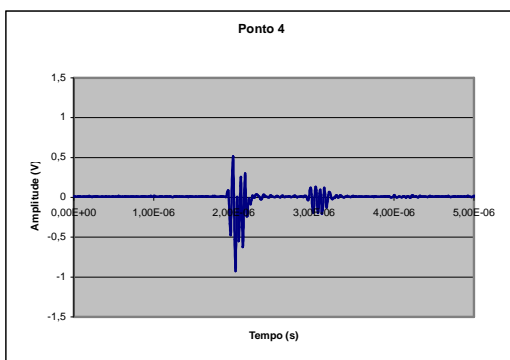
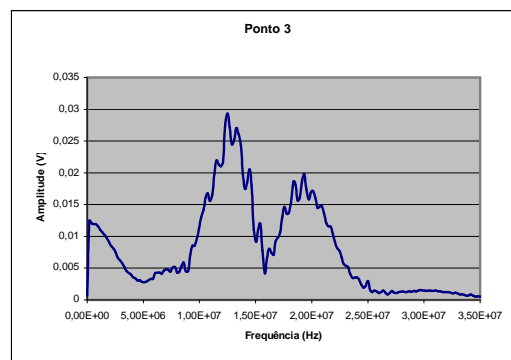
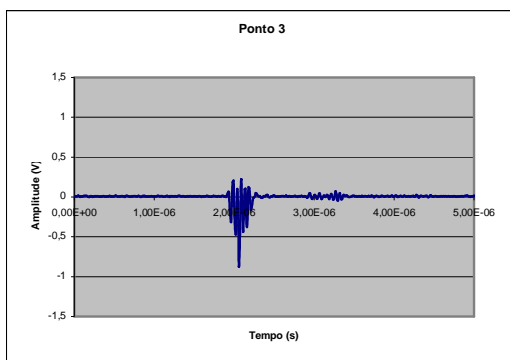
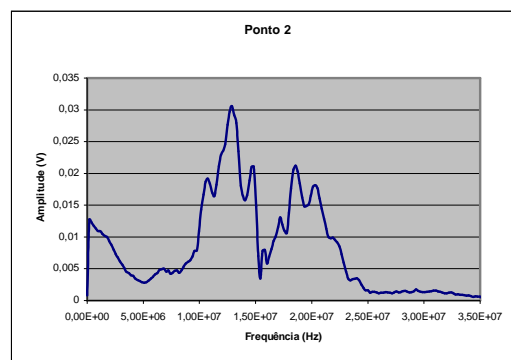
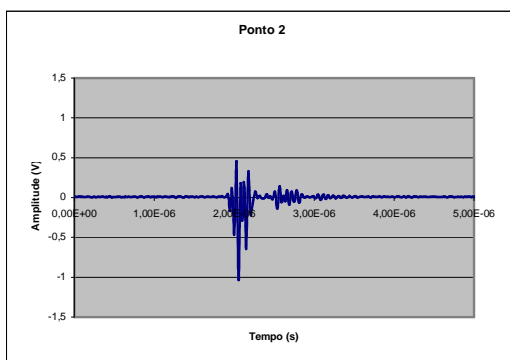
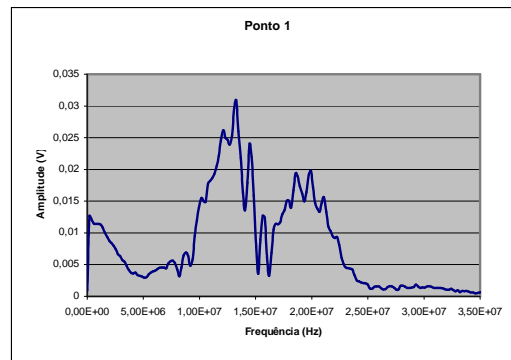
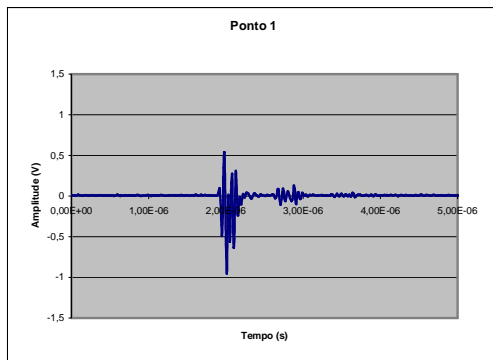
As ondas ultrassônicas recebidas pelo transdutor de 25 MHz são alteradas de maneira particular para os 6 tamanhos de poros das membranas analisadas. A dispersão das ondas ultrassônicas ocorre neste caso pelo espalhamento de Rayleigh, pois os comprimentos das ondas incidentes ( $42,9 \mu\text{m} < \lambda < 7.680 \mu\text{m}$ ) são muito maiores do que o diâmetro dos poros das membranas analisadas ( $0,2 \mu\text{m}$ ,  $0,4 \mu\text{m}$ ,  $0,6 \mu\text{m}$ ,  $8 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$  e  $12 \mu\text{m}$ ). O espalhamento de Rayleigh, como o espalhamento da intensidade, depende da quarta potência do comprimento de onda, este fenômeno ocorre na ótica e também na acústica. A dissipação de energia ocorre naturalmente acompanhada do espalhamento [CORREIA e SALDANHA, 2002].

Como já foi dito anteriormente, foram feitas 8 medidas para cada tamanho de poro. Sendo analisadas 2 regiões de 4 membranas de mesmo tamanho de poro. As medidas para a membrana de tamanho de poro  $0,2 \mu\text{m}$  são mostradas na Figura 4.2, os sinais obtidos das demais membranas encontram-se no Apêndice A.

Embora as membranas tenham sido adquiridas para este experimento por serem isoporosas, após a análise microscópica, pôde-se verificar que as membranas não apresentam um único tamanho de poro, principalmente as de menor tamanho de poro, como pode ser visto na Figura 3.4. De acordo com a teoria (seção 2.1.2.1) a maior porosidade permitida para membranas isoporosas é de 5%, como o fabricante assegura uma porosidade de 5 a 20 %, é admissível que ocorra a interconexão de poros, principalmente para membranas de tamanhos de poros menores, pois o tempo de exposição a partículas ionizantes deve ter sido aumentado para se obter maior porosidade. Com isto, uma membrana que é analisada como sendo de tamanho de poro  $0,2 \mu\text{m}$ , apresenta poros de tamanhos  $0,3 \mu\text{m}$ ,  $0,4 \mu\text{m}$ ,  $0,5 \mu\text{m}$ ,  $0,6 \mu\text{m}$  entre outros. Estas alterações de tamanhos de poros são percebidas pelo sinal ultrassônico.

Na Figura 4.2 pode-se comparar os sinais no domínio do tempo e da frequência das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro  $0,2 \mu\text{m}$ . É possível notar que o sinal é modificado, aumentando e diminuindo a amplitude do pulso inicial e também ocorrendo um pequeno deslocamento no eixo dos tempos, para cada ponto analisado, assim como, aparece um eco da membrana, na maioria dos casos, na frente do pulso inicial (domínio do tempo). Porém não foi possível

fazer uma separação entre o eco da superfície da membrana e o eco que percorre a membrana, por estarem estes ecos muito próximos.



Continuação...

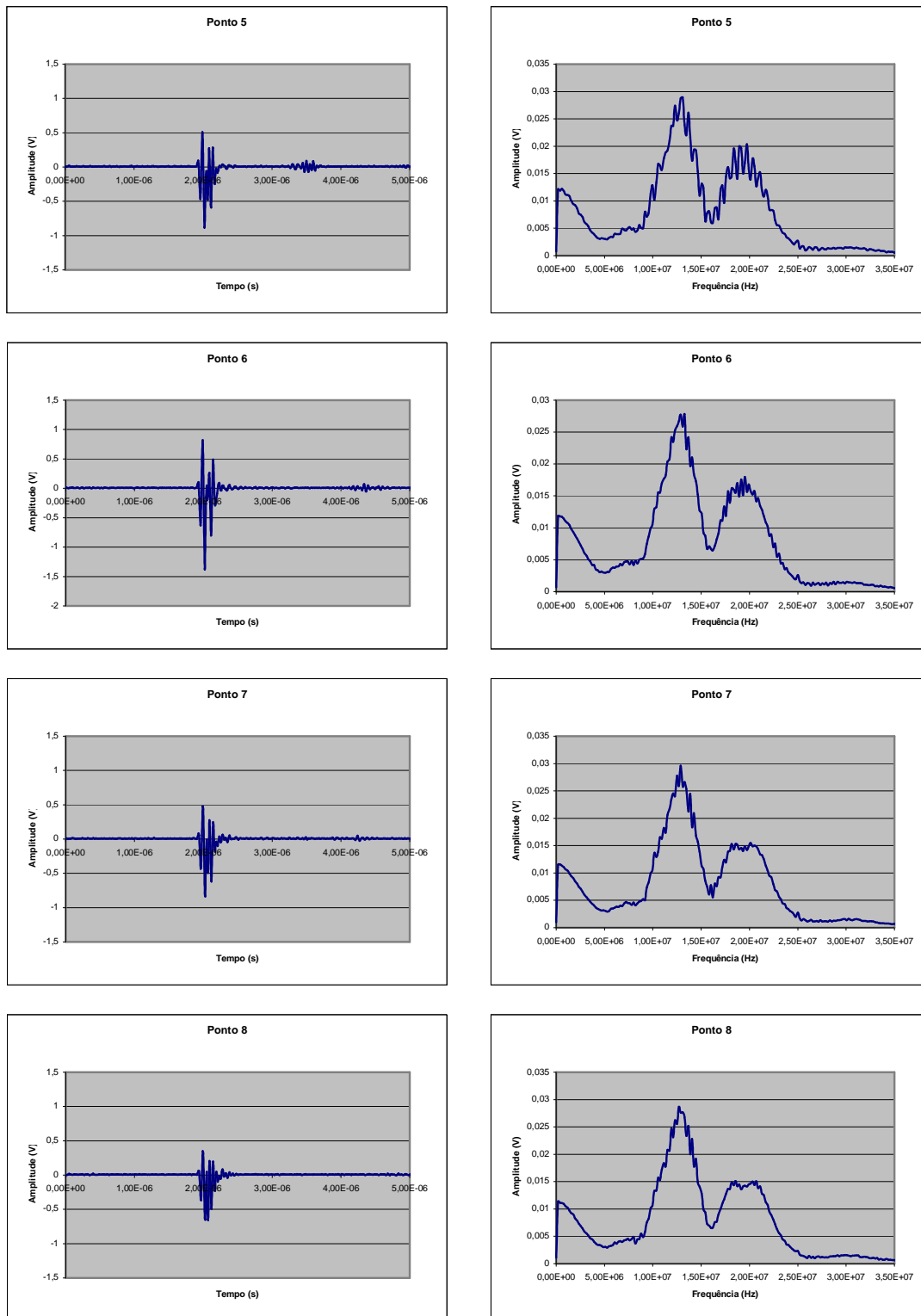
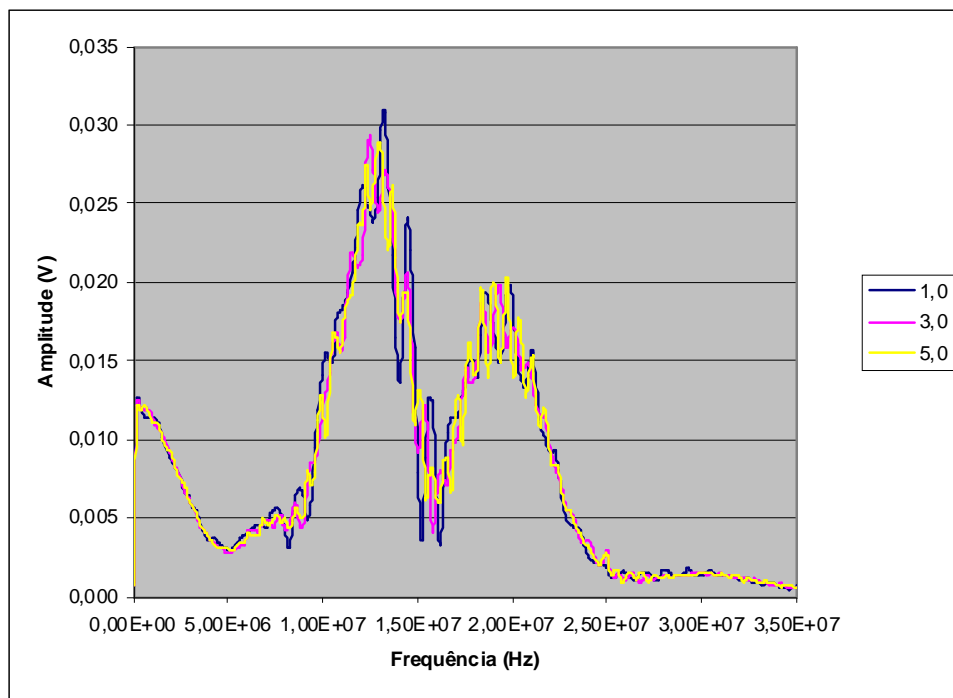
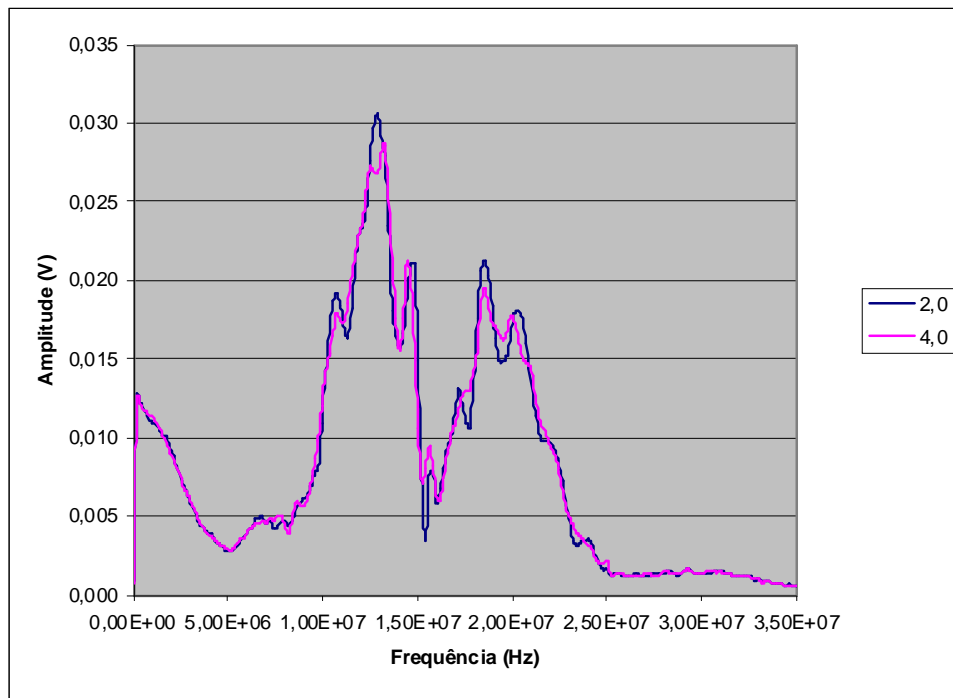


Figura 4.2: Sinais no domínio do tempo e espectro de frequências da membrana de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ .

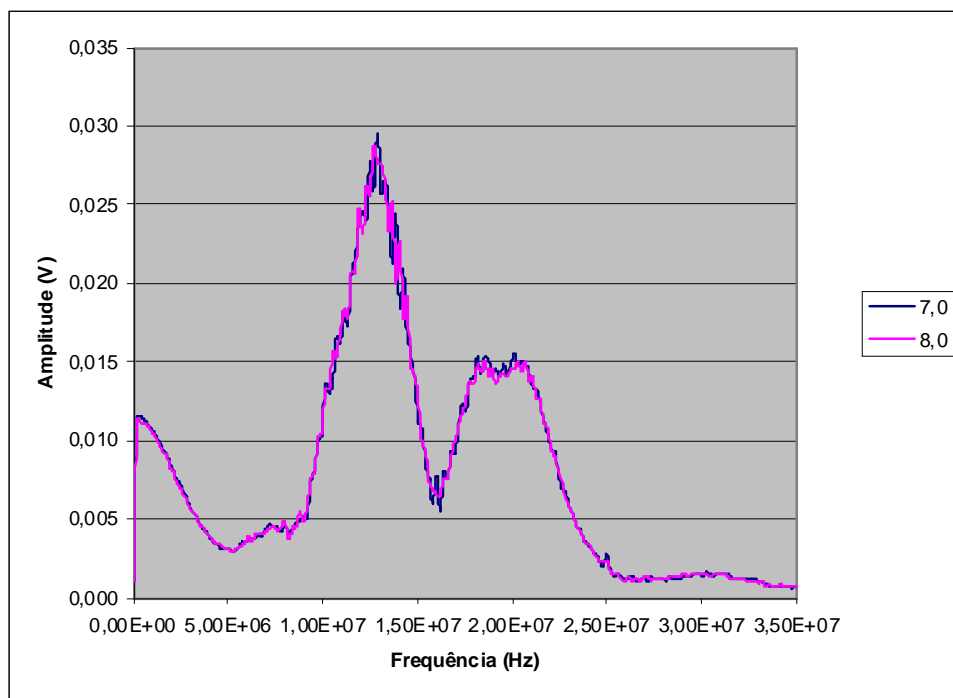
Ao sobrepor os espectros de frequências dos pontos 1, 3 e 5, que correspondem a uma região próxima a borda da membrana, observa-se espectros com características muito parecidas (Figura 4.3), assim como os espectros dos pontos 2 e 4, que correspondem ao centro da membrana (Figura 4.4) e os pontos 7 e 8 que são da mesma membrana (Figura 4.5). De onde se pode concluir que o transdutor consegue diferenciar e obter 3 padrões ultrassônicos para 4 membranas analisadas como sendo de mesmo tamanho de poro.



**Figura 4.3: Espectros de frequências dos pontos 1, 3 e 5 das membranas de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ .**



**Figura 4.4:** Espectros de frequências dos pontos 2 e 4 das membranas de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.5:** Espectros de frequências dos pontos 7 e 8 da membrana de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ .



Observando as Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 e analisando os sinais no domínio do tempo e os espectros de frequências dos demais tamanhos de poros de todas as membranas utilizadas no experimento (Figuras do Apêndice A), é possível observar que no mínimo 4 pontos das 8 regiões analisadas de membranas de mesmo tamanho de poro são muito parecidos entre si. Deste modo optou-se por não fazer uma média aritmética das 8 regiões analisadas para obter um único espectro de frequências que caracterizasse um determinado tamanho de poro das membranas microporosas analisadas, pois, na realidade as 8 regiões em conjunto caracterizam as membranas, sendo estas regiões a distribuição de tamanhos de poros da membrana.

Os espectros de frequências obtidos através do EXPLORER II foram discretizados em 256 pontos. Foi feita a diferença, ponto a ponto entre o espectro obtido após a colocação da membrana e o espectro do pulso inicial. O espectro resultante foi denominado espectro de frequências da membrana. Este procedimento foi feito com a finalidade de estudar somente a interação do sinal ultrassônico na membrana, excluindo eventuais interferências do equipamento e alterações na temperatura, como já foi mencionado anteriormente.

Na Figura 4.6 são mostrados os espectros das membranas de tamanho de poro de 0,2  $\mu\text{m}$ , os demais espectros encontram-se no Apêndice A. Fazendo-se novamente sobreposições de diferentes regiões analisadas, observa-se a semelhança na forma dos sinais dos pontos 1, 2 e 4 (Figura 4.7), nos pontos 3 e 5 (Figura 4.8) e nos pontos 6, 7 e 8 (Figura 4.9). O que nos leva mais uma vez a acreditar que o pulso ultrassônico interage de maneira particular com cada tamanho de poro. Então estes sinais da diferença, assim como os sinais completos (pulso inicial + sinal após a onda percorrer a membrana) foram utilizados para treinar a rede neural artificial, pois essas interações algumas vezes são difíceis de serem distinguidas visualmente, por esse motivo foi implementado um sistema de reconhecimento de sinais baseado em inteligência artificial.

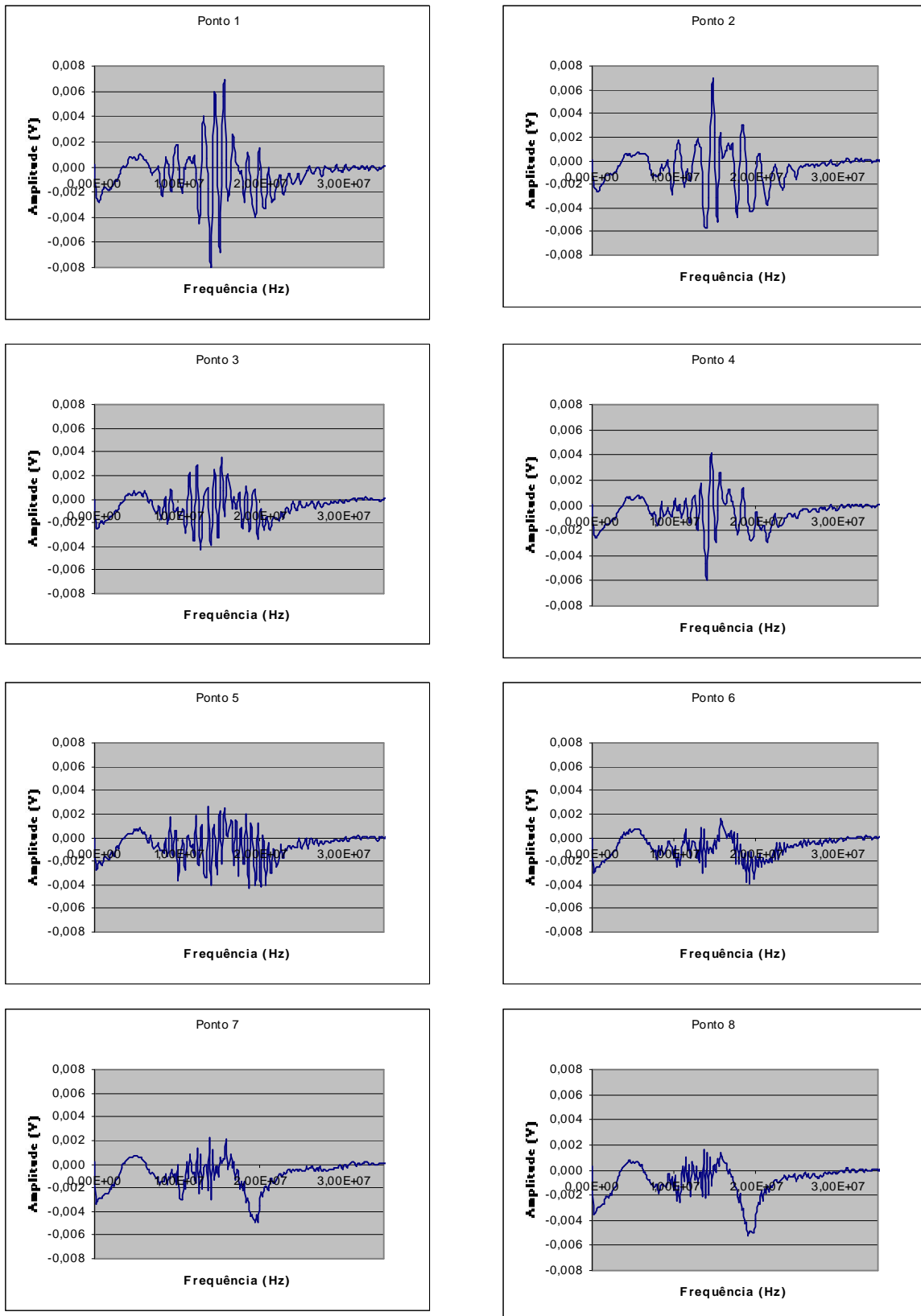
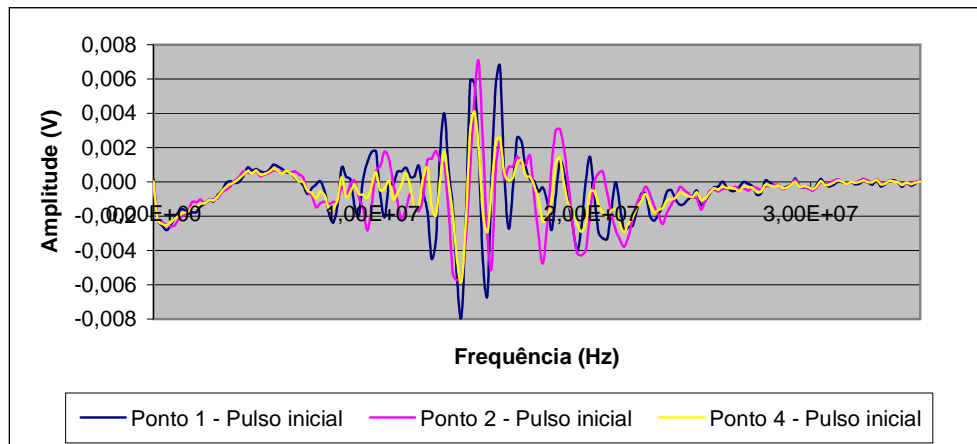
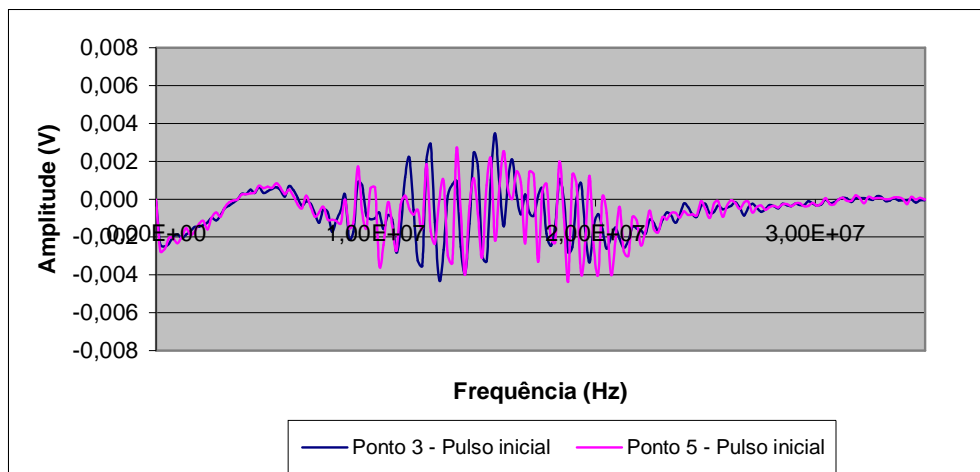


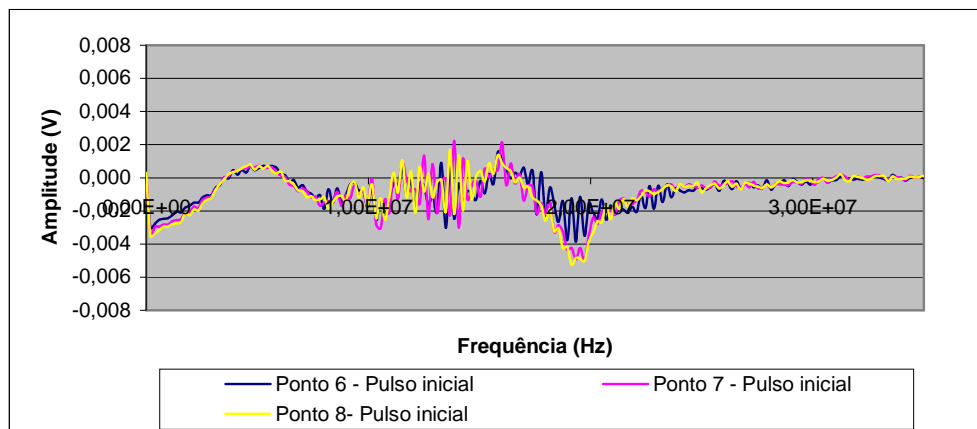
Figura 4.6: Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 0,2 μm.



**Figura 4.7: Sinais da diferença dos espectros dos pontos 1, 2 e 4 (sinal completo) pelo pulso inicial da membrana de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ .**



**Figura 4.8: Sinais da diferença dos espectros dos pontos 3 e 5 (sinal completo) pelo pulso inicial da membrana de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ .**



**Figura 4.9: Sinais da diferença dos espectros dos pontos 6, 7 e 8 (sinal completo) pelo pulso inicial da membrana de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ .**

## 4.2 ANÁLISE UTILIZANDO REDES NEURAIAS

A rede neural artificial foi treinada e utilizada para fornecer a precisão necessária para a distinção dos tamanhos de poros das membranas analisadas. As RNA's utilizadas são de aprendizado supervisionado onde um conjunto de dados é fornecido para o treinamento da rede e controle dos pesos sinápticos e outro conjunto é usado separadamente para testes e validação, ou seja, para verificar se os mecanismos envolvidos na rede podem “aprender”, generalizar ou conseguir prever uma variável num conjunto desconhecido de novos exemplos.

Como já foi dito anteriormente o comportamento de uma rede neural depende diretamente dos valores de suas conexões sinápticas. O neurônio artificial (equação 2.13) é um dispositivo capaz de calcular o somatório de  $M$  entradas ponderadas (amplitudes) multiplicadas por pesos (usados para incitar o comportamento das sinapses), gerando assim os dados de saída (tamanhos de poros).

Para analisar as variáveis que possivelmente iriam influenciar e ser determinantes nos dados de saída foram feitos diversos testes com diferentes configurações de redes, no total foram treinadas 14 redes. Sendo que para cada rede foram testadas as escalas das funções de ativação: linear  $[0,1]$ , linear  $<0,1>$ , linear  $[-1,1]$ , linear  $<-1,1>$ , logistic, tanh e none. E o fator de amortecimento 0,1; 0,2 e 0,3 para a GRNN e variação no momento de 0,1; 0,2 e 0,3 para as demais redes.

Com 3 minutos de aprendizagem as redes convergiram para resultados bastante satisfatórios, para os diversos tipos de redes treinadas, com um bom nível de acerto, conseguindo distinguir com extrema precisão os sinais fornecidos, possibilitando a caracterização dos tamanhos de poros com eficiência e rapidez.

De todos os resultados, 5 (que possuíam o maior coeficiente de determinação múltipla e percentual de erro menor que 5%) foram escolhidos para serem apresentados: um da rede GRNN, 2 de redes em camadas (*“Backpropagation”*), 1 de rede recorrente (*Recurrent*) e 1 de múltipla camada (*Multiple Wards nets*). Estes resultados são relacionados na Tabela 4.1.

A rede que mostrou melhor precisão foi a GRNN, pois dos 96 sinais utilizados conseguiu caracterizar com 0% de erro os 6 tamanhos de poros analisados. A rede GRNN possui características de uma rede classificadora, por este motivo a rede aproxima os valores. As redes em camadas, com o algoritmo de aprendizagem

“Backpropagation”, a rede recorrente e a rede de múltiplas camadas, também apresentaram uma boa aproximação para os resultados.

Ao compararmos o coeficiente de determinação múltipla  $R^2$  das diversas redes analisadas, é possível notar que o menor valor obtido foi 0,987, quanto mais esse valor se aproxima de 1, mais perfeito é o ajuste. A rede GRNN apresentou  $R^2$  igual a 1 em três funções analisadas (Linear [-1,1], Linear <-1,1> e Logistic). O coeficiente de determinação múltipla  $R$  compara a precisão do modelo com a precisão de um modelo de referência onde a previsão é feita somente através da média de todas as amostras.

**Tabela 4.1: Resultados do treinamento para diferentes arquiteturas de RNA – Sinal completo (Pulso inicial + sinal da membrana).**

	GRNN	“Backpropagation”		Recurrent	Multiple (Wards nets)
	(1)	4 Camadas Standard Connections	5 Camadas Jump Connections	Output Layer Dampened Feedback	Three Hidden Slabs with different activation functions
		(2)	(3)	(4)	(5)
	Logistic	Tanh	Logistic	Tanh	Linear [0,1]
$R^2$	1,0	0,990	0,988	0,988	0,987
$r^2$	1,0	0,991	0,989	0,988	0,987
Erro médio quadrado	0	0,237	0,299	0,286	0,319
Erro médio absoluto	0	0,279	0,289	0,290	0,319
Mínimo erro absoluto	0	0	0	0	0
Máximo erro absoluto	0,012	1,704	2,239	2,771	1,849
Coeficiente de correlação $r$	1,0	0,995	0,994	0,994	0,994
Percentual de erro menor que 5%	100,0	57,292	58,333	44,792	53,125
Percentual de erro de 5% a 10%	0	11,458	13,542	15,625	13,542
Percentual de erro de 10% a 20%	0	14,583	5,208	16,667	16,667
Percentual de erro de 20% a 30%	0	1,042	1,042	2,083	2,083
Percentual de erro maior que 30%	0	15,625	21,875	20,833	14,583

Foram treinadas, também, redes com os sinais das membranas. O resultado é mostrado na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2 - Resultados do treinamento para diferentes arquiteturas de RNA (sinal da membrana).**

	<b>GRNN</b>	<b>“Backpropagation”</b>		<b>Recurrent</b>	<b>Multiple (Wards nets)</b>
		4 Camadas Standard Conections	5 Camadas Jump Conections	Output Layer Dampened Feedback	Three Hidden Slabs with different activation functions
	<b>(1)</b> Processados 96 Logistic	<b>(2)</b> Tanh	<b>(3)</b> Logistic	<b>(4)</b> Tanh	<b>(5)</b> Linear [0,1]
$R^2$	1,0	0,938	0,948	0,923	0,953
$r^2$	1,0	0,941	0,960	0,930	0,960
Erro médio quadrado	0	1,520	1,269	1,876	1,147
Erro médio absoluto	0	0,815	0,721	0,900	0,698
Mínimo erro absoluto	0	0	0	0	0
Máximo erro absoluto	0,010	4,345	6,005	7,373	4,138
Coefficiente de correlação r	1,0	0,970	0,980	0,964	0,980
Percentual de erro menor que 5%	100,0	28,125	28,125	29,167	27,083
Percentual de erro de 5% a 10%	0	14,583	13,542	12,500	17,708
Percentual de erro de 10% a 20%	0	19,792	13,542	15,625	9,375
Percentual de erro de 20% a 30%	0	6,250	4,167	8,333	4,167
Percentual de erro maior que 30%	0	31,250	40,625	34,375	41,667

Comparando o coeficiente de determinação múltipla das diversas redes analisadas após o treinamento da rede com os sinais das membranas, é possível notar que o menor valor obtido para  $R^2$  foi 0,923. Valor este, menor do que o obtido após o treinamento com o sinal completo (0,987). Porém os sinais somente das membranas apresentaram um alto percentual de erro maior que 30% (31,250 % o menor valor) em comparação com os erros obtidos com o sinal completo em que o maior valor foi 20,833 %, com exceção da GRNN, que apresentou  $R^2$  igual a 1 e erros de 0% na classificação. O fato do erro na análise dos sinais das membranas

estar maior não pode ser visto como um ponto negativo, pois as membranas, por sua própria natureza, não apresentam mesma distribuição tamanhos de poros.

Fazer a análise dos sinais da membrana exige mais tempo no tratamento de dados, pois é feita a diferença ponto a ponto do espectro de frequências após a onda percorrer a membrana pelo espectro de frequências obtido na água. Sendo elaborado a seguir o arquivo para treinamento da RNA.

Após a análise e comparação dos resultados das tabelas 4.1 e 4.2, optou-se por fazer um detalhamento maior dos resultados obtidos utilizando os sinais completos. Pois ambos os resultados (dos sinais completos e dos sinais da membrana) são muito parecidos e a análise do sinal completo requer menos tempo. Os resultados da diferença fornecidos pela RNA são mostrados no Apêndice A.

#### 4.3 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS FORNECIDOS PELAS REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS COM OS RESULTADOS OBTIDOS APÓS MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Os resultados fornecidos pelas redes neurais artificiais foram comparados com os resultados da microscopia eletrônica de varredura. Para isto foram feitos histogramas com os resultados fornecidos pelas 5 redes analisadas e comparados com os histogramas dos tamanhos de poros contados a partir das imagens obtidas pelo MEV.

É importante ressaltar que os tamanhos de poros contados na imagem microscópica (que geraram os histogramas), pertencem a membranas que não foram utilizadas para a aquisição do sinal ultrassônico e que histogramas das redes neurais englobam as etapas de treinamento, teste e validação. No total foram analisadas 80 respostas da rede (16 sinais de saída x 5 redes). Os resultados individuais podem ser vistos nas tabelas mostradas a seguir.

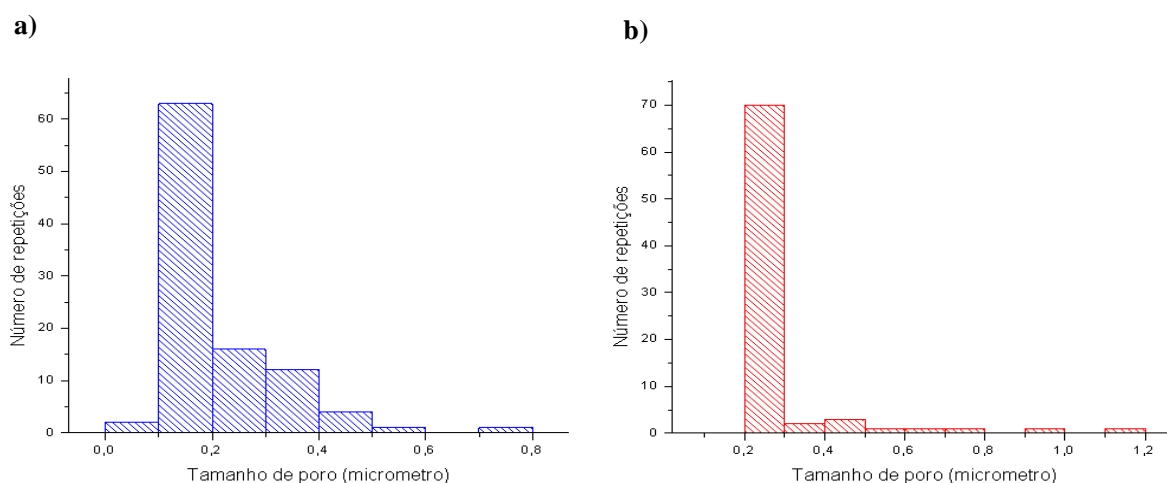
A rede GNNN funcionou em todos os casos estudados como uma ótima classificadora de tamanhos de poros já que aproxima os resultados, dando resultados exatos para um conjunto de tamanhos de poros fornecidos como treinamento.

### 4.3.1 Medida de tamanho de poro 0,2 $\mu\text{m}$

Analisando o Histograma da Figura 4.10\_a é possível notar que os tamanhos de poros da membrana de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ , obtidos após a microscopia, vão de 0,1  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$ . O maior número de poros está na faixa de 0,1  $\mu\text{m}$  a 0,2  $\mu\text{m}$ , seguido de 0,2  $\mu\text{m}$  a 0,3  $\mu\text{m}$ .

Comparando estes valores com os resultados de tamanhos de poros fornecidos por todas as redes neurais (Figura 4.10\_b e Tabela 4.3) é possível notar que as redes classificam os tamanhos de poros com valores que se encontram dentro da faixa de tamanhos apresentada no Histograma obtido pelo MEV, ficando fora apenas os valores 0,95  $\mu\text{m}$  e 1,11  $\mu\text{m}$  (Tabela 4.3). Mas, como a amostra utilizada para a aquisição dos sinais ultrassônicos não era a mesma utilizada para a microscopia, é perfeitamente admissível esses dois tamanhos de poros, que podem ser resultados da interconexão de 5 ou 6 poros.

A maior taxa de repetição dos resultados fornecidos pela rede esta na faixa de 0,2  $\mu\text{m}$  a 0,3  $\mu\text{m}$  (87,5 %). A rede GRNN classifica todos os resultados com 0% de erro.



**Figura 4.10: Histogramas da membrana de tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ : a) obtido através de análise pelo MEV. b) resultados das RNA.**



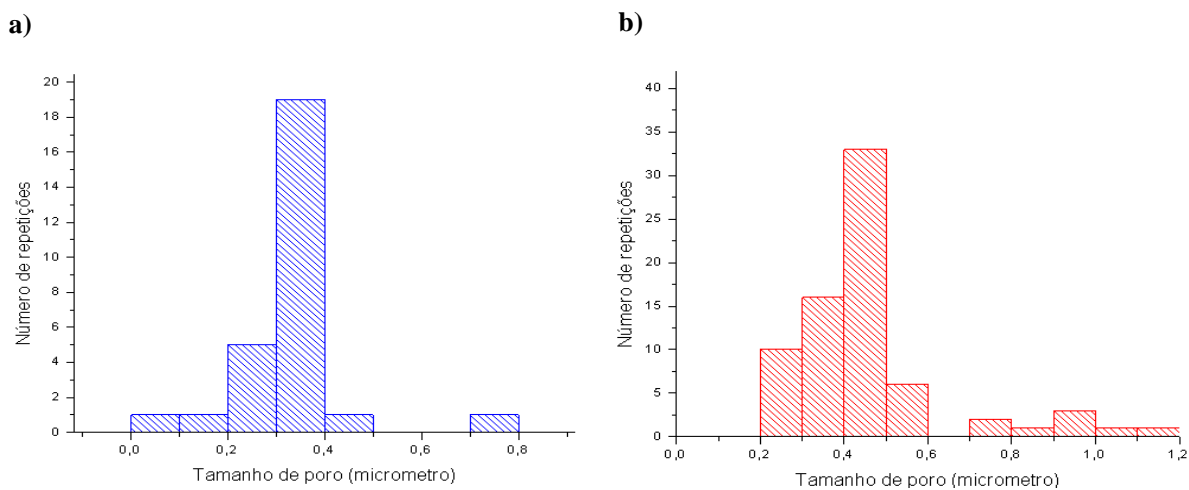
**Tabela 4.3: Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 0,2  $\mu\text{m}$ ).**

	GRNN	"Backpropagation"		Recurrent	Multiple (Wards nets)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
TR	0,20	0,22	0,29	0,36	0,21
TR	0,20	0,24	0,29	0,41	0,21
TR	0,20	0,22	0,29	0,34	0,20
TR	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
TR	0,20	0,21	0,22	0,26	0,20
TR	0,20	0,21	0,21	0,23	0,20
TR	0,20	0,22	0,21	0,27	0,21
TR	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
TE	0,20	0,53	0,43	0,22	0,20
TE	0,20	0,43	0,20	0,20	0,20
TE	0,20	0,95	0,79	0,27	0,61
TE	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
NA	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
NA	0,20	0,20	0,20	0,20	0,25
NA	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
NA	0,20	0,20	1,11	0,20	0,20

#### 4.3.2 Medida de tamanho de poro 0,4 $\mu\text{m}$

No histograma da microscopia da membrana de tamanho de poro 0,4  $\mu\text{m}$  (Figura 4.11\_a) pode-se observar a maior incidência de tamanhos de poros entre 0,3  $\mu\text{m}$  e 0,4  $\mu\text{m}$ . Os tamanhos de poros variam de 0,1  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$ .

Os resultados da rede neural, mostrados na Tabela 4.4 e no histograma da Figura 4.4\_b, demonstram que 86,25 % dos tamanhos de poros classificados pela rede estão dentro da faixa de tamanhos de poros obtidos pela análise microscópica. Os poros que estão fora desta faixa com tamanhos entre 0,84 e 2,21 podem ser resultados da interconexão de 3 a 5 poros. A maior taxa de repetição de tamanhos de poros na faixa de 0,4  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$ . A rede GRNN classificou, novamente, com 0% de erro todos os sinais.



**Figura 4.11: Histogramas da membrana de tamanho de poro 0,4  $\mu\text{m}$ :  
a) obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.**

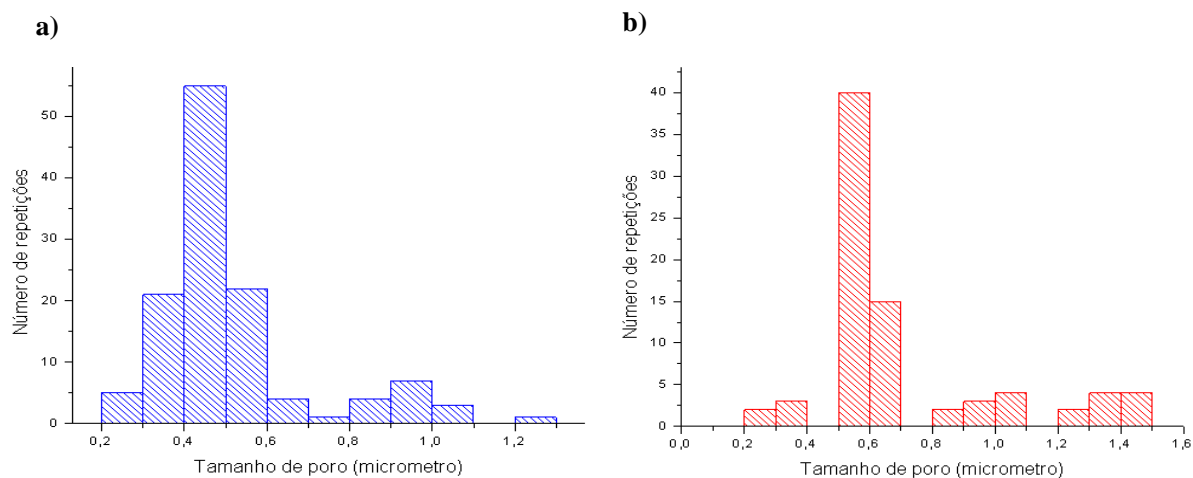
**Tabela 4.4: Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 0,4  $\mu\text{m}$ ).**

	GRNN	"Backpropagation"		Recurrent	Multiple (Wards nets)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
TR	0,40	0,40	0,42	0,46	0,34
TR	0,40	0,38	0,40	0,41	0,36
TR	0,40	0,39	0,41	0,38	0,35
TR	0,40	0,36	0,40	0,34	0,32
TR	0,40	0,38	0,40	0,36	0,39
TR	0,40	0,42	0,43	0,52	0,41
TR	0,40	0,42	0,44	0,52	0,48
TR	0,40	0,38	0,43	0,43	0,37
TE	0,40	1,49	0,77	0,53	1,07
TE	0,40	0,98	0,94	1,39	0,20
TE	0,40	1,16	2,21	0,90	2,06
TE	0,40	0,20	0,20	0,20	0,20
NA	0,40	0,35	0,35	0,23	0,20
NA	0,40	1,46	1,31	1,46	0,57
NA	0,40	0,84	0,23	0,20	0,20
NA	0,40	0,51	0,74	0,47	0,59

### 4.3.3 Medida de tamanho de poro 0,6 $\mu\text{m}$

A membrana de tamanho de poro 0,6  $\mu\text{m}$  foi a que apresentou na análise microscópica o maior número de poros de tamanhos diferentes (Figura 4.12\_a), variando os tamanhos de 0,2  $\mu\text{m}$  a 1,2  $\mu\text{m}$ , com maior taxa de repetição de tamanhos de poros entre 0,4  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$ .

Os resultados fornecidos pela RNA estão, em sua maioria (75%), na faixa de 0,5  $\mu\text{m}$  a 0,7  $\mu\text{m}$  (Tabela 4.5 e Figura 4.12\_b) e 88,75 % dos resultados apresentados estão dentro da faixa de tamanhos de poros obtidos pelo MEV, ficando de fora poros de tamanhos que variam de 1,33  $\mu\text{m}$  a 2,58  $\mu\text{m}$ , que podem ser resultados da interconexão de até 5 poros.



**Figura 4.12: Histograma da membrana de tamanho de poro 0,6  $\mu\text{m}$ : a) obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.**

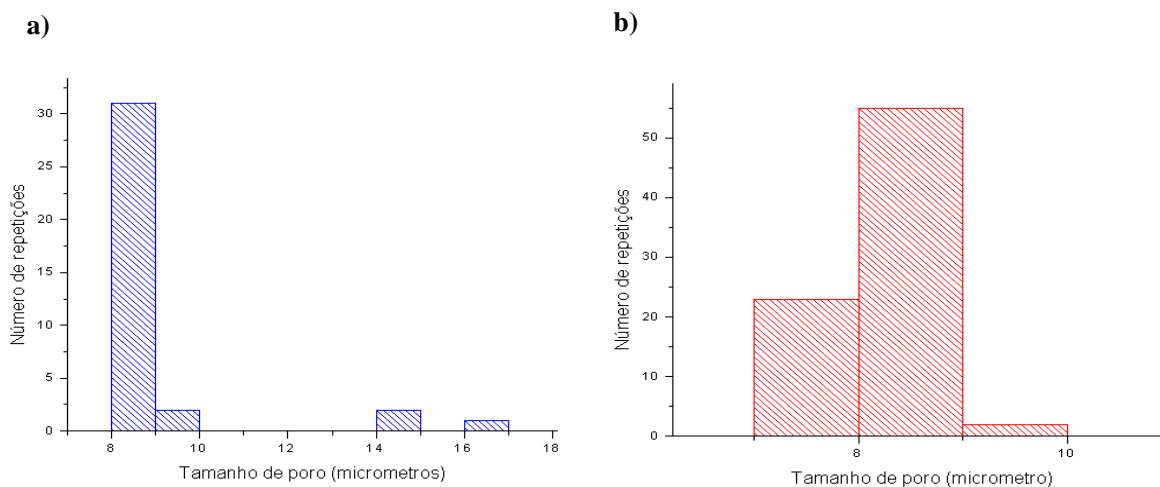
**Tabela 4.5 Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 0,6  $\mu\text{m}$ ).**

	GRNN	"Backpropagation"		Recurrent	Multiple (Wards nets)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
TR	0,60	0,59	0,61	0,61	0,57
TR	0,60	0,58	0,60	0,57	0,57
TR	0,60	0,60	0,61	0,64	0,59
TR	0,60	0,59	0,62	0,62	0,57
TR	0,60	0,60	0,62	0,64	0,58
TR	0,60	0,60	0,62	0,70	0,59
TR	0,60	0,57	0,59	0,53	0,52
TR	0,60	0,59	0,60	0,66	0,57
TE	0,60	0,52	1,37	0,89	1,46
TE	0,60	1,03	1,00	0,62	0,70
TE	0,60	0,62	1,31	0,70	1,41
TE	0,60	0,20	0,20	0,35	0,33
NA	0,60	0,92	1,06	1,03	0,60
NA	0,60	1,33	0,32	0,96	0,84
NA	0,60	1,47	2,58	1,39	0,58
NA	0,60	0,98	1,41	1,21	1,22

#### 4.3.4 Medida de tamanho de poro 8 $\mu\text{m}$

A membrana de tamanho de poro de 8  $\mu\text{m}$  foi a que apresentou menor faixa de variação de tamanho de poros, tanto nos resultados obtidos pelo MEV (Figura 4.13\_a) quanto pelos resultados classificados pela RNA (Figura 4.13\_b), com os resultados de ambas as análises concentrados na faixa de tamanhos de poros de 8  $\mu\text{m}$  a 9  $\mu\text{m}$ .

No histograma (Figura 4.13\_b) aparece a faixa de 7  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$  (pois todos os poros que estão entre 7 e 7,99 são colocados nesta faixa), mas conforme pode ser observado na Tabela 4.6 os resultados fornecidos pela rede vão de 7,92  $\mu\text{m}$  a 9,04  $\mu\text{m}$ , ou seja, se aproximarmos estes valores, encontraremos exatamente o histograma obtido pela microscopia eletrônica, pois 100% dos resultados fornecidos pela rede estão dentro da faixa dos tamanhos de poros contados por análise microscópica.



**Figura 4.13 – Histogramas da membrana de tamanho de poro 8  $\mu\text{m}$ : a) obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.**

**Tabela 4.6 - Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 8  $\mu\text{m}$ ).**

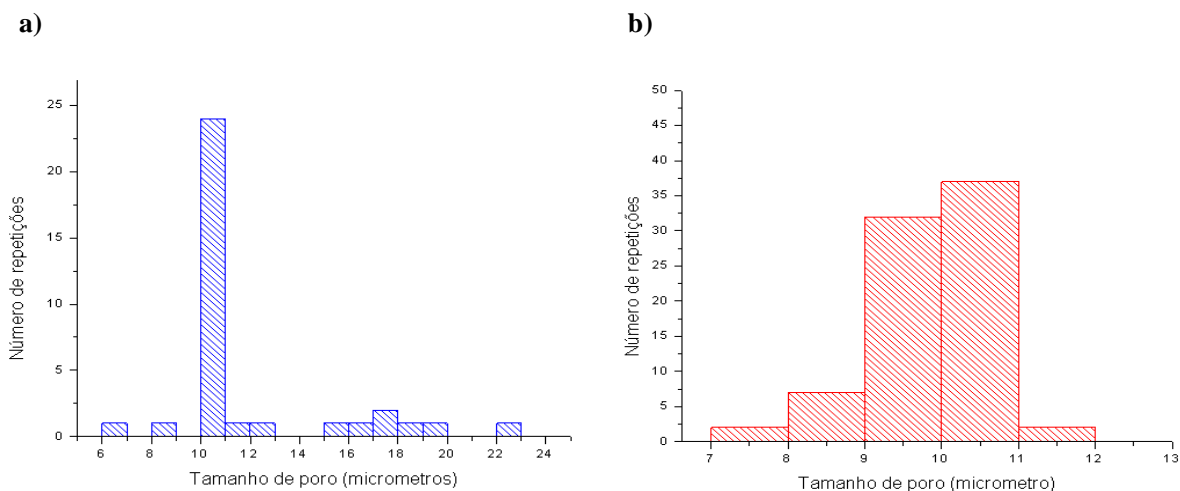
	GRNN	"Backpropagation"		Recurrent	Multiple (Wards nets)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
TR	8,00	7,97	8,05	8,11	7,93
TR	8,00	7,97	8,04	8,07	7,97
TR	8,00	7,98	7,99	8,01	7,88
TR	8,00	7,97	7,98	7,95	7,89
TR	8,00	7,98	8,01	7,97	7,93
TR	8,00	7,98	7,98	7,94	7,88
TR	8,00	7,97	8,01	7,92	7,92
TR	8,00	7,99	8,22	8,26	7,98
TE	8,00	9,04	8,10	8,45	8,98
TE	8,00	8,76	8,22	8,98	8,88
TE	8,00	8,71	8,17	8,81	8,74
TE	8,00	8,81	8,11	8,79	8,83
NA	8,00	8,98	8,19	8,92	8,79
NA	8,00	9,03	8,17	8,89	8,95
NA	8,00	8,88	8,18	8,92	8,85
NA	8,00	8,90	8,17	8,88	8,84

#### 4.3.5 Medida de tamanho de poro 10 $\mu\text{m}$

Pelo histograma obtido da análise microscópica (Figura 4.14\_a) observa-se que o maior número de tamanhos de poros esta na faixa de 10  $\mu\text{m}$  a 11  $\mu\text{m}$  e os tamanhos de poros variam de 6  $\mu\text{m}$  a 23  $\mu\text{m}$ . Os resultados apresentados pela RNA

Histograma Figura 4.14\_b, estão na faixa de 7  $\mu\text{m}$  a 12  $\mu\text{m}$ , com maior taxa de repetição para os tamanhos de poros entre 9  $\mu\text{m}$  e 11  $\mu\text{m}$ .

Pela Tabela 4.7 foi verificado que 78,75% dos resultados estão entre 9,90  $\mu\text{m}$  e 11  $\mu\text{m}$ , ou seja, dentro da faixa de maior repetição de tamanhos de poros apresentada no Histograma da Figura 4.14\_a, e todos os tamanhos classificados pela RNA estão dentro da faixa dos tamanhos de poros obtidos pelo MEV.



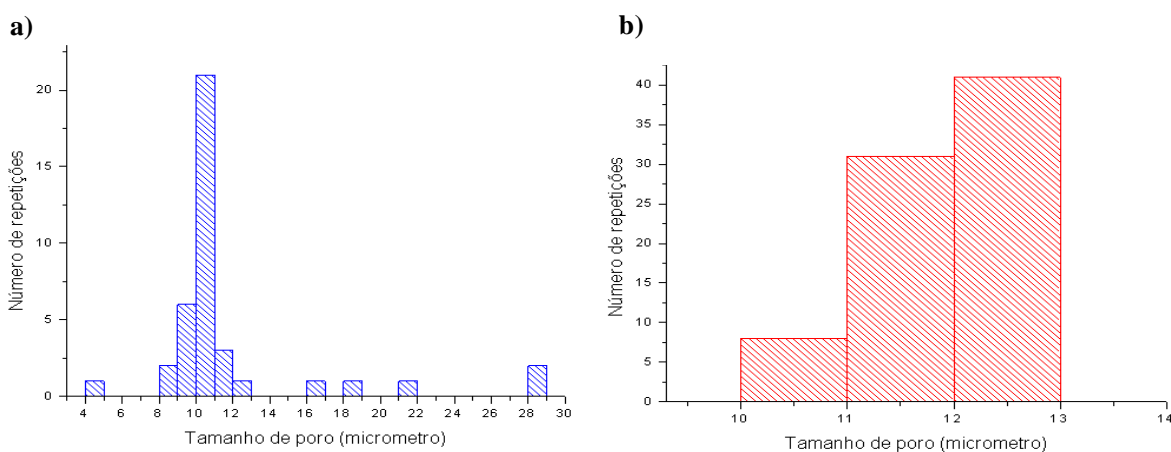
**Figura 4.14 – Histograma da membrana de tamanho de poro 10  $\mu\text{m}$ :  
a) obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.**

**Tabela 4.7 - Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 10  $\mu\text{m}$ ).**

	GRNN	“Backpropagation”		Recurrent	Multiple (Wards nets)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
TR	10,00	9,98	10,02	10,07	9,94
TR	10,00	9,99	10,04	10,04	9,92
TR	10,00	9,95	9,97	9,96	9,93
TR	10,00	9,94	9,98	9,89	9,92
TR	10,00	9,94	9,97	9,88	9,91
TR	10,00	9,95	9,99	9,89	9,92
TR	10,00	9,94	9,98	9,83	9,90
TR	10,00	10,11	10,31	10,48	10,11
TE	10,00	11,06	10,80	10,70	9,88
TE	10,00	8,30	8,44	7,23	9,96
TE	10,00	10,16	10,11	10,23	10,10
TE	10,00	8,30	9,26	8,10	9,78
NA	10,00	9,94	10,23	9,16	9,00
NA	10,00	10,30	7,76	10,09	8,84
NA	9,99	8,99	10,73	8,70	11,44
NA	10,00	10,37	10,70	10,68	10,90

### 4.3.6 Medida de tamanho de poro 12 $\mu\text{m}$

Analisando os resultados após a microscopia eletrônica (Figura 4.15\_a) foram encontrados tamanhos de poros na maior frequência de repetições de 8  $\mu\text{m}$  a 13  $\mu\text{m}$ . Outra vez, a rede neural apresentou resultados bastante satisfatórios, com todos os 80 resultados das redes (Tabela 4.8 e Figura 4.15\_b) dentro desta faixa.



**Figura 4.15 – Histograma da membrana de tamanho de poro 12  $\mu\text{m}$ : a) obtido através de análise pelo MEV. b) Resultados das RNA.**

**Tabela 4.8 - Resultados obtidos pela RNA (tamanho de poro 12  $\mu\text{m}$ ).**

	GRNN	“Backpropagation”		Recurrent	Multiple (Wards nets)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
TR	12,00	11,98	11,99	11,89	11,92
TR	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
TR	12,00	12,00	12,00	12,00	11,96
TR	12,00	11,99	12,00	11,97	11,92
TR	12,00	12,00	12,00	12,00	11,96
TR	12,00	12,00	12,00	12,00	11,97
TR	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
TR	12,00	11,95	11,95	11,83	11,83
TE	12,00	11,52	11,25	11,89	10,86
TE	12,00	12,00	11,30	12,00	11,30
TE	12,00	11,69	10,91	12,00	10,20
TE	12,00	11,85	11,19	11,17	10,17
NA	12,00	11,50	12,00	12,00	11,56
NA	12,00	11,36	12,00	12,00	10,93
NA	12,00	11,40	10,42	10,96	11,25
NA	12,00	11,19	11,03	11,15	10,15

Vale destacar o comportamento interessante das redes neurais, como pode ser verificado nas Tabelas 4.3 a 4.8 as RNA's foram capazes de aprender uma função de associação dos valores de entrada estimando, por interpolação, as respostas para os casos que não aparecem na base de exemplos.

A análise comparativa entre os resultados obtidos após microscopia de 6 amostras de tamanhos de poros diferentes de membranas microporosas e os resultados fornecidos após o treinamento da rede neural com sinais ultrassônicos, demonstra que a RNA fornece resultados muito próximos ao de um microscópio eletrônico de varredura. Os resultados fornecidos pela rede encontram-se, em sua maioria, dentro da faixa de tamanhos de poros obtidos através da análise microscópica. Os resultados que não estão dentro da faixa de tamanhos de poros obtidos pela microscopia podem ser resultados da interconexão de vários poros. Vale lembrar que as membranas analisadas na microscopia não foram as mesmas utilizadas nos experimentos e conseguimos uma boa generalização dos resultados. Estes resultados mostram que esta técnica pode se tornar um instrumento de medidas de tamanhos de poros.



## 5 – CONCLUSÕES

Após a microscopia eletrônica de varredura das amostras de membranas poliméricas microporosas e contagem dos tamanhos de poros foi verificado que as membranas não apresentavam o mesmo tamanho de poro ao longo das superfícies das membranas analisadas, ou seja, as membranas utilizadas no experimento não eram de fato isoporosas.

Utilizando a técnica de pulso-eco e um transdutor de imersão de 25 MHz foi possível observar a interação do pulso ultrassônico com os tamanhos de poros das membranas poliméricas de microfiltração de espessuras entre 7  $\mu\text{m}$  e 22  $\mu\text{m}$ . A interação foi verificada por variações dos sinais no domínio do tempo e variações nos espectros de frequências.

A rede neural GRNN apresentou resultados praticamente iguais aos tamanhos de poros atribuídos pelo fabricante. Porém, os resultados que estão mais próximos aos valores apresentados pela análise microscópica das membranas são os resultados vistos quando as redes que fazem interpolação aproximam os tamanhos de poros para as faixas de tamanhos observadas nos histogramas da análise pelo MEV. O que faz do estudo em questão um instrumento promissor para a caracterização de membranas poliméricas de microfiltração, pois as membranas são caracterizadas quanto aos tamanhos de poros e distribuição de tamanhos de poros de maneira não destrutiva, rápida e sem a necessidade de preparação de amostras.

## SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Para que a técnica ultrassônica seja utilizada de maneira eficaz para medida de tamanhos de poros em membranas de microfiltração é necessário que sejam feitos mais testes e comparações com a técnica de microscopia eletrônica. Estes testes podem ser feitos marcando regiões e fazendo a análise por técnica ultrassônica e logo após por MEV, das áreas marcadas. Se os resultados obtidos forem iguais será possível utilizar a técnica ultrassônica em conjunto ou no lugar da técnica por microscopia eletrônica. Neste trabalho a análise microscópica foi feita em uma amostra que não foi utilizada no experimento e mesmo assim foram obtidos resultados muito parecidos para as duas técnicas.

Expandir a análise ultrassônica para membranas de composições diferentes (cerâmicos e outros tipos de polímeros) e tipos diferentes (ultrafiltração e nanofiltração) também será de grande utilidade para confirmar a eficiência da técnica utilizada e para agregar valor ao produto final das membranas nas linhas de produção.

Outra sugestão, que diz respeito ao tempo de análise das medidas, é a elaboração de um software que no momento da aquisição de dados faça o tratamento destes, sendo os dados enviados diretamente para um arquivo de validação da rede neural artificial saindo respostas diretas dos tamanhos de poros. Após o período de treinamento e testes da rede, os resultados obtidos em linha serão obtidos em um tempo muito curto de análise, pois só passarão pela etapa de validação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, M.; FINN, E. J. **Física – um curso universitário**, 10ª ed. Edgard Blücher. 2004. p. 492.

ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. 4ª ed. London: Chapman and Hall. 1990.

American Society for Nondestructive Testing, **Nondestructive Testing Handbook**, 1991, 2a. Edição, Vol. 7.

ANDREUCCI, R. **Ensaio por Ultrassom**. Apostila ABENDE. 2008.

BANDEIRA, L. F. M.; ARAÚJO, R. V. V.; LEMOS, F. A. **Estudo de reuso de água industrial após remoção de metais pesados e íons sulfatos**.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2ª ed. John Wiley & Sons, Ltd. 2004. p. 4-7, 90-96

BARRETO, J. M. “**Introdução às Redes Neurais Artificiais**”. Laboratório de Conexionismo e Ciências Cognitivas. Departamento de Informática e de Estatística, UFSC, Florianópolis, 2002.

BARONI, D. B. **Desenvolvimento de técnica ultrassônica para medida de porosidade em pastilhas de UO<sub>2</sub>**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro, 2008.

BERUTTI, F. A. “**Aplicação de métodos de ultrassom para avaliação e caracterização da microestrutura de materiais cerâmicos à base de alumina e sua associação com propriedades mecânicas**.” Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre, 2004.

BIRKS, A. S. **Nondestructive Testing Handbook**. American Society for Nondestructive Testing, 2ª. Ed., Vol. 7, 1991.

BRAGA, A .P. ; LUDEMIR, T. B. ; Carvalho, A . C. P. F. **Redes neurais artificiais – teoria e aplicações**. Rio de Janeiro: LTC. 2000.

BRAY D. E.; STANLEY R. K. **“Nondestructive evaluation – A tool in design, manufacturing, and service.”** Flórida: Boca Raton: CRC Press, 1997. p. 71-74.

CARVALHO, A.B.J. **Aplicação dos métodos de pulso-eco e ressonância acústica para caracterização não destrutiva de propriedades elásticas e microestruturais de vidros especiais e aço ferrítico degradado por fluência.**

Dissertação de Mestrado. UFP, Recife, 2005.

CORREIA, D. R.; MOTTA, M. S.; **“Metodologia Ultrassônica para Determinação do Tamanho de Grãos em Materiais Metálicos.”** Salvador, 2002.

COSTA, A.M.L.M. **Estudo da Influência das Microestruturas e da Porosidade de Pastilhas de Alumina no Pulso Ultrassônico no Domínio da Frequência.**

Dissertação de Mestrado. Instituto de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro, 2009.

CURY, L.K.P.; MANSUR, P.H.G.; **“Utilizando as principais técnicas de redes neurais artificiais no diagnóstico de pacientes suspeitos de diabete.”**

Docentes do Departamento de Administração com Habilitação em Sistema de Informação Gerencial do Centro de Ensino Superior de Catalão – CESUC.

EISBERG, R; RESNICK, R. **Física Quântica átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas.** 27ª impressão. Rio de Janeiro: Elsevier. 1979. p. 61, 64.

FERNEDA, E. **“Redes neurais e sua aplicação em sistemas de recuperação de informação.”** Ci. Inf., Brasília, v. 35, n. 1. 2006. p. 25-30.

FREIMAN, J. P.; PAMPLONA, E. O. **Redes Neurais Artificiais na Previsão do Valor de Commodity do Agronegócio.** V Encontro Internacional de Finanças. Santiago, Chile, 2005.

HABERT, A. C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas.** Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. e-papers. RJ. 2006. p.12-21, 36-39, 45-61,105.

HALLIDAY, D. ; KRANE, K.; RESNICK, R; **Física 2.** 5ª Ed. Rio de Janeiro: LTC. 2007. p. 146-148.

HAYKIN, S. **Redes Neurais – Princípios e Prática.** 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.

HUERTAS, V. A., **Los Ultrasonidos. Teoria Y Aplicaciones.** Madrid, 1967.

JIANXIN LI ; SANDERSON, R.D; JACOBS, E. P. **“Non- invasive visualization of the fouling of microfiltration membranes by ultrasonic time-domain reflectometry.”** Journal of Membrane Science. 201. 2002. p. 17–29.

KAMPF, G. **Characterization of Plastics by Physucal Methods**, N.Y.: Hanser Publishers, 1986.

KOVACS, K. L. **Redes Neurais Artificiais - Fundamentos e Aplicações**. Editora Acadêmica. São Paulo, 1996.

KRAUTKRAMER, J.; KRAUTKRAMER, H. **Ultrasonic Testing of Materials**. 2.ed. New York: Springer-Verlog Berlin Heidelberg. 1977.

MASSIGNAN, J. P. D. *et al.* **“Medição da fração de vazios em escoamentos bifásicos borbulhantes utilizando ultrassom.”** 4º PDPETRO, Campinas, SP. 2007.

KUSHIBIKI, J.; OKABE, R.; ARAKAWA, M. **“Precise measurements of bulk-wave ultrasonic velocity dispersion and attenuation in solid materials in the VHF range.”** J. Acoust. Soc. Am. **113** (6) (2003) 3171- 3178.

MARTINS, A. C. *et al.* **“Utilizando Redes Neurais Artificiais para soluções de problemas de aproximação de funções contínuas.”** Faculdade Ruy Barbosa. <http://www.frb.br/ciente/2006.1/BCC/CC.MARTINS&.F2.pdf> acesso em 30/06/09.

MEDEIROS, J. S. **Bancos de dados geográficos e redes neurais artificiais: tecnologias de apoio à gestão do território**. Tese de Doutorado. USP, São Paulo, 1999.

MENDES FILHO, E.F., **Redes Neurais Artificiais** 1998. Disponível: site URL: <http://www.icmsc.sc.usp.br/~prico/neural1.html#topicos>

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. University of Twente. 1991. p. 54-57, 110-122.

NAKAO, S. **“Determination of pore-size and pore-size distribution.”** 3. Filtration membranes, Journal of Membrane Science 96 (1994) 131–165.

PEREIRA, C. M. N. A. **Notas de aula da disciplina inteligência artificial**. IEN, RJ, 2008.

POVEY, M. J. **Ultrasonic techniques for fluids characterization.** USA: Academic Press. 1997.

PABBY, A. K. **“Membrane techniques for treatment in nuclear waste processing: global experience.”** Nuclear Recycle Group, Bhabha Atomic Research Center, Tarapur, District Thane, Maharashtra, India, 2008.

RAMASWAMY, S.; GREENBERG, A. R.; PETERSON, M.L. **“Non-invasive measurement of membrane morphology via UFDR: pore-size characterization.”** Journal of Membrane Science. 239. 2004. p. 143-154.

REINSCH, V. E. *et. al.* **“A new technique for the simultaneous, real-time measurement of membrane compaction and performance during exposure to high-pressure gas.”** Journal of Membrane Science. 171. 2000. p. 217-228.

SAYERS, C. M. **“Ultrasonic velocity dispersion in porous materials.”** Materials Physics Division, AERE Harwell, Oxfordshire OX1 1 O R A , UK. J. Phys. D: Appl. Phys. 14 (1981) 413-20.

SCHIAVO, E.H.C. *et. al.* **“Estudo comparativo entre redes neurais artificiais e análise de regressão múltipla na avaliação de bens, para pequenas amostragens.”** XXIV Encontro Nac. de Eng. de Produção - Florianópolis, SC. 2004.

URREGO, S. *et. al.* **“Characterization of porous solid materials by means of thermoporometry”.** Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701

## APÊNDICE A

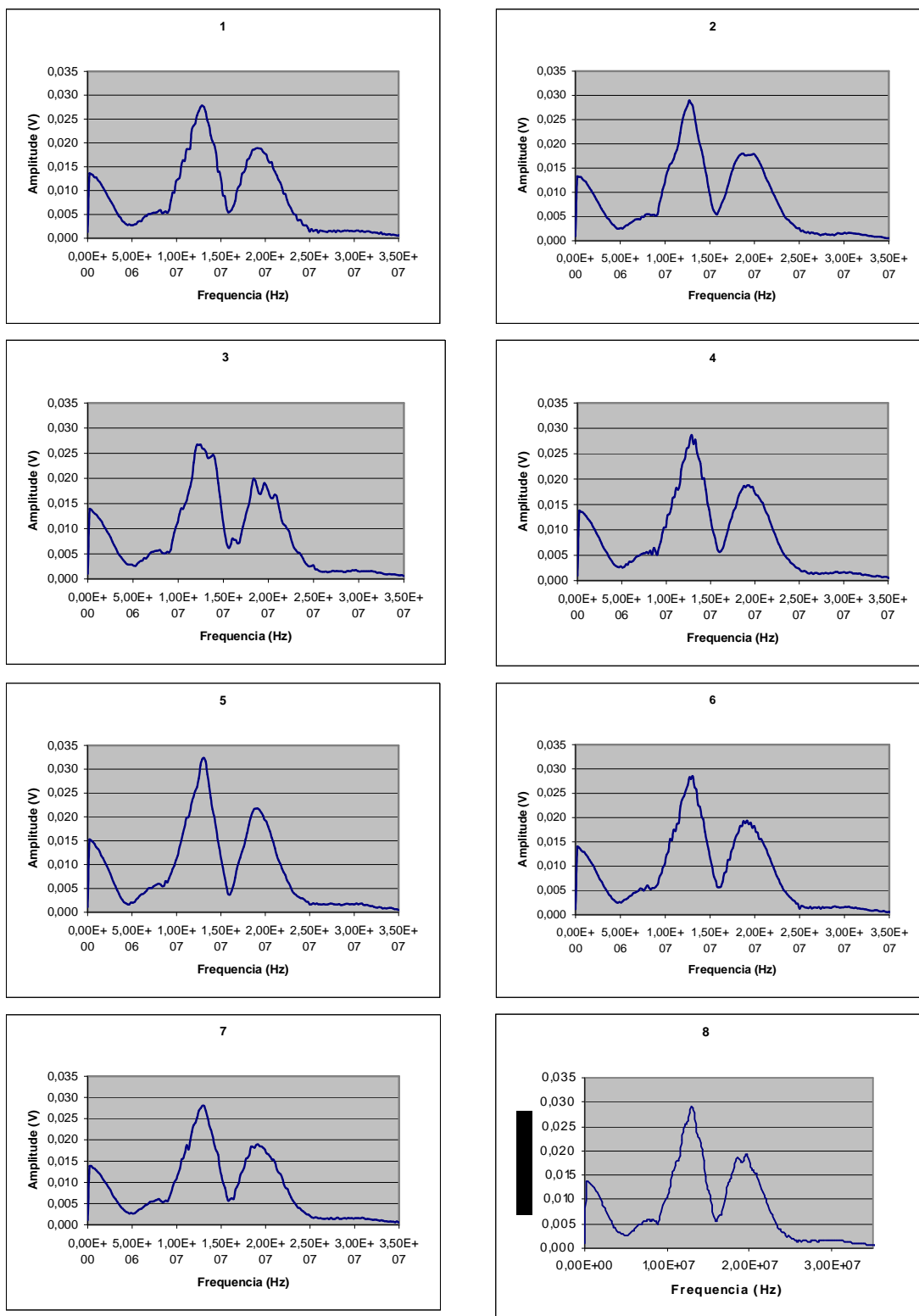


Figura A.1: Espectros de freqüências das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 0,4 µm.

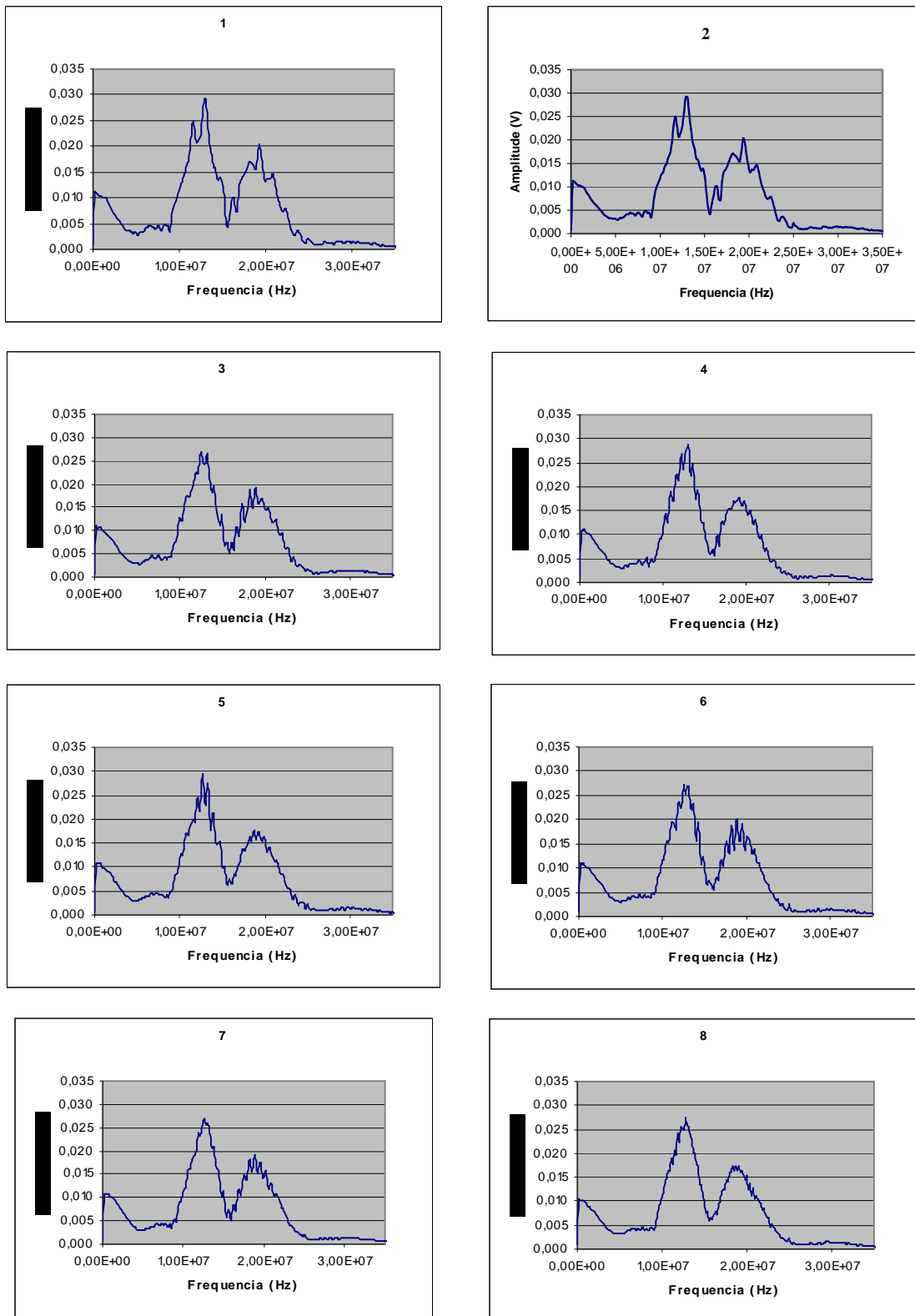


Figura A.2: Espectros de frequências das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 0,6  $\mu\text{m}$ .



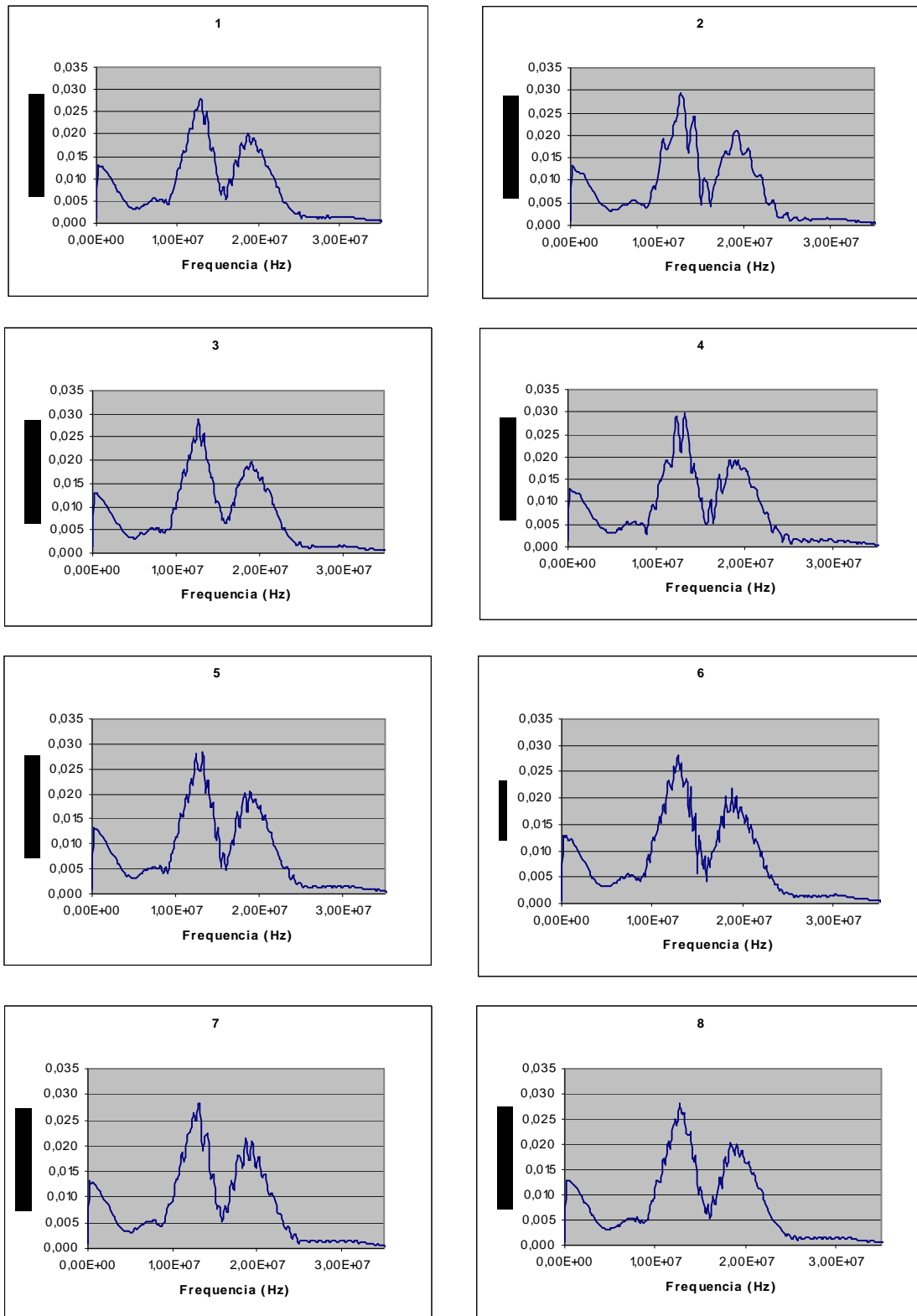


Figura A.3: Espectros de frequências das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 8  $\mu\text{m}$ .

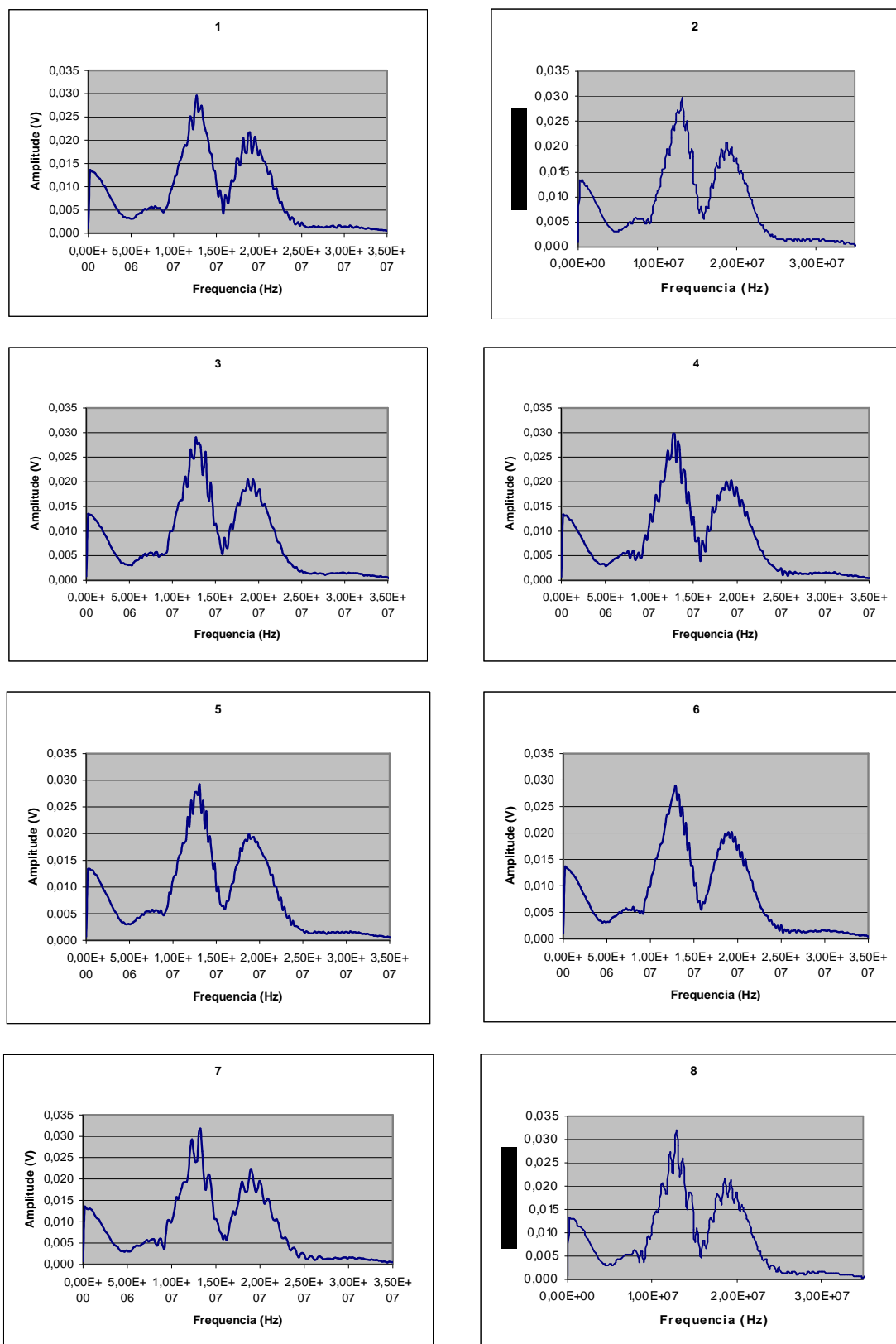
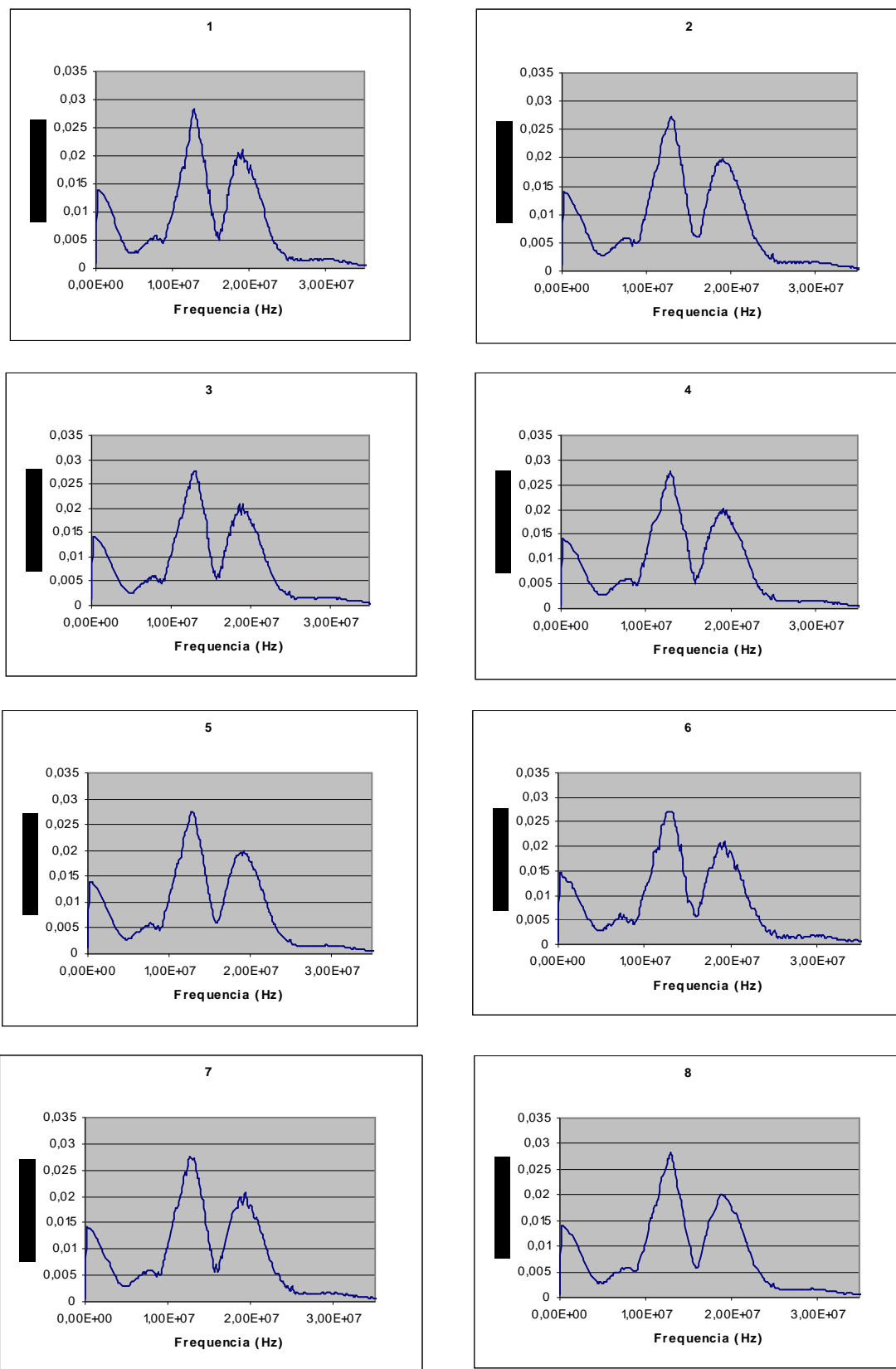
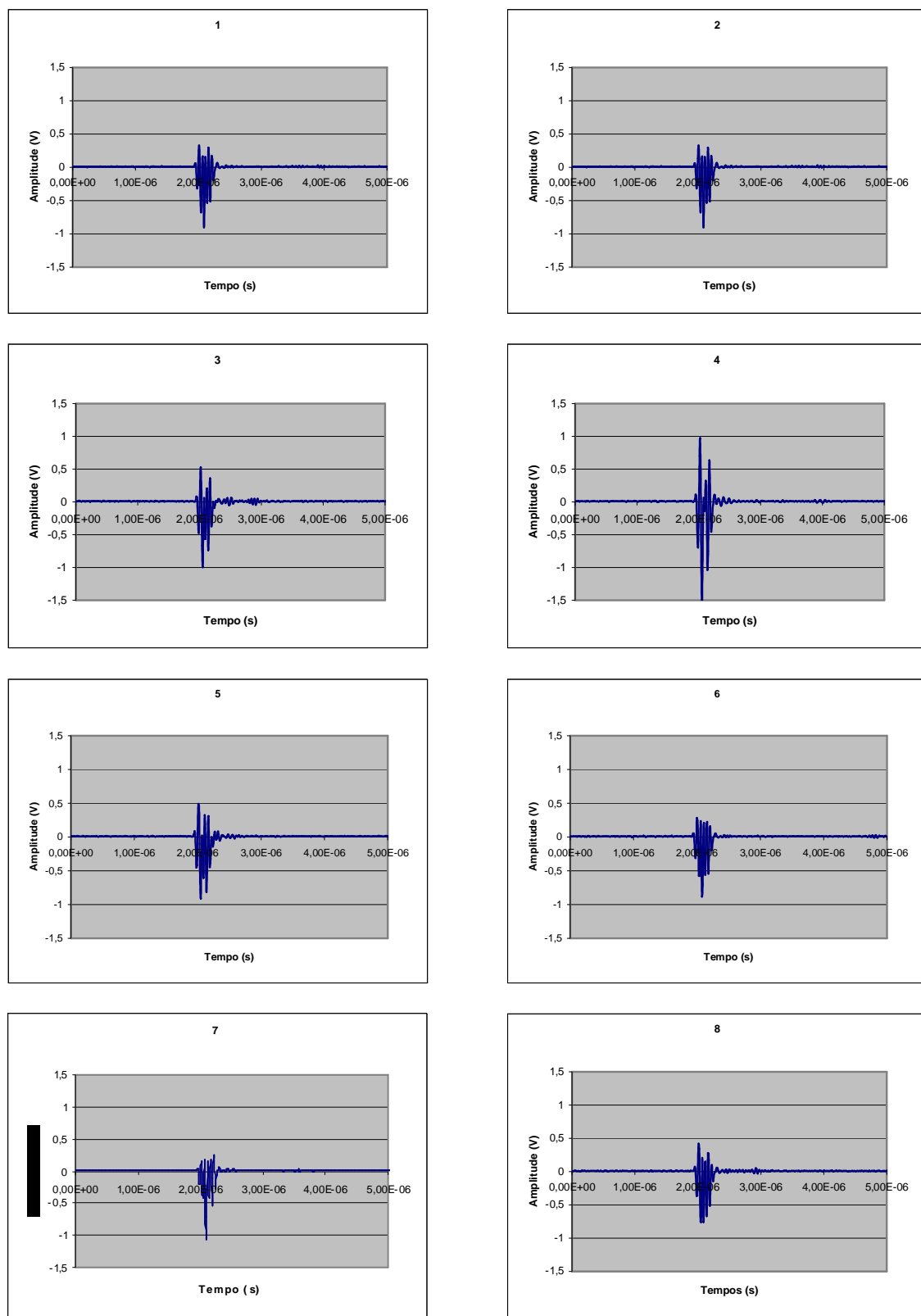


Figura A.4: Espectros de frequências das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura A.5:** Espectros de frequências das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 12  $\mu\text{m}$ .



**Figura A.6:** Sinais no domínio do tempo das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro  $0,4 \mu\text{m}$ .

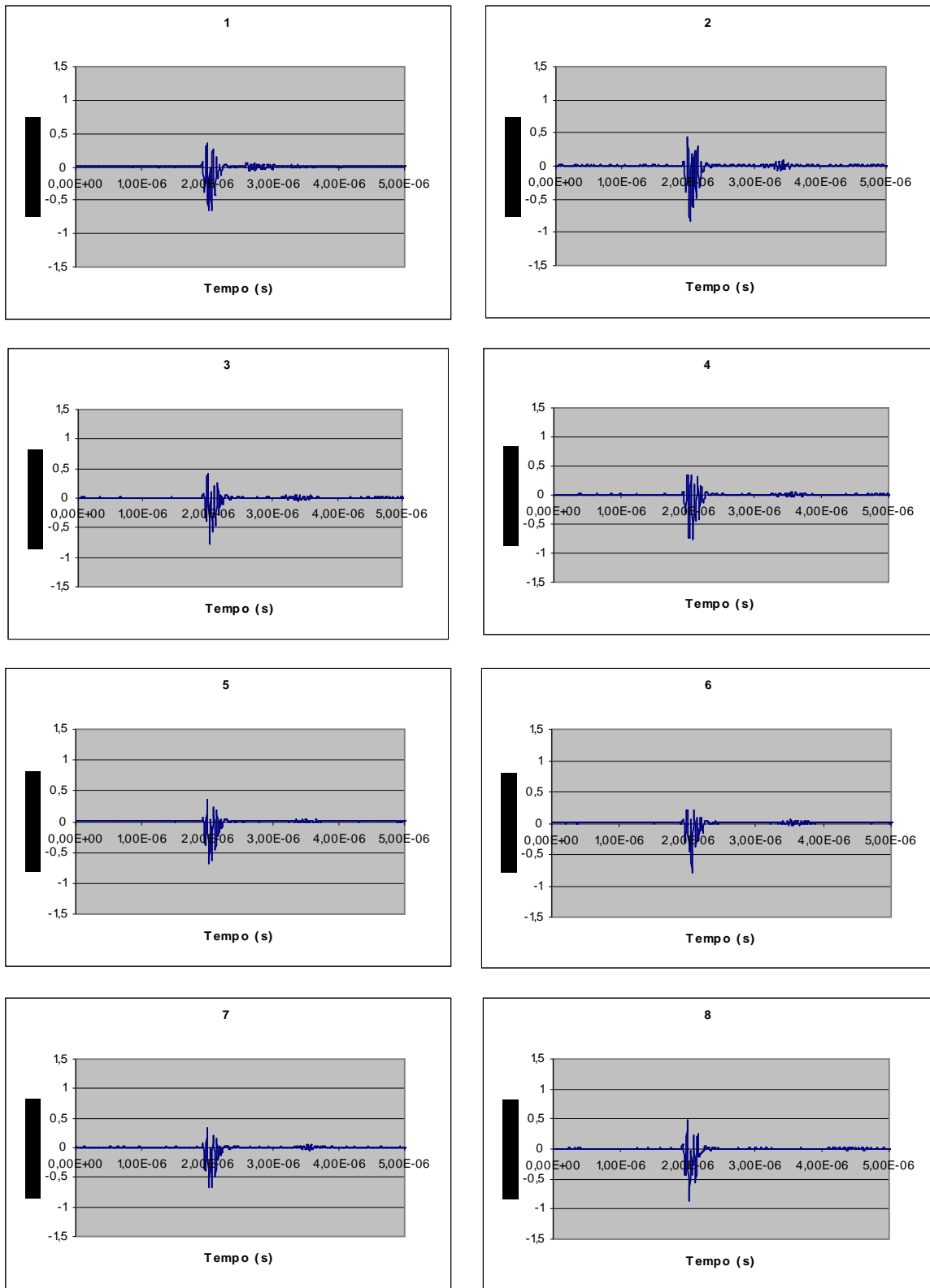


Figura A.7: Sinais no domínio do tempo das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 0,6  $\mu\text{m}$ .

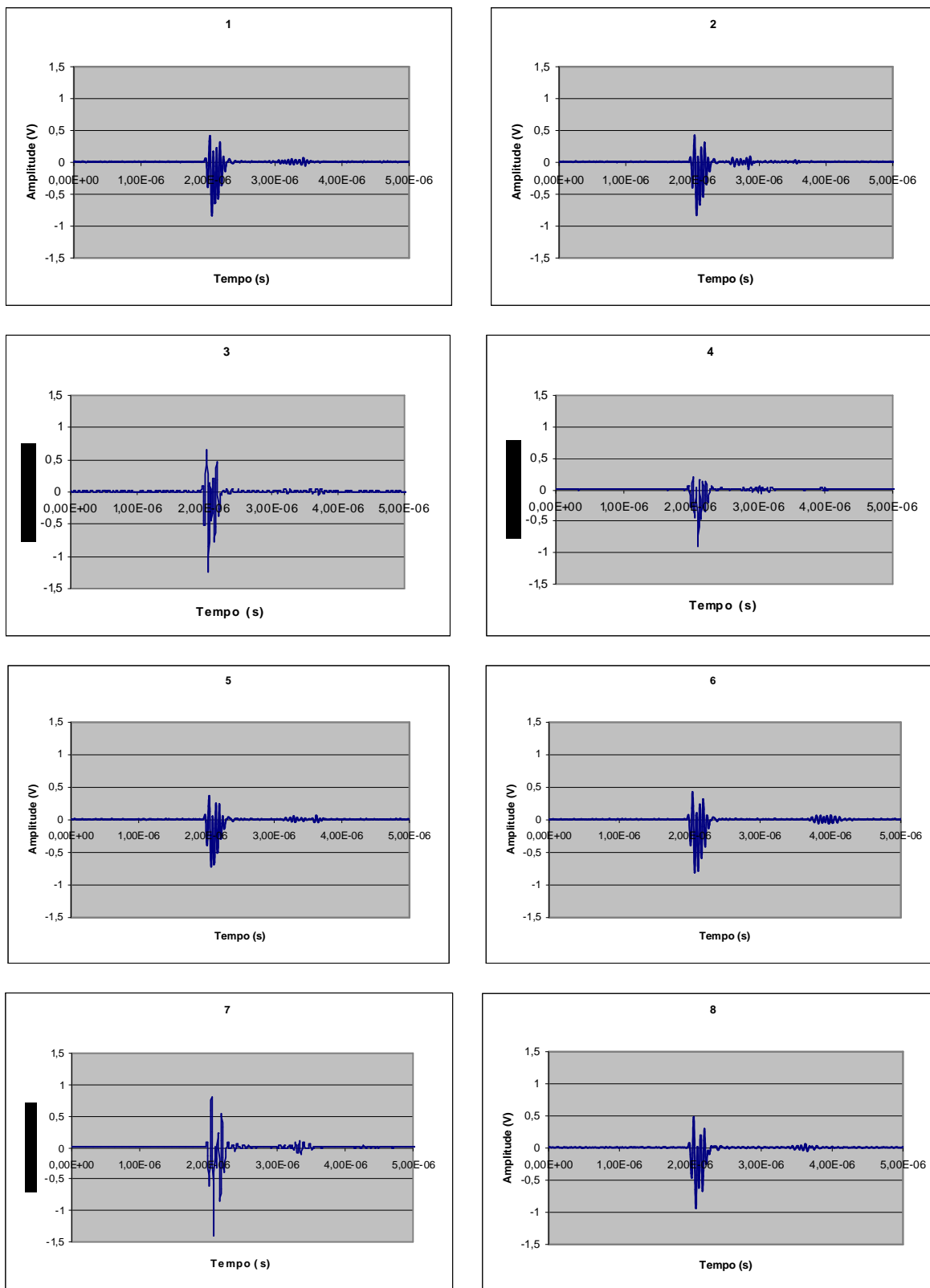


Figura A.8: Sinais no domínio do tempo das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro  $8 \mu\text{m}$ .

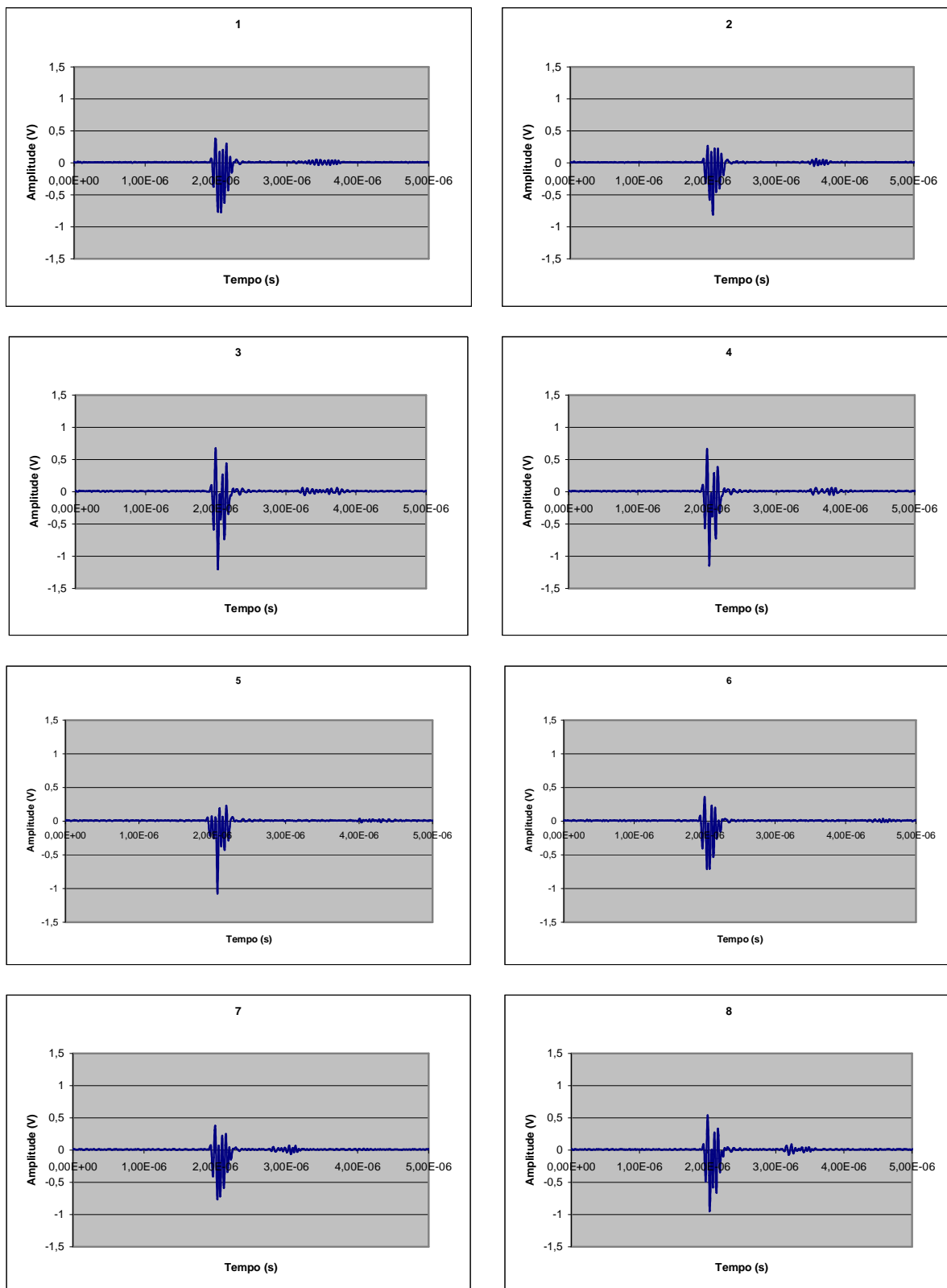
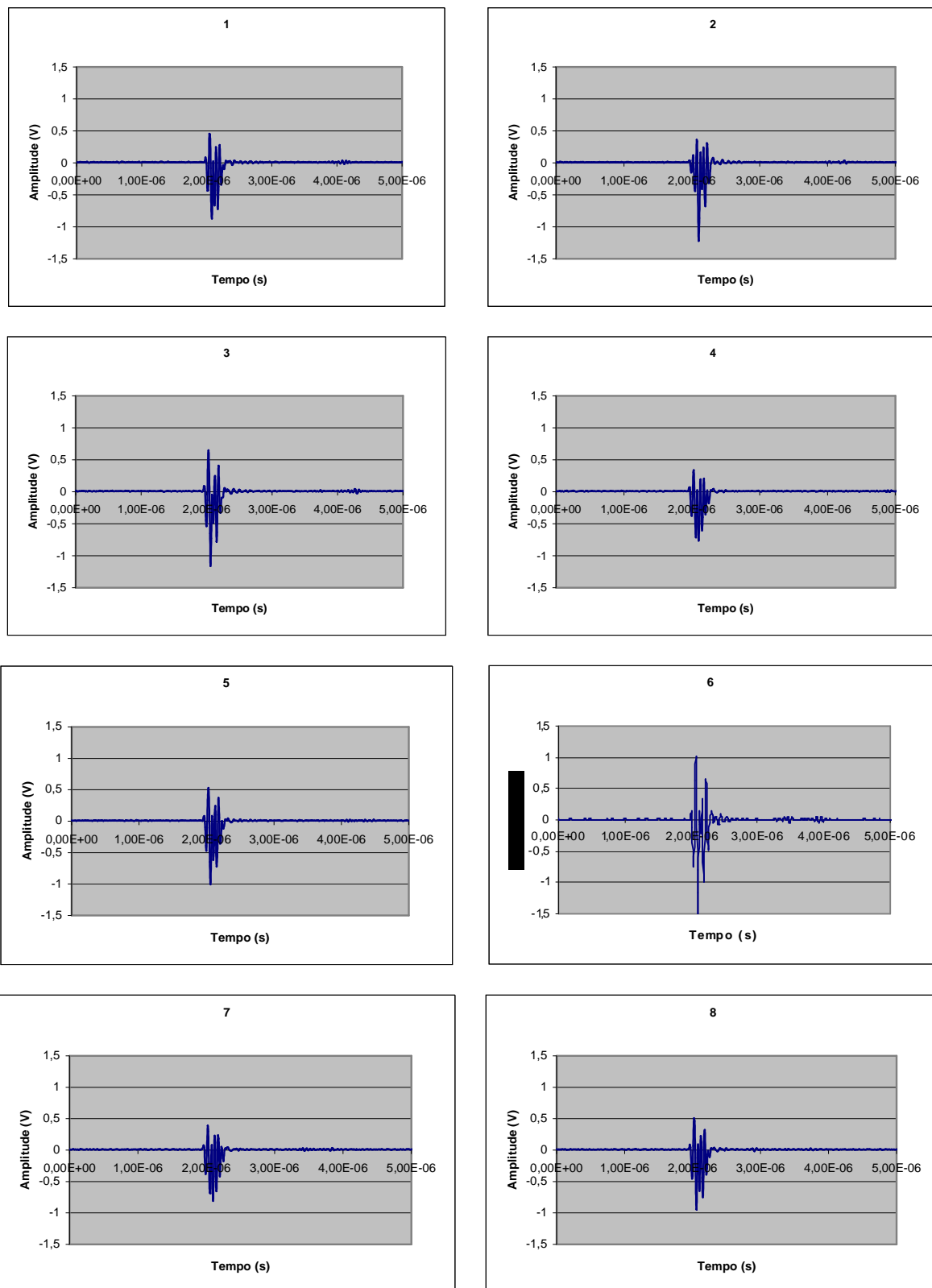


Figura A.9: Sinais no domínio do tempo das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura A.10:** Sinais no domínio do tempo das 8 regiões analisadas da membrana de tamanho de poro 12  $\mu\text{m}$ .



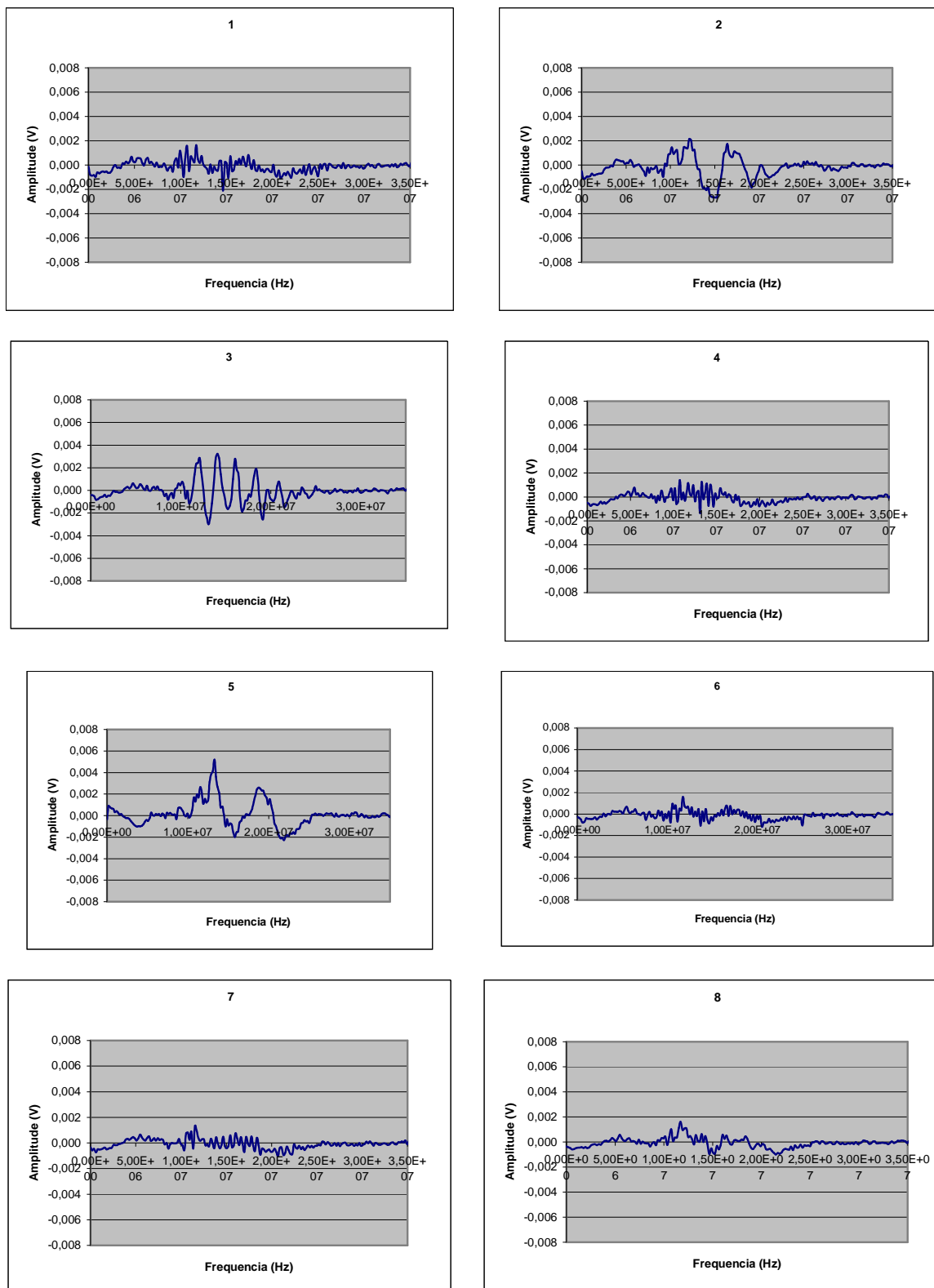


Figura A.11: Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 0,4 μm.

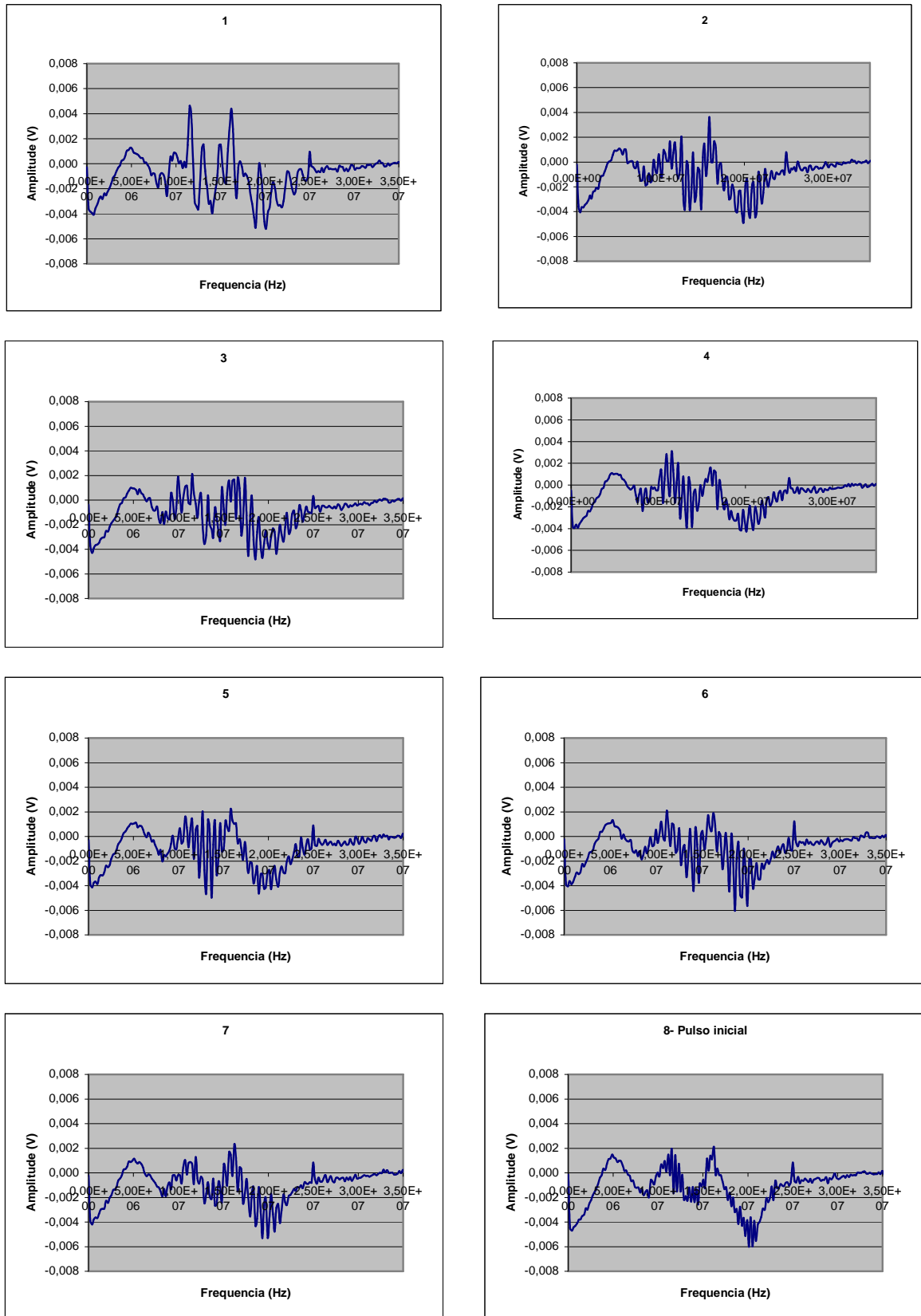


Figura A.12: Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 0,6  $\mu\text{m}$ .

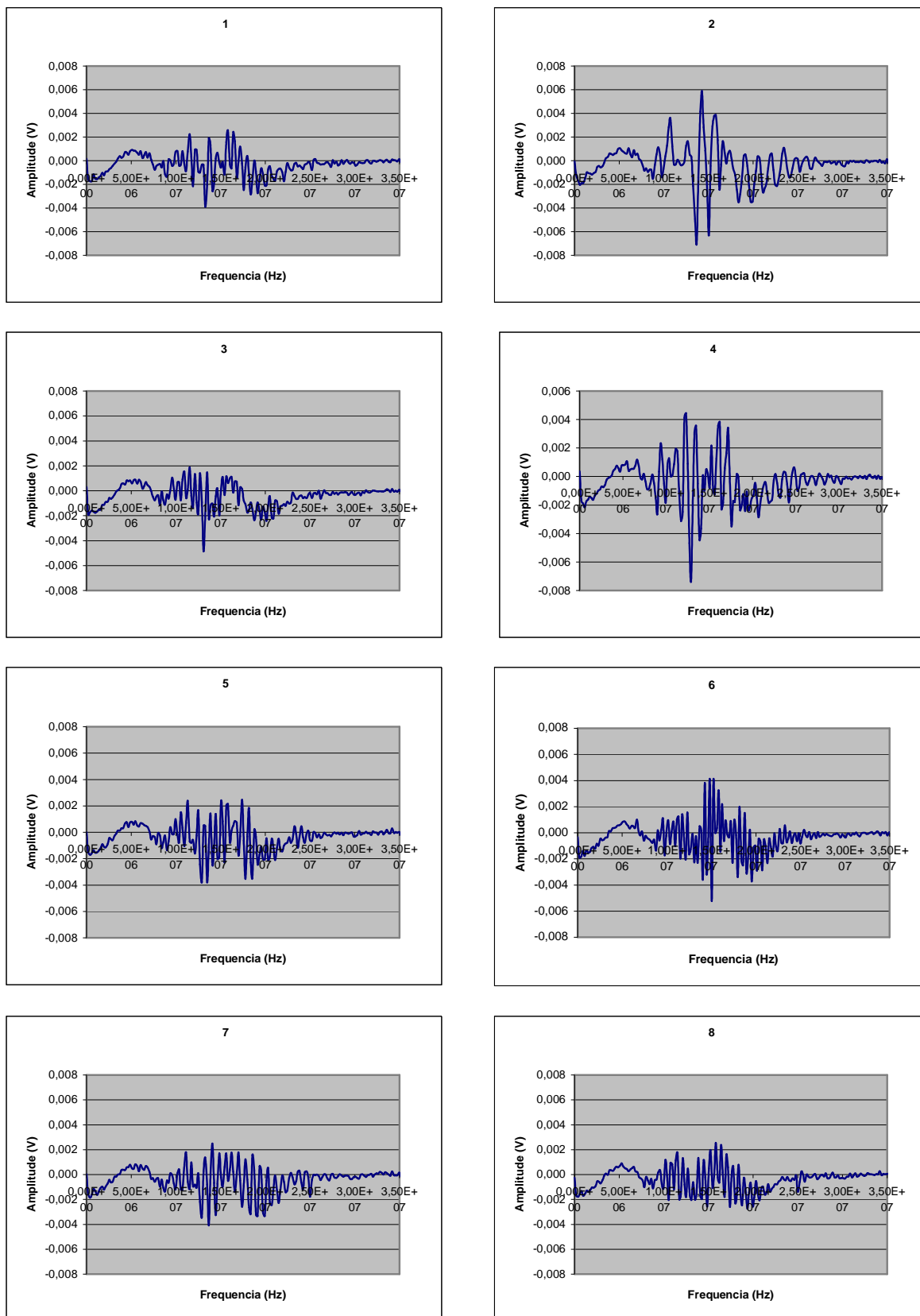


Figura A.13: Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 8 µm.

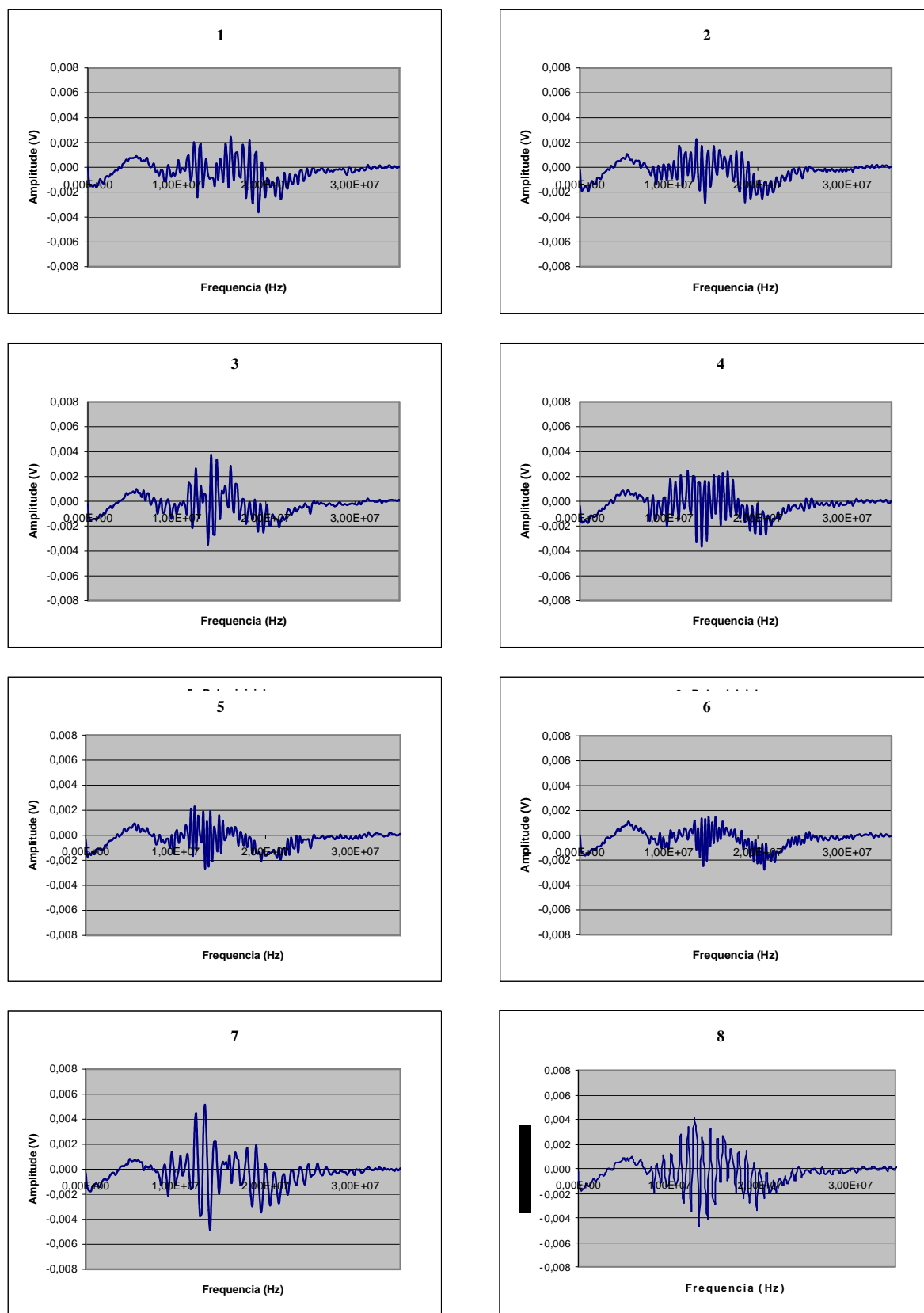


Figura A.14: Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 10 µm.

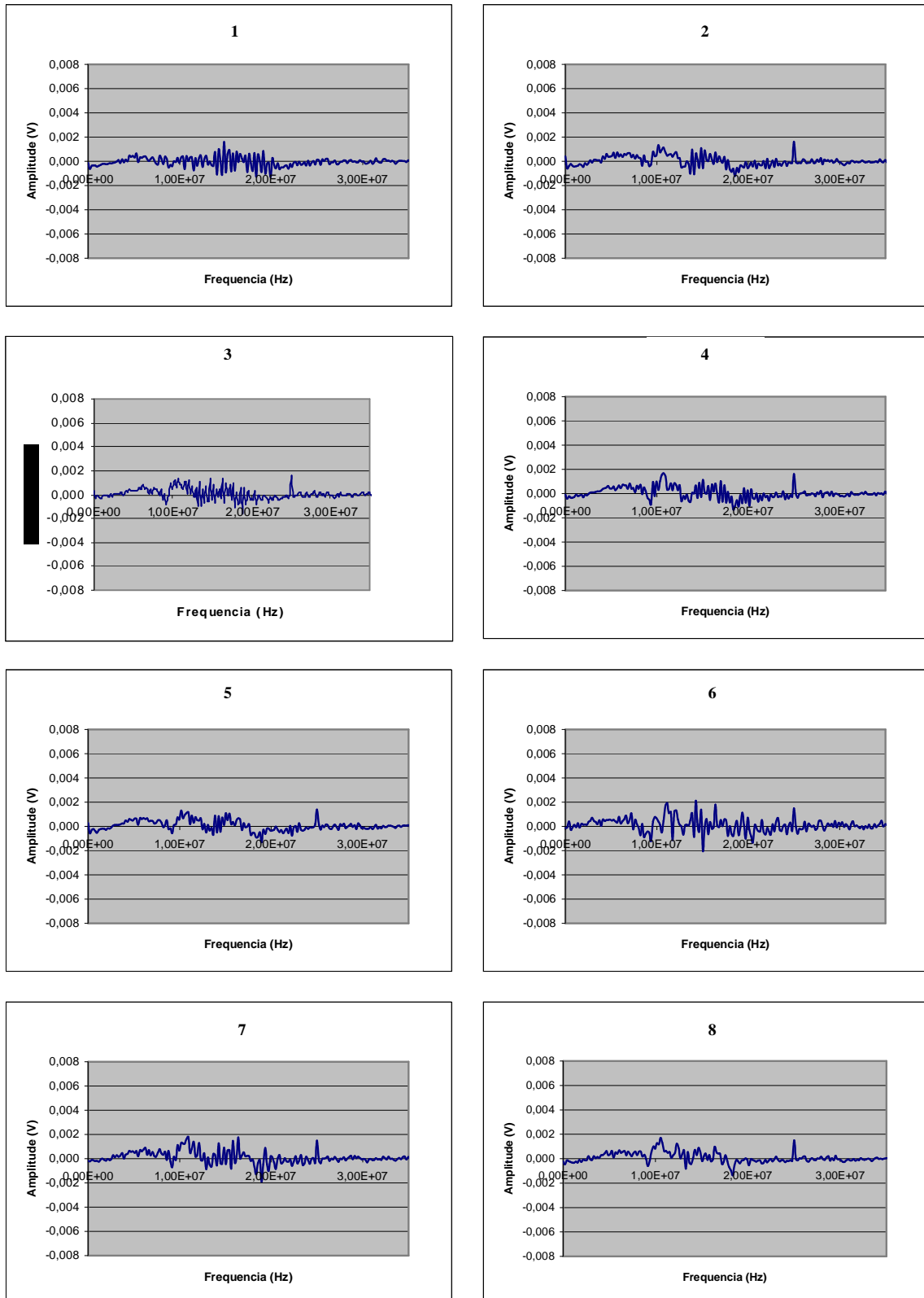
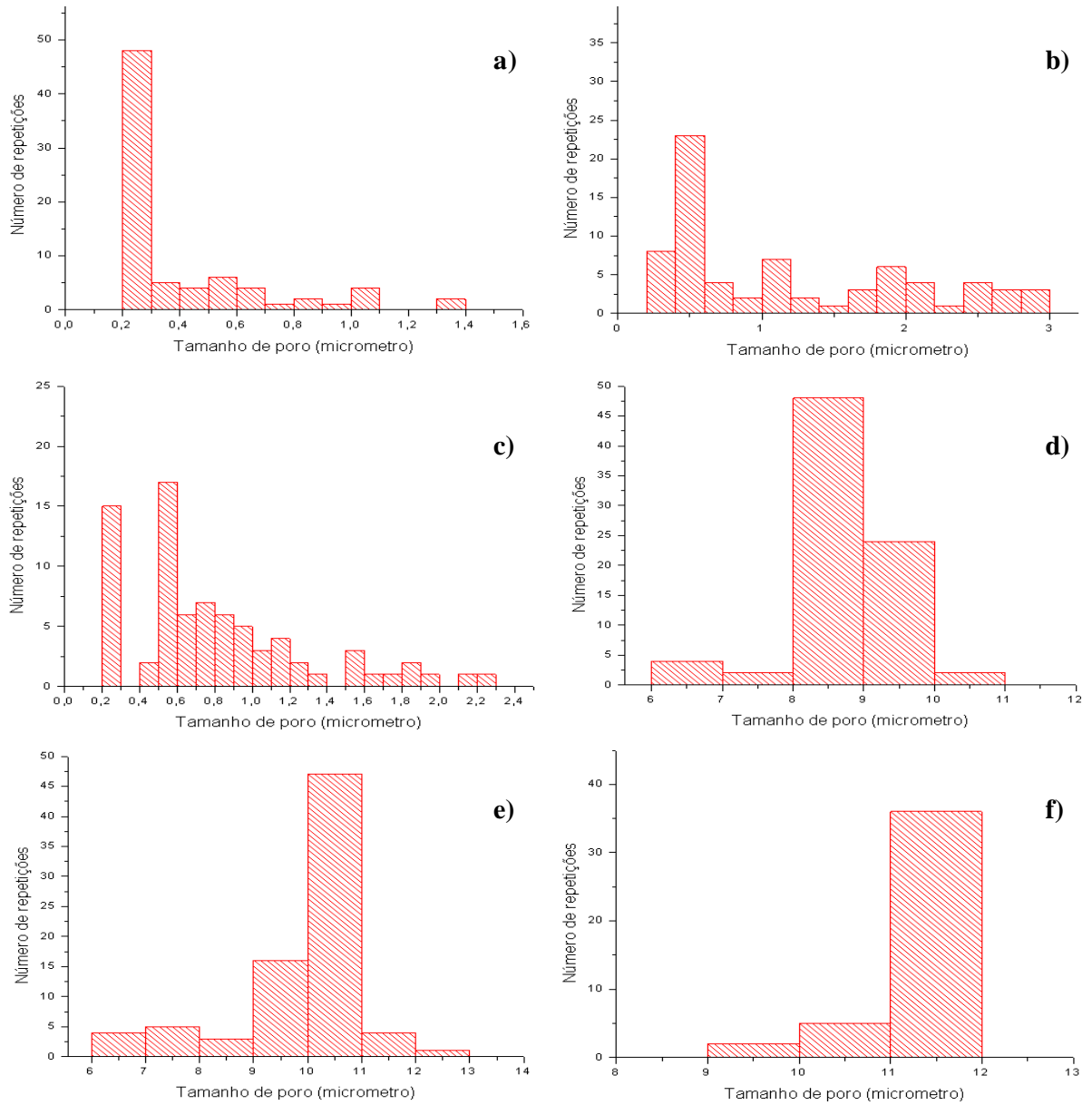


Figura A.15: Espectros de frequências das membranas de tamanho de poro 12 μm.



**Figura A.16: Resultados obtidos dos testes da RNA com as medidas das membranas. Tamanhos de poros: a) 0,2  $\mu\text{m}$ ; b) 0,4  $\mu\text{m}$ ; c) 0,6  $\mu\text{m}$ ; d) 8  $\mu\text{m}$ ; e) 10  $\mu\text{m}$  e f) 12  $\mu\text{m}$ .**

## APÊNDICE B

### Especificações do equipamento EXPLORER II

<i>ToneBurst Pulser / Receiver Specifications</i>		<i>Pulser Specifications</i>	
Output Voltage	1000V peak to peak @ 5MHz	Types	2
Waveform Type	Bipolar Gated Sinewave (toneburst)	Modes	Spike and/or Toneburst
Pulse Width	40nS to 20µS (optional to 100µS)	Triggering	Internal or External, + or -
Power Output	2500W RMS into 50 Ohms	Spike Pulser / Receiver Specifications	
Output Impedence	50 Ohms	Output Voltage	150 to 300V
Frequency Range	50KHz to 20MHz	Waveform Type	Unipolar Negative Spike
Repetition Rate	10 to 10000pps	Damping	25 to 500 Ohms
On-Off Ratio	In excess of 120dB	Repetition Rate	500 to 5000 Ohms
Max. Duty Cycle	0.2%	Rise Time	less than 8nS @ 300V
Gain	0 to 70dB	Bandwidth	0.5 to 50MHz, optional to 100MHz
Dynamic Range	70dB	Input Impedence	50 Ohms
Bandwidth	50KHz to 20MHz	Output Impedence	50 Ohms
Lowpass Filters	7 selectable, 100KHz to 10MHz	Gain	0dB to +63.5dB, Step Size .5dB
Highpass Filters	7 selectable, 100KHz to 10MHz	Dynamic Range	+63.5dB
Rectification Modes	None, Fullwave, +/-Halfwave	Blanking Delay	0 to 200µS, Step Size 100nS
Transmit/Receive Modes	Pulse Echo and Through Transmission	Rectification	None, Fullwave, +/- Halfwave
Display Specifications		Lowpass Filters - No Filter, .550MHz Lowpass, .850MHz Lowpass, 1.35MHz Lowpass, 2.80MHz Lowpass, 5.50MHz Lowpass, 7.00MHz Lowpass, 10.0MHz Lowpass	
Type	Active TFT Color Display User Interface and Display Integrated into single mode	Highpass Filters - No Filter, .800MHz Highpass, 2.00MHz Highpass, 4.50MHz Highpass, 7.00MHz Highpass, 10.0MHz Highpass	
Size	10.4" diagonal	Transmit/Receive Modes	Pulse Echo and Through Transmission
Additional features	Freeze waveform; save; print	Quantitative Measurements	Attenuation, Thickness, Velocity, Time-of-Flight, FFT Spectral Analysis
Controller		Measurement Modes	
CPU	Pentium 233MHz	General	
Storage	4GB Hard Drive, CD ROM, 3.5" High Density Floppy	Overall Dimensions	Length 23" (584mm), Width 18" (457mm), Height 8.5" (210mm)
Ports	RS232 Serial and Parallel	Weight	40 lbs (25.0kg)
Mouse	Microsoft	Operating Temperature	0° to 105°F (40°C)
Setup Parameter Storage		Data Acquisition	
Max. No. of Stored Setups	limited only by hard disk space	Rate	100MHz (realtime) ETS to 800MHz
Software		Peak Detector Gates	8
Operating System	Windows® '95, '98 or NT	Data Gates	8
MUIS32 B- and C-scan Data Collection Software		DAC Dynamic Range	40dB/µS
		DAC Entry	256 Points

## APÊNDICE C

Para calcular os comprimentos das ondas ultrassônicas ( $\lambda$ ) na água e na membrana é necessário saber a velocidade de propagação da onda na água e na membrana e as frequências envolvidas no experimento (conforme equação 2.7). Utilizaremos as seguintes equações já citadas anteriormente para encontrar a velocidade de propagação e os comprimentos de onda:

$$Z = v \cdot \rho \quad (2.4)$$

$$R = \frac{(Z1 - Z2)}{(Z1 + Z2)} \quad (2.6)$$

$$v = \lambda \cdot f \quad (2.7)$$

Sendo:

Impedância acústica na água:  $Z = 1,5 \times 10^6 \text{ Kg/m}^2\text{s}$

Densidade da água:  $\rho_{\text{água}} = 1 \text{ g/cm}^3 = 10^3 \text{ Kg/m}^3$

Densidade do policarbonato:  $\rho_{\text{policarbonato}} = 1,2 \text{ g/cm}^3 = 1,2 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$

Coeficiente de reflexão da membrana fornecido pelo fabricante:  $R = 1,6$

- $v_{\text{água}} = ?$

$$Z_{\text{água}} = v_{\text{água}} \cdot \rho_{\text{água}}$$

$$v_{\text{água}} = Z_{\text{água}} / \rho_{\text{água}}$$

$$v_{\text{água}} = \frac{1,5 \times 10^6 \text{ Kg/m}^2\text{s}}{10^3 \text{ Kg/m}^3}$$

$$v_{\text{água}} = \mathbf{1.500 \text{ m/s}}$$

Da literatura [POVEY, 1997], a velocidade da água a temperatura de 20°C é 1482 m/s, variando aproximadamente 3 m/s°C. Como a temperatura do experimento foi de 28 ± 0,2°C, temos um valor da velocidade da onda ultrassônica de aproximadamente 1506 m/s (valor muito próximo ao calculado acima).



- $v_{\text{policarbonato}} = ?$

$$Z_{\text{policarbonato}} = ?$$

$$R (Z_1 + Z_2) = Z_1 - Z_2$$

$$RZ_1 + RZ_2 = Z_1 - Z_2$$

Supondo  $Z_1 \approx \text{água}$   
 $Z_2 \approx \text{policarbonato}$

$$Z_{\text{policarbonato}} = \frac{Z_{\text{água}} \cdot (1 - R)}{(1+R)}$$

$$Z_{\text{policarbonato}} = \frac{1,5 \times 10^6 \cdot (1 - 1,6)}{(1+1,6)}$$

$$Z_{\text{policarbonato}} = - 0,35 \times 10^6 \text{ Kg/m}^2\text{s}$$

$$Z_{\text{policarbonato}} = v_{\text{policarbonato}} \cdot \rho_{\text{policarbonato}}$$

$$v_{\text{policarbonato}} = Z_{\text{policarbonato}} / \rho_{\text{policarbonato}}$$

$$v_{\text{policarbonato}} = \frac{- 0,35 \times 10^6 \text{ Kg/m}^2\text{s}}{1,2 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3}$$

$$v_{\text{policarbonato}} = \mathbf{291,7 \text{ m/s}}$$

Em seguida, para calcular os comprimentos da onda ultrassônica consideramos  $v_{\text{água}}$  (1500 m/s) e  $v_{\text{policarbonato}}$  (291,7 m/s) constantes e variamos as frequências de 0,195 MHz a 35 MHz, utilizando a equação 2.7 obtemos:  $42,9 \mu\text{m} < \lambda_{\text{água}} < 7.680 \mu\text{m}$  e  $8,3 \mu\text{m} < \lambda_{\text{água}} < 1.496 \mu\text{m}$ .

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)